



UDC: 535.012

Jurabek SULAYMONOV,

Doktorant, Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston

E-mail: sulaymonovjurabek@samdu.uz, ORCID: 0009-0009-6098-819X

Ahmad ABSANOV,

Fizika-matematika fanlari doktori (DSc), Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston

O'tkir XOLIKULOV,

Fizika-matematika fanlari doktori (DSc), Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston

ORCID: 0000-0001-9144-5504

Ashraf BOLIIYEV,

Talaba, Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston

PhD G'.Eshonqulov taqrizi asosida

SPECTROSCOPIC EVIDENCE AGAINST CLASSICAL HALOGEN BONDING IN IODOBENZENE+DMF BINARY MIXTURES

Annotation

The identification of blue shifts in halogen-bonded complexes is of great interest, which has led to numerous studies on the origin of this phenomenon. In this work, evidence against classical halogen bonding between iodobenzene (C_6H_5I) and dimethylformamide (DMF) was investigated using FTIR spectroscopy and quantum-chemical calculations. For the first time, the presence of an unconventional blue shift in rare halogen bonds was experimentally recorded in binary mixtures of iodobenzene + DMF. This blue shift was also theoretically confirmed via quantum-chemical calculations. Furthermore, the interaction was verified using excess infrared spectroscopy. In addition, the magnitude of the blue shift of the C-I bond was experimentally determined to be 6 cm^{-1} using infrared spectroscopy.

Keywords: Iodobenzene, DMF, IR spectrum, blue shift.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ПРОТИВ КЛАССИЧЕСКОЙ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ЙОДБЕНЗОЛА И ДМФА

Аннотация

Обнаружение синих сдвигов в галогенсвязанных комплексах вызывает большой интерес, что привело к многочисленным исследованиям происхождения этого явления. В данной работе с помощью ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов изучены доказательства против классического галогенного взаимодействия между йодбензолом (C_6H_5I) и диметилформамидом (ДМФ). Впервые наличие нетрадиционного синего сдвига в редких галогенных связях экспериментально зарегистрировано в бинарных смесях йодбензол + ДМФ. Этот синий сдвиг также подтвержден теоретически с помощью квантово-химических расчетов. Кроме того, наличие взаимодействия подтверждено с использованием спектроскопии избыточного инфракрасного поглощения. Дополнительно экспериментально установлено, что величина синего сдвига связи C-I составляет 6 см^{-1} по данным ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: Йодбензол, Диметилформамид, ИК-спектр, синий сдвиг.

YODOBENZOL+DMF IKKILIK ARALASHMALARIDA KLASSIK GALOGEN BOG'LANISHGA QARSHI SPEKTROSKOPIK DALILLAR

Annotatsiya

Galogen bog'lanishli komplekslarda ko'k siljishlarni aniqlash katta qiziqish uyg'otadi, bu esa hodisaning kelib chiqishi bo'yicha ko'plab tadqiqotlar olib borilishiga sababchi bo'ldi. Bu ishda yodbenzol (C_6H_5I) va dimetil formamid (DMF) o'rtasidagi yod asosidagi klassik galogen o'zaro ta'sirga qarshi dalillar FTIR spektroskopiyasi va kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganildi. Ushbu ishda kamdan-kam uchraydigan galogenli bog'lanishlarda noan'anaviy ko'k siljish mavjudligini birinchi bor yodbenzol+dimetilformamid ikkilik aralashmalarida eksperimental qayd qilindi. Bu ko'k siljish nazariy jihatdan ya'ni kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida ham tasdiqlandi. Shuningdek ortiqcha infraqizil spektroskopiyasi qo'llanilgan holda ta'sir borligi aniqlandi. Bundan tashqari C-I bog'ining ko'k siljish kattaligi 6 cm^{-1} ekanligi infraqizil spektri yordamida tajribada aniqlandi.

Kalit so'zlar: Yodbenzol, DMF, IQ spektr, ko'k siljish.

