

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 535.36; 539.2; 539.6

РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ  
РАСЧЕТНЫЙ АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОРТОКСИЛОЛЕ И ЕГО  
РАСТВОРАХ С ХЛОРОФОРМОМА. Жумабаев, Х. А. Хушвактов, А. А. Абсанов, Ш. У. Умидуллаев,  
М. Т. Шоимов, Б. Б. Худайкулов, З. И. Эрназаров

*Исследованы колебательные спектры ортоксилола в чистом виде и в растворах с хлороформом при комнатной температуре и атмосферном давлении. Проанализированы рамановские спектры бинарных смесей ортоксилола и хлороформа с концентрациями 0.9, 0.7, 0.5, 0.3 и 0.1 мольных долей. Обнаружено, что полоса  $733\text{ см}^{-1}$  симметричных валентных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп в чистом ортоксилоле смещается в сторону низких частот ( $728\text{ см}^{-1}$ ) при добавлении хлороформа в раствор. Основной причиной такого сдвига является взаимодействие  $\pi$ -электронов ароматического кольца с водородом  $\text{CH}$ -группы хлороформа ( $\text{CH} \dots \pi$  взаимодействие), приводящее к уменьшению частоты колебаний. Кроме того, в области  $3011\text{ см}^{-1}$  наблюдается заметное смещение полосы, связанной с валентными колебаниями  $\text{C-H}$ , что также указывает на изменение характера межмолекулярного взаимодействия между компонентами раствора. В дополнение, в спектре выявлено дополнительное смещение в области  $3044\text{ см}^{-1}$ , подтверждающее влияние сольватационных эффектов: диполь  $\text{C-H}$  хлороформа взаимодействует с  $\pi$ -электронами ортоксилола, изменяя длину связи  $\text{C-H}$  и, как следствие, вызывая сдвиг частоты колебаний в сторону высоких частот. Проанализирован обмен зарядами между атомами при образовании комплекса. Структурные параметры молекул, молекулярный электростатический потенциал (МЭП), распределение атомных зарядов по Малликену исследованы с использованием метода DFT.*

**Ключевые слова:** рамановская спектроскопия, *ab-initio* расчеты, водородная связь, ортоксилол, хлороформ, поверхность молекулярного электростатического

СГУ им. Ш. Рашидова, 140104 Узбекистан, Самарканд, Университетский б-р, 15; e-mail: shoimovmurodjon@gmail.com.

потенциала (МЭП).

**1. Введение.** Изучение рамановских и ИК-спектров показывает, что образование молекулярных комплексов, в том числе через межмолекулярную водородную связь, приводит к изменению спектральных параметров взаимодействующих молекул [1–5]. Такое изменение, в частности, в растворах ксилола в протонодонорных растворителях, обусловлено изменением протоноакцепторных свойств исследуемого объекта в процессе образования комплексов [6]. Ортоксилон – важное сырье в химической промышленности и производстве промышленных товаров. Углубленное изучение молекулярной структуры и молекулярных взаимодействий, особенно свойств молекулярных комплексов и водородных связей, будет способствовать развитию новых технологий в области химии и физической химии. В частности, это важно для совершенствования процессов производства бензина и полимеров, а также для определения молекулярных взаимодействий и спектроскопических параметров. Полученные результаты могут использоваться для создания новых материалов и катализаторов на основе ортоксилон и подобных веществ.

Эксперименты по рамановской спектроскопии и результаты квантово-химических расчетов показывают, что процессы димерной агрегации молекул бензола с молекулами метилового спирта и муравьиной кислоты происходят в основном при участии  $\pi$ -электронов бензольного кольца. Эти агрегации осуществляются благодаря связям и взаимодействиям, возникающим между молекулами, особенно при участии  $\pi$ -электронов бензольного кольца [7]. Также важное значение имеет равновесная Т-образная структура, возникающая в процессе димеризации молекул бензола, которая образуется через связи С–Н... $\pi$ . Подробные экспериментальные и теоретические исследования этого равновесного состояния дают четкое представление о том, как молекулы бензола образуют Т-образную структуру в равновесном состоянии, какие химические и физические факторы формируют ее, и как эти связи возникают между С–Н и  $\pi$ -электронами [8, 9].

