

А. ЖУМАБАЄВ,¹ А. АБСАНОВ,¹ Ш. УМІДУЛЛАЄВ,¹ З. ЕРНАЗАРОВ,¹
М. ШОІМОВ,¹ М. УСМОНОВ,¹ Л. БУЛАВІН^{1,2}

¹ Самаркандський державний університет ім. 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)

КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНКОВИЙ АНАЛІЗ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ В ОРТО-КСИЛОЛІ ТА ЙОГО РОЗЧИНАХ З ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

УДК 539

У цій роботі досліджено міжмолекулярні взаємодії в орто-ксилолі та його розчині з диметилсульфоксидом (DMSO) за допомогою аналізу коливальних спектрів і квантово-хімічних розрахунків. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання показав, що DMSO впливає на молекулярні спектральні властивості орто-ксилолу, що є результатом впливу розчинника, водневих зв'язків і π -електронних взаємодій. Механізми утворення молекулярних кластерів досліджувалися в рамках теорії функціонала густини (DFT) за допомогою функціонального набору B3LYP 6-311++G(d,p). Розрахунки дали змогу проаналізувати такі квантово-хімічні параметри, як молекулярний електростатичний потенціал (MEP), граничні молекулярні орбіталі (HOMO і LUMO), заряди за Маллікеном, функція локалізації електронів (ELF) і локатор локалізованих орбіталей (LOL). Отримані результати допомагають зрозуміти природу взаємодій між молекулами орто-ксилолу й DMSO та уможливають детальне вивчення формування молекулярних кластерів у розчині. Аналіз показав, що π -зв'язки відіграють головну роль у взаємодії між молекулами орто-ксилолу та DMSO, що спричиняє утворення молекулярних кластерів і зміни властивостей спектральних ліній. Це дослідження робить важливий внесок у розуміння механізму міжмолекулярних взаємодій у рідинній фазі.

Ключові слова: спектри комбінаційного розсіювання, *ab initio* розрахунки, водневий зв'язок, орто-ксилол, DMSO, поверхневий молекулярний електростатичний потенціал (MEP), FMO, HOMO, LUMO, ELF, LOL.

1. Вступ

Вивчення спектрів комбінаційного розсіювання показує, що роль міжмолекулярних взаємодій в утворенні молекулярних комплексів є значною, що приводить до змін спектральних параметрів вза-

ємодійних молекул. Вивчення розчинів ксилолу в протонних розчинниках є важливим, оскільки утворення комплексів змінює протон-акцепторні властивості досліджуваного об'єкта [1–5]. Ксилол (диметилбензол, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$) пов'язаний з центральним бензольним кільцем двома метильними групами, за відносним положенням яких розрізняють три ізомери: орто-, мета- та пара-ксилол [6–8]. Актуальність вивчення розчинів ксилолу в протон-донорних розчинниках полягає в тому, що протон-акцепторні властивості досліджуваного об'єкта змінюються під час утворення комплексу [9].

За допомогою ІЧ спектроскопії, Chung та ін. [10] вивчали орто-, мета-, пара-ксилол, етилбензол, то-

Цитування: Жумабаєв А., Абсанов А., Умідудлаєв Ш., Ерназаров З., Шоїмов М., Усмонов М., Булавін Л. Коливальна спектроскопія та квантово-хімічний розрахунковий аналіз міжмолекулярних взаємодій в орто-ксилолі та його розчинах з диметилсульфоксидом. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 8, 675 (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/>).

луол, а також аліфатичні та ароматичні вуглеводні в процесі виробництва ксилолу. Для подальшої характеристики ксилолу та його сумішей були досліджені газофазні ІЧ спектри всіх трьох ізомерів у діапазоні $6500\text{--}540\text{ см}^{-1}$ і визначені всі основні коливальні частоти. Рідиннофазові ІЧ спектри та спектри комбінаційного розсіювання також були досліджені й розраховані за допомогою теорії функціоналу щільності (density functional theory, DFT) [11]. Результати експериментів з комбінаційного розсіювання та квантово-хімічних розрахунків показують, що димерні агрегації молекул бензолу з метиловим спиртом і молекулами мурашиної кислоти відбуваються переважно за участю π -електронів бензольного кільця. Ці агрегації утворюються завдяки зв'язкам і взаємодіям, що виникають між молекулами, особливо з π -електронами бензольного кільця [12–14].

У нашій попередній роботі ми вивчали орто-ксилол і його розчин у хлороформі, де виявили, що симетричні валентні коливання груп CH_3 орто-ксилолу з кільцевою симетрією зміщуються до нижчих частот зі зменшенням кількості хлороформу в розчині порівняно з чистим станом. Основна причина цього зсуву полягає в тому, що водень у групі CH хлороформу та π -електрони в ароматичному кільці вступають у $\text{CH}\cdots\pi$ взаємодію. Це зумовлює зниження коливальної частоти [15].

Розуміння структури рідин і міжмолекулярних взаємодій у рідкій фазі важливе для детального вивчення мікроскопічних аспектів процесів утворення розчинів [16]. $\text{DMSO ((CH}_3)_2\text{SO)}$ – це молекула з площиною симетрії C_s , що містить атоми S та O , і яка багато років використовується як хороший неорганічний розчинник. Дві метильні групи цієї молекули однаково доступні, а атоми водню в цих групах розташовані по-різному відносно атомів кисню та сірки. Атоми водню, зв'язані з метильною групою, вважаються сильним асоціативним агентом. Завдяки швидкому проникненню DMSO через шкіру людини та використанню DMSO як препарату проти артриту та бурситу, вивчення структури молекули DMSO є важливим у медичній галузі [17, 18].

Властивості рідких сумішей ксилолу були проаналізовані за допомогою обчислювальної хімії, молекулярної динаміки та квантово-хімічних розрахунків. Оскільки ароматичні зв'язки молекул становлять значний інтерес, були досліджені фун-

даментальні та структурні особливості міжмолекулярних сил. Молекулярні кластери, молекулярний розподіл і динаміка суміші були досліджені залежно від складу та температури суміші. Отримані результати засвідчили можливість використання ксилолу в нафтогазовій промисловості [19].

З огляду літератури видно, що зміна форми спектральної лінії в розчинах орто-ксилолових комплексів з DMSO досі не була повністю вивчена, що, у свою чергу, є важливим питанням, яке потребує наукових досліджень у цьому напрямі. У цій роботі проаналізовано різні електрооптичні та термодинамічні параметри розчину орто-ксилолу з DMSO за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Крім того, за допомогою методу DFT проведено різні топологічні аналізи, такі як аналіз граничних молекулярних орбіталей, атомних зарядів Маллікена, поверхневого електростатичного потенціалу тощо.