Kirish. Vodorod atomiga o'xshash, R-X shaklidagi galogen atomlari (X) ham elektron donorlari bilan o'zaro ta'sir qilish uchun elektron akseptorlari bo'lishi mumkin. Bu turdagi o'zaro ta'sirlar ba'zi jihatlari bilan vodorod bog'lanishlariga (HB) o'xshash va galogen bog'lanishlar (XB) deb ataladi [1-3]. Politzer va boshqalar [4-7] XB ning kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sir ekanligini aniqladi, bunda galogen atomidagi elektrofil joyi, ya'ni σ teshigi qo'shni molekulada nukleofil bo'lgan joyini o'ziga tortadi. XB va HB o'rtasida bir qator o'xshashliklar topildi. Masalan, Metrangolo va boshqalar [8] XB ning yo'nalish va tanlashga ham ega ekanligini aniqladilar. Wang va boshqalar [9], shuningdek Cheng va boshqalar [10] XB ning an'anaviy qizil siljishlari va XB ning noan'anaviy ko'k siljishlari ham borligini aniqladilar. Umeyama va Morokuma [11] XB komplekslarining hosil bo'lishi ham elektrostatik effektlar, qutblanish va dispersiya bilan chambarchas bog'liqligini xulosa qilishgan. Noh va boshqalar [12] XB

va HB ikkalasi ham molekulyar tuzilmalar ustidagi tuzilmalarni barqarorlashtirishga ijobiy hissa qo'shishi mumkinligini takidlashgan. Li va boshqalar [13] ba'zi komplekslarda XB va HB o'rtasida sezilarli kooperativlik borligini aniqlagan. Zheng va uning hammualiflari [14] dimetilsulfoksid (DMSO) hamda ftorlangan benzol hosilalari o'rtasidagi XB va HB o'zaro ta'sirlarini eksperimental va nazariy usullar yordamida o'rgananganlar. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarni chuqurroq tahlil qilish maqsadida ortiqcha IQ (excess IR) spektroskopiyasi ham keng qo'llanilgan [15]. Adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlariga ko'ra, galogen bog'lanishning (XB) yuzaga kelishi qat'iy universal shartlarga emas, balki muhit va molekulyar struktura omillariga sezilarli darajada bog'liq [16].

Ko'plab tadqiqotlar galogenlarning XB hosil qilish qobiliyati $I > Br > Cl >> F$ ketma-ketlikda kamayib borishini ko'rsatadi, bunda yod atomlari odatda eng katta σ -teshikka ega bo'lib, eng kuchli galogen bog'lanishlarni hosil qiladi, xlor esa nisbatan zaifroq σ -teshik bilan tavsiflanadi. Galogen bog'lanishlarga oid tadqiqotlarning katta qismi vibratsion spektrlarda kuzatiladigan qizil siljish (red shift) hodisasiga bag'ishlangan. Aksincha, ko'k siljish (blue shift) holatlari nisbatan kam o'rganilgan bo'lib, mavjud ma'lumotlar asosan kvant-kimyoviy hisoblash natijalariga asoslanadi. Ko'k siljish odatda bog' uzunligining qisqarishi va tebranish chastotasining ortishi bilan tavsiflanadi.

Yuqoridagilarni inobatga olgan holda, ushbu ishda galogen bog'lanishning mavjudligi va xususiyatlarini aniqlash maqsadida yodbenzol (PhI) va dimetilformamid (DMF) dan iborat ikkilik sistema tanlandi. Mazkur tizimda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni aniqlash uchun infraqizil (IQ) spektroskopiya usulidan foydalanildi. Bundan tashqari, o'zaro ta'sirlarning nozik jihatlarini chuqurroq tahlil qilish maqsadida ortiqcha IQ (excess IR) spektroskopiyasi ham qo'llanildi.

Tajriba bo'limi

Materiallar

Yodbenzol (C_6H_5I (>98 %)) va dimetilformamid (DMF (>98 %)) va ularning ikkilik aralashmalarini 0.1-1 mol ulushli konsentratsiyalarda tajribalar o'tkazildi.

FTIR Spektroskopiyasi

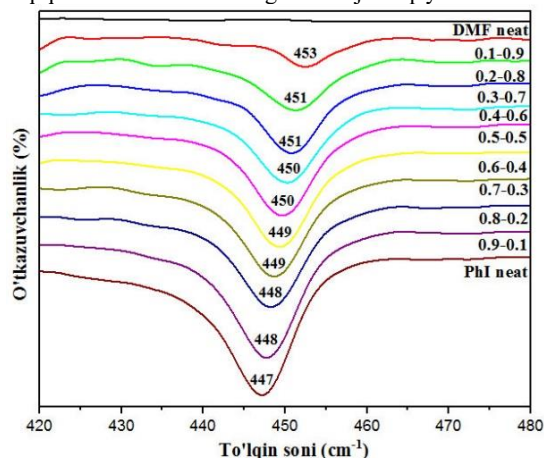
Tadqiqotlarda Shimadzu IRTracer-100 Furiye transformatsiyali infraqizil (FTIR) spektrofotometri qo'llanildi. O'lchovlar 0.25 cm^{-1} diapazondagi ajrata olish va 20 spektr/soniya tezlikda skanerlash qobiliyatida amalga oshirildi. Barcha tajribalar xona haroratida amalga oshirildi.