Ксилон (диметилбензол,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) – соединение с центральным бензольным кольцом, содержащим две метильные группы. Их относительное положение определяет три изомера: орто-, мета- и параксилон. Бензол и ксилон в жидком или парообразном виде токсичны для живых организмов, поэтому их изучение в низких концентрациях имеет важное значение в области спектроскопии [10]. С помощью инфракрасной спектроскопии и теории функционала плотности были изучены все основные колебательные частоты ксилон в газовой фазе в диапазоне  $6500\text{--}540\text{ см}^{-1}$ , а также в жидкой фазе [11]. Кроме того, с целью понимания динамики фотоизомеризации и фотодиссоциации м-ксилон были изучены механизмы изомеризации кольца с использованием *ab-initio*

методов [12]. Аналогичные эксперименты и расчеты были проведены для молекулы о-ксилола [13, 14], и динамика вращения двух метильных групп молекулы о-ксилола также была изучена экспериментально [15]. Подобные расчеты были проведены для трех изомеров ксилола *ab-initio* методом в приближении HF/6-31(d) [16].

Ортоксилол в смеси с хлороформом представляет собой модельную систему, на которой удобно отслеживать проявление слабых межмолекулярных взаимодействий (в частности, водородных и дисперсионных), взаимодействий в колебательных спектрах. Понимание перераспределения электронной плотности и частотных сдвигов при комплексообразовании позволяет расширить знания о природе спектральных маркеров межмолекулярных взаимодействий.

Однако изменение положения спектральных линий в растворах комплексов ортоксилола с хлороформом до сих пор не изучено до конца. Такое исследование должно прояснить способ образования таких комплексов и дать возможность оценки вероятности их образования и их устойчивости, что, в свою очередь, является важной проблемой, требующей проведения исследований в этом направлении.

В данной статье с помощью квантово-химических расчетов проанализированы различные электрооптические параметры раствора ортоксилола с хлороформом. Кроме того, с использованием метода DFT проведены различные топологические анализы, анализ граничных молекулярных орбиталей, зарядов по Малликену, поверхности молекулярного электростатического потенциала (МЭП) и другие квантово-химические расчеты. Экспериментально получены спектры комбинационного рассеяния в о-ксилоле и его растворах в хлороформе и дано объяснение изменений в этих спектрах при добавлении хлороформа.

## 2. Экспериментальные и теоретические методы.

*2.1. Экспериментальный метод.* В эксперименте использованы смеси химически чистых ортоксилола и хлороформа (ЭКОС-1, Москва, Россия) с концентрациями 0.9, 0.7, 0.5, 0.3 и 0.1 мольных долей в жидком виде. Образцы были дополнительно очищены согласно методикам, описанным в [17].

Все эксперименты для ортоксилола и его растворов с хлороформом различных концентраций проводились при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении на рамановском спектрометре InViaRaman с дифракционной решеткой с периодом 1200 штрихов/мм и детектором Renishaw CCD Camera. Время экспозиции составляло 10 с, а разрешающая способность –  $0.01 \text{ см}^{-1}$ . В качестве источника возбуждающего света использовался непрерывный лазер Spectrum Stabilized Laser Module с длиной

волны 532 нм и мощностью 50 мВт. Спектры были построены с помощью программы Origin 8.5.

*2.2. Метод расчетов.* Все расчеты проводились с использованием теории функционала плотности (DFT) в программе Gaussian 09W [18]. Расчет молекулярной структуры ортоксиллола и хлороформа был проведен с использованием метода DFT/6-311++G(d, p), а также гибридного функционала B3LYP (Becke-3-Li-Yang-Parr) [19, 20]. Поверхность молекулярного электростатического потенциала была визуализирована в GaussView 6 [21].

