

УДК 539.2:539.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТИЛАЦЕТОНА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. А. Жумабаев^{1,*}, Х.А. Хушвактов¹, А.А. Абсанов¹, Б.Б. Худайкулов¹,
У.А. Холикулов¹, А.М. Норкулов¹

¹Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова,
Кафедра оптики и спектроскопии, Самарканд, 140104 Узбекистан

*E-mail: jumabaev2@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света и ИК-Фурье поглощения чистого ацетилацетона и его водных растворов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты экспериментов и расчетов показывают, что с уменьшением количества ацетилацетона в растворе наблюдается смещение полосы валентных колебаний $C=O$ в красную область и полосу валентных колебаний $C-H$ в синюю сторону. Анализ распределения потенциальной энергии проводили для мономерной молекулы кетоформы ацетилацетона. Расчетные и наблюдаемые частоты колебаний хорошо согласуются. Установлено, что ацетилацетон образует молекулярные кластеры с молекулами воды в виде водородных связей $C=O\cdots H$ и $C-H\cdots O$, что приводит к изменению формы спектральных полос.

Ключевые слова: ацетилацетон, водородная связь, спектр КРС, ИК-Фурье, ТФП, РПЭ, красное смещение, синее смещение

DOI: 10.31857/S0367676524100251, EDN: FNJCQM

ВВЕДЕНИЕ

Большая часть исследований, проводимых в последние годы, посвящена улучшению жизнедеятельности живых организмов. Конечно, здоровье человека зависит от продуктов питания и лекарств, которые он потребляет. При изучении действия на живые организмы ацетилацетона, широко применяемого в области фармацевтики, важное значение имеет изучение протекающих в нем колебательных процессов и его взаимодействия с водой. Для изучения этих процессов эффективна колебательная спектроскопия, а именно, комбинационное рассеяние (КР) и инфракрасное (ИК) поглощение [1–4]. Использование различных методов расчета в комбинации со сравнительным анализом с экспериментальными результатами дает возможность получить физические величины, которые трудно получить экспериментально [5–8].

Существуют две изомерные формы ацетилацетона: кето- и энол-таутомерные состояния. При сопряжении энольного типа образуются две внутримолекулярные водородные связи $O-H\cdots O$. В основной области внутримолекулярная водородно-связанная

полоса валентных колебаний $O-H$ очень широка и лежит на низкочастотной стороне валентного колебательного обертона $O-H$. Основная полоса валентных колебаний $O-H$ смещена в красную сторону по сравнению с обычной полосой валентных колебаний $O-H$ [9].

Энольная форма стабильна за счет водородных связей, энергия которых ~ 12 ккал/моль [10]. Кроме того, благодаря наличию 6 π -электронов в сопряженной энольной форме он проявляет характеристики ароматической кольцевой системы [11]. По результатам расчетов было предсказано, что наиболее низкое энергетическое состояние энольного ацетилацетона будет C_s -симметричным состоянием с сильными асимметричными водородными связями. По результатам высокоразмерных вращательных спектров было установлено, что он также имеет C_{2v} -симметричное состояние [12, 13]. Это вещество, известное как 2,4-пентандион, является важным реагентом в аналитической и координационной химии [14]. Расширение исследования энольного и кеторавновесия ацетилацетона методом ЯМР-спектроскопии используется в экспериментах в физико-химических лабораториях [15].

В работе [16] экспериментально и теоретически с помощью ИК- и КР-спектроскопии исследованы геометрические параметры 4 различных конформаций ацетилацетона. В работе [17] выполнено не адиабатическое динамическое моделирование ацетилацетона на основе квантовой теории поля в средней траектории расчетов *ab initio* для 6 различных изомеров мономера ацетилацетона. Определены внутренние водородные связи, энергии связанные с различными переходами. Методом матричной изоляции исследована УФ- и ИК-фотоактивность ацетилацетона и его различных изомеров в четырех инертных газах. Таутомерные и структурные свойства изомера энла ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) исследованы методами газовой электронографии и квантово-химических расчетов (методы B3LYP, MP2 и aug-cc-pVTZ). Исследована природа водородных связей и искажения кристаллов в молекулярной и кристаллической структуре ацетилацетона при температурах 210 и 110 K [18].

