

А. ЖУМАБАЄВ,<sup>1</sup> Х. ХУШВАКТОВ,<sup>1</sup> А. АБСАНОВ,<sup>1</sup> Б. ХУДАЙКУЛОВ,<sup>1</sup>  
З. ЕРНАЗАРОВ,<sup>1</sup> Л. БУЛАВІН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Самаркандський державний університет імені Шарофа Рашидова  
(Університетський Бульвар 15, Самарканд 703004, Узбекистан; e-mail:  
abduvakhidj@gmail.com)

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

## КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АМІЛАЦЕТАТУ: MEP, AIM, RDG, NCI, ELF ТА LOL МЕТОДИ АНАЛІЗУ

УДК 539

Робота присвячена дослідженню біологічно активного чистого амілацетату та його розчинів в етанолі та гептані. Згідно з результатами експерименту, при зниженні концентрації амілацетату в спектрі розчину амілацетату в етанолі з'являється додаткова смуга з боку низьких частот. Основною причиною утворення такої додаткової смуги є міжмолекулярний водневий зв'язок між амілацетатом і етанолом. У розчині амілацетату в гептані спектральна смуга, що відповідає валентним C=O коливанням, зміщується в бік вищих частот із зменшенням концентрації амілацетату в розчині. Це пояснюється тим, що гептан порушує міжмолекулярні взаємодії в розчині, що приводить до більш простої спектральної смуги, яка відповідає валентному коливанню C=O. Розрахунками також досліджено взаємодії в комплексах амілацетат-етанолу та їх спектральні прояви. Виявилось, що енергія утворення комплексу зростає зі збільшенням числа молекул, але середня енергія водневого зв'язку, яка припадає на один зв'язок, залишається незмінною. Метод теорії функціонала густини (density functional theory, DFT) був використаний для аналізу низки структурних параметрів: розподілу зарядів атомів за Маллікеном, термодинамічних параметрів, поверхні молекулярного електростатичного потенціалу (molecular electrostatic potential, MEP) та розподілу атомів у молекулах (atoms in molecules, AIM). Було також проведено аналіз деяких квантово-хімічних параметрів, як-от: аналіз редукованого градієнта густини (reduced density gradient, RDG) і нековалентної взаємодії (noncovalent interaction, NCI), аналіз функцій локалізації електронів (electron localization functions, ELF) та аналіз локалізованого орбітального локатора (localized orbital locator, LOL).

**Ключові слова:** раманівська спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки, теорія функціонала густини, водневий зв'язок, молекулярний електростатичний потенціал, функція локалізації електронів, локалізований орбітальний локатор, RDG діаграма, розподіл заряду за Маллікеном, амілацетат, етанол, гептан.

### 1. Вступ

Вивчення природи та динаміки міжмолекулярних взаємодій є важливим для хімії, біології та матеріалознавства [1–7]. Розуміння структури рідини та міжмолекулярних взаємодій у рідкій фазі має важливе значення для мікроскопічного дослідження утворення розчину [8]. Між донором протона (Y) і акцептором протона існує водневий зв'язок, який

Цитування: Жумабаєв А., Хушвактов Х., Абсанов А., Худайкулов Б., Ерназаров З., Булавін Л. Коливальні спектри та комп'ютерне моделювання амілацетату: MEP, AIM, RDG, NCI, ELF та LOL методи аналізу. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 10, 746 (2024).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024.  
Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

позначається як  $X-H...Y$  [9, 10]. Згідно з визначенням Полінга, як  $X$ , так і  $Y$  є електронегативними атомами (наприклад,  $O$  і  $N$ ) [11]. Після утворення комплексу через  $H$ -зв'язок довжина зв'язку  $X-H$  змінюється внаслідок перенесення електрона на  $X-H$  [12, 13]. Такий електронний перехід збільшує довжину зв'язку  $X-H$ , одночасно зменшуючи частоту його коливань [14, 15].

Некласичні водневі зв'язки утворюються через аліфатичні прості етери з донорами ( $C-H$ ) і акцепторами (карбонільний і складноетерний кисень) водневих ( $H$ )-зв'язків [9]. Одним із таких етерів є амілацетат, який є біологічно активним. Речовина має широке застосування у фармацевтичній, хімічній та біологічній промисловості [16]. Він також відіграє певну роль у виробленні рослинної олії [16–18], фарб, клеїв, пластмас, а також виробництві нафтохімічних продуктів, полімерів та схем для електроніки [19, 20].

В роботі [21] методами інфрачервоної фур'є (Fourier transform infrared, FTIR) спектроскопії та діелектричними методами були проаналізовані водневі зв'язки між етилацетатом і метилцелюлозою, одним із аліфатичних простих етерів. Було ідентифіковано зв'язки  $C-H...O$  та  $O-H...O$ . Подвійна частота водневого зв'язку ( $C=O$ ) спостерігалася в метилцелюлозі. Також у цій роботі були проаналізовані частоти коливань розтягування (stretching) у групах  $C-H_3$  (симетричні та асиметричні),  $C=O$ ,  $C-C-O$  та  $O-CH_2-C$ .

Група  $C=O$  є ідеальним представником при дослідженні білків, а коливальна частота розтягування  $C=O$  спостерігається поблизу  $1700\text{ cm}^{-1}$  [22, 23]. Для аліфатичних етерів зазначено, що смуга коливань розтягування  $C=O$  відповідає інтервалу  $1735-1750\text{ cm}^{-1}$  [24]. Крім того, при розчиненні аліфатичних етерів у полярних і неполярних розчинниках ця смуга зміщується вниз по частоті [25]. Крім того, нова смуга може бути сформована зі сторони низьких частот. У цьому випадку при розчиненні в розчиннику комплекс має геометрію відкритого типу і виникають дві смуги коливань  $C=O$ . Одна з них викликана коливаннями розтягування карбонільної групи, яка пов'язана водневим зв'язком, а інша – розривом  $H$ -зв'язку. Таким чином, присутність відкритого димеру разом з мономером в аліфатичних простих етерах приводить до утворення трьох карбонільних смуг розтягування. Отже, можна побачити, що коливальна частота

та  $C=O$  розпадається на дві частоти. Одна з них пов'язана з симетричними мономерами, а інша – з закритими димерами, утвореними розчином [26].

Згідно з вищенаведеним оглядом літератури, явище зміни форми спектральної смуги амілацетату в різних розчинах не є наразі завершеним і потребує додаткових наукових досліджень у цьому питанні. Основною метою представленої роботи є дослідження розчинів амілацетату в етанолі та гептані за допомогою експериментальних методів та квантово-хімічних розрахунків. Крім того, за допомогою методу теорії функціонала густини (density functional theory, DFT) вивчалися різні топологічні структурні параметри молекул: малікенівський розподіл атомного заряду, термодинамічні параметри, поверхня молекулярного електростатичного потенціалу (molecular electrostatic potential, MEP) та розподіл атомів у молекулах (atoms in molecules, AIM). Також за допомогою DFT методу були проаналізовані деякі квантово-хімічні параметри: редукований градієнт густини (reduced density gradient, RDG), нековалентна взаємодія (noncovalent interaction, NCI), функції локалізації електронів (electron localization functions, ELF) та локалізований орбітальний локалатор (localized orbital locator, LOL).

## 2. Експериментальний метод

Раманівські спектри чистого амілацетату та його розчинів в етанолі та гептані реєструвалися при кімнатній температурі за допомогою раманівського спектрометра Renishaw Invia, обладнаного дифракційною ґраткою з періодом  $1200$  штрихів/мм. Для генерації збуджуючого світла використовувався аргонний лазер з довжиною хвилі  $532\text{ nm}$  і потужністю  $50\text{ mW}$ . Розсіяне світло було зареєстровано за допомогою типового CCD детектора Renishaw. Спектри FTIR були отримані за допомогою Фур'є-спектрометра IRAffinity-1S і оброблені з використанням програмного забезпечення LabSolutions IR.