### 3. Результаты и обсуждение.

*3.1. Рамановские спектры ортоксиллола и его растворов с хлороформом.* Колебательная спектроскопия – эффективный метод изучения нековалентных связей, особенно водородных (H) связей и  $\pi$ -связей. В данном исследовании колебательные спектры ортоксиллола в растворах с хлороформом сравнивались со спектрами ортоксиллола в чистом виде. На рис. 1 представлены рамановские спектры чистого ортоксиллола и его растворов с хлороформом при концентрациях 0.9, 0.7, 0.5, 0.3 и 0.1 мольных долей. Из рис. 1(а) видно, что симметричные валентные колебания  $\text{CH}_3$ -групп ортоксиллола относительно плоскости ароматического кольца, наблюдаемые при  $255 \text{ см}^{-1}$ , смещаются в сторону высоких частот при увеличении количества хлороформа в растворе, и когда концентрация ксиллола в растворе падает до 0.1 мольной доли, полоса смещается до  $258 \text{ см}^{-1}$ . Наибольшее относительное смещение ( $255 \rightarrow 258 \text{ см}^{-1}$ ) связано с высокой чувствительностью симметричных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп к локальным изменениям межмолекулярного окружения и динамическому обмену в растворе. В то же время колебания C–N вне кольца ортоксиллола, наблюдаемые при  $733 \text{ см}^{-1}$ , под действием хлороформа смещаются в сторону низких частот и, когда концентрация ортоксиллола в смеси падает до 0.1 мольной доли, это смещение продолжается до  $728 \text{ см}^{-1}$ . Основной причиной этого смещения является то, что  $\pi$ -электроны ароматического кольца взаимодействуют с водородом CN-группы хлороформа (CН... $\pi$  взаимодействие). Это увеличивает длину связи и, следовательно, уменьшает частоту [22]. Кроме того, внеплоскостные колебания C–N в кольце, наблюдаемые при  $1223 \text{ см}^{-1}$ , уменьшаются по частоте колебаний в смеси о-ксиллола с хлороформом. Эта частота уменьшается до  $1217 \text{ см}^{-1}$ , и общее смещение достигает  $5 \text{ см}^{-1}$ . Основной причиной таких изменений является эффект растворителя. Хлороформ окружает молекулы ортоксиллола и препятствует свободному колебанию атомов. Уменьшение частоты с  $1223$  до  $1217 \text{ см}^{-1}$  связано с удлинением и ослаблением связи C–N под действием хлороформа. Соответственно, укорочение и упрочнение связи

сопровождается увеличением частоты колебаний, тогда как удлинение и ослабление – её понижением.

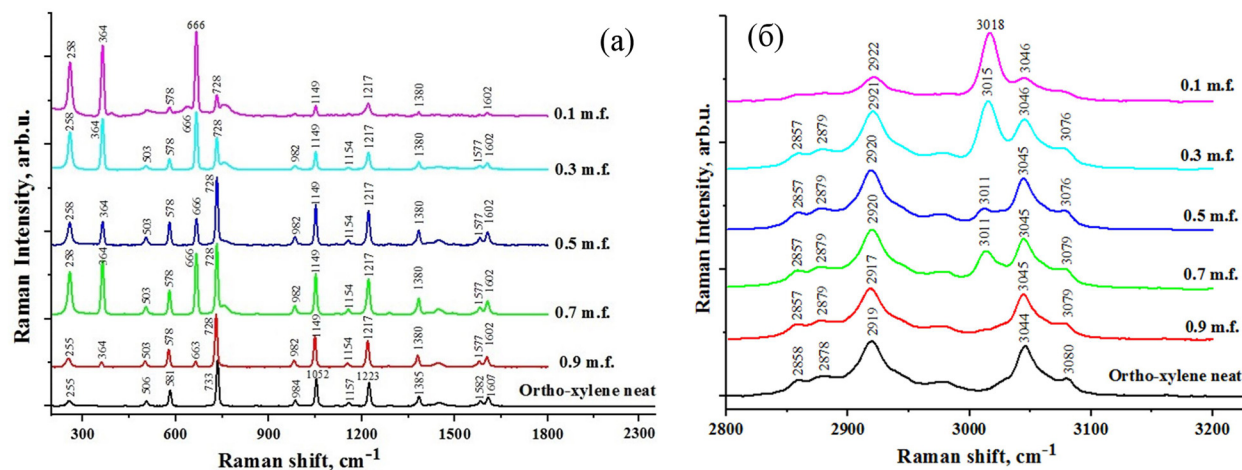


Рис. 1: Спектры рамановского рассеяния ортоксилола в чистом виде и его растворов с хлороформом в диапазонах (а) 200–1800 см<sup>-1</sup> и (б) 2800–3200 см<sup>-1</sup> (на кривых указана мольная доля ортоксилола).

