А. ЖУМАБАЄВ,[1] Б. ХУДАЙКУЛОВ,[1] С.-ДЖ. КОЯМБО-КОНЗАПА,[2]
У. ХОЛІКУЛОВ,[1] Х. ХУШВАКТОВ,[1] А. АБСАНОВ,[1] І. ДОРОШЕНКО[1,3]

[1] Кафедра оптики та спектроскопії, Самаркандський державний університет
(Університетський бул., 15, Самарканд 140104, Узбекистан)
[2] Laboratoire Matière, Energie et Rayonnement (LAMER), Université de Bangui
(P.O. A/c 1450 Бангі, République Centrafricaine)
[3] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: dori11@ukr.net)

ДОСЛІДЖЕННЯ НЕКОВАЛЕНТНИХ ВЗАЄМОДІЙ 2-ТІОФЕНКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ В ЕТАНОЛІ ЗА ДОПОМОГОЮ КОЛИВАЛЬНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ТА РОЗРАХУНКІВ МЕТОДОМ DFT

УДК 539

Спектральні смуги чистої 2-тіофенкарбонової кислоти (TCA) та її розчину в етанолі (EtOH) досліджували в широкому діапазоні за допомогою коливальної спектроскопії (Raman та FTIR). У розчині TCA з етанолом максимуми смуг валентних C=O, O–H, і C–H коливань та смуг дихальних C–H коливань мають червоний або синій зсув. Це вказує на те, що в розчинах ймовірна наявність водневих зв'язків, ван-дер-ваальсівської взаємодії та взаємодії гіпер-кон'югації. Аналіз методами MEPS, FMO, AIM, NCI, RDG, ELF та LOL проводився з використанням квантово-хімічного обчислювального підходу на основі теорії функціонала густини (DFT). Для візуального відображення розподілу зарядів у комплексах та визначення зарядозалежних характеристик використовувалися мапи MEPS. Граничні молекулярні орбіталі були використані для пояснення хімічної реакційної здатності TCA, його молекулярної стабільності, а також електричних і оптичних властивостей. Згідно з аналізом методами AIM, NCI та RDG, комплекси TCA та TCA-EtOH переважно мають H-зв'язки помірної міцності.

Ключові слова: вібраційна спектроскопія, розрахунок методом DFT, міжмолекулярна взаємодія, топологічні параметри.

1. Вступ

П'ятичленні сірковмісні гетероцикли, зокрема похідні тіофену, набули значного поширення завдяки їх застосуванню в техніці, медицині, побудові супрамолекулярних каркасів та нелінійних оптичних матеріалах [1]. Через це увагу дослідників привернули похідні тіофену [2–9]. У цій роботі досліджується 2-тіофенкарбонова кислота (2-thiophene carboxylic acid, TCA). Це – біологічно активна хімічна речовина, що широко використовується в медицині. В роботі Sarswat та ін. [10] обчислювалися та досліджувалися Фур'є перетворення раманівських спектрів цієї кислоти. TCA також досліджувалася на поверхні Ar за допомогою SERS підходу [11]. Karthick та ін. [4] вивчали взаємодію між мономерами та димерами TCA за допомогою експериментів, обчислень, та проведення коливального, геометричного, структурного та докінгового аналізів.

У дослідженні, що пропонується до уваги, взаємодії та спектральні прояви TCA та її розчинів в етанолі (EtOH) досліджувалися за допомогою раманівської та ІЧ спектроскопії, а також топологічного аналізу. Крім того, у комплексах TCA + EtOH досліджувалися квантово-хімічні параметри, такі як поверхня електростатичного потенціалу молекули (molecular electrostatic potential surface, MEPS), гранична молекулярна орбіталь

Цитування: Жумабаєв А., Худайкулов Б., Коямбо-Конзапа С.-Дж., Холікулов У., Хушвактов Х., Абсанов А., Дорошенко І.Ю. Дослідження нековалентних взаємодій 2-тіофенкарбонової кислоти в етанолі за допомогою коливальної спектроскопії та розрахунків методом DFT. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 6, 394 (2025).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

(frontier molecular orbital, FMO), атоми в молекулах (atoms in molecules, AIM), зменшений градієнт концентрації (reduced density gradient, RDG), нековалентна взаємодія (noncovalent interaction, NCI), функції локалізації електронів (electron localization functions, ELFs) та локатор локалізованих орбіталей (localized orbital locator, LOL). Розуміння міжмолекулярних взаємодій TCA в різних розчинниках може дати корисне уявлення щодо її перспективного використання в розробці ліків, матеріалознавстві та молекулярній інженерії, а також підкреслити її важливість як теми наукових досліджень.

2. Експериментальні та обчислювальні методи

Спектри комбінаційного розсіювання чистої 2-тіофенкарбонової кислоти (TCA) та її розчину в етанолі (EtOH) були зареєстровані на раманівському спектрометрі Renishaw Invia. Експериментальні умови були детально описані в наших попередніх публікаціях [12, 13]. Інфрачервоні (ІЧ) спектри були отримані за допомогою фур'є-спектрометра IRAffinity-1S. Експерименти проводилися при молярних (M) концентраціях, а спектри відтворювалися за допомогою програми Origin 8.5 [14].

Квантово-хімічне моделювання проводилося за допомогою програмного забезпечення Gaussian 09W [15] та методу теорії функціонала щільності (density functional theory, DFT). Глобальні оптимальні стани для різних комплексів спочатку обчислювалися за допомогою програми ABCluster [16], а потім перераховувалися за допомогою базисного набору B3LYP/6-311++G(d.p) [17, 18]. Програма Multiwfn 3.8 [19] використовувалася для розрахунку різних топологічних параметрів, які потім відображалися за допомогою VMD 1.9.3 [20].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Коливальний аналіз розчинів TCA в EtOH

Коливальна спектроскопія є корисним методом для дослідження нековалентних взаємодій, зокрема водневих зв'язків [21–25]. У цій роботі коливальні спектри TCA в розчинах EtOH порівнювалися з такими, що були отримані в чистому стані. Оскільки активність комбінаційного розсіювання та ІЧ розсіювання в коливальній спектроскопії залежить від поляризації та змін дипольного моменту, відповідно, їх використання є взаємодоповнюючим. На рис. 1 та 2 зображені спектри комбінаційного розсіювання та ІЧ поглинання чистої TCA та її розчинів в EtOH при різних молярних концентраціях. Коливальні частоти (розподіл потенційної

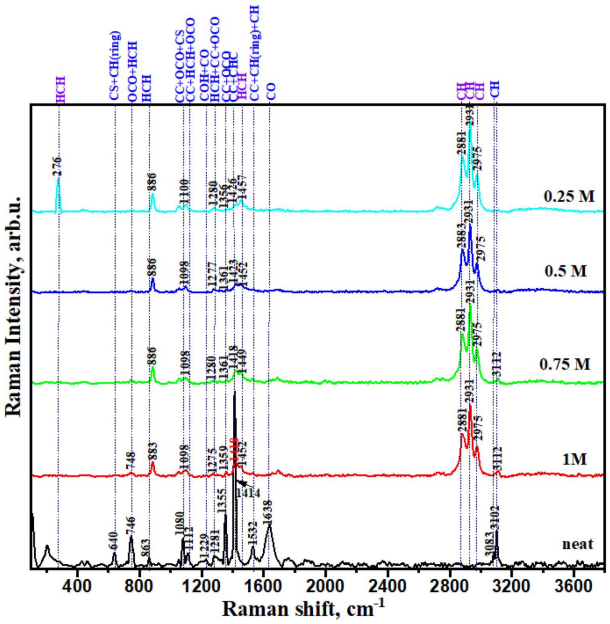


Рис. 1. Спектри комбінаційного розсіювання TCA в розчинах EtOH

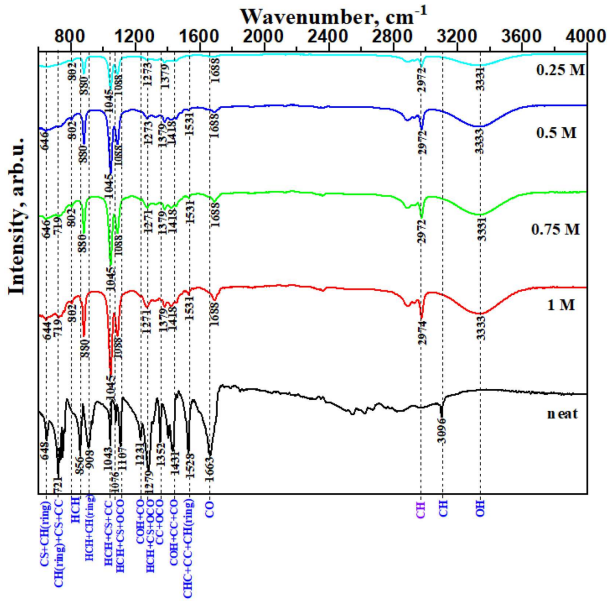


Рис. 2. ІЧ спектри TCA в розчинах EtOH

енергії, potential energy distribution, PED), які пов'язані з кожним атомом ТСА, були подібними до результатів, наведених у літературі [4].