## 3. Обчислювальний метод

Усі розрахунки проводилися за допомогою програми Gaussian 09W [27] з використанням DFT підходу. Молекулярні структури амілацетату та етанолу були теоретично досліджені за допомогою підходу DFT/6-311++G(d,p) та гібридного функціонала (Becke-3-Li-Yang-Parr) B3LYP [28, 29]. Спе-

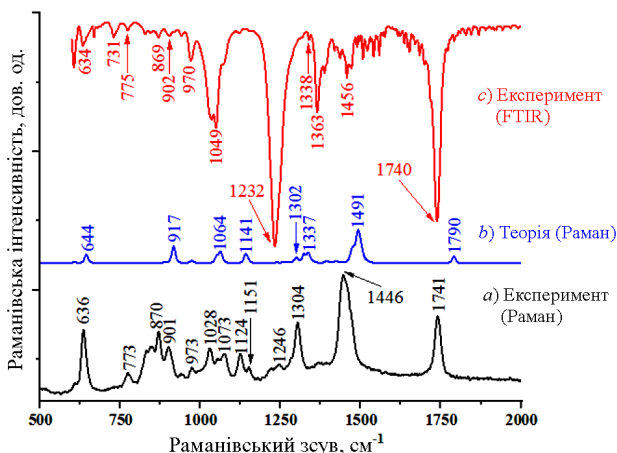


Рис. 1. Раманівські та FTIR спектри амілацетату

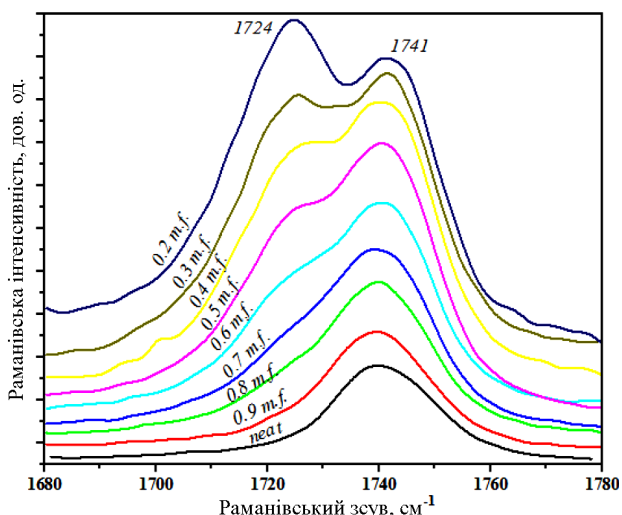


Рис. 2. Раманівські спектри смуг розтягувальних C=O коливань у розчинах амілацетату в етанолі при різних концентраціях амілацетату (в м.ч.)

ктри будувалися за допомогою програмного забезпечення Origin 8.5 [30]. Геометрична структура молекули характеризувалася за допомогою методів MEP [31]. Різні методи аналізу (AIM, RDG, ELF і LOL) проводилися за допомогою програм MULTIFN 3.8 bin (Win 64) і VMD [32]. Енергія водневого зв'язку розраховувалася за формулою

$$E_{\text{int}} = E_{\text{complex}} - \sum_{i=1}^n E_i, \quad (1)$$

де  $E_{\text{complex}}$  – це енергія утворення комплексу,  $\sum_{i=1}^n E_i$  – це сума енергій молекул, які беруть участь у комплексоутворенні.

## 4. Результати та їх обговорення

### 4.1. Коливальні спектри чистого амілацетату

На рис. 1 показано спектри комбінаційного розсіювання та інфрачервоні спектри амілацетату. Бачимо, що спектри комбінаційного розсіювання чистого амілацетату є складними з великою кількістю коливальних піків. Наприклад, раманівський спектр чистого амілацетату показує пік на частоті 636  $\text{cm}^{-1}$ , який також видно в FTIR спектрі поглинання при 634  $\text{cm}^{-1}$ , і отриманий на частоті 644  $\text{cm}^{-1}$  при теоретичних розрахунках.

Крім того, раманівський спектр виявляє спектральну смугу, що відповідає C=O коливанням на частоті 1741  $\text{cm}^{-1}$ , тоді як FTIR спектр демонструє відповідну смугу на частоті 1740  $\text{cm}^{-1}$ . У розрахунках ця частота цієї смуги дорівнює 1790  $\text{cm}^{-1}$ . Експериментальні результати відрізняються від розрахункових, оскільки обчислення проводилися для однієї ізольованої молекули газу. В той же час, експерименти проводилися на рідинах. Тим не менш, загальна структура спектру зберігалася.

### 4.2. Смуги C=O коливань розчину амілацетату в етанолі

Рисунок 2 ілюструє спектри комбінаційного розсіювання розчину амілацетат-етанол при різних концентраціях амілацетату від 0,2 до 0,9 м.ч. (молярних часток). Експериментальні результати демонструють, що смуга валентних C=O коливань чистого амілацетату була виявлена при 1741  $\text{cm}^{-1}$ . Коли концентрація амілацетату в розчині зменшується, то з'являється нова смуга при 1724  $\text{cm}^{-1}$ , що обговорюється нижче.

Теорія резонансного ефекту часто застосовується для пояснення деформації спектрів розсіювання при збільшенні концентрації розчинів. Згідно з цією теорією, зміни в спектрах комбінаційного розсіювання під час асоціації мономерів викликані розщепленням їхніх електронних енергетичних станів у результаті резонансної взаємодії між зв'язаними молекулами. Спектральні зміни такого роду можна спостерігати, наприклад, при комбінванні молекул амілацетату з етанольними розчинами, а також при поєднанні полярних розчинників, наприклад, спиртів, з невеликим вмістом полярної складової у речовині. На рис. 2 продемон-

стрована деформація спектрів комбінаційного розсіювання амілацетату в суміші з етанолом у залежності від концентрації розчину.

Спектри розсіювання майже не змінюються в області низьких концентрацій амілацетату (до 0,8 м.ч.), доки не починають утворюватися зв'язані молекули. Із збільшенням концентрації довгохвильові максимуми мономерів зменшуються, а в низькочастотній частині виникає новий максимум, який зростає. Це підтверджує утворення асоціацій молекул амілацетату. У цьому випадку спектральна смуга амілацетату або його мономерів з'являється при  $1741 \text{ см}^{-1}$ . Завдяки водневому зв'язку спектральна смуга, що відповідає валентним  $\text{C}=\text{O}$  коливанням, створює додаткову смугу при  $1724 \text{ см}^{-1}$  у розчині амілацетат-етанол.

#### 4.3. Смуги $\text{C}=\text{O}$ коливань розчину амілацетату в гептані

Цікавими є смуги розтягуючих коливань  $\text{C}=\text{O}$  зв'язків у спектрах комбінаційного розсіювання, бо ці зв'язки беруть участь у міжмолекулярній взаємодії амілацетату. Ці смуги були нами досліджені. На рис. 3 показані смуги розтягуючих  $\text{C}=\text{O}$  коливань у чистому амілацетаті та його інертних розчинах у гептані. Максимум колівальної  $\text{C}=\text{O}$  смуги в чистому амілацетаті спостерігається при  $1741 \text{ см}^{-1}$ . При зниженні концентрації амілацетату пік смуги зміщується в бік вищої частоти. При концентраціях 0,9 м.ч. і 0,8 м.ч., пік смуги розтягуючих  $\text{C}=\text{O}$  коливань розміщується при  $1742 \text{ см}^{-1}$  і  $1743 \text{ см}^{-1}$ , відповідно, тобто цей пік змістився до вищої частоти (на 1 і 2  $\text{см}^{-1}$ ) у порівнянні з чистим амілацетатом. Зі зменшенням концентрації амілацетату в розчині частота смуги розтягуючих  $\text{C}=\text{O}$  коливань монотонно зростає.