2. Методи дослідження

2.1. Експериментальний метод

В експериментах використовувалися хімічно очищені суміші орто-ксилолу та DMSO в рідинній формі з мольними частками 0,9; 0,7; 0,5; 0,3 та 0,1. Зразки додатково очищали згідно з методами, описаними в роботі [20].

Усі експерименти проводили за кімнатної температури та нормального атмосферного тиску. Орто-ксилол і його розчини з DMSO різних концентрацій реєстрували на спектрометрі InViaRaman з дифракційною ґраткою з періодом 1200 ліній/мм. Час експозиції становив 10 с, а роздільна здатність – $0,01\text{ см}^{-1}$. Як джерело збуджувального світла використовувався лазер Spectrum Stabilized Laser Module з довжиною хвилі 532 нм і потужністю 50 мВт. Розсіяне світло реєстрували за допомогою детектора Renishaw CCD Camera.

2.2. Обчислювальний метод

Квантово-хімічні розрахунки проводили з використанням програми Gaussian 09W [21], методу теорії функціоналу щільності DFT/6-311++G(d,p) і гібридного функціоналу B3LYP (Becke-3-Li-Yang-Parr) [22, 23]. Спектри будували за допомогою програми Origin 8.5 [24]. Геометричну структуру молекули було візуалізовано за допомогою програм

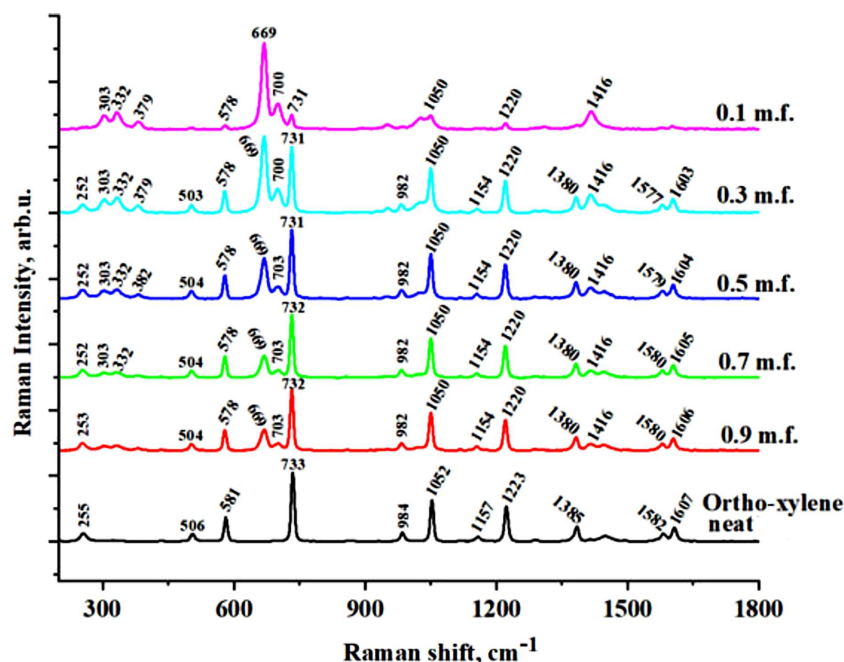


Рис. 1. Спектри комбінаційного розсіювання чистого орто-ксилолу та його розчинів у DMSO в діапазоні 200–1800 cm^{-1} . Концентрація вказана в молярних частках орто-ксилолу

GaussView 6 [25] і VMD [26]. Топологічні параметри ELF і LOL було розраховано за допомогою програми Multiwfn 3.8 (Win64) [27].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Спектри комбінаційного розсіювання орто-ксилолу та його розчину з DMSO

На рис. 1 показано експериментальні результати, отримані з чистим орто-ксилолом і його розчинами з DMSO. З рисунка видно, що спектри комбінаційного розсіювання чистого орто-ксилолу є складними й мають кілька коливальних максимумів. У чистому орто-ксилолі спектральна смуга, що відповідає коливанню C–H групи CH_3 , відповідає 255 cm^{-1} , а в розчині з DMSO ця спектральна лінія зміщується до 252 cm^{-1} . Симетричне коливання C–H орто-ксилолу з частотою 733 cm^{-1} зміщується до нижчої частоти під впливом DMSO, і зі зменшенням вмісту орто-ксилолу в суміші та збільшенням кількості DMSO це зміщення продовжується до 731 cm^{-1} . Спектральні лінії з частотами 1157 cm^{-1} і 1223 cm^{-1} відповідають HCC і CCC деформаційним коливанням кільця, а за наявності DMSO обидва коливання зміщуються до нижчої частоти на 3 cm^{-1} . Аналогічно, спектральна лінія з частотою 1607 cm^{-1} , яка відповідає деформаційно-

му CC коливанню орто-ксилолового кільця, зміщується до нижчої частоти на 4 cm^{-1} зі збільшенням вмісту DMSO в розчині (1606 cm^{-1} для 0,9 м.ч.; 1605 cm^{-1} для 0,7 м.ч.; 1604 cm^{-1} для 0,5 м.ч. і 1603 cm^{-1} для 0,3 м.ч.) (рис. 1). Основною причиною таких змін є ефект розчинника. DMSO оточує молекули орто-ксилолу та перешкоджає вільному коливанню атомів. Це зумовлює стиснення зв'язку C–H і зниження частоти.

На рис. 2 показано спектри комбінаційного розсіювання орто-ксилолу та його розчину в DMSO з коливальними частотами в діапазоні від 2800 до 3200 cm^{-1} . Видно, що коливання C–H у CH_3 групі чистого орто-ксилолу з частотою 2919 cm^{-1} зміщується до нижчої частоти та досягає частоти 2912 cm^{-1} зі збільшенням вмісту DMSO в суміші. Зміщення лінії 2919 cm^{-1} у спектрі комбінаційного розсіювання до нижчої частоти спостерігається в результаті взаємодії C–H коливання метильної групи DMSO з π -електронами орто-ксилолу. Спектральна лінія, що відповідає коливанню орто-ксилолу на частоті 3044 cm^{-1} , зміщується до нижчої частоти 3041 cm^{-1} зі збільшенням концентрації DMSO та до нижчої частоти на 3 cm^{-1} зі зменшенням концентрації орто-ксилолу в розчині. Ця смуга коливань не спостерігається, коли концентрація орто-ксилолу в розчині зменшується до 0,1 м.ч.