На рис. 1(б) представлены частоты колебаний ортоксилола и его растворов с хлороформом в диапазоне от 2800 до 3200 см<sup>-1</sup>. Колебания С–Н в СН<sub>3</sub>-группе чистого ортоксилола, дающие линию 2919 см<sup>-1</sup>, сдвигаются в сторону высоких частот при уменьшении концентрации ортоксилола в смеси, достигая 2922 см<sup>-1</sup>. Смещение полосы 2919 см<sup>-1</sup> в рамановском спектре в сторону высоких частот объясняется сольватационным эффектом: диполь С–Н хлороформа взаимодействует с π-электронами ортоксилола, укорачивая длину связи С–Н, и в результате частота увеличивается. Колебание группы СН хлороформа, при мольной доле ортоксилола 0.7 в растворе дающее линию 3011 см<sup>-1</sup>, с увеличением концентрации хлороформа, когда количество ортоксилола в растворе падает до 0.1 мольной доли, смещается до 3018 см<sup>-1</sup>, т. е. на 7 см<sup>-1</sup> в сторону высоких частот. Эта полоса колебаний не наблюдалась в чистом ортоксилоле и в растворе с мольной долей ортоксилола 0.9. Основной причиной сдвига в сторону высокой частоты является взаимодействие водорода в группе СН хлороформа с π-электронами ароматического кольца через СН...π взаимодействие. В результате этого взаимодействия структура принимает Т-образную форму, в результате чего частота колебаний С–Н в хлороформе сдвигается в сторону более высокой частоты.

3.2. Молекулярный электростатический потенциал (МЭП, МЕР). Анализ МЕРS (поверхность молекулярного электростатического потенциала) важен для понимания

химических процессов, таких как внутримолекулярный перенос заряда, водородная связь и другие взаимодействия. Составление карты MEPS – это метод оценки и отображения электростатического потенциала молекулы в различных точках на ее поверхности [23–25]. На рис. 2 различные цвета отображают значения МЭП ортоксилола и хлороформа.

Цветовые характеристики показывают электрофильные (отрицательные) и нуклеофильные (положительные) области в зависимости от локализации электронов. Положительные (нуклеофильные) области обозначаются синим цветом, где электронов меньше; отрицательные (электрофильные) области изображаются красным цветом, где электронов много; нейтральные области обозначаются зеленым цветом [26, 27].

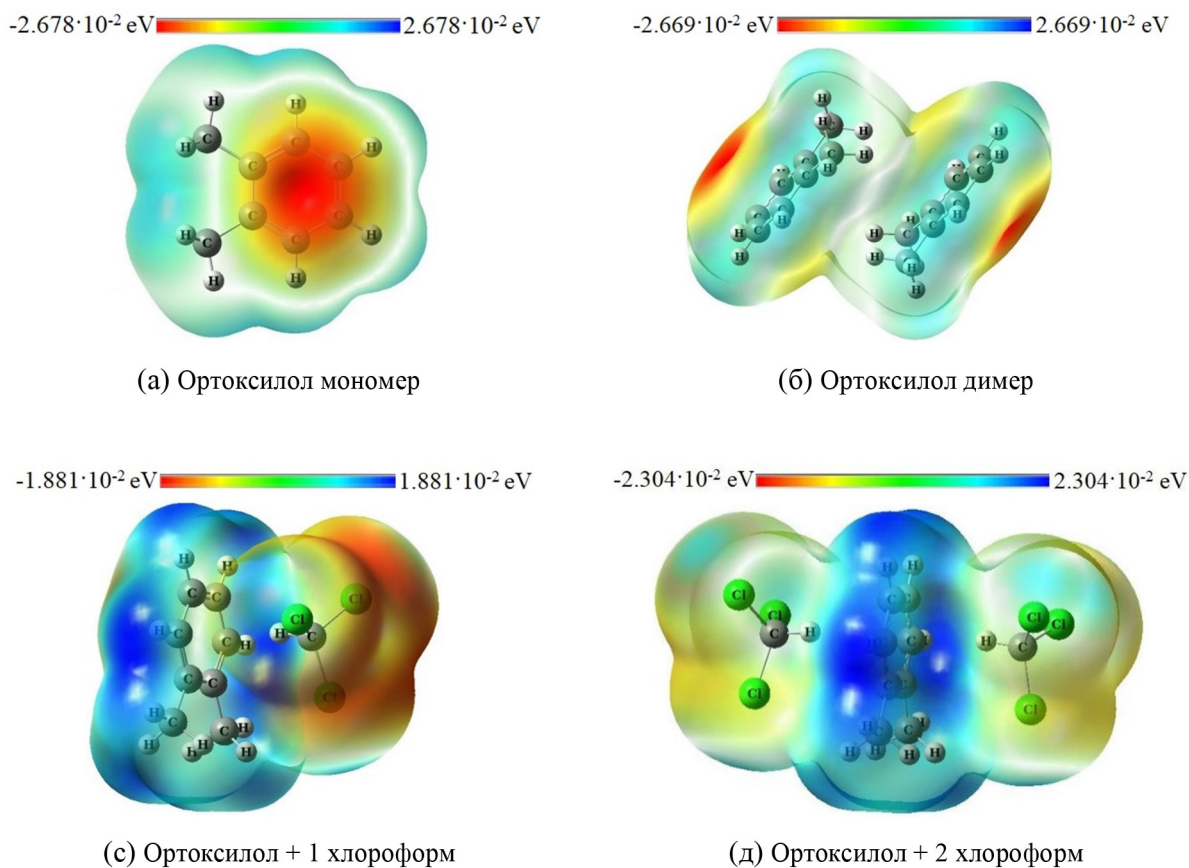


Рис. 2: Диаграмма МЭП для комплексов ортоксилола + хлороформа.