При концентрації амілацетату 0,1 м.ч. пік смуги зміщується до  $1750 \text{ см}^{-1}$ , тобто на 9  $\text{см}^{-1}$  до вищої частоти, порівняно з чистим амілацетатом. Однією з головних причин зміщення максимуму смуги є міжмолекулярний водневий  $\text{H}$ -зв'язок. Тобто молекули рідкого амілацетату зв'язуються одна з одною, а молекули інертного розчинника — гептану — починають розривати ці зв'язки. Зі зменшенням концентрації амілацетату в розчині або збільшенням концентрації гептану частота смуги розтягуючих  $\text{C}=\text{O}$  коливань зсувається до вищої частоти, що робить смугу більш простою.

#### 5. Поверхня молекулярного електростатичного потенціалу (МЕР)

Амілацетат має електрофільні точки навколо атома кисню та нуклеофільні точки навколо атомів водню метильної та  $\text{C}-\text{H}$  груп. Між атомами водню та вуглецю групи  $\text{CH}_2$  у амілацетаті існує нейтральний електростатичний потенціал. Атом кисню гідроксильної групи в етанолі має негативний потенціал (червоний), тоді як атом водню має позитивний потенціал (синій). Поверхні електростатичного потенціалу комплексів амілацетат-етанол змінюються, коли молекули обмінюються зарядами. Це підтверджує існування взаємодії між молекулами.

На рис. 4 показані МЕР поверхні для амілацетату та етанолу. Згідно з результатами досліджень, сильні позитивні потенціали оточують атом водню в групі  $\text{C}-\text{H}$ , тоді як сильні негативні потенціали оточують атом кисню в карбонільній групі етеру. Крім того, інший атом кисню і етерна група мають слабкі негативні потенціали. Ці результати демонструють, що атом водню у  $\text{C}-\text{H}$  групі амілацетату та атом водню в  $\text{O}-\text{H}$  групі етанолу можуть слугувати акцепторами електронів, тоді як атоми кисню в групі етеру можуть поводити себе як донори електронів. Атом кисню в групі  $\text{C}=\text{O}$  віддає більше електронів, ніж атом кисню в групі  $\text{C}-\text{O}$ . Амілацетат більш імовірно утворює довгий ланцюг че-

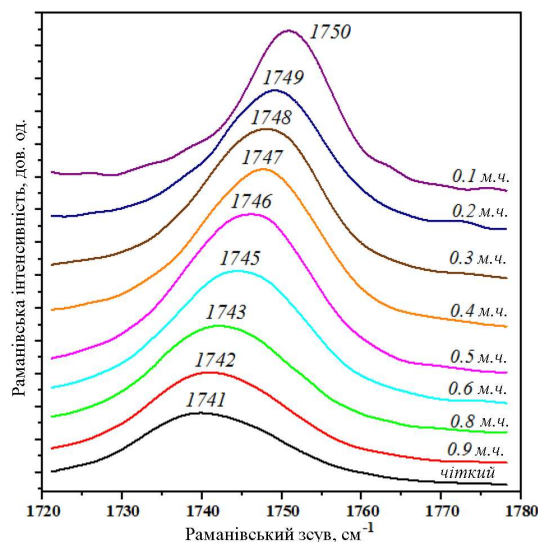


Рис. 3. Раманівські спектри смуг розтягуювальних  $\text{C}=\text{O}$  коливань у розчинах амілацетату в гептані при різних концентраціях гептану (в м.ч.)

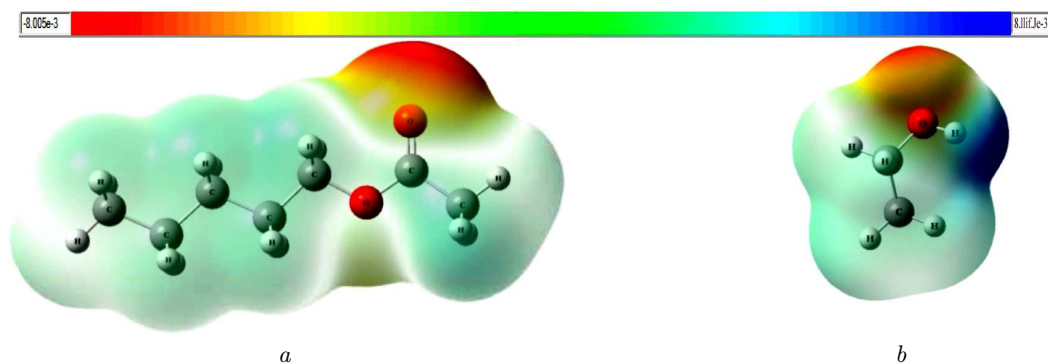


Рис. 4. Поверхні МЕР амілацетату (а) та етанолу (b)

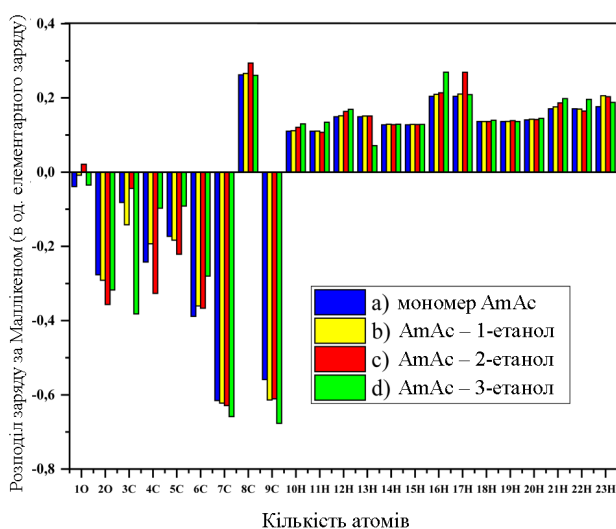


Рис. 5. Розподіл заряду за Маллікеном у комплексах амілацетат(АmAc)-етанол

рез водневі зв'язки. Коли між кластерами молекул амілацетату утворюються водневі зв'язки, молекули отримують вигоду в енергії. Таким чином, у даній роботі досліджувалася взаємодія водневих зв'язків між комплексами амілацетат-етанол.

### 5.1. Аналіз заряду за Маллікеном

Аналіз атомного заряду за Маллікеном є корисним для пояснення поведінки молекули у складних системах, тому що атомні заряди керують різними характеристиками молекули, такими як електронна структура, реакційна здатність, дипольний момент, поляризація та коливальний спектр [33]. В таблиці 1 показаний розподіл зарядів за Маллікеном в амілацетаті та його етанольних комплексах. На рис. 5 показано розподіл зарядів за Мал-

Розподіл заряду за Маллікеном в молекулі амілацетату (AmAc)

Позначення атома	Розподіл зарядів за Маллікеном (в одиницях елементарного заряду)			
	Мономер	AmAc-1 етанол	AmAc-2 етанол	AmAc-3 етанол
O <sup>1</sup>	-0,038932	-0,008138	0,021296	-0,034710
O <sup>2</sup>	-0,276401	-0,291422	-0,356474	-0,317529
C <sup>3</sup>	-0,081432	-0,142028	-0,043990	-0,382039
C <sup>4</sup>	-0,241971	-0,193266	-0,326431	-0,097270
C <sup>5</sup>	-0,173080	-0,183496	-0,221292	-0,091539
C <sup>6</sup>	-0,388542	-0,360629	-0,366746	-0,279931
C <sup>7</sup>	-0,615446	-0,622304	-0,628925	-0,658512
C <sup>8</sup>	0,262111	0,266064	0,293694	0,260813
C <sup>9</sup>	-0,559034	-0,613742	-0,610652	-0,676842
H <sup>10</sup>	0,110021	0,111376	0,120723	0,129869
H <sup>11</sup>	0,110020	0,110521	0,107241	0,134358
H <sup>12</sup>	0,149210	0,151523	0,163426	0,169365
H <sup>13</sup>	0,149254	0,151360	0,151258	0,071388
H <sup>14</sup>	0,127635	0,128927	0,127749	0,128847
H <sup>15</sup>	0,127634	0,128510	0,128301	0,128578
H <sup>16</sup>	0,204186	0,209551	0,213842	0,269345
H <sup>17</sup>	0,204179	0,210237	0,269032	0,209082
H <sup>18</sup>	0,136291	0,136470	0,136295	0,139575
H <sup>19</sup>	0,136290	0,136753	0,138806	0,136480
H <sup>20</sup>	0,140851	0,142497	0,141577	0,144942
H <sup>21</sup>	0,170430	0,175790	0,186396	0,198207
H <sup>22</sup>	0,170485	0,169827	0,164636	0,195998
H <sup>23</sup>	0,176243	0,205800	0,203148	0,187755

лікеном для цих сполук. Цей розподіл є суттєвим при обміні зарядами між взаємодіючими молекулами. Усі атоми водню в комплексах амілацетат і амілацетат-1-етанол заряджені позитивно, тоді як атоми кисню заряджені негативно.