Ацетилацетон — одно из лучших веществ для изучения межмолекулярных Н-связей. Средняя потенциальная энергия протона водородной связи была изучена с использованием различных расчетов *ab initio* и теория функционала плотности (ТФП) [19]. Было проведено много исследований состояния равновесия кето/энла. Состояние таутомерного равновесия зависит как от температуры, так и от свойств растворителя. Дипольный момент кетоформы меньше, чем дипольный момент энльной формы [20]. По данным ИК-исследования полоса при 2750 см^{-1} соответствует валентным колебаниям О — Н, а в дейтерированном состоянии частота этой полосы снижается до 1950 см^{-1} [21]. Динамика протонов в средней водородной связи ацетилацетона изучалась классическим квантовым методом и методами эволюции матрицы плотности [22]. Согласно расчетам, можно моделировать сильную водородную связь в полярной системе растворов [23—25]. Рассчитанные параметры валентной полосы О — Н согласуются с экспериментальными результатами [26]. Системы с сильными водородными связями в ацетилацетоне широко изучались экспериментально и теоретически методом матричной изоляции Крогина в [27]. Энльная форма ацетилацетона образует прочную внутримолекулярную водородную связь вида О...О с длиной связи $2.38\text{—}2.55\text{ \AA}$. Термодинамические параметры кето- и энльной форм в газовой фазе спектров определяли в зависимости от температуры в работе [28]. Кето- и энльная формы стабильны в газовой и жидкой фазе, а энльная форма более стабильна за счет внутренних водородных связей [29]. Спектры КР ацетилацетона, выделенного в матрице аргона, получены при температуре 10 K. В широком диапазоне обнаружены полосы, соответствующие энльной форме с малой интенсивностью. Эти эксперименты позволяют определить переходы из основного состояния в возбужденное состояние молекулы различных изомеров [30].

Из анализа указанных работ видно, что хотя колебательные спектры ацетилацетона достаточно много изучались, до сих пор остаются нерешенными вопросы, связанные с причиной формирования спектральной полосы $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$. Мало количество работ, посвященных анализу распределения потенциальной энергии в данном соединении, которая дает информацию о количественной доле колебательной энергии группы атомов и влиянии вибрации одного атома на вибрацию других атомов. В данной работе нами исследованы водородно-связанные комплексы ацетилацетона в водных растворах методами ИК спектроскопии, комбинационного рассеяния и теории функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ДЕТАЛИ

Спектры КР получали на спектрометре КР InVia Renishaw с дифракционной решеткой 1200 штр/мм . Время экспозиции — $100\text{ см}^{-1}/\text{с}$, разрешение 0.5 см^{-1} . В качестве источника возбуждения использовали аргоновый лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт . Спектры записывали с помощью детектора Renishaw CCD Camera ($\times 20$). ИК-Фурье-спектры получены на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S. Этот спектральный прибор был оснащен кюветой Diamond/ZnSe, а экспериментальные данные были проанализированы с использованием программного обеспечения Lab Solutions IR. Опыты проводили для чистого ацетилацетона и его водных растворов.

Все расчеты проводили в программе Gaussian 09W [31] с использованием подхода ТФП. Метод ТФП, особенно с гибридным функционалом B3LYP, успешно применяется для расчета энергий и различных физико-химических свойств молекулярных систем в растворах [32—34]. Обменно-корреляционный функционал B3LYP является наиболее известным и широко используемым гибридным приближением, которое представляет собой комбинацию трехпараметрического функционала Бекке и нелокальной корреляции, предложенной Ли, Янгом и Парром (B3LYP) [35]. Базисный набор $6\text{—}311++\text{G}(2\text{d}, \text{p})$ содержит диффузные функции, которые корректируют энергию, в противном случае волновые функции атомов перекрываются и увеличивают энергию. Функции диффузии и поляризации необходимы для более точного учета межмолекулярной водородной связи в базисном наборе. Поэтому в данном исследовании использовался базисный набор B3LYP/ $6\text{—}311++\text{G}(2\text{d}, \text{p})$. Исходный входной файл структуры молекулярной системы был подготовлен и визуализирован с помощью программного обеспечения Gauss View [36]. Для учета эффекта сольватации использовалась модель поляризуемой константы (IEF-PCM) [37]. Анализ распределения потенциальной энергии (РПЭ) был выполнен для расчета доли колебательных потенциальных энергий группы

атомов в молекуле. РПЭ-анализ проводили с помощью программы VEDA 4.0 [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ колебательных спектров