Карта молекулярного электростатического потенциала или поверхность молекулярного потенциала визуально отображает распределение заряда в мономере, димере ортоксилола и комплексах ортоксилола + хлороформа. Она играет важную роль в изу-

чении электрофильных, нуклеофильных реакций и связей, которые зависят от заряда. Кроме того, еще одна цель определения электростатического потенциала – выявление реактивных частей молекулы. Электростатический потенциал увеличивается в следующем порядке: красный < оранжевый < желтый < зеленый < синий [28–30]. Карта МЭП в диапазоне от  $-2.678 \cdot 10^{-2}$  эВ до  $2.678 \cdot 10^{-2}$  эВ показывает, что центр кольца в мономере ортоксиллола имеет отрицательный потенциал. Красный цвет отражает электрофильную область, которая определяет наибольший отрицательный заряд молекулы. Желтый цвет вокруг C–H группы, расположенной в плоскости кольца, представляет собой слегка электронно-обогащенную область, а зеленый цвет представляет нулевой потенциал. Синий цвет вокруг  $\text{CH}_3$  указывает на нуклеофильную положительную заряженную часть [31]. Из результатов расчёта (рис. 2) видно, что атом водорода в группе C–H хлороформа образует связь через C–H... $\pi$  и располагается по центру кольца ортоксиллола, что приводит к принятию структурой T-образной формы. При рассмотрении карты МЭП, представленной в диапазоне от  $-2.669 \cdot 10^{-2}$  эВ до  $2.669 \cdot 10^{-2}$  эВ для димерного комплекса ортоксиллола, мы можем видеть, что атом водорода  $\text{CH}_3$  группы ортоксиллола направлен к центру кольца второго ортоксиллола. Цвета на MEPS также показывают образование димера через связи именно этого типа. Когда карта МЭП для комплекса ортоксиллол + 1 хлороформ наблюдается в диапазоне от  $-1.881 \cdot 10^{-2}$  эВ до  $1.881 \cdot 10^{-2}$  эВ, красный цвет вокруг центра кольца ортоксиллола меняется на желтый, что указывает на снижение потенциала в этой области. Здесь мы можем видеть, что атом водорода хлороформа направлен к центру кольца ортоксиллола и, таким образом, образуется комплекс. Это означает, что комплексы образуют в основном слабые связи. Когда мы рассматриваем комплекс ортоксиллол + 2 хлороформ, мы можем видеть, что атомы водорода хлороформа направлены к центру кольца ортоксиллола. Именно из-за взаимодействия атомов водорода хлороформа с обеих сторон центра кольца ортоксиллола потенциал MEPS выше, чем при взаимодействии с одним хлороформом ( $-2.304 \cdot 10^{-2}$  до  $2.304 \cdot 10^{-2}$  эВ).

### 3.3. Распределение зарядов комплексов ортоксиллола + хлороформ по Малликену.

Анализ атомного заряда по Малликену с использованием квантово-химических расчетов играет важную роль в объяснении молекулярного поведения комплексов. Поскольку атомные заряды влияют на ряд молекулярных свойств, включая электронную структуру, реакционную способность, дипольный момент, поляризацию и колебательный спектр [32, 33]. В табл. 1 представлено распределение зарядов по Малликену для мономера, димера ортоксиллола и его комплексов с хлороформом.