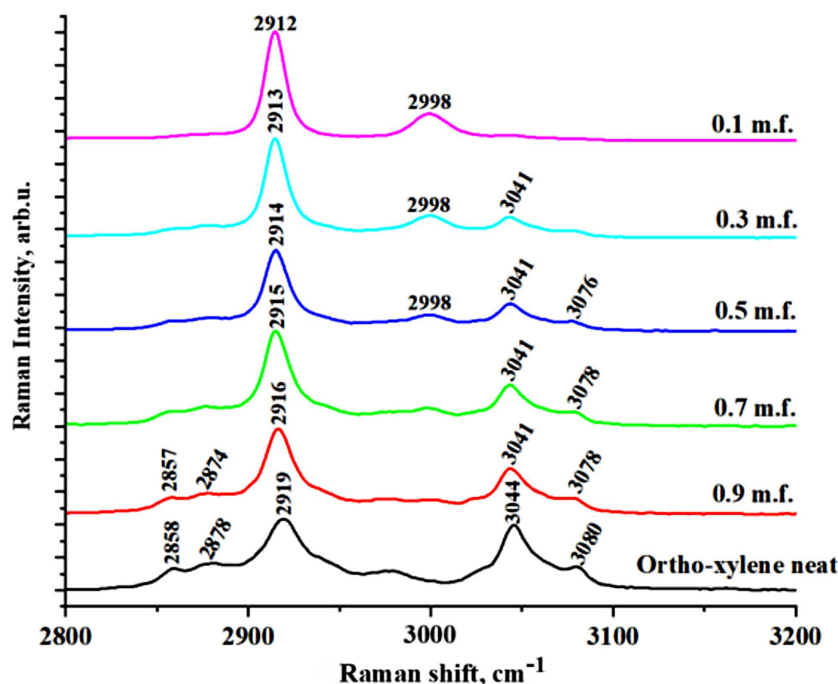


Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання чистого орто-ксилолу та його розчинів у DMSO в діапазоні 2800–3200 cm^{-1} . Концентрація вказана в молярних частках орто-ксилолу

Експерименти показують, що в розчинах чистого орто-ксилолу в DMSO спостерігається зміщення спектральних ліній до нижчої частоти. Основною причиною цього зміщення може бути утворення π -зв'язків у вигляді $\text{CH}\dots\pi$ між атомом водню DMSO та π -електронами ароматичного кільця орто-ксилолу.

3.2. Молекулярний електростатичний потенціал

Молекулярний електростатичний потенціал (МЕР) корисний для візуалізації розподілу заряду в орто-ксилолі та його комплексів з DMSO, а також для вивчення залежних від заряду параметрів у таких процесах, як електрофільно-нуклеофільні процеси та зв'язування. Застосування різних кольорів для зображення поверхні МЕР допомагає ідентифікувати реакційні області молекули [28–32].

На рис. 3 різними кольорами зображені розподіли МЕР. Молекулярний електростатичний потенціал або мапа поверхні молекулярного потенціалу візуально представляє розподіл заряду в мономері, димері орто-ксилолу та комплексів орто-ксилол + DMSO. Кольори залежать від значення еле-

ктростатичного потенціалу. Послідовність кольорів помаранчевий < жовтий < зелений < синій відповідає зростанню електростатичного потенціалу [33, 34]. Параметри, що залежать від заряду, відіграють важливу роль у вивченні електрофільних, нуклеофільних реакцій і зв'язків, тоді як ще однією метою знаходження електростатичного потенціалу є ідентифікація реакційноздатних частин молекули.

Мапа МЕР від $-2,678 \text{ eV}$ до $2,678 \text{ eV}$, де e – елементарний заряд, показує, що центр кільця в мономері орто-ксилолу має негативний потенціал. Червоним кольором позначено електрофільну область, яка визначає найбільший негативний заряд молекули. Жовтий колір навколо групи $\text{C}-\text{H}$, розташованої вздовж кільця, є областю з де-що збільшеною концентрацією електронів, а зелений колір відповідає нульовому потенціалу. Синій колір навколо CH_3 вказує на те, що нуклеофільна частина позитивно заряджена. Аналізуючи мапу МЕР у діапазоні від $-2,669$ до $2,669 \text{ eV}$ для димерного комплексу орто-ксилол, бачимо, що атом водню в групі CH_3 орто-ксилолу зміщений до центру кільця другого орто-ксилолу, а кольори на МЕР також вказують на те, що димер утворюється через цей тип зв'язку. Аналіз комплексу

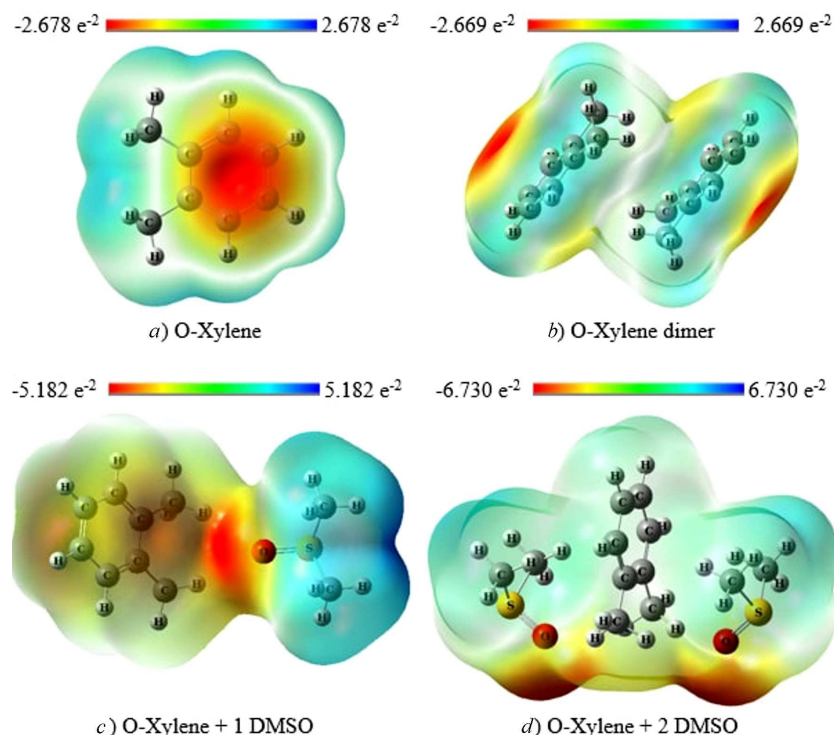


Рис. 3. MEP Diagram for ortho-xylene + DMSO complexes

орто-ксилол + 1DMSO показує, що атоми водню в групах CH_3 орто-ксилолу утворюють зв'язок через атом кисню в групі $\text{S}=\text{O}$ DMSO (від $-5,182$ до $5,182 \text{ e}^{-2} \text{ eV}$). Найбільші значення MEP у комплексі орто-ксилол + 2DMSO становили від $-6,730$ до $6,730 \text{ e}^{-2} \text{ eV}$.