Колебательные спектры играют важную роль в описании молекулярных систем [33–35]. Ацетилацетон представляет собой нелинейную молекулу с 39 основными частотами колебаний на основе формулы $3N-6$. На рис. 1 представлены экспериментально полученные спектры комбинационного рассеяния, ИК-Фурье и рассчитанные спектры комбинационного рассеяния жидкого ацетилацетона. Эти спектральные полосы являются сложными и имеют несколько колебательных максимумов. Конечно, интенсивность в спектрах КР связана с дипольным моментом, а интенсивность в спектрах ИК-Фурье связана с изменением поляризуемости, поэтому одни полосы активны в КР, а другие активны в ИК-Фурье. Таким образом, из 39 колебаний в ацетилацетоне наблюдалось 14 в КР и 19 в ИК-Фурье, и эти полосы совпадают друг с другом. Интенсивность других частот очень мала. Для молекулы ацетилацетона был проведен анализ РПЭ, и теоретически определенные частоты были сопоставлены с экспериментальными значениями (табл. 1). Посредством этого анализа были определены доли (%) волновых чисел, принадлежащих каждой колебательной моде. В пятой колонке табл. 1 указано отношение расчетных частот к экспериментальным значениям (КР/ИК).

Как видно из табл. 1 расчетная частота валентных колебаний $C=O$ отличается от экспериментальной на 9%. Остальные частоты согласуются

с экспериментальными значениями с разницей $\pm 5\%$ (рис. 1).

Обратим внимание на валентные полосы $C=O$ и $C-H$, которые активно участвуют в межмолекулярном взаимодействии и хорошо представлены в колебательных спектрах. Ацетилацетон имеет две группы $C=O$, которые дают в спектрах две колебательные полосы: это симметричные и асимметричные валентные колебания (рис. 2). Причем в чистом состоянии максимумы этих полос приходятся на 1601 и 1727.6 см^{-1} с полушириной 46.2 см^{-1} . Такое большое значение полуширины может быть результатом перекрытия двух колебательных полос $C=O$ ацетилацетона. При рассмотрении водного раствора ацетилацетона с протон донорными свойствами (рис. 2а) максимум полосы спектра начинает смещаться в сторону более низких частот при количестве ацетилацетона в растворе 0.9 мольных долей (м. д.), а полуширина спектральной полосы, соответствующей асимметричному колебанию, увеличивается на 3.7 см^{-1} . Это смещение продолжается до количества ацетилацетона 0.1 м. д.. При наименьшем количестве ацетилацетона в растворе увеличивается интенсивность и высокочастотная асимметрия полосы. Точно так же максимум спектральной полосы смещается в сторону более низких частот по мере уменьшения процентного содержания ацетилацетона. При 0.1 м. д. эта частота составляет 1721.2 см^{-1} (полуширина 22.8 см^{-1}), и по сравнению с чистым состоянием наблюдается красное смещение на 6.4 см^{-1} . С уменьшением концентрации полуширина увеличивается. Появление такой широкой полосы и причина сдвигов связаны с образованием водородных связей в форме $C=O\cdots H$ между атомами кислорода в группах $C=O$ ацетилацетона и атомами водорода молекулы воды.

В спектрах КР чистого ацетилацетона максимум полосы валентных колебаний $C-H$ наблюдается при 2924.1 см^{-1} (полуширина 19.7 см^{-1}). Совершенно иная картина наблюдается, когда мы наблюдаем колебательную полосу $C-H$ в растворе ацетилацетона с водой. По мере уменьшения количества ацетилацетона в растворе максимум полосы спектра, соответствующей валентному колебанию $C-H$, смещается в сторону более высоких частот. Этот сдвиг максимален при количестве ацетилацетона не менее 0.1 м. д. (рис. 2б).

При уменьшении количества ацетилацетона до 0.1 м. д. наблюдается колебательная полоса $C-H$ при 2928.1 см^{-1} и сдвиг в синюю область на 4 см^{-1} (рис. 2). По нашему мнению, причиной такого синего сдвига могут быть водородные связи в форме $C-H\cdots O$ между атомом водорода метильной группы ацетилацетона и атомами кислорода воды для дальнейшего изучения таких изменений в колебательных полосах были проведены расчеты ТФП.

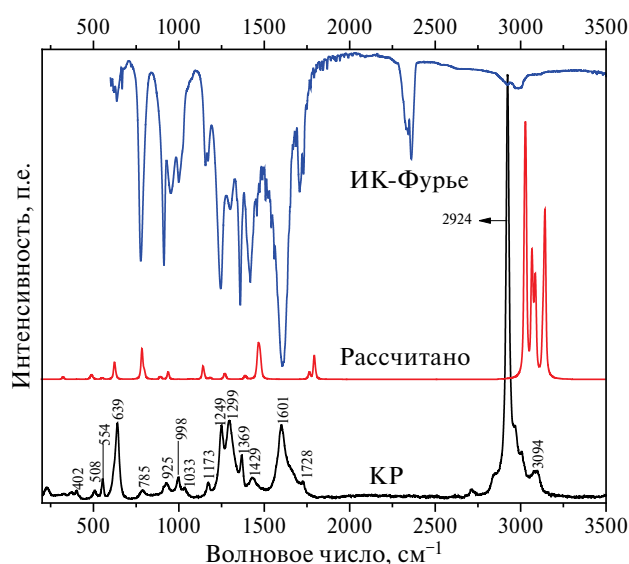


Рис. 1. Спектры КР (экспериментальный и расчетный) и ИК-Фурье чистого ацетилацетона.