Т а б л и ц а 1

## Распределение зарядов по Малликену ортоксилота

| Номер атома     | Распределение зарядов по Малликену (в электронных единицах) |                  |                          |                          |
|-----------------|---|------------------|--------------------------|--------------------------|
|                 | Ортоксилот мономер  | Ортоксилот димер | Ортоксилот + 1 хлороформ | Ортоксилот + 2 хлороформ |
| C <sup>1</sup>  | 0.572404  | 0.415232         | 0.312722                 | 0.365241                 |
| C <sup>2</sup>  | 0.572409  | 0.406453         | 0.330974                 | 0.400072                 |
| C <sup>3</sup>  | -0.536144   | -0.163701        | -0.151256                | -0.305748                |
| C <sup>4</sup>  | -0.536142   | -0.166121        | -0.239815                | -0.373424                |
| C <sup>5</sup>  | -0.588616   | -0.705441        | -0.618444                | -0.508225                |
| C <sup>6</sup>  | -0.588615   | -0.711636        | -0.630392                | -0.585498                |
| C <sup>7</sup>  | -0.172530   | -0.333694        | -0.257313                | -0.325252                |
| C <sup>8</sup>  | -0.172529   | -0.333461        | -0.361450                | -0.297908                |
| H <sup>9</sup>  | 0.115429  | 0.149043         | 0.154008                 | 0.161570                 |
| H <sup>10</sup> | 0.115429  | 0.148487         | 0.158478                 | 0.165784                 |
| H <sup>11</sup> | 0.147833  | 0.148576         | 0.147849                 | 0.148319                 |
| H <sup>12</sup> | 0.147735  | 0.192742         | 0.152523                 | 0.150222                 |
| H <sup>13</sup> | 0.156311  | 0.142785         | 0.150855                 | 0.160866                 |
| H <sup>14</sup> | 0.147700  | 0.148062         | 0.151836                 | 0.145454                 |
| H <sup>15</sup> | 0.156311  | 0.142953         | 0.152991                 | 0.162223                 |
| H <sup>16</sup> | 0.147868  | 0.193200         | 0.145208                 | 0.146212                 |
| H <sup>17</sup> | 0.157574  | 0.163239         | 0.167906                 | 0.175060                 |
| H <sup>18</sup> | 0.157574  | 0.163223         | 0.164689                 | 0.177410                 |

На рис. 3 представлено графическое отображение распределения зарядов по Малликену для этих комплексов. Это распределение играет важную роль в обмене зарядами между взаимодействующими частями молекул. Атомы C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> и все атомы водорода в мономере, димере ортоксилота и его комплексах с хлороформом заряжены положительно, а атомы C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>, C<sup>6</sup>, C<sup>7</sup> и C<sup>8</sup> заряжены отрицательно.

Следует отметить, что точность DFT-расчётов составляет порядка 10 см<sup>-1</sup>, поэтому приведенные значения носят качественный характер и используются для объяснения направления сдвигов. В результате обмена зарядами между атомами водорода и углерода при образовании комплекса электронная плотность на атоме углерода СН-группы резко возрастает. Заряд атома углерода изменяется от -0.536e в мономере до

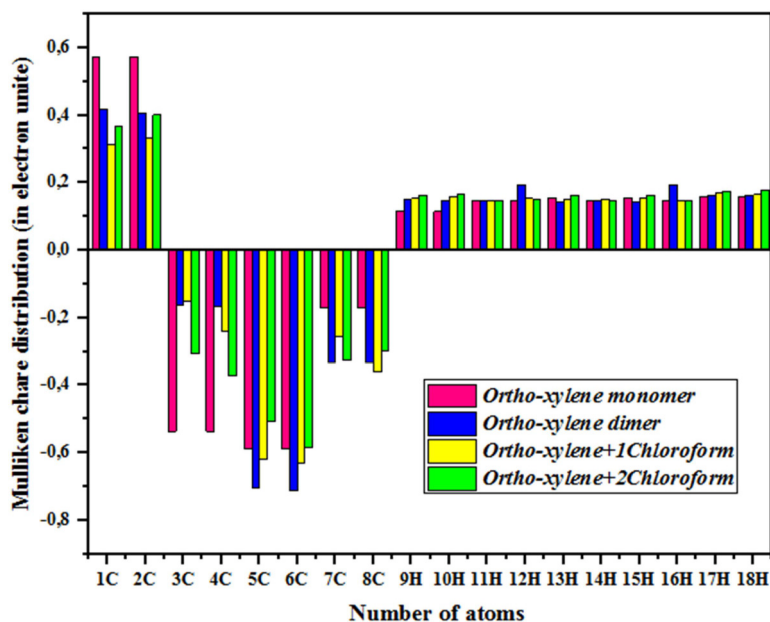


Рис. 3: Распределение зарядов по Малликену комплексов ортоксилол + хлороформ.