3.3. Аналіз граничних молекулярних орбіталей

Електронні властивості та реакційну здатність молекул можна пояснити, досліджуючи їхні граничні молекулярні орбіталі (FMOs), тобто найвищу зайняту молекулярну орбіталь (HOMO) та найнижчу незайняту молекулярну орбіталь (LUMO). Ці орбіталі є зовнішніми межами електронної структури молекули та відіграють вирішальну роль у різних хімічних процесах, особливо тих, що пов'язані з перенесенням електронів. HOMO насамперед важлива для електронодонорних або нуклеофільних реакцій. Молекула з відносно високоенергетичною HOMO зазвичай є хорошим донором електронів і може легко брати участь в окиснювальних або нуклеофільних реакціях. На противагу

цьому, LUMO є наступною орбіталлю, яку можуть займати електрони, тобто зайняту електронами або порожню молекулярну орбіталь. Молекули з низькими енергіями LUMO зазвичай є хорошими акцепторами електронів і можуть брати участь в електрофільних реакціях [35–38]. Різниця енергій між HOMO і LUMO часто є важливою характеристикою молекулярної реакційної здатності. Менша енергетична щілина HOMO-LUMO означає, що молекула легше збуджується, що робить її більш реакційноздатною.

Різниця енергій між HOMO і LUMO називається “шириною забороненої зони”. На рис. 4 показано візуалізацію HOMO–LUMO та енергетичної щілини ΔE для орто-ксилолу та його комплексів з DMSO. У табл. 1 наведено властивості FMO на основі даних про енергетичну заборонену зону, включно з електрофільним індексом, хімічною твердістю, хімічною м'якістю та електронегативністю комплексів, а також термодинамічними й хімічними параметрами орто-ксилолу та його розчину в DMSO, а також параметрами, що визначаються різницею енергій HOMO і LUMO. Згідно з табл. 1, диполь-

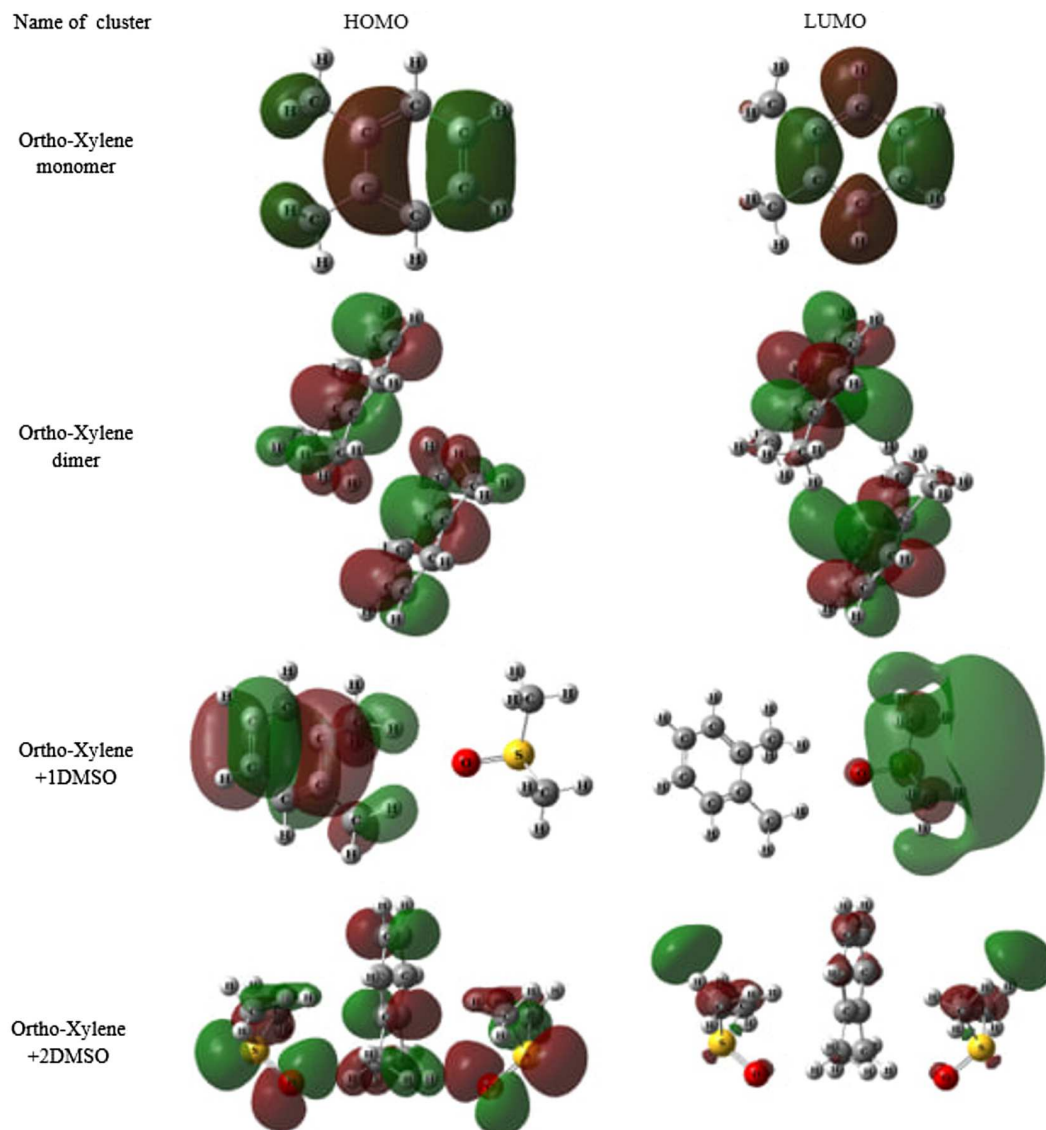


Рис. 4. MEP діаграми для комплексів орто-ксилол + DMSO

ний момент для комплексу орто-ксилол + DMSO більший, ніж для мономерного стану.