Вільна гідроксильна група суттєво поглинає в області 3584–3700 $см^{-1}$, але створення міжмолекулярних водневих зв'язків може зменшити частоту валентних зв'язків O–H в діапазоні 3200–3500 $см^{-1}$ [26, 27]. Згідно з рис. 2, в ІЧ спектрі ТСА в розчині EtOH максимум коливань O–H відповідає 3333 $см^{-1}$ при концентрації 1 М, але при концентрації 0,25 М він стає рівним 3331 $см^{-1}$, що вказує на червоний зсув завдяки H-зв'язку.

Хоча слабка взаємодія відбувається через зв'язок C–H під час утворення молекулярних комплексів, останні відіграють суттєву роль в утворенні речовини [28, 29]. Гетероароматичні сполуки, такі як фурани, піроли та тіофени, демонструють смуги валентних коливань C–H у діапазоні 3100–3000 $см^{-1}$. У цьому сценарії (рис. 1) максимум симетричної смуги валентних коливань C–H чистої ТСА відповідає 3102 $см^{-1}$ у раманівській спектроскопії, але в 1-М розчині EtOH максимум становить 3112 $см^{-1}$, тобто зі зсувом у синю область на 10 $см^{-1}$. Максимум з низькою інтенсивністю при 3083 $см^{-1}$ вказує на асиметричне розтягування C–H, яке не було виявлено в розчині EtOH. Валентні коливання C–H в EtOH можна виявити за допомогою смуг 2881, 2931 та 2975 $см^{-1}$ (червоні лінії), які не змінювалися зі зменшенням концентрації EtOH.

В ІЧ спектрі (рис. 2) максимум валентних коливань C–H чистої ТСА відповідає 3096 $см^{-1}$, максимум валентних коливань C–H EtOH у розчині 1 М відповідає 2974 $см^{-1}$, а коли концентрація зменшується до 0,25 М, відбувається червоний зсув до 2972 $см^{-1}$.

Валентні коливання C=O зазвичай розглядаються як особлива частота для карбонових кислот, і в чистій ТСА цей максимум виникає при 1638 $см^{-1}$ в раманівському спектрі, з відносно невеликою інтенсивністю в розчині (рис. 1). Характерні смуги поглинання валентних коливань C=O у кислотах, як правило, мають високу інтенсивність і розташовані в області 1800–1690 $см^{-1}$. У ТСА спряження зв'язків C=O та C=C збільшує частоту розтягування карбонільних груп. Максимум валентних коливань C=O в ІЧ діапазоні становить 1663 $см^{-1}$, але при розчиненні ТСА в EtOH він зміщується до 1688 $см^{-1}$.

На рис. 1 показано, що в чистій ТСА коливання CC+CHC та HCH знаходяться на рівні 1418 та 863 $см^{-1}$, відповідно, тоді як у розчині вони зміщені в синю сторону до 1426 та 886 $см^{-1}$, відповідно. Коливальна система CC + OCO + CS зміщується з 1080 до 1100 $см^{-1}$. Інші смуги не показали суттєвих змін. На рис. 2 показано, що в ІЧ спектрах коливання кільця CHC + CC + CH зміщені в синю сторону з 1528 до 1531 $см^{-1}$, тоді як смуга COH + + CC + CO зміщена в червону сторону з 1431 до 1418 $см^{-1}$. Крім того, спостерігалося червоне зміщення для коливань HCH + CS + OCO, HCH + + CS + CC; HCH + CH (кільце), HCH, CH (кільце) + CS + CC та CS + CH (кільце) у порівнянні з чистим станом, тоді як для коливання HCH + + CS + CC виявлено синє зміщення.

3.2. Поверхні молекулярного електростатичного потенціалу (molecular electrostatic potential surfaces, MEPSs)

MEPS аналіз є важливим для розуміння електрофільних (негативних) та нуклеофільних (позитивних) аспектів хімічних процесів, що включають внутрішньомолекулярне перенесення заряду, водневі зв'язки та інші взаємодії [30–34]. MEPS мапування також є методом розрахунку та картування електростатичного потенціалу молекули в різних місцях її поверхні. Кольорове забарвлення розрізняє електрофільну та нуклеофільну локалізації. Позитивні (нуклеофільні) області, яким бракує електронів, представлені синім кольором, негативні (електрофільні) області, які мають велику кількість електронів, забарвлені червоним кольором, а нейтральні області представлені зеленим кольором.

На рис. 3 угорі зображена класифікація кольорів на MEPS мапах. Електростатичний потенціал зростає в такому порядку: червоний → помаранчевий → жовтий → зелений → синій. MEPS мапа демонструє, що атоми кисню в карбоксильній та гідроксильній групах ТСА мають негативний потенціал, оскільки червоний колір вказує на електрофільну область молекули, яка має найбільший негативний заряд. Синій колір навколо атомів водню показує позитивний заряд нуклеофільного фрагмента, тоді як жовтий колір позначає область з дещо більшою кількістю електронів. Діаграма

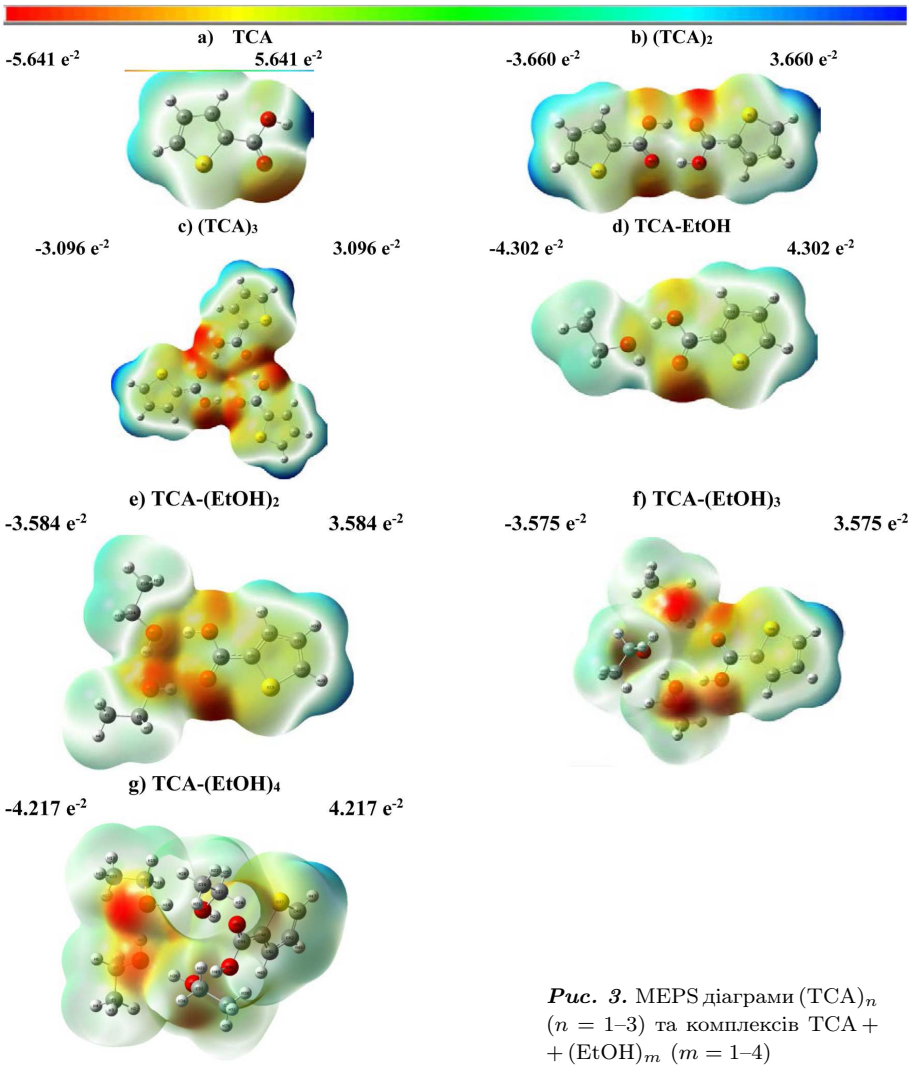


Рис. 3. MEPS діаграми $(\mathrm{TCA})_n$ $(n = 1\text{–}3)$ та комплексів TCA + $+ (\mathrm{EtOH})_m$ $(m = 1\text{–}4)$

MEPS також представлена для димера і тримера TCA та комплексів TCA з EtOH. Потенціальні енергії для мономера, димера та тримера TCA становлять $(-5{,}641e^{-2}\text{–}5{,}641e^{-2})$ ат.од., $(-3{,}660e^{-2}\text{–}3{,}660e^{-2})$ ат.од. та $-4{,}302e^{-2}\text{–}4{,}302e^{-2}$ ат.од., відповідно. Діаграма показує, що коли мономер перетворюється на димер і тример, кисень у карбоксильній та гідроксильній групах (червоний колір) утворює комплекс, а негативний електропотенціал зменшується (колір змінюється на жовтий). Значення потенціалу зменшувалося зі збільшенням розміру комплексу. Комплекс TCA–EtOH має найвище значення потенціалу MEPS $(-4{,}302e^{-2}\text{–}4{,}302e^{-2})$ ат.од. серед усіх комплексів $\mathrm{TCA\text{-}(EtOH)}_m$ $(m = 1\text{–}4)$. Зі зростанням числа EtOH у комплексі значення потенціалу зменшувалося, але для $\mathrm{TCA\text{-}(EtOH)}_4$ воно знову збільшувалося до $(-4{,}217e^{-2}\text{–}4{,}217e^{-2})$ ат.од. Дивлячись на MEPS, можна бачити, що атоми кисню у TCA та EtOH встановлюють зв'язки через області негативного електронного потенціалу, які виділені червоним кольором.