$-0.151e$  в комплексе (ортоксилол + 1 хлороформ). Аналогично, заряд атома водорода ( $H^9$ ) увеличивается с  $0.115e$  до  $0.154e$  в комплексе (ортоксилол + 1 хлороформ) (табл. 1). Такие изменения в распределении заряда приводят к увеличению частоты дыхательных колебаний кольца ортоксилола, что приводит к изменению частот при различных концентрациях растворителя. Если мы посмотрим на заряды атомов, участвующих во взаимодействии для образования комплекса ортоксилол + 1 хлороформ, то обнаружим, что модуль значений зарядов атомов  $C^1$ ,  $C^2$ ,  $C^3$ ,  $C^4$ ,  $C^5$  и  $C^6$  уменьшился. Модуль зарядов атомов  $C^8$  и  $H^{10}$  увеличился. Как видно из рис. 3, распределение зарядов для комплексов ортоксилол + 2 хлороформ также частично изменилось, и это изменение значимо для атомов, участвующих во взаимодействии.

Структуры о-ксилол + 1 и о-ксилол + 2 хлороформ были выбраны как минимальные кластеры, позволяющие описать основные межмолекулярные взаимодействия. Модели с неявным растворителем (PCM) не отражают специфических взаимодействий, поэтому для данной работы был использован кластерный подход.

**4. Выводы.** Проанализировано взаимодействие между ортоксилолом и хлороформом, с участием межмолекулярных водородных связей  $\pi$ -электронов. Наблюдались изменения спектральных линий, обусловленные образованием комплексов о-ксилол – хлороформ. В полученных молекулярных комплексах C–H группы хлороформа располага-

лись перпендикулярно ортоксирольному кольцу. Были изучены рамановские спектры комбинаций бинарных смесей ортоксирольа и хлороформа с концентрациями 0.9, 0.7, 0.5, 0.3 и 0.1 мольных долей. Обнаружено синее смещение на частотах 255, 2878, 2919 и 3044  $\text{см}^{-1}$ , а на всех остальных частотах – красное смещение. Основной причиной таких изменений является эффект растворителя. Симметричные валентные колебания  $\text{СН}_3$ -групп ортоксирольа были равны 733  $\text{см}^{-1}$  в чистом ортоксиролье, и наблюдалось смещение в сторону низких частот, т.е. до 728  $\text{см}^{-1}$ , при добавлении хлороформа в раствор. Основной причиной такого сдвига является то, что водород в  $\text{СН}$  группе хлороформа образует Т-образную структуру через  $\pi$ -электроны ароматического кольца и вступает в взаимодействие  $\text{СН}\dots\pi$ . Смещение полосы 2919  $\text{см}^{-1}$  в рамановском спектре в сторону высоких частот объясняется тем, что диполь  $\text{С-Н}$  хлороформа взаимодействует с  $\pi$ -электронами ортоксирольа, изменяя длину связи  $\text{С-Н}$ , и, как следствие, эта частота смещается в сторону высоких частот до 2922  $\text{см}^{-1}$  с увеличением количества хлороформа.

Механизмы образования молекулярных кластеров ортоксирольа и его раствора с хлороформом были изучены с помощью теории функционала плотности (DFT) и на основе набора функций B3LYP 6-311++G (d, p). Изучен анализ обмена зарядами на каждом атоме при образовании комплекса. Структурные параметры молекул, молекулярный электростатический потенциал (MEP), заряды атомов по Малликену были проанализированы с использованием метода DFT. Этот квантово-химический расчетный анализ дает нам представление о связях, которые образуются между взаимодействующими молекулами.

Ортоксироль – важное сырье в химической промышленности и производстве промышленных товаров. Изучение его молекулярной структуры и молекулярных взаимодействий, особенно свойств молекулярных комплексов и водородных связей, будет способствовать развитию новых технологий в области химии и физической химии. В частности, это важно для совершенствования процессов производства бензина и полимеров, которые используются для создания новых материалов и катализаторов на основе ортоксирольа и подобных веществ.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. Nishio, Y. Umezawa, J. Fantini, et al., Physical Chemistry Chemical Physics **16**(25), 12648 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CP00099D>.