Таблица 1. Частоты колебаний и отнесения нормальных форм ацетилацетона

Режим No. (i)	Наблюдаемый		Расчет- ный	Наблюдаемый/ Расчетный	Назначение (PED) (%)*
	КР	ИК		КР/ИК	
1			3142		82 % ν (CH), –11 % ν (CH)
2			3142		–13 % ν (CH), 71 % ν (CH)
3			3132		98 % ν (CH)
4	3094	2988	3085	1.04/0.97	–94 % ν (CH)
5	3094	2982	3085	1.00/0.97	93 % ν (CH)
6			3067		99 % ν (CH)
7	2924		3023	0.97/	94 % ν (CH)
8	2924		3023	0.97/	13 % ν (CH), –79 % ν (CH)
9	1728	1707	1793	0.96/0.95	89 % ν (OC)
10	1601	1607	1763	0.91/0.91	–90 % ν (OC)
11	1429	1418	1479	0.97/0.96	65 % β (HCH)
12			1473		61 % β (HCH), –15 % τ (HCCC)
13			1473		–72 % β (HCH), –19 % τ (HCCC)
14			1466		–69 % β (HCH), 23 % τ (HCCC)
15			1461		–67 % β (HCH), 16 % τ (HCCC)
16			1389		81 % β (HCH)
17	1369	1370	1388	0.99/0.99	–91 % β (HCH)
18	1299	1300	1270	1.02/1.02	–28 % ν (CC), 29 % β (HCC), 14 % β (CCO)
19	1249	1246	1255	1.00/0.99	75 % τ (HCCC)
20	1173		1185	0.99	36 % ν (CC), 18 % β (CCO), 22 % τ (HCCC)
21		1157	1143	/1.01	24 % β (HCC), –15 % β (HCH), 24 % τ (HCCC)
22			1076		19 % β (HCH), 28 % τ (HCCC), –16 % τ (HCCC), –27 % δ (OCCC)
23	1033		1060	0.97/	16 % β (CCC), 46 % τ (HCCC)
24	998	999	998	1.00/1.00	17 % β (HCH), 50 % τ (HCCC), 14 % δ (OCCC)
25	925	953	938	0.99/1.02	36 % ν (CC), –11 % β (HCH), –34 % τ (HCCC)
26		912	892	/1.02	42 % (CC), –29 % τ (HCCC)
27			798		91 % (CC)
28	785	777	784	1.00/0.99	59 % (CC), –17 % τ (HCCC)
29	639	636	624	1.02/1.02	20 % (CC), 15 % β (CCO), 24 % τ (HCCC), –18 % δ (OCCC)
30			551		61 % β (CCO), 16 % δ (OCCC)
31	554		500	1.11/	11 % β (CCO), 10 % τ (HCCC), –57 % δ (OCCC)
32	508		487	1.04/	15 % (CC), 55 % β (CCO), 13 % δ (OCCC)
33	402		410	0.98/	70 % β (CCC), –17 % τ (HCCC)
34			323		88 % β (CCC)
35			156		20 % β (CCC), 49 % τ (HCCC), 19 % δ (OCCC)
36			155		–94 % τ (HCCC)
37			141		58 % β (CCC), –16 % τ (HCCC), 14 % δ (OCCC)
38			56		91 % τ (CCCC)
39			41		–86 % τ (CCCC)