Завдяки обміну зарядами між воднем і киснем під час утворення комплексу електронна густина на атомі вуглецю групи C=O помітно зростає. Зокрема, заряд атома вуглецю змінюється з  $0,262e$  (у мономері) до  $0,266e$  (у комплексі амілацетат-1-етанол). Подібним чином заряд атома кисню  $O^2$  змінюється від  $-0,276e$  до  $-0,291e$  (у амілацетат-1-етанолі); див. табл. 1. Заряд атома водню  $H^{32}$  збільшується з  $0,296e$  (в етанолі) до (в амілацетат-1-етанолі). Ці зміни розподілу заряду викликають збільшення довжини зв'язку карбоксильної групи, що приводить до зміни частот при різних концентраціях розчинника. Коли ми дивимося на заряди атомів, які беруть участь у взаємодії амілацетат-1-етанол, ми бачимо, що абсолютні величини зарядів атомів  $C^8$  і  $H^{21}$  збільшилися, тоді як абсолютні величини зарядів атомів  $C^3$  і  $C^9$  зменшилися. На рис. 5 показано, що розподіл заряду у комплексі амілацетат-2-етанол також дещо змінюється, що важливо для атомів, які беруть участь у взаємодії.

## 5.2. Аналіз методом "атоми у молекулах" (АІМ)

Аналіз АІМ використовувався для ідентифікації та оцінки енергії критичних місць зв'язку в молекулах амілацетат-етанол. Лапласіан електронної густини  $\nabla^2\rho(r_c)$  і сама електронна густина  $\rho(r_c)$  є найбільш часто використовуваним підходом для виявлення взаємодій, таких як водневі зв'язки, та ідентифікації значущих місць їх зв'язування [34, 35]. Для досліджуваних молекул були розраховані довжини та енергії водневих зв'язків. Щоб знайти ймовірні міжмолекулярні взаємодії між амілацетатом і етанолом, були розраховані комплекси, що складаються з молекул етанолу (від однієї до трьох) і однієї молекули амілацетату. Комплекси амілацетату та етанолу можуть утворювати водневі зв'язки за формулою  $O-H\dots O=C$ .

На рис. 6 показана оптимальна геометрія комплексів амілацетат-етанол. Амілацетат і етанол утворюють гідродимерні комплекси закритого типу (рис. 6, a). Дипольний момент збільшується до  $3,24$  D у порівнянні з мономером амілацетату. Це пояснюється тим, що молекули амілацетату та етанолу не є симетричними. Енергія утворення комплексу становить  $5,732$  ккал/моль, і комплекс має два водневі зв'язки. Перший – це зв'язок  $O-H\dots C=O$  між атомами  $O^2$  і  $H^{32}$  (довжина