- [2] L. Xu, X. Miao, X. Ying, W. Deng, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**(1), 1061 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp210000e>.
- [3] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *The Journal of Physical Chemistry A* **110**(37), 10656 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0610416>.
- [4] A. Jumabaev, A. Absanov, Z. Ernazarov, et al., *Scientific Journal of Samarkand State University* (139/1), **3**(132), 5 (2023). <https://doi.org/10.59251/2181-1296.2023.v4.139.1.2085>.
- [5] A. Jumabaev, A. A. Absanov, B. B. Khudaykulov, Z. I. Ernazarov, *Uzbek Physics Journal* **25**(4), (2023). DOI: <https://doi.org/10.52304/.v25i4.471>.
- [6] R. Lindenmaier, N. K. Scharko, R. G. Tonkyn, et al., *Journal of Molecular Structure* **1149**, 332 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.053>.
- [7] A. Jumabaev, B. Khudaykulov, U. Holikulov, et al., *Opt. Mater.* **159**, 116683 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116683>.
- [8] B. Brutschy, *Chemical Reviews* **100**(11), 3891 (2000). <https://doi.org/10.1021/cr990055n>.
- [9] E. E. de Moraes, M. Z. Tonel, S. B. Fagan, M. C. Barbosa, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **537**, 122679 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.122679>.
- [10] J. Moreau, E. Rinnert, *Analyst* **140**(10), 3535 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5AN00035A>.
- [11] R. Lindenmaier, N. K. Scharko, R. G. Tonkyn, *Journal of Molecular Structure* **1149**, 332 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.053>.
- [12] C. L. Huang, J. C. Jiang, Y. T. Lee, C. K. Ni, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**(20), 4019 (2003). <https://doi.org/10.1021/jp022387t>.
- [13] R. Disselkamp, E. R. Bernstein, J. I. Seeman, H. V. Secor, *The Journal of Chemical Physics* **97**(11), 8130 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.463434>.
- [14] T. Droz, S. Leutwyler, M. Mandziuk, Z. Bačić, *The Journal of Chemical Physics* **101**(8), 6412 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.468404>.
- [15] A. Held, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *The Journal of Physical Chemistry A* **102**(47), 9625 (1998). <https://doi.org/10.1021/jp982353e>.
- [16] Z. Rong, H. G. Kjaergaard, *The Journal of Physical Chemistry A* **106**(26), 6242 (2002). <https://doi.org/10.1021/jp013838x>.
- [17] А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*. Пер. с англ. (М., Мир, 1976).
- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al.: *Gaussian 09, Revision – D.01*. Gaussian Inc, Wallingford (2009). <https://gaussian.com/>.
- [19] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **98**(7), 5648 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **37**(2), 785 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.

- [21] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 6. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, USA. 143-150 (2016).
- [22] A. K. Das, B. L. Jha, Journal of Molecular Liquids **50**, 155 (1991).  
[https://doi.org/10.1016/0167-7322\(91\)80043-4](https://doi.org/10.1016/0167-7322(91)80043-4).
- [23] J. S. Murray, K. Sen (Eds.), Molecular electrostatic potentials: concepts and applications. Sara Burgerhartsrall, Amsterdam, The Netherlands. 25, P.O. Box 211, 1000 (1996).
- [24] A. S. Kazachenko, N. Issaoui, U. Holikulov, et al., Z. Phys. Chem. **238**(1), 89 (2024).  
<https://doi.org/10.1515/zpch-2023-0345>.
- [25] N. Chetry, T. G. Devi, J. Mol. Liq. **338**, 116689 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116689>.
- [26] A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, et al., Ukrainian Journal of Physics **69**, 742 (2024).  
<https://doi.org/10.15407/ujpe69.10.742>.
- [27] A. Jumabaev, U. Holikulov, H. Hushvaktov, et al., Ukrainian Journal of Physics **67**(8), 602 (2022). <https://doi.org/10.15407/ujpe67.8.602>.
- [28] S. Koyambo-Konzapa, S. O. Aljazzar, G.Y.M. Kongbonga, et al., J. Mol. Liq. **410**, 125609 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125609>.
- [29] A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, et al., J. Low Temp. Phys. **51**, 2 (2025).  
<https://doi.org/10.1063/10.0035404>.
- [30] P. Sangeetha, A. Prabakaran, N. Issaoui, et al., J. King Saud Univ. – Sci. **35**(7), 102789 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102789>.
- [31] S. Selvakumari, C. Venkataraju, S. Muthu, et al., J. Indian Chem. Soc. **99**(6), 100478 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100478>.
- [32] N. Hirota, In The International Workshop on the History of Chemistry “Transformation of Chemistry from the 1920s to the 1960s” (IWHC 2015 Tokyo), Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan (2015, March).
- [33] B. Khudaykulov, A. Norkulov, U. Holikulov, et al., J. Low Temp. Phys. **51**, 2 (2025).  
<https://doi.org/10.1063/10.0035406>.

Поступила в редакцию 7 августа 2025 г.

После доработки 22 октября 2025 г.

Принята к публикации 22 октября 2025 г.