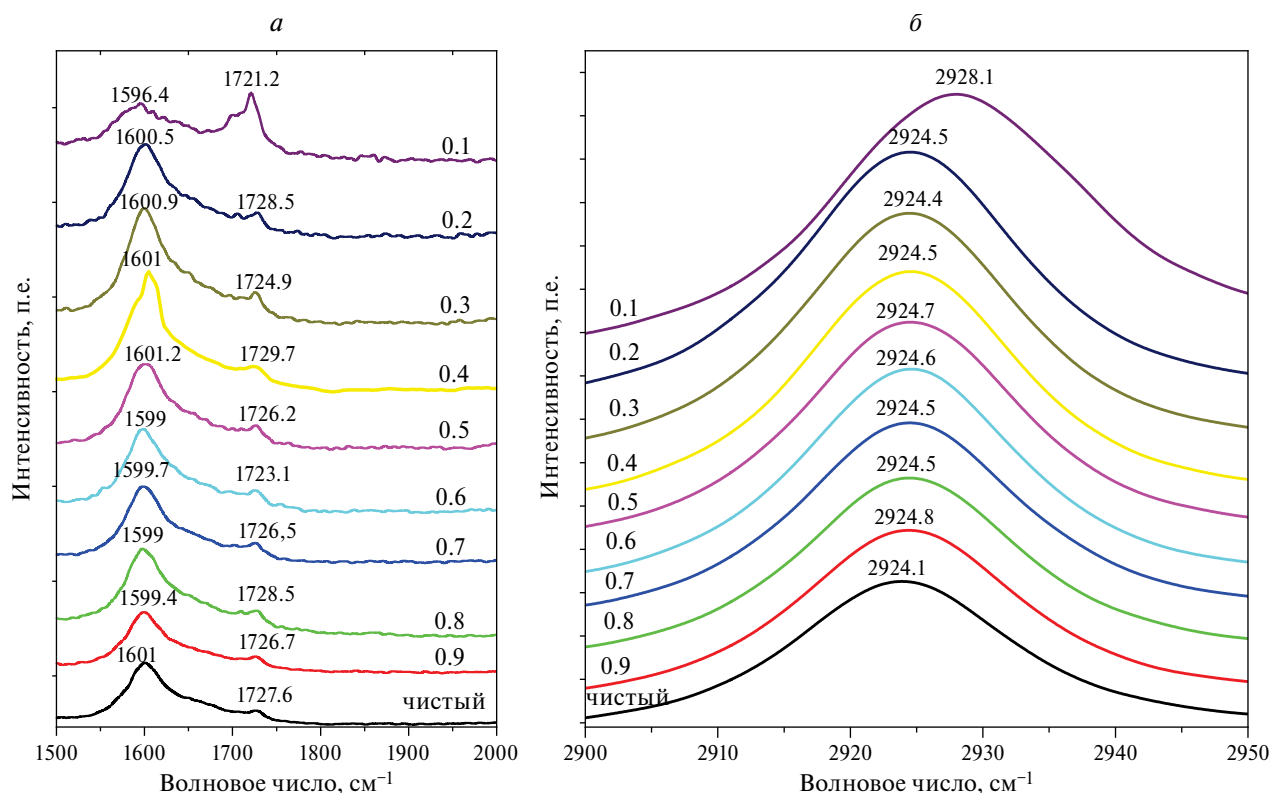


Рис. 2. Спектры КР в области $\text{C}=\text{O}$ (а) и валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ (б) в водных растворах ацетилацетона.

Результаты расчета для системы ацетилацетон-вода

На рис. 3 представлена оптимальная геометрия кетоформы ацетилацетона и его комплексов с водой, полученная *ab initio* расчетами. На рис. 3а показан мономер ацетилацетона, дипольный момент этого мономера равен 1.587 Д. На рис. 3б показан гетеродимер ацетилацетона и воды. Энергия образования и дипольный момент этого комплекса составляют 5.12 ккал/моль и 1.686 Д соответственно. Этот димер образован тремя водородными связями. Одним из них является прочная водородная связь (длина связи 1.897 Å) между атомом кислорода группы $\text{C5}=\text{O6}$ ацетилацетона и водородом воды (H18) в форме $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$. Остальные водородные связи представляют собой слабые водородные связи в форме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ через один атом Н метильных групп ацетилацетона и атом кислорода воды (длины связи 2.412 и 2.699 Å соответственно). Причина синего сдвига на рис. 3б может быть связана со связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Если посмотреть на расстояния между атомами, участвующими в связи, то расстояние между атомами C5 и O6 в случае мономера ацетилацетона составляет 1.210 Å. В случае гетеродимера с водой это расстояние несколько увеличивается (1.218 Å). Это означает, что эти атомы участвуют в водородных связях. В мономерном состоянии длины связей C7-H9 и C12-H14 составляют 1.090 и 1.095 Å соответственно, а в комплексе, образованном с одной молекулой воды, эти длины

связей не увеличиваются, а уменьшаются (длины связей 1.089 и 1.095 Å, соответственно). Это явление основано на неклассической водородной связи в форме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ [1, 34], благодаря чему в колебательных полосах $\text{C}-\text{H}$ наблюдался сдвиг в синюю сторону. В дальнейших расчетах число молекул воды в комплексах было увеличено до семи (рис. 4в-4з). Из этих рисунков видно, что ацетилацетон образует водородные связи в виде $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ с молекулами воды, за счет которых сдвиги полос в красную и синюю области равны, наблюдается в эксперименте.