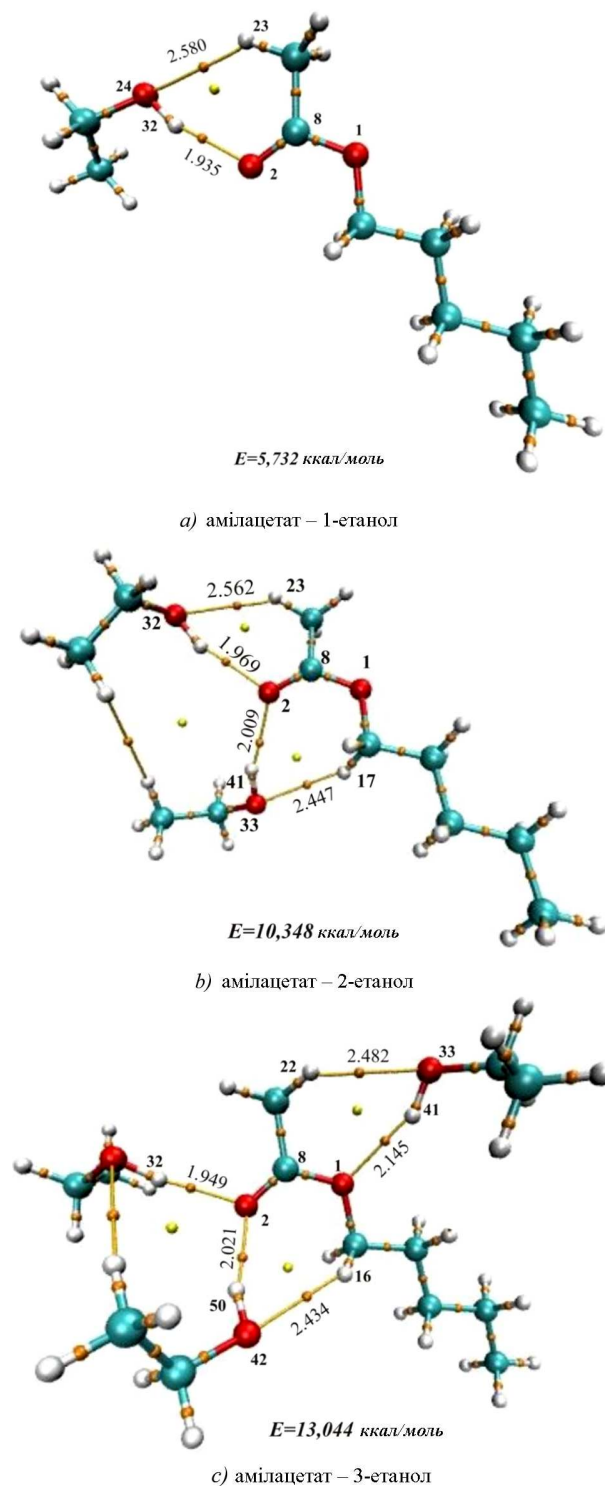


Рис. 6. Оптимальна геометрія комплексів амілацетат-етанол

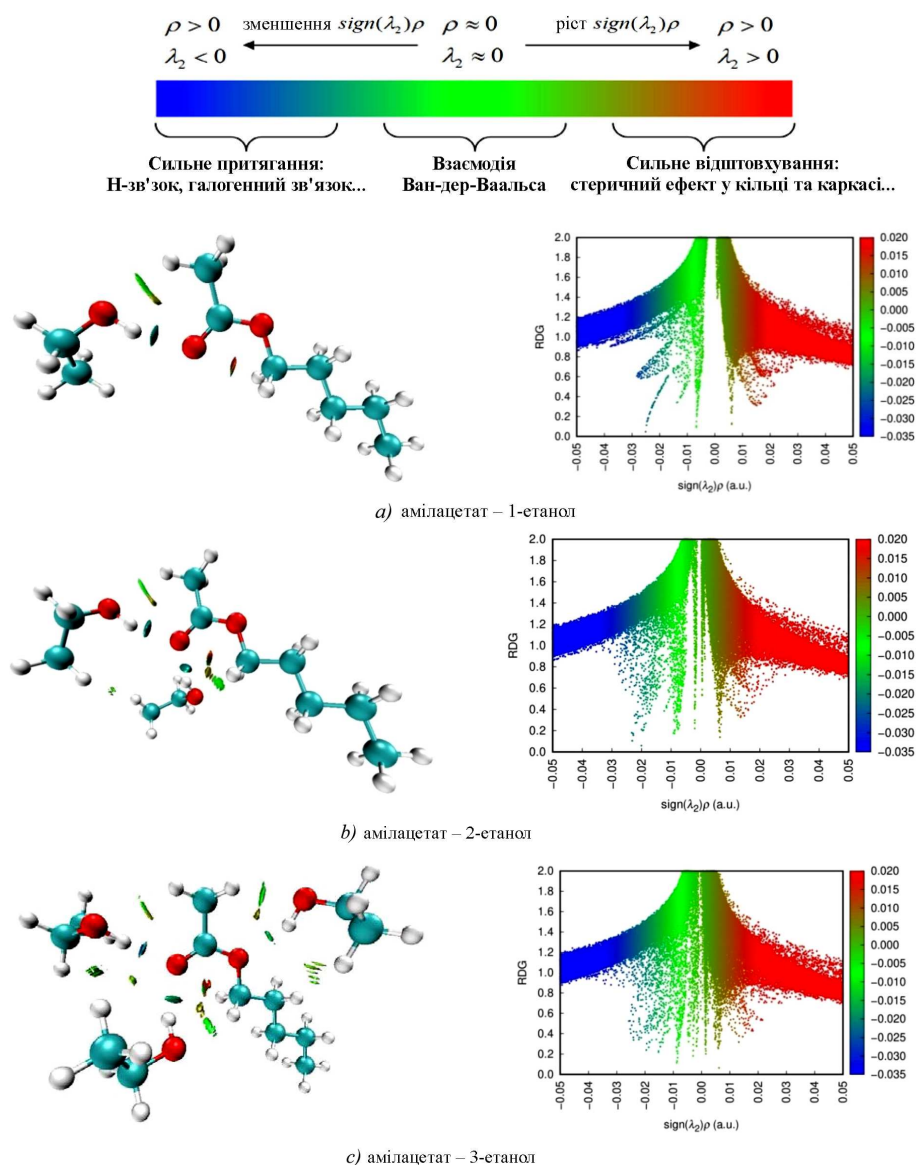


Рис. 7. NCI та RDG аналізи комплексів амідцетат-етанол

зв'язку дорівнює 1,935 Å), а другий – це слабкий зв'язок C–O...H(CH<sub>3</sub>) між атомом O<sup>24</sup> етанолу та атомом H<sup>23</sup> амідцетату (довжина зв'язку дорівнює 2,580 Å).

Розрахунки проводилися шляхом подвоєння кількості молекул етанолу. На рис 6, *b* атоми H<sup>32</sup> і H<sup>41</sup> етанолу утворюють водневі зв'язки з атомом O<sup>2</sup> з групи C=O амідцетату. Довжини зв'язків становлять 1,969 Å і 2,009 Å, відповідно, а енергія зв'язку дорівнює 10,348 ккал/моль. Атоми кисню в

етанолі утворюють циклічний комплекс з групами CH<sub>3</sub> і C–H амідцетату через слабкі водневі зв'язки (довжини зв'язків дорівнюють 2,562 Å і 2,447 Å, відповідно).

Тим же способом проводилися розрахунки з етанольним числом, збільшеним до трьох. На рис. 6, *c* показано, що молекула амідцетату створює міцні водневі зв'язки з молекулами етанолу через два свої атоми кисню, а також слабкі водневі зв'язки через атоми вуглецю метильної групи. Зі збільше-

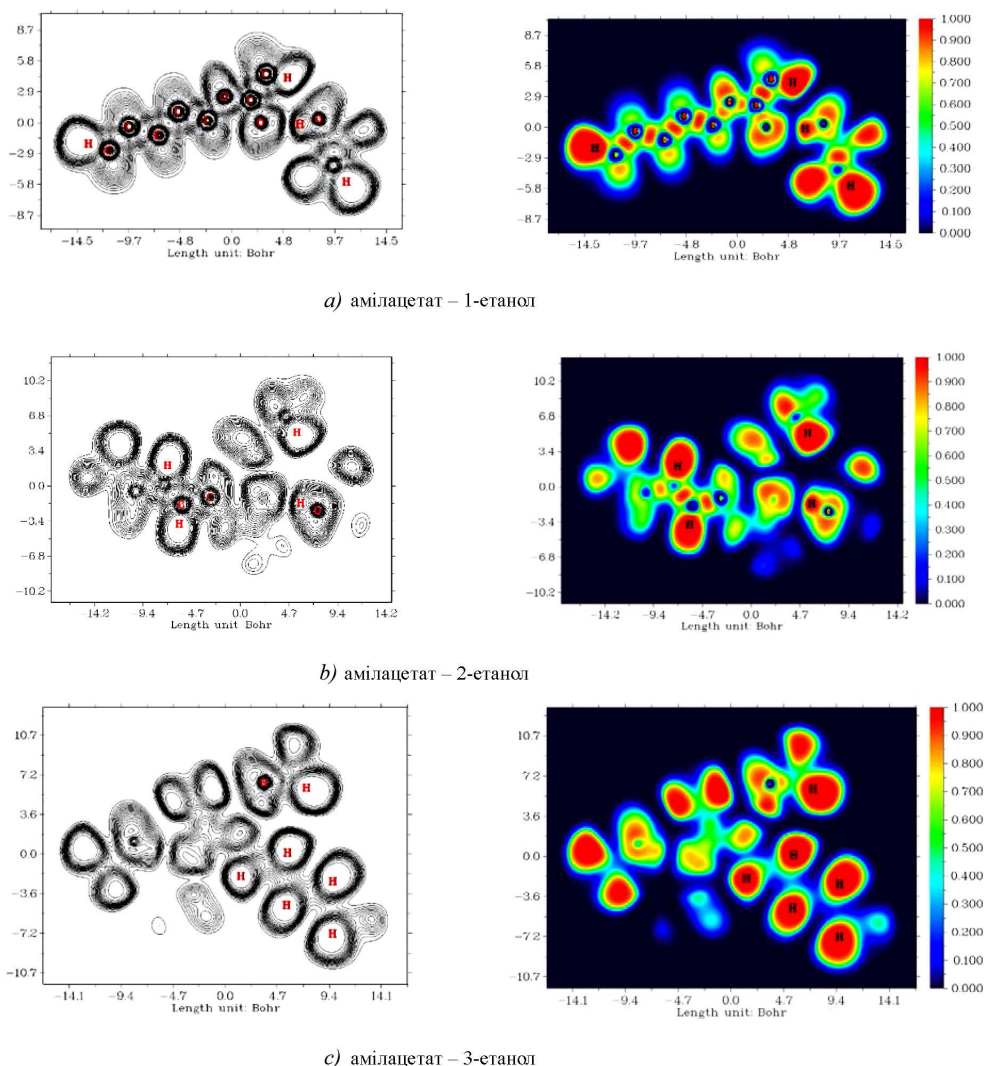


Рис. 8. ELF аналіз комплексів амілацетат-етанол

нням кількості молекул етанолу енергія зв'язку також зростає.