3.3. Аналіз граничних молекулярних орбіталей (frontier molecular orbitals, FMOs)

Граничні молекулярні орбіталі (HOMO–LUMO) зазвичай використовуються для пояснення моле-

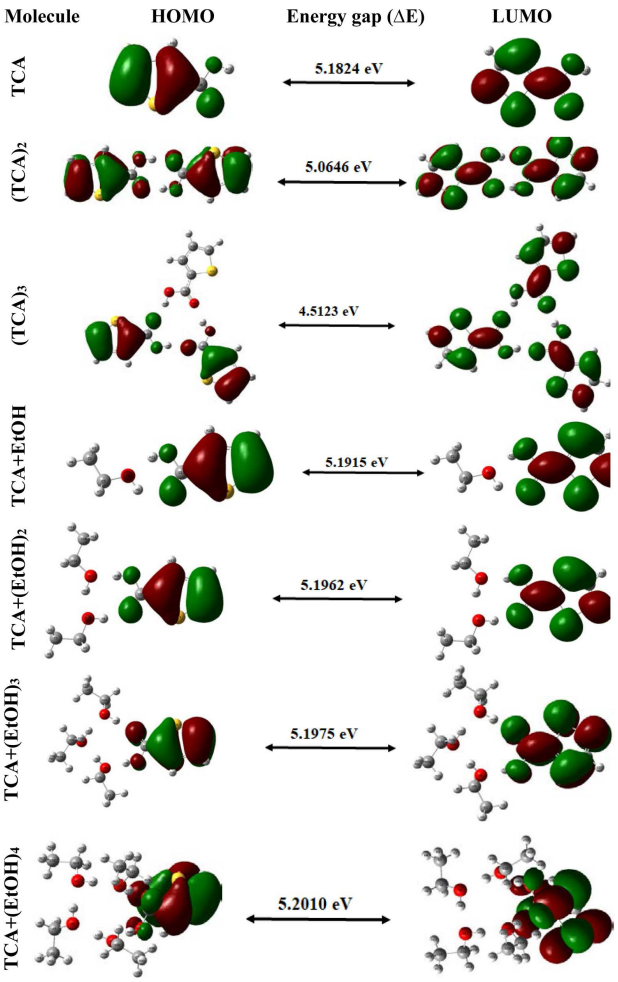


Рис. 4. FMO діаграми $(\mathrm{TCA})_n\,(n = 1\text{–}3)$ та комплексів $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m\ (m = 1\text{–}4)$

кулярно-хімічної реакційної здатності, стабільності, електричних та оптичних характеристик [35]. Ці орбіталі є найбільш зовнішніми межами електронної структури молекули та відіграють важливу роль у багатьох хімічних реакціях, особливо тих, що потребують перенесення електронів. HOMO відіграє важливу роль в електронодонорних або нуклеофільних процесах. Молекула з HOMO помірно високої енергії часто є цінним донором електронів і може легко брати участь в окиснювальних або нуклеофільних процесах [13]. На рис. 4 візуалізовано HOMO-LUMO та енергетичну заборонену зону ΔE.

Різниця енергій між HOMO та LUMO відома як енергетична щілина. У табл. 1 наведено параметри FMO, оцінені з використанням значень енергетичної щілини, включаючи індекс електрофільності комплексів, хімічну твердість, хімічну м'якість та електронегативність. HOMO має енергетичне значення $E_{\mathrm{HOMO}} = -7{,}1868$ еВ, тоді як LUMO має енергетичне значення $E_{\mathrm{LUMO}} = -2{,}0044$ еВ. Отже значення енергетичної щілини становить $-5{,}1824$ еВ, що вказує на реакційну здатність сполуки.

Значення ΔE димера та тримера TCA становлять 5,0646 та 5,0861 еВ, відповідно. Значення ΔE для комплексів $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m$ $(m = 1\text{–}4)$ збільшується з 5,1915 до 5,2010 еВ зі збільшенням кількості EtOH, що вказує на збільшення реакційної здатності. Мономер, димер та тример TCA мають значення $\eta = 2{,}5912$, 2,5323 та 2,5430 ат.од., відповідно. Значення ΔE для комплексів $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m$ $(m = 1\text{–}4)$ становлять $(2{,}5958 - 2{,}6005)$ ат.од., тобто збільшилося. Мономер, димер та тример TCA мають значення $\mu = 4{,}5956$, 4,6134 та 4,5123 ат.од., відповідно. Значення μ для комплексів $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m$ $(m = 1\text{–}4)$ спочатку знижуються, а потім зростають зі збільшенням числа EtOH.

3.4. Аналіз "атоми у молекулах" (atoms in molecules, AIM)

Аналіз AIM зазвичай використовується для оцінки нековалентних взаємодій, а саме внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків, у молекулярних системах [36]. Завдяки електронній концентрації між двома взаємодіючими атомами утворюється шлях зв'язку, що приводить до появи критичних точок (КТ) в електронній концентрації. У таких точках градієнт електронної концентрації зникає [37]. Топологічний аналіз електронної концентрації підтверджує наявність водневих зв'язків та інших взаємодій у молекулярних комплексах. У табл. 2 наведені значення топологічних параметрів для комплексів $(\mathrm{TCA})_n\,(n = 1\text{–}3)$ та $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m$ $(m = 1\text{–}4)$, що включають електронну концентрацію $\rho(r)$, лапласіан електронної концентрації $\nabla^2\rho(r)$, густину енергії $H(r)$, густину кінетичної енергії лагранжіана $G(r)$ та густину потенціальної енергії $V(r)$ у КТ. Ці параметри надають цінну інформацію про водневі зв'язки. Згідно з [38], водневу взаємодію можна розрахувати, як показано нижче:

Таблиця 1. **FMO параметри $(TCA)_n$ ($n = 1$–3) та комплексів $TCA + (EtOH)_m$ ($m = 1$–4)**

Параметр	E_{HOMO}, еВ	E_{LUMO}, еВ	$E_{LUMO} - E_{HOMO}$	Глобальна твердість $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$	Хімічний потенціал $\mu = (E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$	Глобальний електрофільний індекс $\omega = \mu^2/2\eta$
TCA	–7,1868	–2,0044	5,1824	2,5912	4,5956	4,0752
$(TCA)_2$	–7,1457	–2,0811	5,0646	2,5323	4,6134	4,2025
$(TCA)_3$	–7,0554	–1,9693	5,0861	2,5430	4,5123	4,0033
TCA + EtOH	–7,0138	–1,8223	5,1915	2,5958	4,4181	3,7598
$TCA + (EtOH)_2$	–6,9733	–1,7771	5,1962	2,5981	4,3752	3,6840
$TCA + (EtOH)_3$	–6,9850	–1,7875	5,1975	2,5988	4,3862	3,7016
$TCA + (EtOH)_4$	–6,9877	–1,7867	5,2010	2,6005	4,3872	3,7007

Таблиця 2. **Топологічні параметри $(TCA)_n$ ($n = 1$–3) та комплексів $TCA + (EtOH)_m$ ($m = 1$–4)**

Назва кластерів	Водневі зв'язки	Довжина зв'язку r, Å	Загальна концентрація електронів $\rho(r)$	Кінетична енергія Лагранжіана $G(r)$	Густина потенціальної енергії $V(r)$	Густина енергії $H(r)$	Лапласіан електронної концентрації $\nabla^2\rho(r)$	Енергія водневого зв'язку E_{HB}, ккал/моль
$(TCA)_2$	15(O) ... 12(H)	1,65996	0,04829	0,04049	–0,04610	–0,00561	0,13953	15,15
	24(H) ... 3(O)	1,65996	0,04829	0,04049	–0,04610	–0,00561	0,13953	15,15
$(TCA)_3$	36(H) ... 3(O)	1,71788	0,03637	0,03463	–0,03419	0,00044	0,14028	10,87
	12(H) ... 15(O)	1,71869	0,03619	0,03453	–0,03402	0,00052	0,14018	10,67
	27(O) ... 24(H)	1,71781	0,03629	0,03459	–0,03411	0,00047	0,14023	10,70
TCA-EtOH	9(H) ... 12(O)	2,05318	0,02135	0,01743	–0,01552	0,00191	0,07738	4,87
	8(O) ... 21(H)	1,75801	0,03608	0,03240	–0,03266	–0,00025	0,12859	10,25
$TCA\text{-}(EtOH)_2$	9(H) ... 21(O)	1,83429	0,03026	0,02663	-0,02500	0,00163	0,11305	7,84
	8(O) ... 18(H)	1,77812	0,03423	0,03119	–0,03060	0,00059	0,12712	9,60
	17(O) ... 30(H)	1,65418	0,04781	0,04128	–0,04655	–0,00527	0,14402	14,61
$TCA\text{-}(EtOH)_3$	8(O) ... 39(H)	1,61448	0,05536	0,04574	–0,05508	–0,00935	0,14556	17,28
	9(H) ... 26(O)	1,71512	0,04345	0,03661	–0,04000	–0,00339	0,13287	12,55
	27(H) ... 17(O)	1,73810	0,04042	0,03481	–0,03672	–0,00192	0,13158	11,52
	30(O) ... 18(H)	1,80313	0,03071	0,02837	–0,02640	0,00197	0,12132	8,28
$TCA\text{-}(EtOH)_4$	35(O) ... 48(H)	1,59189	0,05835	0,04831	–0,05929	–0,01098	0,14932	18,60
	36(H) ... 8(O)	1,72391	0,04129	0,03582	–0,03809	–0,00228	0,13417	11,95
	33(H) ... 26(O)	2,75735	0,00582	0,00380	–0,00333	0,00047	0,01706	1,04
	9(H) ... 17(O)	1,76274	0,03835	0,03228	–0,03366	–0,00138	0,12362	10,56
	39(O) ... 27(H)	1,79098	0,03261	0,02959	–0,02834	0,00125	0,12336	8,89
	26(O) ... 18(H)	1,76410	0,03783	0,03243	–0,03343	–0,00100	0,12569	10,49