Natijalar va muhokama

3.1. Yodbenzol-dimetilformamid (PhI+DMF) ikkilik aralashmalarining tebranish spektrlari

Yodbenzol (PhI) molekulasida yod atomining yuqori qutblanuvchanligi tufayli aniq ifodalangan σ -teshik mavjudligi ma'lum. Shu sababli PhI galogen bog'lanish (XB) donor sifatida qaralishi mumkin. Dimetilformamid (DMF) molekulasida esa kislorod atomining yolg'iz elektron jufti mavjud bo'lib, u potensial nukleofil markaz sifatida σ -teshik bilan o'zaro ta'sirlashishi mumkin. Shundan kelib chiqib, PhI-DMF ikkilik sistemasida galogen bog'lanish yuzaga kelishi ehtimoli ilgari surildi. Mazkur farazni tekshirish maqsadida ikkilik aralashmaning turli mol ulushlaridagi (0.1-1) infraqizil (IQ) spektrlari tahlil qilindi. Xususan, galogen bog'lanishga sezgir bo'lgan C-I bog'ining tebranish chastotasidagi o'zgarishlarga e'tibor qaratildi.

2-rasmda PhI+DMF aralashmasining $420\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ diapazondagi IQ spektrlari keltirilgan. Ushbu sohada 447 cm^{-1} da kuzatilgan cho'qqi C-I bog'ining valent tebranishiga mos keladi. Aralashmada PhI ning mol ulushi 0.1 ga teng bo'lganda ushbu cho'qqining 453 cm^{-1} gacha siljishi kuzatildi, ya'ni 6 cm^{-1} ga teng ko'k siljish qayd etildi. Ma'lumki, infraqizil faol tebranishlar dipol momentning tebranish koordinatasi bo'yicha o'zgarishi ($d\mu/dQ \neq 0$) bilan bog'liq. Klassik galogen bog'lanish tizimlarida odatda C-X bog'ining cho'zilish tebranishi qizil siljishga uchrashi, ya'ni bog' uzunligining ortishi va tebranish chastotasining kamayishi kuzatiladi. Biroq, ushbu tadqiqotda C-I tebranishining ko'k siljishi qayd etildi.



2-rasm. Yodbenzol va dimetilformamid ikkilik aralashmasining $420\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ oralig'idagi infraqizil spektrlaridagi C-I bog' tebranishi.

Yodbenzol (PhI) tarkibidagi yod atomi va dimetilformamid (DMF) molekulasidagi kislorod atomi o'rtasida o'zaro ta'sir mavjud deb qaraladi. Bunga asosiy sabab yod atomining elektrofil xususiyatga ega bo'lgan σ -hole hududining mavjudligidir. Ushbu musbat elektrostatik potensial DMF molekulasidagi kislorod atomining yolg'iz elektron juftlari bilan nisbatan yo'nalgan o'zaro ta'sirlashuvni hosil qilishi mumkin.

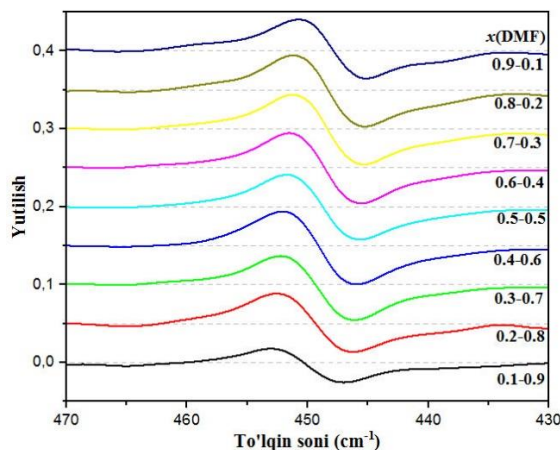
3.2. Yodbenzol-dimetilformamid (PhI+DMF) ikkilik aralashmalarining ortiqcha infraqizil spektrlari

Ortiqcha infraqizil spektri (Excess IR yoki ΔIR) klassik infraqizil spektroskopiyadan farqli ravishda ideal aralashma bilan haqiqiy tizim o'rtasidagi og'ishlarni tahlil qilishga asoslangan usul hisoblanadi. Ushbu metod aralashma ichidagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar mavjudligini va ularning intensivlikka ta'sirini ajratib ko'rsatish imkonini beradi. Shuni alohida ta'kidlash lozimki,

Excess IR spektri asosan yutilish intensivligidagi o'zgarishlarni ifodalaydi, chastota siljishini emas. Shu asosda, keyingi bosqichda PhI-DMF tizimining turli tebranish sohalarida, xususan C-I bog'iga mos keluvchi diapazonda ortiqcha infraqizil (Excess IR) spektrlari tahlil qilinadi.