### 5.3. Аналіз нековалентної взаємодії (NCI) і редукованого градієнта густини (RDG) для комплексів амілацетат-етанол

Показник NCI використовується для опису міжмолекулярних взаємодій і визначення природи слабких взаємодій. Цей показник базується на методі RDG і дає додаткову інформацію про нековалентні взаємодії [36–43]. Метод NCI порівнює стабілізаційну та відштовхувальну взаємодії в певній точці простору для визначення частки водневих

зв'язків C=O...H [44, 45]. Цей аналіз базується на RDG функції  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ , що є добутком електронної густини  $\rho$  і знаку другого власного значення визначника Гессе для електронної густини,  $\text{sign}(\lambda_2)$

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

Позитивні значення добутку  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  вказують на притягання, тоді як від'ємні значення свідчать про стабілізуючі фактори, що включають наявність водневих зв'язків. Аналіз RDG використовується для з'ясування молекулярної структури нековалентних взаємодій, які демонструють сильне



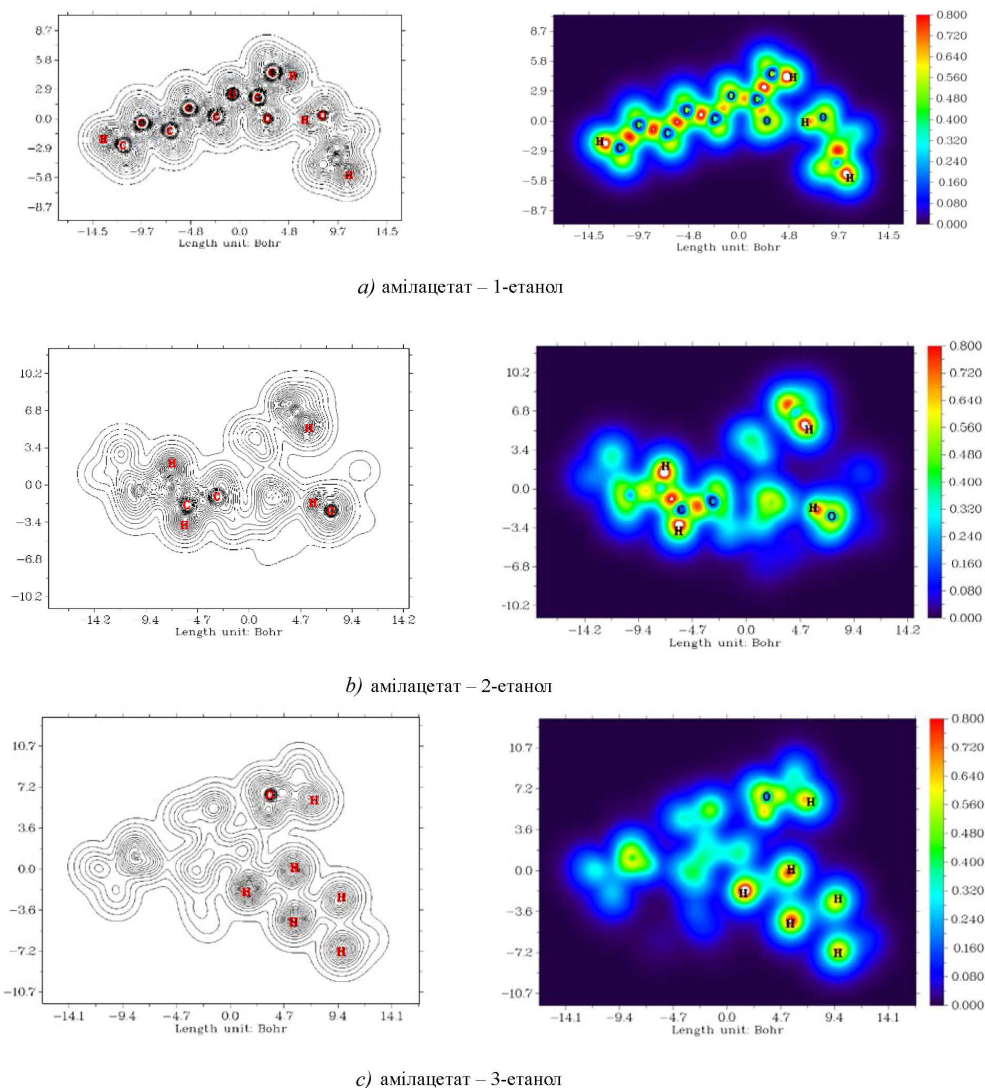


Рис. 9. LOL аналіз комплексів амілацетат-етанол

притягання, сильне відштовхування та нейтральні взаємодії зі редукованим градієнтом густини [46].

Візуалізація зображення на основі розподілу електронної густини, що є параметром RDG, дає інформацію про природу сильних і слабких взаємодій. На RDG мапі величина  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  вказує на різницю між притяганням і відштовхуванням, тоді як  $\rho(\rho)$  представляє графік густини електронів [47]. Коли  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  перевищує 0, графік RDG відтворює червоний діапазон кольорів, що вказує на сильний стеричний ефект. Якщо величина  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  менша за 0, це означає сильне притяга-

ння (темно-зелені та сині кольори). При значенні  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  близькому до 0 маємо зелений колір, і це означає взаємодію Ван-дер-Ваальса [48].

На рис. 7 показані двомірні діаграми та RDG ізографи. Червоні, позитивно заряджені (0,02–0,05) сектори на RDG мапах означають сильне відштовхування та відповідають кисню та метильним групам амілацетату (рис. 4, a). Зелений колір позначає слабо заряджені області (–0,01 – 0,01), тобто області зі слабкою взаємодією Ван-дер-Ваальса між атомом вуглецю метильної групи амілацетату та киснем групи О–Н етанолу. Темно-сині, негатив-

но заряджені сектори ( $-0,02$ — $0,05$ ) відповідають сильному Н-зв'язку  $O-H...O$  між воднем групи  $O-H$  етанолу та атомом кисню групи вуглецю в амілацетаті. З тієї ж причини, коли розрахунки продовжувалися на випадок амілацетату і трьох молекул етанолу, слабкі взаємодії Ван-дер-Ваальса між цими молекулами відігравали важливу роль.

#### 5.4. Аналіз функції локалізації електронів (ELF) і локалізованого орбітального локатора (LOL) для комплексів амілацетат-етанол

Методи ELF і LOL також можна комбінувати для дослідження значень параметрів ковалентного зв'язку та електронної густини [49]. Це стосується тих областей молекули, де, швидше за все, можна знайти кожну пару електронів [50]. На рис. 8 і 9 показано кольорові ELF та контурні LOL мапи, створені програмою Multiwfn 3.8 для молекул амілацетату-етанолу [51]. Загалом, ELF мапа представляє собою щільність електронних пар, включаючи зв'язані та незв'язані локальні електронні пари, і конфігурацію системи за шкалою від 0 до 1,0. Значення менше 0,2 вказують на те, що поле електронів у даній молекулі делокалізоване. Подібним чином LOL мапа описує більшу частину локалізованого орбітального покриття, а карта поверхні вказує значення в інтервалі від 0 до 1. У цьому випадку локалізація електронів відбувається в певному місці, яке визначається густиною електронів. Було виявлено, що ковалентні зв'язки та поодинокі електронні пари навколо атомів водню мають найбільшу локалізацію зв'язаних і незв'язаних електронних пар в обох (ELF і LOL) методах аналізу. Через їх менші значення ELF і LOL електронних пар, їх делокалізація була досліджено в структурах, де амілацетат оточує атоми вуглецю  $C^7$ ,  $C^5$ ,  $C^3$ ,  $C^4$ ,  $C_6$ ,  $C^8$  і  $C^9$ . Для порівняння, ELF метод надає більш детальну та точну інформацію для комплексу амілацетат-етанол, ніж це робиться за допомогою LOL аналізу.