• при $\nabla^2\rho(r) > 0$ та $H(r) > 0$ маємо $E_{HB} <$ < 12 ккал/моль – слабкий H-зв'язок;

• при $\nabla^2\rho(r) > 0$ та $H(r) < 0$ маємо 12 ккал/моль $< E_{HB} <$ 24 ккал/моль – помірний H-зв'язок;

• при $\nabla^2\rho(r) < 0$ та $H(r) < 0$ маємо $E_{HB} >$ > 24 ккал/моль – сильний H-зв'язок.

У табл. 2 показано, що лапласіани електронної концентрації $\nabla^2\rho(r)$ для димеру і тримеру TCA та комплексів TCA + EtOH є додатними, зі значеннями в діапазоні від 0,13953 до 0,14028 ат.од. та від 0,07738 до 0,14932 ат.од. Густини енергії $H(r)$ для критичних точок у комплексах $(TCA)_2$, TCA-EtOH (8(O) ... 21(H)), $TCA\text{-}(EtOH)_2$

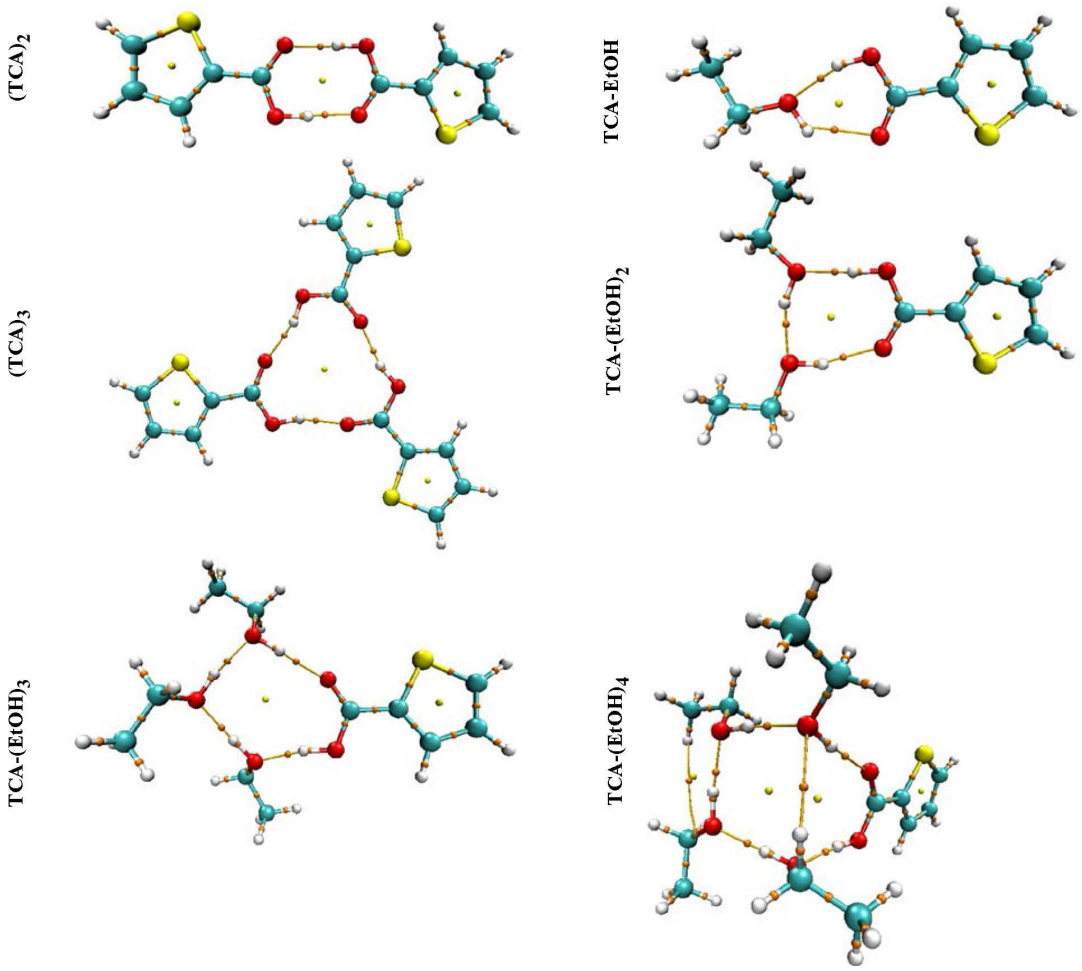


Рис. 5. AIM аналіз $(\mathrm{TCA})_n$ $(n = 1–3)$ та комплексів $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m$ $(m = 1–4)$

(17(O) ... 30(H)), TCA-$(\mathrm{EtOH})_3$ (8(O) ... 39(H), 9(H) ... 26(O) та 27(H) ... 17(O)) та TCA-$(\mathrm{EtOH})_4$ (35(O) ... 48(H), 36(H) ... 8(O), 9(H) ... 17(O) та 26(O) ... 18(H)) приймають від'ємні значення, що вказує на помірний водневий зв'язок, а також на слабкий водневий зв'язок або ван-дер-ваальсівську взаємодію в решті критичних точок [38, 39] (рис. 5).

Енергія водневого зв'язку розраховувалася за формулою: $E_{\mathrm{HB}} = -V(r)/2$ [13], де $V(r)$ являє собою потенціальну густину енергії в критичних точках водневого зв'язку. Якщо густина енергії в КТ від'ємна, то зв'язок ковалентний, а якщо додатна, то зв'язок електростатичний. Усі комплекси на рис. 5 пов'язані слабкими водневими зв'язками, що типово для електростатичних взаємодій. Довжини зв'язків у комплексі TCA-$(\mathrm{EtOH})_4$ (33(H) ... 26(O) становлять щонайменше 2,1 Å. Це підтверджує наявність слабких взаємних водневих зв'язків у цих комплексах, які також відомі як ван-дер-ваальсівські взаємодії. Довжини решти зв'язків вказують на помірно-сильний водневий зв'язок.

3.5. Нековалентна взаємодія (non-covalent interaction, NCI) та зменшений градієнт концентрації (reduced density gradient, RDG)

Дослідження RDG та NCI є новітніми підходами для характеристики слабких міжмолекулярних взаємодій [34, 36, 40]. Показник NCI використовується для визначення міжмолекулярних взаємодій

та визначення типу слабких взаємодій. Цей показник, що базується на зменшеному градієнті концентрації (RDG), надає додаткову інформацію при аналізі нековалентних взаємодій. Зменшений градієнт концентрації (RDG) є фундаментальним безрозмірним параметром, що складається з концентрації та її першої похідної і виражається формулою [36]

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

Електронна густина $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\rho$ у порівнянні з величиною RDG вказує на природу та ступінь міжмолекулярних взаємодій. У RGD діаграмах нижче синій колір позначає взаємне притягання, а червоний – відштовхування. Значення $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\rho$ відіграє вирішальну роль у передбаченні типу взаємодії. Наприклад, значення $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\,\rho < 0$ вказує на сили відштовхування між зв'язаними атомами, тоді як $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\,\rho > 0$ вказує на сили відштовхування між незв'язаними атомами.

Діаграми RDG для досліджуваних комплексів наведені на правих панелях рис. 6. Шкала у верхній частині діаграми інформує, що червоний колір означає сильні сили відштовхування (стеричний або циклічний ефект), синій колір вказує на Н-зв'язок, а зелений свідчить про наявність ван-дер-ваальсівських взаємодій. Згідно з результатами, червоні позначки між димерними кільцями TCA свідчать про наявність циклічного ефекту (рис. 6, *a*). Внутрішні ван-дер-ваальсівські взаємодії існують між групою C–H та групою O–H кільця, а також між атомами O у C=O та S.

З RDG діаграми у правій частині рис. 6, можна також побачити, що розкид значень переважно знаходиться в діапазоні $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\,\rho$, що становить $-0{,}01$, і відповідає взаємодії Ван-дер-Ваальса. Область між $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\,\rho = 0{,}01$ та $0{,}04$ позначена червоним кольором, що відображає циклічний ефект кільця. Синя область при $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\,\rho = -0{,}05$ відображає водневі зв'язки у формі O–H ... C=O. Ідентична умова спостерігається в тримері (рис. 6, *b*).