В связи с тем, что количество слабых водородных связей в форме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ меньше, чем количество сильных водородных связей в форме $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$, сдвиги в полосе колебаний $\text{C}-\text{H}$ могут быть меньше проявляется. Чтобы подтвердить такие сдвиги, мы рассмотрим сдвиг этих полос, используя расчеты *ab initio*. На рис. 4 представлены расчетные спектры КР в области валентных полос $\text{C}=\text{O}$ для ацетилацетона и его водных растворов.

В связи с наличием двух (симметричного и антисимметричного) валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ ацетилацетона в спектре мономера присутствуют две колебательные полосы $\text{C}=\text{O}$. Это 1763 и 1793 cm^{-1} соответственно, а при добавлении одной молекулы воды к ацетилацетону для этих колебательных полос наблюдались красные смещения (15 и 30 cm^{-1} соответственно). По мере увеличения количества молекул воды смещение к более низкой частоте увеличивалось.

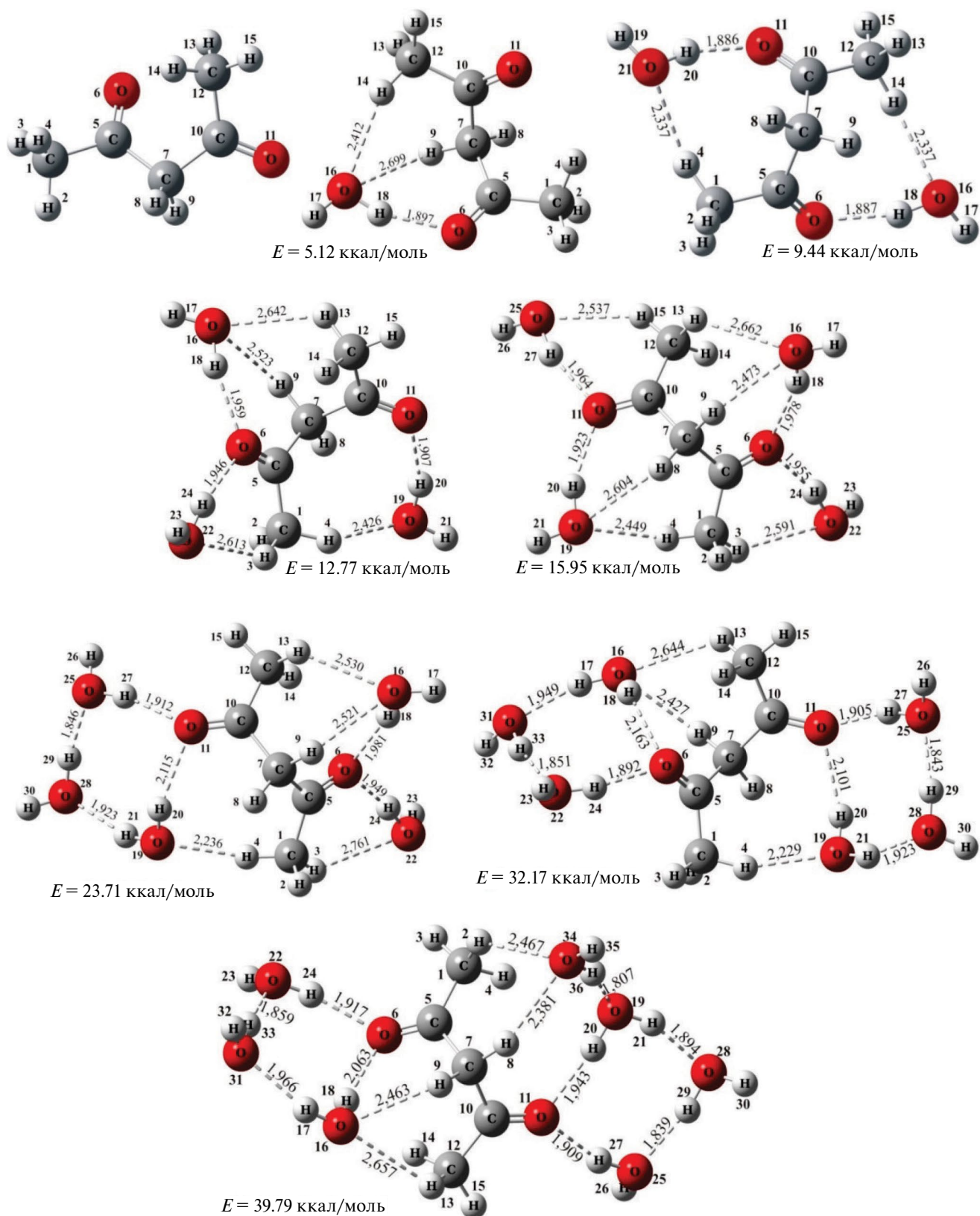


Рис. 3. Оптимальная геометрия ацетилацетона и его комплексов с водой.