#### 5.5. Розрахунки смуг розтягувальних $C=O$ коливань у комплексах амілацетату та етанолу

Рисунок 10 ілюструє смугу розтягувальних  $C=O$  коливань у раманівських спектрах мономеру амі-

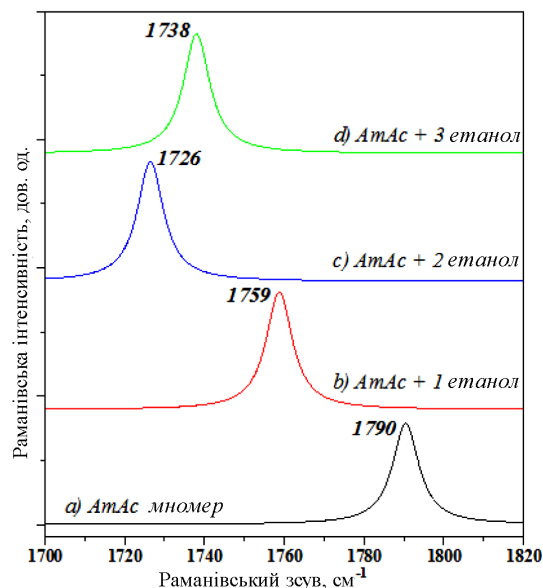


Рис. 10. Раманівські спектри смуг розтягувальних  $C=O$  коливань у комплексах амілацетат(AmAc)-етанол

лацетату та його комплексу з етанолом. Пік розтягувальних  $C=O$  коливань для мономеру амілацетату знаходиться при  $1790\text{ cm}^{-1}$  (рис. 10, a). Колівальний пік димеру амілацетат-1-етанол знаходиться на частоті  $1759\text{ cm}^{-1}$  (рис. 10, b), що на  $31\text{ cm}^{-1}$  нижче, ніж частота мономера. Рисунок 10, c ілюструє смугу розтягувальних  $C=O$  коливань ( $1726\text{ cm}^{-1}$ ) комплексу амілацетат-2-етанол, яка зсувається до нижчої частоти на  $64\text{ cm}^{-1}$  порівняно з мономером. Низькочастотний зсув викликаний тим, що атоми водню обох етанолів зв'язані з атомом  $O^2$  групи  $C=O$  амілацетату. Коли число молекул етанолу досягає трьох в комплексі амілацетат-етанол, пік смуги розтягувальних  $C=O$  коливань дорівнює  $1738\text{ cm}^{-1}$  і зсувається до нижчої частоти на  $52\text{ cm}^{-1}$  у порівнянні з мономером. Це відбувається тому, що атоми водню двох етанолів створюють водневий зв'язок через атом  $O^2$  групи  $C=O$  амілацетату, тоді як атом водню третьої молекули етанолу утворює водневий зв'язок через другий атом  $O^1$  групи  $C-O-C$  амілацетату. Отже, зі збільшенням кількості молекул етанолу в комплексі амілацетат-етанол пік частоти  $C=O$  коливань зменшується і зміщується до нижчої частоти. Це відповідає теорії водневих зв'язків, де смуга розтягуючих коливань зсувається до нижчої частоти [52].

## 6. Висновок

Спектри комбінаційного розсіювання та FTIR спектри чистого амілацетату є дуже складними через існування комплексів, які мають різні коефіцієнти деполяризації в рідині. Було виявлено, що експериментальні спектри корелюють зі спектрами, отриманими в результаті квантово-хімічних розрахунків. Було експериментально виявлено, що частота смуги розтягувальних C=O коливань молекули амілацетату, що бере участь у воднево-му зв'язку, зміщується в залежності від концентрації розчинника. Показано, що смуги розтягувальних C=O коливань в розчині амілацетату з інертним розчинником гептаном зсуваються в бік вищої частоти. Експериментальний підхід використовувався для дослідження розчину амілацетату в етанолі при різних концентраціях амілацетату (від 0,2 до 0,9 м.ч.). Зі зменшенням концентрації амілацетату в розчині довгохвильовий пік ( $1741\text{ см}^{-1}$ ) амілацетату, пов'язаний з мономерами, зменшується. Натомість, в його частині з'являється та збільшується новий пік з низьким хвильовим числом ( $1724\text{ см}^{-1}$ ), що вказує на те, що атом O групи C=O молекули амілацетату утворює водневий зв'язок C=O...H через атом H етанолу.

Механізми утворення молекулярних кластерів амілацетату та його розчину в етанолі досліджувалися за допомогою DFT методів та з застосуванням базисного набору функцій B3LYP 6-311++G(d,p). Якщо кількість молекул етанолу досягала трьох, смуга C=O коливань зміщувалася до менших частот на  $52\text{ см}^{-1}$  у порівнянні з мономером. Це пов'язано з наявністю водневого зв'язку C=O...H, що утворюється між амілацетатом і етанолом. З цієї ж причини розрахунки показали, що серед молекул амілацетат-етанолу домінують слабкі взаємодії, тобто взаємодії Ван-дер-Ваальса. Аналіз розподілу зарядів у комплексах амілацетат-етанол за Маллікеном, а також різні методи аналізу (AIM, NCI, RDG, ELF і LOL) дозволяють отримати інформацію щодо утворення водневих зв'язків між молекулами.

Ця робота була профінансована Фондом Міністерства вищої освіти, науки та інновацій Республіки Узбекистан в рамках проекту FZ-20200929385.

1. H. Hushvaktov, A. Jumabaev, I. Doroshenko, A. Absanov. Raman spectra and non-empirical calculations of dimethylformamide molecular clusters structure. *Vib. Spectrosc.* **117**, 103315 (2021).
2. 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).
3. H.A. Hushvaktov, F.H. Tuxvatullin, A. Jumabaev, U.N. Tashkenbaev, A.A. Absanov, B.G. Hudoyberdiev, B. Kuyliiev. Raman spectra and ab initio calculation of a structure of aqueous solutions of methanol. *J. Mol. Struct.* **1131**, 25 (2017).
4. F.H. Tuxvatullin, U.N. Tashkenbaev, A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, G. Sharifov. Calculations and experimental studies of the aggregation of molecules of liquid acetone by spectra of Raman scattering. *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.* **22**, 1350022 (2013).
5. F.H. Tuxvatullin, V.E. Pogorelov, A. Jumabaev, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, A. Shaymanov. Aggregation of molecules in liquid methyl alcohol and its solutions: Raman spectra and ab initio calculations. *J. Mol. Struct.* **881**, 52 (2008).
6. S. Otajonov, S. Allaquliyeva, B. Eshchanov, N. Abdullayev, H. Eshkuvatov. Manifestation of the laws of vibrational motion of molecules of the condensed medium under the influence of laser radiation in the Raman spectrum. *Results in Optics* **13**, 100550 (2023).
7. S. Otajonov, B.X. Eshchanov, A.S. Isamatov. On possible models of thermal motion of molecules and temperature effect on relaxation of optical anisotropy in bromine benzene. *Ukr. J. Phys.* **56**, 1178 (2011).
8. B.A. Marekha, K. Sonoda, T. Uchida, T. Tokuda, A. Idrissi, T. Takamuku. ATR-IR spectroscopic observation on intermolecular interactions in mixtures of imidazolium-based ionic liquids  $C_n\text{mimTFSA}$  ( $n = 2-12$ ) with DMSO. *J. Mol. Liq.* **232**, 431 (2017).
9. 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**, 375 (2023).
10. G.A. Jeffrey. *An Introduction To Hydrogen Bonding* (Oxford university press, 1997) [ISBN: 978-0195095494].
11. L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, 1960) [ISBN: 978-0801403330].
12. J. Chocholoušová, V. Špirko, P. Hobza. First local minimum of the formic acid dimer exhibits simultaneously red-shifted O-H...O and improper blue-shifted C-H...O hydrogen bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 37 (2004).
13. O. Mishchuk, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius. Temperature evolution of cluster structure in *n*-hexanol, isolated in Ar and N<sub>2</sub> matrices and in condensed states. *Struct. Chem.* **27**, 243 (2016).
14. Y. Tatamitani, B. Liu, J. Shimada, T. Ogata, P. Ottaviani, A. Maris, J.L. Alonso. Weak, improper, C-O...H-C