На рис. 6, *c* зображено гетеродимер TCA-EtOH. Водневі зв'язки форм O–HC=O та O–HO існують між карбонільною та гідроксильною групами TCA та атомами EtOH, що відповідає значенням $\mathrm{sign}\,(\lambda_2)\,\rho = -0{,}35$ та $-0{,}02$, відповідно,

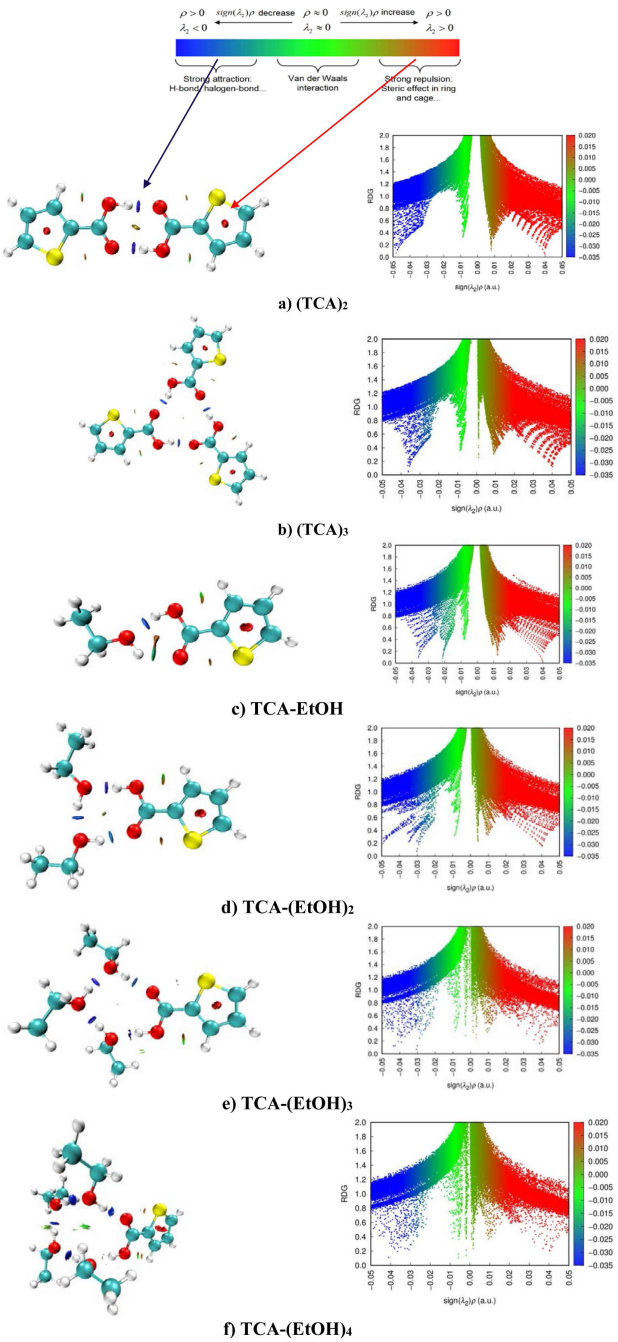


Рис. 6. NCI та RDG-аналізи $(\mathrm{TCA})_n$ $(n = 1\text{–}3)$ та комплексів $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m$ $(m = 1\text{–}4)$

що представляють водневе зв'язування та ван-дер-ваальсівську взаємодію на RDG діаграмі.

Згідно з рис. 6, групи C=O, O–H та C–H у TCA взаємодіють з атомами EtOH, що приводить до