Різниця коливальної енергії та енергії HOMO-LUMO є найбільшою для стану мономера орто-ксилолу (144,6709 ккал/моль). Для стану димера орто-ксилолу вона становить 141,7443 ккал/моль, для комплексу орто-ксилол + 1DMSO – це 127,1736 ккал/моль, а для комплексу орто-ксилол + 2DMSO – це 137,1659 ккал/моль. Значення потенціалу іонізації становлять 151,3151 ккал/моль (для мономера орто-ксилолу);

150,852 ккал/моль (для димера орто-ксилолу); 140,1001 ккал/моль (для комплексу орто-ксилол + 1DMSO) і 146,949 ккал/моль (для комплексу орто-ксилол + 2DMSO). Індекс електрофільності найвищий для комплексу орто-ксилол + 1DMSO (46,03656 ккал/моль).

3.4. Розподіл заряду Маллікена у комплексах орто-ксилолу з DMSO

Аналіз атомних зарядів Маллікена з використанням квантово-хімічних розрахунків відіграє ва-

Таблиця 1. Термодинамічні та хімічні параметри комплексів орто-ксилол + DMSO

Параметри	Мономер орто-ксилолу	Димер орто-ксилолу	Орто-ксилол + 1DMSO	Орто-ксилол + 2DMSO
Дипольний момент μ , Д	0,6758	0,0022	5,94725	6,186403
Загальна енергія (теплова), ккал/моль	102,038	205,857	155,752	211,951
Нульова коливальна енергія, ккал/моль	97,262	194,686	147,076	197,34149
$E_{\text{НОМО}}$	-151,315	-150,852	-140,1001	-146,949
$E_{\text{ЛУМО}}$	-6,6465	-9,10584	-12,9286	-9,78277
$E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}}$	144,6709	141,7443	127,1736	137,1659
Глобальна твердість (η) = ($E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}}$)	72,3343	70,8722	63,5868	68,58294
Хімічний потенціал (μ) = ($E_{\text{ЛУМО}} + E_{\text{НОМО}}$)	-78,9808	-79,9771	-76,5154	-78,3657
IP = $-E_{\text{НОМО}}$	151,3151	150,852	140,1001	146,949
EA = $-E_{\text{ЛУМО}}$	6,646497	9,10492	12,92861	9,78277
Індекс електрофільності, (ω) = $\mu^2/2\eta$	43,11921	45,1279	46,03656	44,77196

Таблиця 2. Розподіл заряду за Маллікеном (в одиницях e) в орто-ксилолі та його комплексах з DMSO

Атом	Розподіл заряду за Маллікеном (в одиницях e)			
	Мономер орто-ксилолу	Димер орто-ксилолу	Орто-ксилол + 1DMSO	Орто-ксилол + 2DMSO
C ¹	0,572404	0,415232	0,698069	0,609991
C ²	0,572409	0,406453	0,913015	0,610744
C ³	-0,536144	-0,163701	-0,639400	-0,047164
C ⁴	-0,536142	-0,166121	-0,563627	-0,047254
C ⁵	-0,588616	-0,705441	-0,720399	-1,011951
C ⁶	-0,588615	-0,711636	-0,683802	-1,011350
C ⁷	-0,172530	-0,333694	-0,236691	-0,451245
C ⁸	-0,172529	-0,333461	-0,228040	-0,451458
H ⁹	0,115429	0,149043	0,119858	0,171806
H ¹⁰	0,115429	0,148487	0,120417	0,171707
H ¹¹	0,147833	0,148576	0,124377	0,227981
H ¹²	0,147735	0,192742	0,147285	0,228685
H ¹³	0,156311	0,142785	0,148744	0,124767
H ¹⁴	0,147700	0,148062	0,196524	0,228399
H ¹⁵	0,156311	0,142953	0,144911	0,124800
H ¹⁶	0,147868	0,193200	0,142850	0,227722
H ¹⁷	0,157574	0,163239	0,152411	0,165374
H ¹⁸	0,157574	0,163223	0,152109	0,165409

живу роль у поясненні молекулярної поведінки комплексів, оскільки атомні заряди впливають на низку молекулярних властивостей, включно з електронною структурою, реакційною здатністю, дипольним моментом, поляризацією та коливальним спектром [39]. У табл. 2 представлено розподіли

заряду Маллікена для мономера й димера орто-ксилолу та його DMSO-комплексів.

На рис. 5 показано розподіл заряду Маллікена у вказаних комплексах. Цей розподіл відіграє важливу роль у перенесенні заряду між взаємодійними частинами молекул. У мономері й димері орто-ксилолу та його комплексах з DMSO, атоми C¹, C² і всі атоми водню заряджені позитивно, тоді як атоми C³, C⁴, C⁵, C⁶, C⁷ та C⁸ заряджені негативно.

Під час утворення комплексу електронна концентрація на атомі водню H¹² у групі CH₃ різко зростає через обмін зарядами між атомом водню й атомом кисню DMSO. Заряд на атомі вуглецю