- hydrogen bonds in the dimethyl ether dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2739 (2002).
15. V. Balevicius, V. Sablinskas, I. Doroshenko, V. Pogorelov. Propanol clustering in argon matrix: 2D FTIR correlation spectroscopy. *Ukr. J. Phys.* **56**, 855 (2011).
  16. H. Gasparetto, A.L.B. Nunes, F. de Castilhos, N.P.G. Salau. Soybean oil extraction using ethyl acetate and 1-butanol: From solvent selection to thermodynamic assessment. *J. Ind. Eng. Chem.* **113**, 450 (2022).
  17. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity. *Chem. Phys. Lett.* **278**, 121 (1997).
  18. B.T.F. de Mello, I.J. Iwassa, R.P. Cuco, V.A. dos Santos Garcia, C. da Silva. Methyl acetate as solvent in pressurized liquid extraction of crambe seed oil. *J. Supercrit. Fluid.* **145**, 66 (2019).
  19. L. Zhang, Y. Yang, Y. Li, J. Wu, S. Wu, X. Tan, Q. Hu. Highly efficient UV-visible-infrared photothermocatalytic removal of ethyl acetate over a nanocomposite of CeO<sub>2</sub> and Ce-doped manganese oxide. *Chin. J. Catal.* **43**, 379 (2022).
  20. V.F. Korolovych, O.A. Grishina, O.A. Inozemtseva, A.V. Selifonov, D.N. Bratashov, S.G. Suchkov, L.A. Bulavin, O.E. Glukhova, G.B. Sukhorukov, D.A. Gorin. Impact of high-frequency ultrasound on nanocomposite microcapsules: In silico and in situ visualization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2389 (2016).
  21. 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).
  22. 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**, 321 (2018).
  23. 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**, 124 (2022).
  24. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Wiley, 1963) [ISBN: 978-0471791751].
  25. O.W. Kolling. FTIR study of the solvent influence on the carbonyl absorption peak of ethyl acetate. *J. Phys. Chem.* **96**, 6217 (1992).
  26. R. Sahana, P. Mounica, K. Ramya, G. Arivazhagan. Multimers of 1-propanol and their heteromolecular hydrogen bonds with ethyl acetate: Fourier transform infrared spectral studies. *J. Solut. Chem.* **52**, 1396 (2023).
  27. M.J. Frisch *et al.* *Gaussian 09, Rev – D.1* (Gaussian Inc, Wallingford, 2009).
  28. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
  29. 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**, 785 (1998).
  30. Origin Pro 8.5. OriginLab Corporation, Northampton.
  31. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14**, 33 (1996).
  32. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580 (2012).
  33. R.C. Dorca. Quantum mechanical basis for Mulliken population analysis. *J. Math. Chem.* **36**, 231 (2004).
  34. R. Bochicchio, R. Ponc, L. Lain, A. Torre. Pair population analysis within AIM theory. *J. Phys. Chem. A.* **104**, 9130 (2000).
  35. B.A. Shainyan, N.N. Chipanina, T.N. Aksamentova, L.P. Oznobikhina, G.N. Rosentsveig, I.B. Rosentsveig. Intramolecular hydrogen bonds in the sulfonamide derivatives of oxamide, dithiooxamide, and biuret. FT-IR and DFT study, AIM and NBO analysis. *Tetrahedron*, **66**, 8551 (2010).
  36. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14**, 33 (1996).
  37. Th. Gomti Devi, Bhargab Borah. Non-coincidence effect study of NN-Dibutyl formamide in binary liquid mixtures. *J. Mol. Liq.* **309**, 113174 (2020).
  38. Kh. Khushvaktov, A. Jumabaev, V. Pogorelov, U. Tashkenbaev, A. Absanov, G. Sharifov, B. Amrullaeva. Intermolecular hydrogen bond in acetic acid solutions. Raman spectra and ab initio calculations. *Am. J. Phys. Appl.* **6** (6), 169 (2019).
  39. G. Pitsevich, I. Doroshenko, A. Malevich, E. Shalamberidze, V. Sapeshko, V. Pogorelov, L.G.M. Pettersson. Temperature dependence of the intensity of the vibration-rotational absorption band  $\nu_2$  of H<sub>2</sub>O trapped in an argon matrix. *Spectrochim. Acta A.* **172**, 83 (2017).
  40. R.F.W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* **91**, 893 (1991).
  41. N. Chetry, Th. Gomti Devi. Intermolecular interaction study of l-threonine in polar aprotic solvent: Experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **338**, 116689 (2021).
  42. Sh.S. Malaganvi, J.T. Yenagi, J. Tonannavar. Experimental, DFT dimeric modeling and AIM study of H-bond-mediated composite vibrational structure of Chelidonic acid. *Helvion* **5** (5), e01586 (2019).
  43. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *J. Am. Chem. Soc.* **122** (45), 11154 (2000).
  44. E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6498 (2010).
  45. J. Contreras-Garcia, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 625 (2011).
  46. A. Demirpolat, F. Akman, A.S. Kazachenko. An experimental and theoretical study on essential oil of Aethionema sancakense: Characterization, molecular properties and RDG analysis. *Molecules*, **27**, 6129 (2022).
  47. F. Akman, A. Demirpolat, A.S. Kazachenko, A.S. Kazachenko, N. Issaoui, O. Al-Dossary. Molecular structure,

- electronic properties, reactivity (ELF, LOL, and Fukui), and NCI-RDG studies of the binary mixture of water and essential oil of *phlomis bruguieri*. *Molecules*. **28**, 2684 (2023).
48. V.J. Reeda, V.B. Jothy, M. Asif, M. Nasibullah, N.S. Alharbi, G. Abbas, S. Muthu. Synthesis, solvent polarity (polar and nonpolar), structural and electronic properties with diverse solvents and biological studies of (E)-3-((3-chloro-4-fluorophenyl) imino) indolin-2-one. *J. Mol. Liq.* **380**, 121709 (2023).
49. Savithiri Sambandam, Bharanidharan Sarangapani, Sugumar Paramasivam, Rajeevgandhi Chinnaiyan. Molecular structure, vibrational spectral investigations (FT-IR and FT-Raman), NLO, NBO, HOMO-LUMO, MEP analysis of (E)-2-(3-pentyl-2,6-diphenylpiperidin-4-ylidene)-N-phenylhydrazinecarbothioamide based on DFT and molecular docking studies. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **11**, 11833 (2021).
50. K. Arulaabaranam, S. Muthu, G. Mani, A.S. Ben Geoffrey. Speculative assessment, molecular composition, PDOS, topology exploration (ELF, LOL, RDG), ligand-protein interactions, on 5-bromo-3-nitropyridine-2-carbonitrile. *Heliyon*. **7**, e07061 (2021).
51. M. Lawrence, E. Isac Paulraj, P. Rajesh. Spectroscopic characterization, electronic transitions and pharmacodynamic analysis of 1-phenyl-1,3-butanedione: An effective agent for antipsychotic activity. *Chem. Phys. Impact*. **6**, 100226 (2023).
52. 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).

Одержано 14.05.24.

Переклад на українську мову О. Войтенка

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

This work is focused on biologically active neat amyl acetate and its solutions in ethanol/heptane. According to the experimental results, when the concentration of amyl acetate in the amyl acetate-ethanol solution decreases, the additional band appears on the low-frequency side. The primary reason for the formation of such additional band is the intermolecular hydrogen bonding between amyl acetate and ethanol. In the amyl acetate-heptane solution, as the concentration of amyl acetate in the solution decreases, the band corresponding to the C=O stretching vibrations shifted to a higher frequency. This is explained by the fact that heptane breaks intermolecular interactions in solution, resulting in a simpler spectral band corresponding to the C=O stretching vibrations. Calculations are also used to study interactions in amyl acetate-ethanol complexes and their spectral manifestations. When the complex formation energies are calculated, this energy increases with the number of molecules, but the average hydrogen bond energy per one bond remains unchanged. The density functional theory (DFT) method is used to analyze molecular structural parameters: Mulliken atomic charge distribution; thermodynamic parameters; molecular electrostatic potential (MEP) surface; atoms in molecules (AIM) analysis; quantum chemical parameters such as reduced density gradient (RDG) and noncovalent interaction (NCI) analysis; electron localization functions (ELF) analysis; and localized orbital locator (LOL) analysis.

*Keywords:* Raman spectroscopy, quantum chemical calculations, DFT, hydrogen bonding, molecular electrostatic potential, electron localization function, localized orbital locator, RDG diagram, Mulliken charge distribution, amyl acetate, ethanol, heptane.