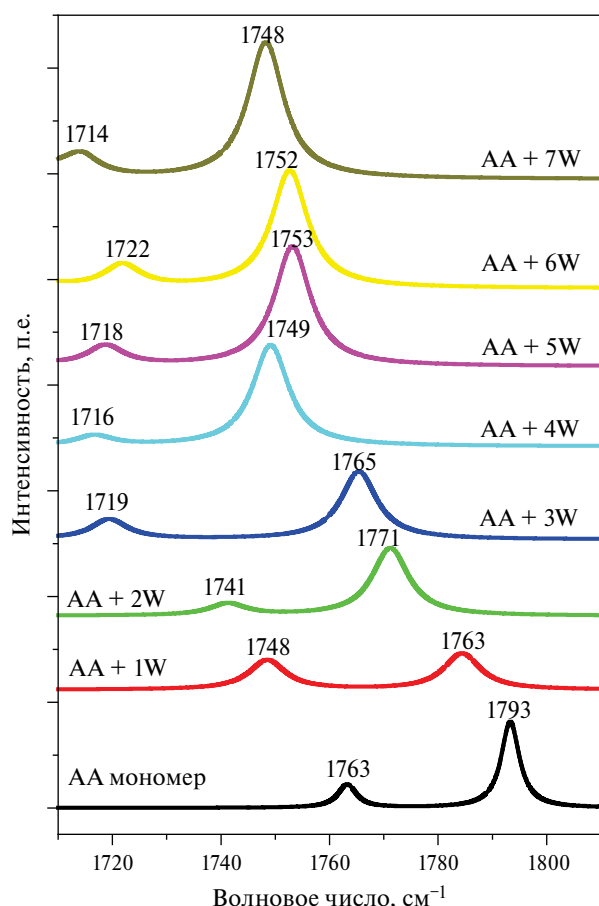


Рис. 4. Расчетные спектры КР в области валентных колебаний С=О ацетилацетона и его водных растворов (АА-ацетилацетон, W-вода).

Когда число молекул воды достигает семи, эти антисимметричные и симметричные колебательные полосы наблюдаются при 1714 и 1748 см^{-1} соответственно и сдвинуты на 49 и 45 см^{-1} по сравнению с мономером. Этот факт еще раз подтверждает наличие красного смещения в экспериментальных результатах. Эти результаты наблюдались и в нашей предыдущей работе [1, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью экспериментальных (КР и ИК-Фурье) и квантово-химических расчетов были изучены межмолекулярные взаимодействия в водных растворах ацетилацетона и различных его концентрациях. По мере уменьшения мольной доли ацетилацетона в водном растворе наблюдается сдвиг полосы валентных колебаний С=О в низкочастотную область, а полосы валентных колебаний С—Н в высокочастотную область. Колебательный спектр ацетилацетона рассчитывали методом ТФП. Результаты расчета позволили интерпретировать спектры и определить формы колебаний. Показано, что