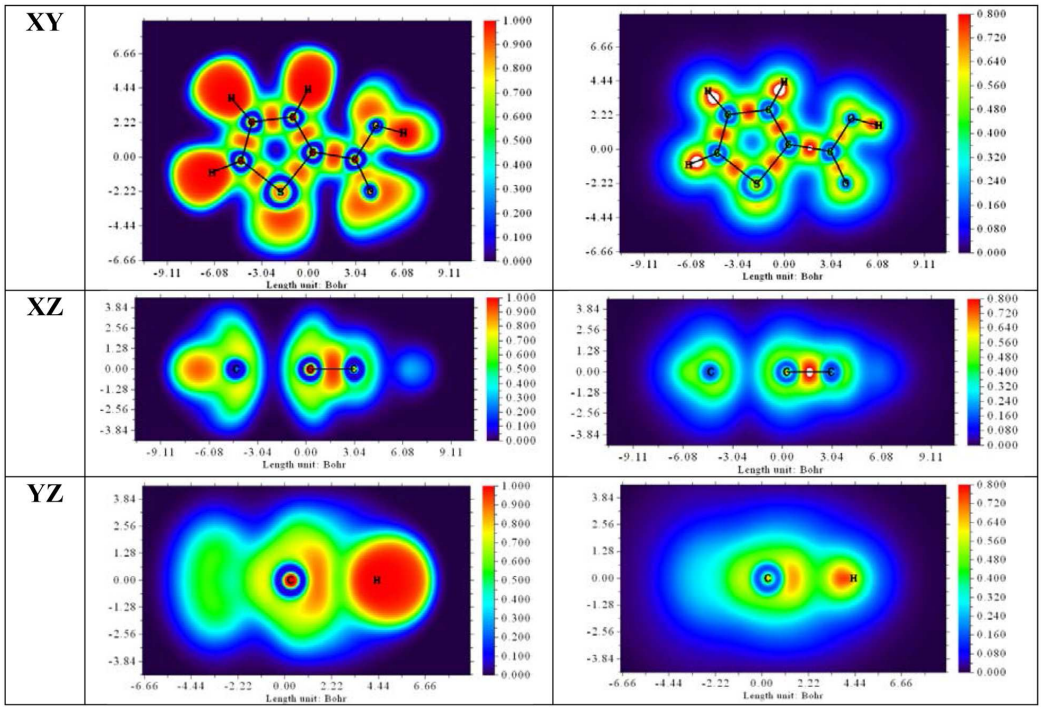


Рис. 7. ELF (ліва панель) та LOL (права панель) мапи молекули TCA

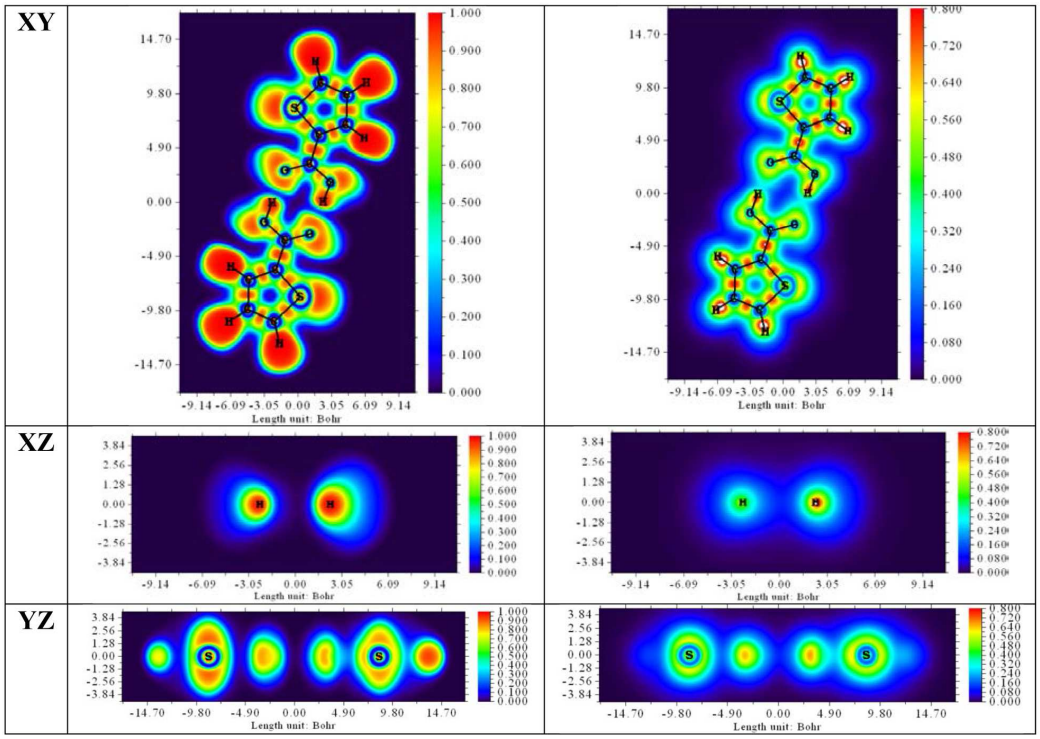


Рис. 8. ELF (ліва панель) та LOL (права панель) мапи димеру $(TCA)_2$

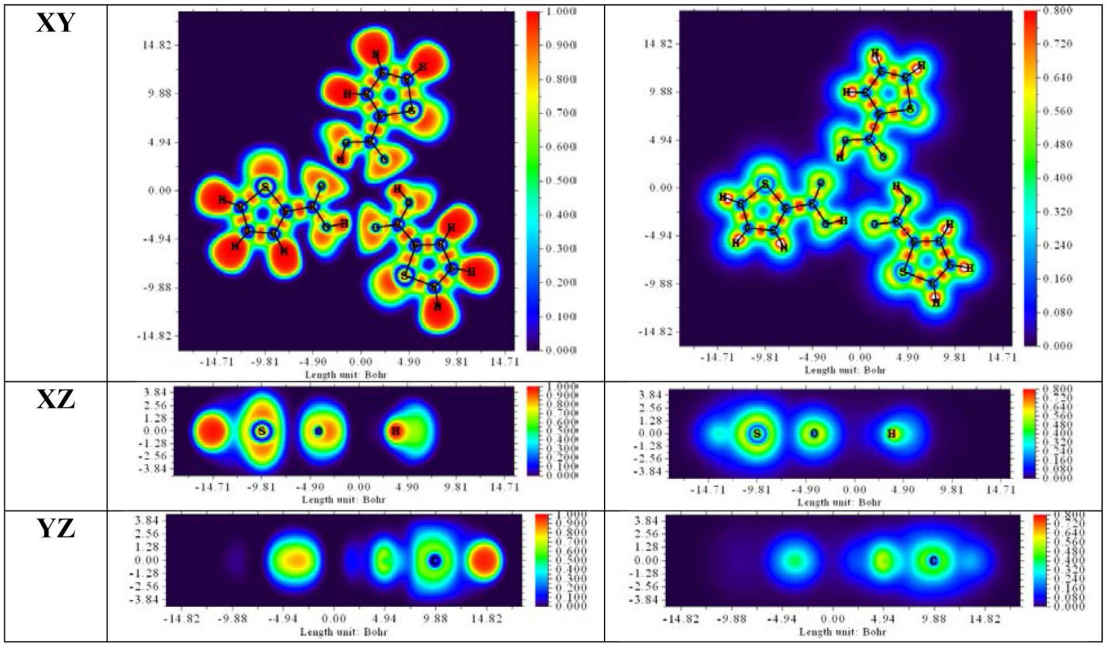


Рис. 9. ELF (ліва панель) та LOL (права панель) мапи тримеру $(TCA)_2$

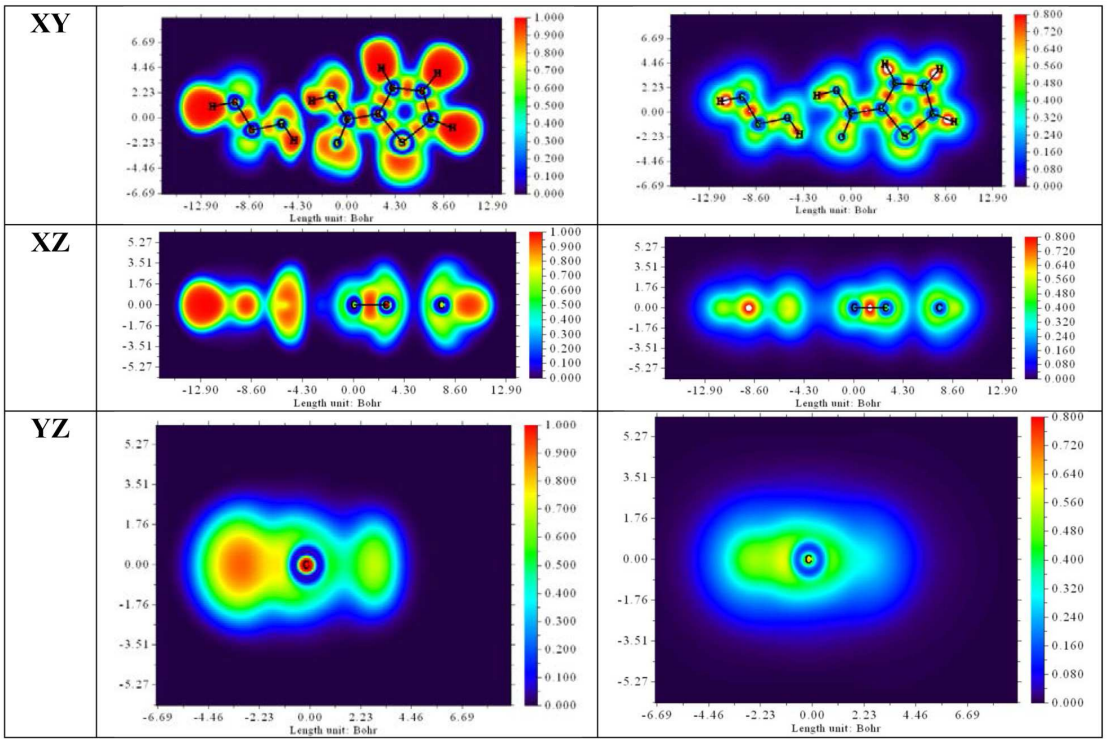


Рис. 10. ELF (ліва панель) та LOL (права панель) мапи комплексу TCA + EtOH

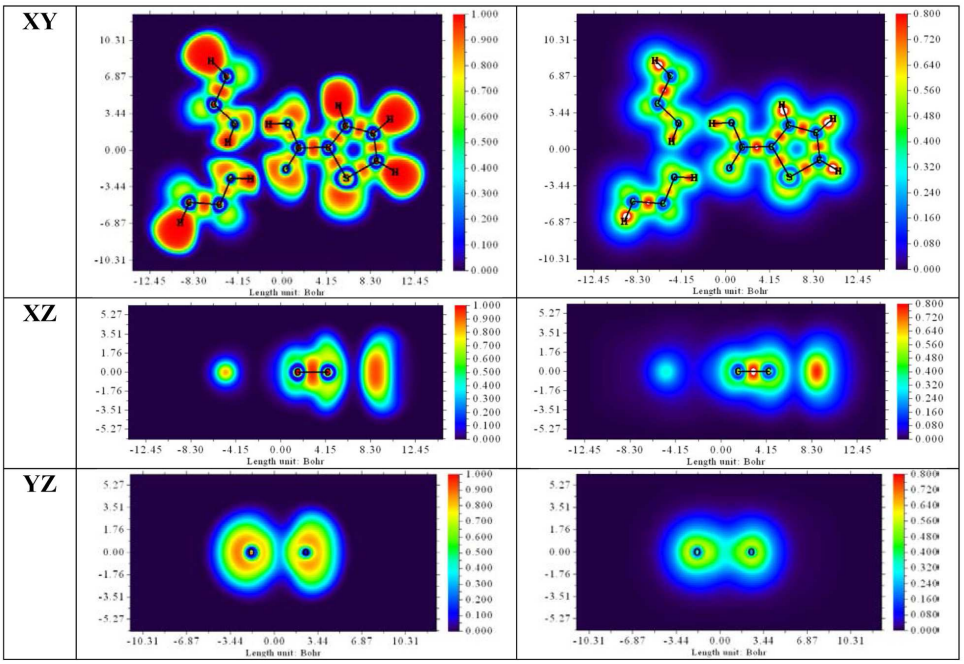


Рис. 11. ELF (ліва панель) та LOL (права панель) мапи комплексу $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_2$

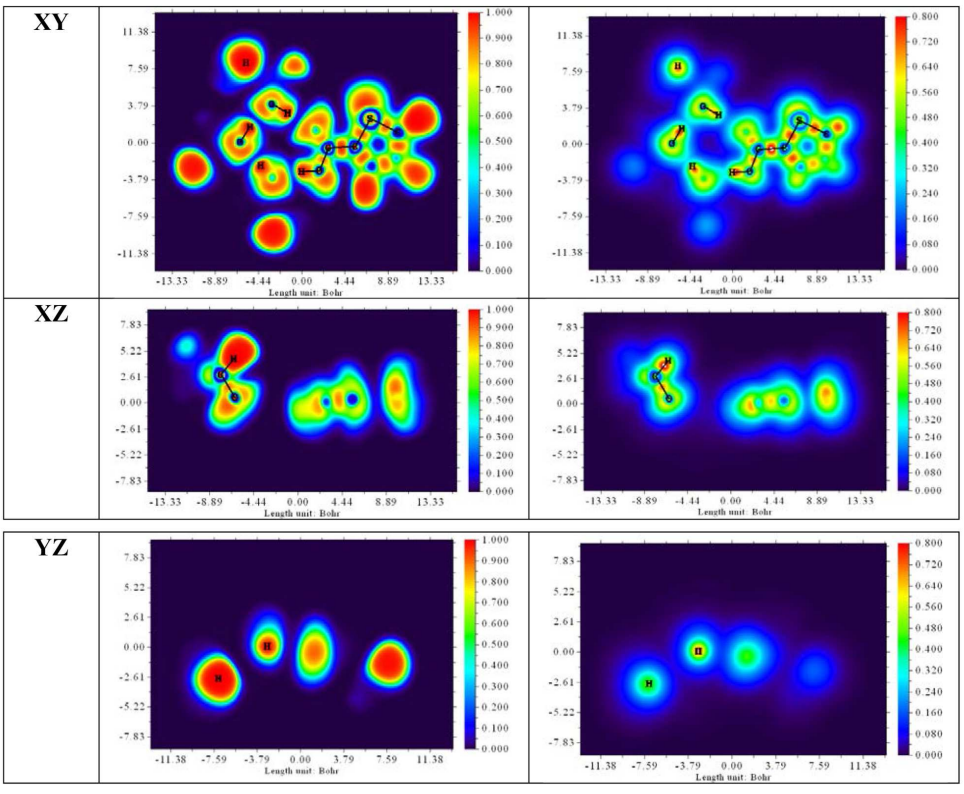


Рис. 12. ELF (ліва панель) та LOL (права панель) мапи комплексу $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_3$