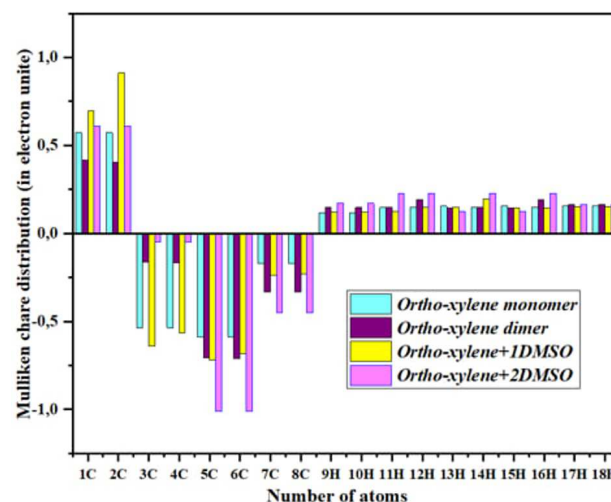


Рис. 5. Розподіл заряду за Маллікеном у комплексах орто-ксилол + DMSO

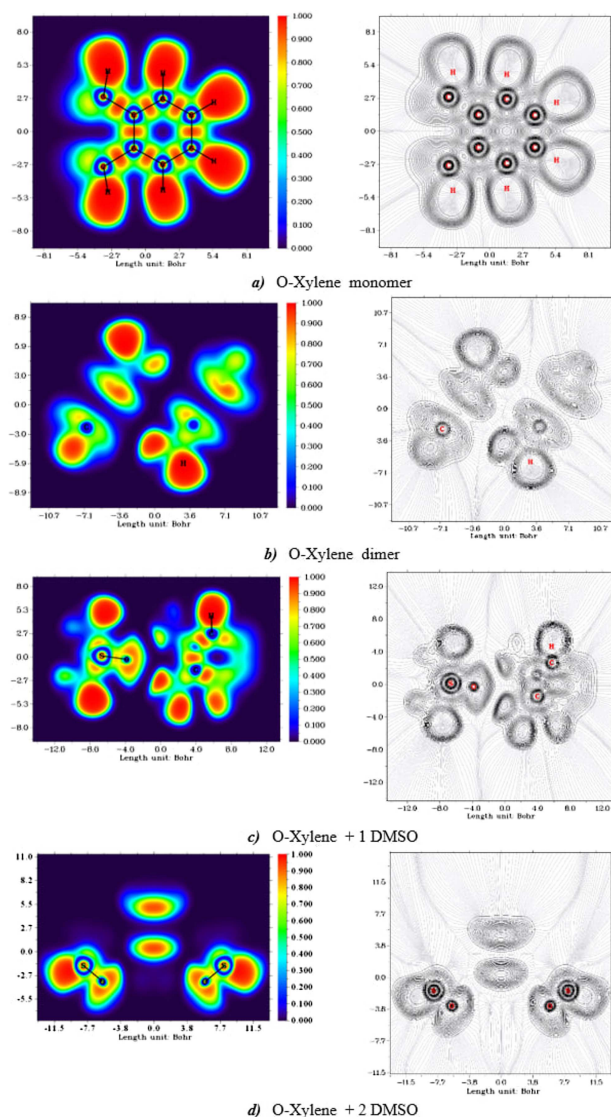


Рис. 6. ELF мапи комплексів орто-ксилол + DMSO

змінюється від $0,147735e$ у мономері до $0,228685e$ (орто-ксилол + 2DMSO). Аналогічно, заряд на атомі вуглецю C^5 у групі CH_3 , що бере участь у зв'язку, зменшується з $-0,588616e$ до $-1,011951e$ (орто-ксилол + 2DMSO) (табл. 2). Такі зміни в розподілі зарядів зумовлюють збільшення довжини зв'язку групи CH_3 , що спричинює зміну частот з різними концентраціями розчинника.

Аналіз зарядів атомів, що беруть участь у взаємодії для комплексу орто-ксилол + 2DMSO показує, що значення заряду атомів H^{12} і H^{14} збільшуються. Абсолютні величини зарядів атомів H^{13}

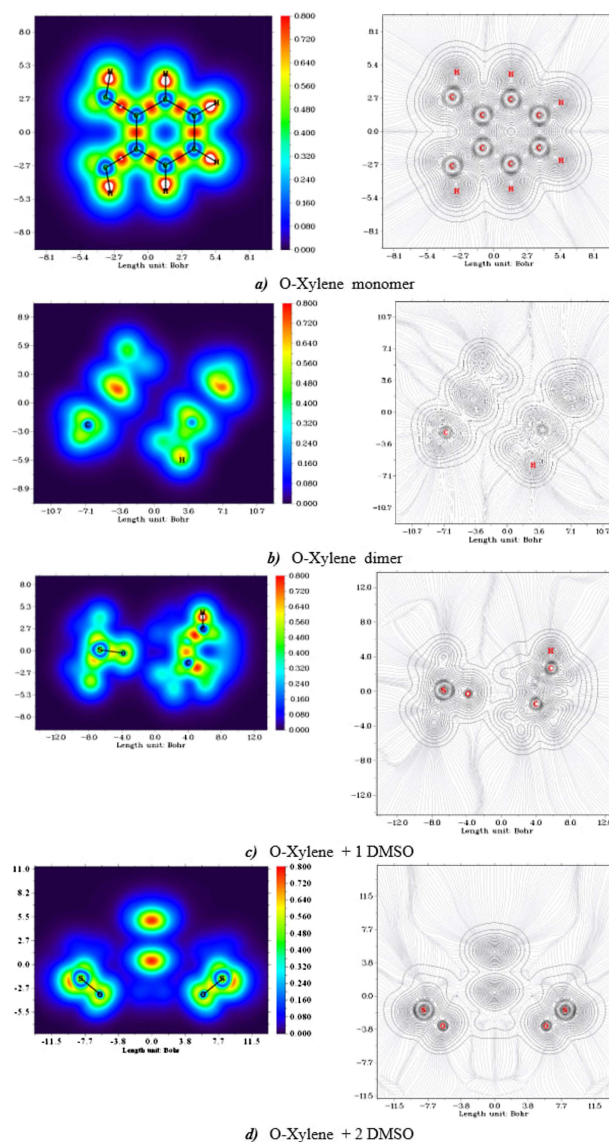


Рис. 7. LOL мапи комплексів орто-ксилол + DMSO

і H^{15} зменшуються. З рис. 5 видно, що розподіли заряду для комплексів орто-ксилол + 1DMSO та орто-ксилол + 2DMSO також частково змінюються, і ця зміна є суттєвою для атомів, що беруть участь у взаємодії.

3.5. Аналіз ELF і LOL

Аналіз функції локалізації електронів (ELF) і локатора локалізованих орбіталей (LOL) широко використовується для опису хімічних зв'язків в атомних і молекулярних системах, а також для іден-

тифікації областей, де розташовані електрони [40]. Якщо ELF описує концентрацію спарених електронів, то LOL описує максимальну кількість локалізованих орбіталей, які перекриваються одна з одною через градієнт орбіталей. Максимальна кількість електронних пар у просторі між молекулами через ковалентний зв'язок утворює основну лінію ELF і LOL мап [41, 42]. На рис. 6 і 7 показано кольорові мапи ELF і LOL для мономера О-ксилолу (а) і димера О-ксилолу (б) й комплексів О-ксилол + 1DMSO (с) і О-ксилол + 2DMSO (д). Значення кольорів на осі у наведено за шкалою від синього до червоного, зі значеннями ELF від 0 до 1,0 і значеннями LOL від 0 до 0,8. Як ELF, так і LOL мають інтервальну шкалу, що представляє зв'язані та незв'язані локальні електронні зони в діапазоні від 0,5 до 1,0.