молекулы ацетилацетона и воды образуют различные кластеры с Н-связями. По мере увеличения числа молекул воды кластер становится более стабильным. Образование кластеров происходит за счет Н-связей форм С—Н...О и С=О...Н.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jumabaev A., Khudaykulov B., Doroshenko I. et al. // *Vibrat. Spectrosc.* 2022. V. 122. P. 1.
2. Hushvaktov H., Khudaykulov B., Jumabaev A. et al. // *Mol. Cryst. Liq.* 2022. V. 749. P. 124.
3. Laptinskiy K.A., Khmeleva M.Yu., Sarmanova O.E. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. Suppl. 1. P. S8.
4. Горайнов С.В., Крылов А.С., Лухачева А.Ю. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 9. С. 1253; Goryainov S.V., Krylov A.S., Likhacheva A.Y. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 9. P. 962.
5. Hushvaktov H., Jumabaev A., Doroshenko I. et al. // *Vibrat. Spectrosc.* 2021. V. 117. Art. No. 103315.
6. Khodiev M., Holikulov U. // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 382. P. 121960.
7. Jumabaev A., Holikulov U., Hushvaktov H. et al. // *Ukr. J. Phys.* 2022. V. 67. P. 602.
8. Компанеец В.В., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 351; Kompaneets V.V., Karimullin K.R., Vasilieva I.A., Naumov A.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 3. P. 272.
9. Howard D., Kjaergaard H., Huang J. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. P. 7980.
10. Trivella A., Wassermann T.N., Mestdagh J.M. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 8300.
11. Dannenberg J., Rios R. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 6714.
12. Caminati W., Grabow J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. V. 128. No. 3. P. 854.
13. Belova N., Oberhammer H., Trang N. et al. // *J. Organ. Chem.* 2014. V. 79. P. 5412.
14. Yang Z., Zhu J., Wu B. et al. // *J. Chem. Eng. Data* 2010. V. 55. P. 1527.
15. Sandusky P. et al. // *J. Chem. Educ.* 2014. V. 91. P. 739.
16. Tayyari S.F., Milani-nejad F. et al. // *Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2000. V. 56. P. 2679.
17. Xie B., Cui G., Fang W.H. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. V. 13. No. 6. P. 2717.
18. Boese R., Antipin M., Blaser D. et al. // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 102. P. 8654.
19. Cleland W.W., Kreevoy M.M. // *Science.* 1994. V. 264. P. 1887.
20. Warshel A., Papazyan A., Kollman P.A. et al. // *Science.* 1994. V. 269. P. 102.
21. Cleland W.W., Kreevoy M.M. // *Science.* 1995. V. 269. P. 1771.

22. *Hibbert F., Emsley J.* // Adv. Phys. Org. Chem. 1990. V. 26. P. 255.
23. *Gurushankar K. et al.* // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 10. P. 781.
24. *Tukhvatullin F., Hudayberdiev B., Jumabaev A. et al.* // J. Mol. Liq. 2010. V. 155. P. 67.
25. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 671; *Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 559.
26. *Mavri J., Grdadolnik J.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 2039.
27. *Nakanishi H., Morita H., Nagakura S. et al.* // BCSJ. 1977. V. 50. P. 2255.
28. *Iijima K., Ohnogi A., Shibata S. et al.* // J. Mol. Struct. 1987. V. 156. P. 111.
29. *Coussan S., Ferro Y., Trivella A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 3920.
30. *Mohacek-Grosev V., Furic K., Hrvoje I. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 5820.
31. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
32. *Kazachenko A.S., Holikulov U., Issaoui N. et al.* // Z. Phys. Chem. 2023. V. 237. No. 11. P. 1821.
33. *Khodiev M. Kh., Holikulov U.A., Jumabaev A. et al.* // J. Mol. Liq. 2023. V. 382. Art. No. 121960.
34. *Kazachenko A.S., Issaoui N., Holikulov U. et al.* // Z. Phys. Chem. 2024. V. 238. P. 89.
35. *Devlin F.J., Finley J.W., Stephens P.J. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. No. 46. P. 16883.
36. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* GaussView. v. 6.0.16. Semichem Inc Shawnee Mission KS, 2016.
37. *Tomasi J., Mennucci B., Cancès E.* // J. Mol. Struct. 1999. V. 464. P. 211.
38. *Jamroz M.H.* Vibrational energy distribution analysis VEDA 4. Warsaw, 2004—2010.

Study of hydrogen-bonded complexes in aqueous solutions of acetylacetone using vibrational spectroscopy and ab initio calculations

**A. A. Jumabaev^{1, *}, H. A. Hushvaktov¹, A. A. Absanov¹, B. B. Khudaykulov¹,
U. A. Holikulov¹, A. M. Norkulov¹**

¹*Samarkand State University, Department of Optics and Spectroscopy, Samarkand, 140104 Uzbekistan
e-mail: jumabaev2@rambler.ru

The Raman scattering and FT-IR absorption spectra of pure acetylacetone and its aqueous solutions at room temperature and atmospheric pressure were studied. The results of experiments and calculations show that with a decrease in the amount of acetylacetone in the solution, a red shift of the C=O stretching vibration band and a blue shift of the C-H stretching vibration band are observed. A potential energy distribution analysis was carried out for the monomeric molecule of the keto form of acetylacetone. The calculated and observed vibration frequencies are in good agreement. Calculations show that acetylacetone forms molecular clusters with water molecules in the form of C=O...H and C-H...O hydrogen bonds, which leads to a change in the shape of the spectral bands.

Keywords: acetylacetone; hydrogen bond; Raman scattering; FT-IR; DFT; PED; red shift; blue shift