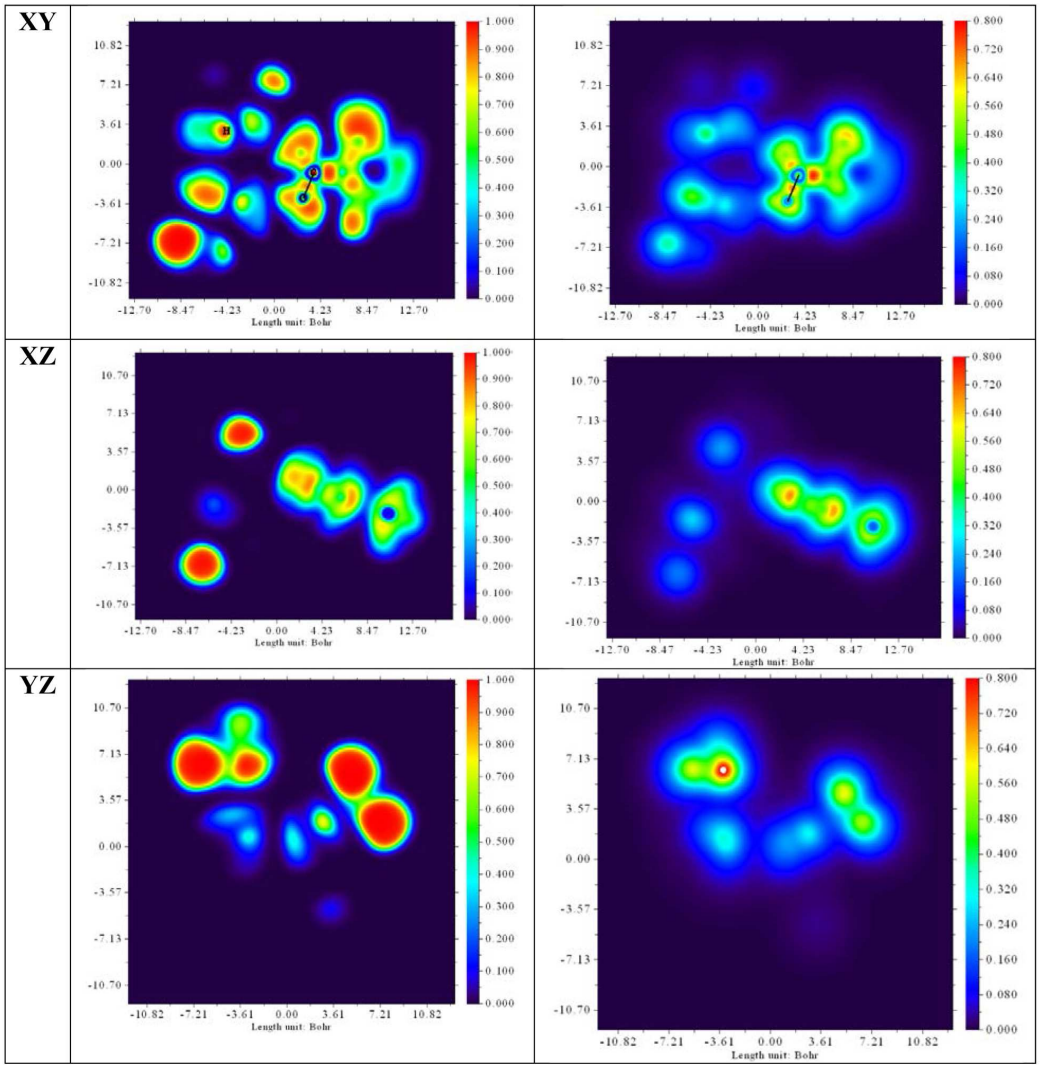


Рис. 13. ELF (ліва панель) та LOL (права панель) мапи комплексу $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_4$

більших зсувів у смугах валентних коливань цих груп в експерименті. Загалом, водневі зв'язки домінують у димерах та тримерах TCA та її комплексах з EtOH.

3.6. Аналізи ELF та LOL

Дослідження функції локалізації електронів (electron localization function, ELF) та локатора локалізованих орбіталей (localized-orbital locator, LOL) часто використовуються для опису хімічних зв'язків в атомних та молекулярних системах, а також для виявлення місць, де містяться електрони. Хімічні формули для ELF та LOL визначаються, серед інших факторів, густиною кінетичної енергії $D(r)$ [41]. Однак ELF визначається концентрацією електронних пар. LOL просто є градієнтом локалізованих орбіт і використовується, коли локалізовані орбіти перекриваються. Значення ELF, $\tau(r)$, коливається від 0,0 до 1,0, причому високі значення між 0,5 та 1,0 відображають області, що мають зв'язуючі та незв'язуючі локалізовані електрони, а менші значення ($<$0,5) вказують на місця, де делокалізація електронів можлива. Великі значення LOL, $\eta(r) > 0{,}5$ показують місця, де концентрація електронів домінує в залежності від їх положення [42–44].

Відштовхування Паулі виникає через надлишкову густину енергії в області, що використовується для визначення ймовірності протилежної поведінки спін-спарених або окремих електронів. Чим сильніше притягання Паулі, тим ближче значення ELF до одиниці, тоді як відштовхування Паулі робить ELF ближчою до нуля.

Двовимірні ELF та LOL мапи комплексів $(\mathrm{TCA})_n$ ($n = 1$–3) та $\mathrm{TCA} + (\mathrm{EtOH})_m$ ($m = 1$–4) у трьох координатних площинах показано на рис. 7–13. Значення ELF позначені кольорами таким чином. Червоний колір вказує на високе значення ELF (0,8–1), тоді як синій колір відповідає низькому значенню ELF. Зелений колір позначає перехід між червоним і синім кольорами через жовтий колір [13].

Аналіз ELF показав, що атоми C та S у кільці виявляються "зафарбованими" у синій колір, тоді як атоми H – у червоний. Дослідження LOL виявило для молекули, що постачається атомами, поведінку, характерну для хімічних зв'язків, а також максимальну локалізовану орбіталь, тобто перекриття, що виникає внаслідок орбітального градієнта. Вуглець у кільцевій системі зображено обведеними синіми колами, а критична точка зв'язку позначена червоним кольором у деяких кільцевих атомах вуглецю та атомах вуглецю, пов'язаних з киснем, тоді як області делокалізації також проявляють себе жовтим кольором на рис. 7–13.

4. Висновки

В цій роботі проведено спектроскопічний та квантово-обчислювальний аналіз тіофен-2-карбонової кислоти (TCA) та її розчинів в етанолі. Комплекси були розраховані методом DFT з використанням техніки B3LYP та базисного набору 6-311++G(d, p). Коливальні спектри були зареєстровані в діапазоні 400–4000 см^{-1}. Загалом, червоні або сині зсуви спостерігалися у валентних смугах O–H, C=O та C–H у розчині TCA з EtOH. Це показує, що в розчинах можуть бути присутніми водневі зв'язки або ван-дер-ваальсівські взаємодії. Однак спостережувані частоти валентних коливань C–H у кільці у молекулах TCA зміщуються в бік вищих частот, що можна пояснити існуванням внутрішніх та міжмолекулярних взаємодій, а також гіперкон'югаційних взаємодій.

Для перевірки цього припущення були проведені квантово-хімічні розрахунки. Згідно з дослідженням MEPS, потенціал у розчинниках створюється негативно-зарядженими (електронними) частинами TCA та атомами кисню у EtOH, які позначені червоним кольором. Перехід HOMO → LUMO вказує на передачу енергії від ароматичного гетероциклічного кільця. Енергетична щілина дає кількісну характеристику кінетичній стабільності молекул. Молекула з вузькою граничною орбітальною щілиною є високо поляризованою, що вказує на її сильну хімічну реакційну здатність, але низьку кінетичну стабільність.

При оцінці нековалентних взаємодій за допомогою AIM, NCI та RDG досліджень було виявлено, що комплекси TCA та TCA-EtOH здебільшого мають помірний водневий зв'язок. Окрім того, водневі зв'язки утворюються між групами C=O, O–H та C–H у TCA та атомами EtOH, що приводить до більших зсувів смуг валентних коливань цих груп в експерименті. Загалом, переважають водневі зв'язки димерів та тримерів TCA та TCA розчинів у EtOH. Хімічні зв'язки та положення електронів у комплексах були позначені кольором за допомогою аналізу функції локалізації електронів (ELF) та локатора локалізованих орбіталей (LOL).

Ця робота була підтримана в рамках проєкту FZ-20200929385 Міністерства вищої освіти, науки та інновацій Республіки Узбекистан.