Область делокалізованих електронів відповідає значенням меншими, ніж 0,5. Червоний і помаранчевий кольори відповідають високій локалізації електронів. Область між внутрішньою та валентною оболонками представлена синім. Відтінки кольорів на мапах ELF і LOL такі. Червоний має найвище значення навколо атомів водню, що свідчить про наявність як зв'язаних, так і незв'язаних електронів. Червона область з високими значеннями ELF або LOL, показана навколо атомів водню, вказує на неподілену пару електронів через ковалентний зв'язок або високу локалізацію електронів через наявність ядерної оболонки в цій області.

4. Висновки

У статті вивчено взаємодію між орто-ксилолом і DMSO та утворення зсувів спектральних ліній через вплив розчинника, водневі зв'язки й π -електрони. Досліджено спектри комбінацій орто-ксилолу та бінарних сумішей DMSO з концентраціями 0,9; 0,7; 0,5; 0,3 і 0,1 м.ч. У чистому орто-ксилолі спектральна смуга, що відповідає коливанню С-Н групи CH_3 , має частоту 255 cm^{-1} , а в розчині з DMSO ця спектральна лінія має частоту 252 cm^{-1} , тобто зміщена на 3 cm^{-1} до нижчої частоти. Спектральні лінії, що відповідають НСС і ССС деформаційним коливанням кільця, мають частоти 1157 і 1223 cm^{-1} , відповідно, а в розчині з DMSO обидва коливання зміщені до нижчої частоти. Зміщення лінії 2919 cm^{-1} у спектрі Рамана до нижчої частоти зумовлено вза-

ємодією коливання С-Н метильної групи DMSO з π -електронами орто-ксилолу в середовищі розчинника (ефект сольватації). Основною причиною цього зміщення до нижчої частоти є утворення π зв'язків у вигляді $\text{CH}\dots\pi$ між воднем у СН групі DMSO та π -електронами в ароматичному кільці орто-ксилолу.

Механізми утворення молекулярних кластерів орто-ксилолу та його розчину з DMSO досліджувалися на основі теорії функціоналу щільності (DFT) і функціонального набору B3LYP 6-311++G (d,p). Проаналізовано обмін зарядів на кожному атомі під час утворення комплексу та досліджено термодинамічні параметри. Структурні параметри молекул, молекулярний електростатичний потенціал (MEP), електронні властивості та реакційна здатність молекул розраховано шляхом розрахунку їх граничних молекулярних орбіталей, тобто найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (HOMO) та найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO). Дослідження зарядів атомів Маллікена, функцій локалізації електронів (ELF) та локалізованого локатора орбіталей (LOL) були проаналізовані за допомогою методу DFT. Вивчення цих топологічних аналізів дає нам розуміння зв'язків, що утворюються між взаємодіючими молекулами.

Ця робота була підтримана в рамках проекту № FZ20200929385 Міністерства вищої освіти, науки та інновацій Республіки Узбекистан.

1. M. Nishio, Y. Umezawa, J. Fantini, M. Weiss P. Chakrabarti. CH- π hydrogen bonds in biological macromolecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (25), 12648 (2014).
2. L. Xu, X. Miao, X. Ying, W. Deng. Two-dimensional self-assembled molecular structures formed by the competition of van der Waals forces and dipole-dipole interactions. *J. Phys. Chem. C* **116** (1), 1061 (2012).
3. M. Sinnokrot, D. Sherrill, High-accuracy quantum mechanical studies of $\pi - \pi$ interactions in benzene dimers. *J. Phys. Chem. A* **110** (37), 10656 (2006).
4. A. Jumabaev, A. Absanov, Z. Ernazarov, A. Shodiyev, S. Umarov. Raman spectra and ab-initio calculation analysis of intermolecular interactions in ethyl acetate. *J. Samarkand State Univ.* **139** (1), 5 (2023).
5. A. Jumabaev, A. Absanov, B. Khudaykulov, Z. Ernazarov. Investigation of intermolecular interactions in butyl acetate using vibrational spectroscopy and nonempirical calculations. *Uzbek Phys. J.* **25** (4), (2023).