1. F. Cagnin, E.E. Castellano, M.R. Davolos. Synthesis and structural characterization of a new polymeric zinc(II) complex with thiophene-2-carboxylic acid. *J. Coord. Chem.* **63**, 2278 (2010).
2. V. Hernández, F.J. Ramírez, J. Casado, F. Enríquez, J.J. Quirante, J.L. Navarrete. Ab initio RHF 6-31G** theoretical study of thiophene derivatives: 2-methylthiophene and 3-methylthiophene. *J. Mol. Struct.* **410**, 311 (1997).
3. T. Kupka, R. Wrzalik, G. Pasterna, K. Pasterny. Theoretical DFT and experimental Raman and NMR studies on thiophene, 3-methylthiophene, and selenophene. *J. Mol. Struct.* **616**, 17 (2002).
4. T. Karthick, V. Balachandran, S. Perumal. Spectroscopic investigations, molecular interactions, and molecular docking studies on the potential inhibitor "thiophene-2-carboxylic acid". *Spectrochim. Acta A* **141**, 104 (2015).
5. G.D. Fleming, R. Koch, M.C. Vallete. Theoretical study of the syn and anti thiophene-2-aldehyde conformers using density functional theory and normal coordinate analysis. *Spectrochim. Acta A* **65**, 935 (2006).
6. V. Balachandran, A. Janaki, A. Nataraj. Theoretical investigations on molecular structure, vibrational spectra, HOMO, LUMO, NBO analysis, and hyperpolarizability

calculations of thiophene-2-carbohydrazide. *Spectrochim. Acta A* **118**, 321 (2014).
7. L.L. Gladkov, S.V. Gaponenko, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya, A.N. Shimko, E.S. Al-Abdullah, A.A. El-Emam. Vibrational spectroscopy of N′-(adamantan-2-ylidene) thiophene-2-carbohydrazide, a potential antibacterial agent. *Spectrochim. Acta A* **128**, 874 (2014).
8. S. Abbas, M. Hussain, S. Ali, M. Parvez, A. Raza, A. Haider, J. Iqbal. Structural, enzyme inhibition, antibacterial and DNA protection studies of organotin (IV) derivatives of thiophene-2-carboxylic acid. *J. Organomet. Chem.* **724**, 255 (2013).
9. T. Nasr, S. Bondock, S. Eid. Design, synthesis, antimicrobial evaluation and molecular docking studies of some new thiophene, pyrazole and pyridone derivatives bearing sulfisoxazole moiety. *Eur. J. Med. Chem.* **84**, 491 (2014).
10. P.K. Sarswat, A. Sathyapalan, Y. Zhu, M.L. Free. Design, synthesis, and characterization of TPA-thiophene-based amide or imine functionalized molecule for potential optoelectronic devices. *J. Theor. Appl. Phys.* **7**, 1 (2013).
11. U.K. Sarkar. A pH-dependent SERS study of thiophene-2-carboxylic acid adsorbed on Ag-sols. *Chem. Phys. Lett.* **374**, 341 (2003).
12. 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).
13. A. Jumabaev, S.J. Koyambo-Konzapa, H. Hushvaktov, *et al.* Intermolecular interactions in water and ethanol solution of ethyl acetate: Raman, DFT, MEP, FMO, AIM, NCI-RDG, ELF, and LOL analysesю *J. Mol. Model.* **30**, 349 (2024).
14. J.G. Moberly, M.T. Bernards, K.V. Waynant. Key features and updates for Origin 2018. *J. Cheminform.* **10**, 5 (2018).
15. M.J. Frisch *et al. Gaussian 09, Revision D.1* (Gaussian Inc., 2009).
16. J. Zhang, M. Dolg. ABCluster: The artificial bee colony algorithm for cluster global optimization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24173 (2015).
17. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
18. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle–Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1998).
19. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580 (2012).
20. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14**, 33 (1996).
21. 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).
22. 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).
23. O. Mishchuk, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius. Temperature evolution of cluster structure in n-hexanol, isolated in Ar and N_2 matrices and in condensed states. *Struct. Chem.* **27**, 243 (2016).
24. H. Hushvaktov, F. Tukhvatullin, A. Jumabaev, U. Tashkenbaev, A. Absanov, B. Hudoyberdiev, B. Kuyliev. Raman spectra and ab initio calculation of a structure of aqueous solutions of methanol. *J. Mol. Struct.* **1131**, 25 (2017).
25. G.A. Pitsevich, I.Yu. Doroshenko, V.Ye. Pogorelov, E.N. Kozlovskaya, T. Borzda, V. Sablinskas, V. Balevicius. Long-wave Raman spectra of some normal alcohols. *Vibr. Spectrosc.* **72**, 26 (2014)
26. V. Balevicius, V. Sablinskas, I. Doroshenko, V. Pogorelov. Propanol clustering in argon matrix: 2D FTIR correlation spectroscopy. *Ukr. J. Phys.* **56**, 855 (2011).
27. I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius. Matrix-isolation study of cluster formation in methanol: O–H stretching region. *J. Mol. Liq.* **157**, 142 (2010)
28. E. Mrazkova, P. Hobza. Hydration of sulfo and methyl groups in dimethyl sulfoxide is accompanied by the formation of red-shifted hydrogen bonds and improper blue-shifted hydrogen bonds: An ab initio quantum chemical study. *J. Phys. Chem. A* **107**, 1032 (2003).
29. M. Lu, H. Haoran, W. Congmin, X. Yingjie, H. Shijun. Prediction of vapor-liquid equilibria data from C–H band shifts of Raman spectra and activity coefficients at infinite dilution in some aqueous systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 6883 (2005).
30. T. Lu, F. Chen. Quantitative analysis of molecular surface based on improved marching tetrahedra algorithm. *J. Mol. Graph. Model.* **38**, 314 (2012).
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, U. Holikulov, H. Hushvaktov, A. Absanov, L. Bulavin. Interaction of valine with water molecules: Raman and DFT study. *Ukr. J. Phys.* **67**, 602 (2022).
33. U. Holikulov, A.S. Kazachenko, N. Issaoui, A.S. Kazachenko, M. Raja, O.M. Al-Dossary, Z. Xiang. The molecular structure, vibrational spectra, solvation effect, non-covalent interactions investigations of psilocin. *Spectrochim. Acta A* **320**, 124600 (2024).
34. A.S. Kazachenko, N. Issaoui, U. Holikulov, O.M. Al-Dossary, I.S. Ponomarev, A.S. Kazachenko, F. Akman, L.G. Bousiakou. Noncovalent interactions in N-methylurea crystalline hydrates. *Z. Phys. Chem.* **238**, 89 (2024).
35. J.-L. Bredas. Mind the gap! *Mater. Horiz.* **1**, 17 (2014).
36. A.S. Kazachenko, U. Holikulov, N. Issaoui, O.M. Al-Dossary, I.S. Ponomarev, A.S. Kazachenko, F. Akman, L.G. Bousiakou. Theoretical and experimental approach on investigation of ethylurea-water clusters. *Z. Phys. Chem.* **238**, 683 (2024).

37. R.F.W. Bader. Definition of molecular structure: By choice or by appeal to observation? *J. Phys. Chem. A* **114**, 7431 (2010).
38. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *Am. Chem. Soc.* **122**, 11154 (2000).
39. T.-H. Tang, E. Deretey, S.J. Knak Jensen, I.G. Csizmadia. Hydrogen bonds: Relation between lengths and electron densities at bond critical points. *Eur. Phys. J. D* **37**, 217 (2006).
40. A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, I. Doroshenko, B. Khudaykulov. Experimental and computational analysis of C≡ N and C–H stretching bands in acetonitrile solutions. *Low Temp. Phys.* **51**, 202 (2025).
41. K. Arulaabaranam, G. Mani, S. Muthu. Computational assessment on wave function (ELF, LOL) analysis, molecular confirmation and molecular docking explores on 2-(5-Amino-2-Methylanilino)-4-(3-pyridyl) pyrimidine. *Chem. Data Collect.* **29**, 100525 (2020).
42. Y. Li, M. Lin, M. Tian, G. Ye, X. Zhao. DFT computational and spectroscopic studies on andrographolide from different solvent effects. *J. Mol. Liq.* **390**, 123059 (2023).
43. A. Jumabaev, B. Khudaykulov, U. Holikulov, A. Norkulov, J. Subbiah, O. Al-Dossary, H. Hushvaktov, A. Absanov, 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. *Opt. Mater.* **159**, 116683 (2025).
44. 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**, 220 (2025).

Одержано 13.05.25.
Переклад на українську мову О. Войтенка

A. Jumabaev, B. Khudaykulov,
S.-J. Koyambo-Konzapa, U. Holikulov,
H. Hushvaktov, A. Absanov, I. Doroshenko

EXPLORING NONCOVALENT INTERACTIONS OF THIOPHENE-2-CARBOXYLIC ACID IN ETHANOL VIA VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND DFT CALCULATIONS

The spectral bands of pure 2-thiophene carboxylic acid (TCA) and its solution in ethanol (EtOH) are investigated over a wide range using vibrational spectroscopy (Raman and FTIR). In the TCA solution with EtOH, the maxima of the C=O, O–H, C–H stretching, and C–H breathing vibration bands show either a redshift or a blueshift. This indicates that H-bonding, van der Waals interactions, and hyper-conjugation interactions are likely in solutions. MEPS, HOMO and LUMO, AIM, NCI, RDG, ELF, and LOL analyses are performed using a quantum chemical computational approach based on density functional theory (DFT). The MEPS map was used to visually show the charge distribution in the complexes and determine charge-dependent characteristics. Frontier molecular orbitals (FMO) have been utilized to explain chemical reactivity of TCA, its molecular stability, as well as electrical and optical properties. According to AIM, NCI, and RDG analysis, TCA and TCA-EtOH complexes mainly have moderate H-bonding.

K e y w o r d s: vibrational spectroscopy, DFT calculation, intermolecular interaction, topological parameters.