6. P. Alvarez, M. Vogel. Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. *Appl. Environ. Microbiol.* **57**, 2981 (1991).
7. E. Edwards, L. Wills, M. Reinhard, D. Grbić-Galić. Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfate-reducing conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **58**, 794 (1992).
8. C. Eberhardt, P. Grathwohl. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *J. Contam. Hydrol.* **59**, 45 (2002).
9. S. Naganandhini, T. Sangeetha, G. Arivazhagan. FTIR Spectroscopic studies on the binary solutions of 1-propanol with xylene isomers. *Orient. J. Chem.* **37** (3), 710 (2021).
10. H. Chung, J. Lee, M. Ku. Feasibility of simultaneous measurement of xylene isomers and other hydrocarbons in p-xylene production processes using near-infrared spectroscopy. *Appl. Spectr.* **52**, 885 (1998).
11. R. Lindenmaier, N. Scharko, R. Tonkyn, K. Nguyen, S. Williams, T. Johnson. Improved assignments of the vibrational fundamental modes of ortho-, meta-, and para-xylene using gas- and liquid-phase infrared and Raman spectra combined with ab initio calculations: Quantitative gas-phase infrared spectra for detection. *J. Mol. Struct.* **1149**, 332 (2017).
12. F. Tukhvatullin, A. Jumabaev, U. Tashkenbaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, G. Sharifov. Aggregation of benzene molecules with molecules of methanol and formic acid. *Ukr. J. Phys.* **57** (2), 244 (2012).
13. F. Tukhvatullin, A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, G. Sharifov. On proton acceptor and proton donor properties of benzene molecules. *J. Rep. Acad. Sci.* No. 4, 25 (2011).
14. A. Jumabaev, G. Sharifov, H. Hushvaktov, A. Amonov. Studying the processes of intermolecular interactions in xylene solutions by spectra of Raman scattering and ab initio calculations. *Open Access J. Phys.* **3** (3), 10 (2019).
15. A. Fujii, S. Morita, M. Miyazaki, T. Ebata, N. Mikami. A molecular cluster study on activated CH/ π interactions: Infrared spectroscopy of aromatic molecule? Acetylene clusters. *The J. Phys. Chem. A* **108** (14), 2652 (2004).
16. B. Marekha, K. Sonoda, T. Uchida, T. Tokuda, A. Idrissi, T. Takamuku. Intermolecular studies in molecular liquids. *J. Mol. Liq.* **232**, 431 (2017).
17. R. Thomas, C. Shoemaker, K. Eriks. Crystal structure studies. *Acta Cryst.* **21**, 12 (1966).
18. H. Torii, M. Tasumi. Vibrational analysis studies. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 128 (1995).
19. A. Gutiérrez, M. Atilhan, S. Aparicio. Nanoscopic approach on benzene-toluene-xylenes extraction by sulfolane. *J. Mol. Liq.* **249**, 1039 (2018).
20. A. Gordon, R. Ford. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References* (Wiley, 1973).
21. A. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5648 (1993).
22. C. Lee, W. Yang, R. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37** (2), 785 (1988).
23. M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel *et al.* *Gaussian 09, Revision D.1* (Gaussian, Inc., Wallingford, 2009).
24. J. Moberly, M. Bernards, K. Waynant. Key features and updates for Origin. *J. Cheminform.* **10**, Article 5 (2018).
25. R. Dennington, T. Keith, J. Millam. *GaussView Version 6* (Semichem Inc., 2016).
26. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14** (1), 33 (1996).
27. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580 (2012).
28. J. Murray, K. Sen. *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications* (Elsevier, 1996).
29. A. Jumabaev, B. Khudaykulov, U. Holikulov, A. Norkulov, J. Subbiah, O. Al-Dossary, N. Issaoui. Molecular structure, vibrational spectral assignments, MEP, HOMO–LUMO, AIM, NCI, RDG, ELF, LOL properties of acetophenone and for its solutions based on DFT calculations. *Optical Materials* **159**, 116683 (2025).
30. N. Chetry, T. Devi. Intermolecular interaction study of L-Threonine in polar aprotic solvent: Experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **338**, 116689 (2021).
31. 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**, 742 (2024).
32. A. Jumabaev, S. Koyambo-Konzapa, H. Hushvaktov, A. Absanov, B. Khudaykulov, U. Holikulov, M. Nsangou. Intermolecular interactions in water and ethanol solution of ethyl acetate: Raman, DFT, MEP, FMO, AIM, NCI-RDG, ELF, and LOL analyses. *J. Mol. Model.* **30** (10), 349 (2024).
33. S. Koyambo-Konzapa, S. Aljazzar, G. Kongbonga *et al.* Hydration effects on molecular structure, vibrational, electronic properties, drug-likeness analysis, molecular docking, and molecular dynamics studies. *J. Mol. Liq.* **410**, 125609 (2024).
34. 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. *Ukr. J. Phys.* **71** (1), 28 (2026).
35. N. Elangovan, S. Al-Hussain, S. Sowrirajan, M. Zaki, S. Gomha, A. Norkulov, Z. Ernazarov. Electronic structure, absorption, and cyclic voltammetry studies of bis-imine schiff base: A combined experimental and theoretical correlation. *J. Fluorescence* **1** (2026).
36. A. Jalbout, A. Hameed, B. Trzaskowski. Study of the structural and electronic properties of 1-(4,5 and 6-selenenyl derivatives-3-formyl-phenyl) pyrrolidinofullerenes. *J. Organomet. Chem.* **692**, 1039 (2007).

37. 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), 220 (2025).
38. 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** (4), 2389 (2016).
39. B. Shainyan, N. Chipanina, T. Aksamentova, L. Oznobikhina, G. Rosentsveig, I. Rosentsveig. Intramolecular hydrogen bonds in the sulfonamide derivatives of oxamide, dithiooxamide, and biuret. FT-IR and DFT study, AIM and NBO analysis. *Tetrahedron* **66** (44), 8551 (2010).
40. A. Jumabaev, H. Hushvaktov, B. Khudaykulov, A. Absanov, M. Onuk, I. Doroshenko, L. Bulavin. Formation of hydrogen bonds and vibrational processes in dimethyl sulfoxide and its aqueous solutions: Raman spectroscopy and *ab initio* calculations. *Ukr. J. Phys.* **68** (6), 375 (2023).
41. A. Kazachenko *et al.* Experimental and theoretical study of the sulfamic acid–urea deep eutectic solvent. *J. Mol. Liq.* **363**, 119859 (2022).
42. J. Deepthi Tarika, X. Divya Dexlin, S. Madhankumar, D. Deva Jayanthi, T. Joselin Beaula. Tuning the computational evaluation of spectroscopic, ELF, LOL, NCI analysis and molecular docking of novel anti-COVID-19 molecule 4-dimethylamino pyridinium 3,5-dichlorosalicylate. *Spectrochim. Acta A* **259**, 119907 (2021).

Одержано 06.04.26.

Переклад українською О. Войтенка

A. Jumabaev, A. Absanov, Sh. Umidullayev,
Z. Ernazarov, M. Shoimov, M. Usmonov, L. Bulavin

VIBRATION SPECTROSCOPY AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION ANALYSIS OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN ORTHO-XYLENE AND ITS SOLUTIONS WITH DIMETHYL SULFOXIDE

In this work, the intermolecular interactions in ortho-xylene and its solution in dimethyl sulfoxide (DMSO) were studied using vibrational spectra and quantum chemical calculations. Analysis of Raman spectra showed that DMSO affects the molecular spectral properties of ortho-xylene, which is a result of solvent effects, hydrogen bonding, and π -electron interactions. The mechanisms of molecular cluster formation were studied using density functional theory (DFT) and the B3LYP 6-311++G(d,p) functional set. The calculations allowed us to analyze quantum chemical parameters such as molecular electrostatic potential (MEP), frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO), Mulliken charges, electron localization function (ELF), and localized orbital locator (LOL). The results obtained provide insight into the nature of the interaction between ortho-xylene and DMSO molecules and enable a detailed investigation of the formation of molecular clusters in solution. The analysis showed that π -bonds play a key role in the interactions between ortho-xylene and DMSO molecules, leading to the formation of molecular clusters and changes in the properties of spectral lines. This study makes an important contribution to understanding the mechanism of intermolecular interactions in the liquid phase.

Keywords: Raman, *ab initio* calculations, hydrogen bonding, ortho-xylene, DMSO, molecular electrostatic potential (MEP) surface, FMO, HOMO, LUMO, ELF, LOL.