4-rasmda PhI-DMF aralashmasining 420-480 cm^{-1} oralig'idagi ortiqcha infraqizil (Excess IR) spektri keltirilgan. Bu soha yodbenzol tarkibidagi C-I valent tebranishlariga mos keladi. Absissa o'qi tebranish chastotasini (cm^{-1}), ordinata o'qi esa ortiqcha molyar yutilish koeffitsienti (ϵ^E) ni ifodalaydi.

Olingan natijalardan ko'rinadiki, barcha konsentratsion nisbatlarda ~445-448 cm^{-1} atrofida manfiy ϵ^E signali, hamda ~450-455 cm^{-1} oralig'ida musbat ϵ^E signali kuzatiladi. Bu holat tizimda ikki xil populyatsiyaning mavjudligini anglatadi: biri DMF bilan o'zaro ta'sirga kirishmagan (erkin) PhI molekullari, ikkinchisi esa DMF bilan zaif, yo'nalgan o'zaro ta'sirga kirishgan PhI molekullaridir.



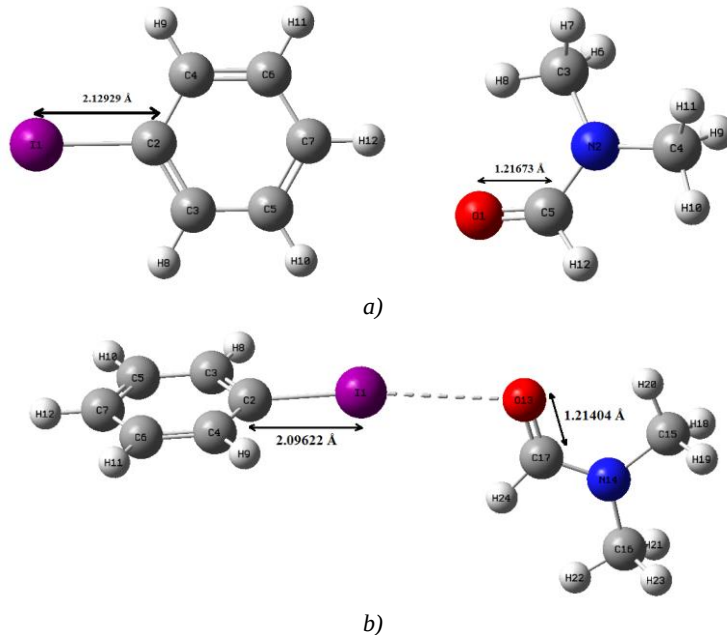
4-rasm. Yodbenzol va dimetilformamidning 420-480 cm^{-1} oralig'idagi ortiqcha infraqizil (Excess IR) spektri. Yuqoridan pastga DMF kamaygan.

Ushbu natija aralashmada molekullararo komplekslashish yoki noan'anaviy galogen bog'lanishga xos dinamik muvozanat mavjudligini ko'rsatadi.

3.3. Yodbenzol, dimetilformamid va ularning ikkilik aralashmalari uchun kvan-kimyoviy hisoblashlar

Yuqoridagi tajribalarda aniqlangan noan'anaviy galogen bog'lanish natijasida kuzatilgan C-I tebranishlaridagi ko'k siljishning molekulyar tabiatini chuqurroq tushunish maqsadida yodbenzol monomeri hamda uning dimetilformamid (DMF) bilan hosil qilgan 1:1 kompleksi kvant-kimyoviy (DFT) hisoblashlar yordamida o'rganildi. Ushbu hisoblashlarda bog' uzunliklarining o'zgarishi, tabiiy bog'lanish orbitalari (NBO) tahlili hamda hisoblangan infraqizil spektrlaridagi chastota siljishlari asosiy diagnostik parametrlar sifatida qaraldi.

Dastlab C-I bog' uzunligidagi o'zgarishlar tahlil qilindi, chunki bog' uzunligining qisqarishi odatda tebranish chastotasining yuqori qiymatlarga siljishi (ko'k siljish) bilan korrelyatsiyalanadi. 5(a)-rasmda monomer holatidagi yodbenzol va DMF uchun tegishli C-I bog' uzunliklari keltirilgan bo'lib, C-I bog'i 2.12929 Å teng ekanligi aniqlandi.



5-rasm. a) Yodobenzol, dimetilformamidlarning monomeridagi va ularning b) 1:1 komplekslaridagi C-I hamda C=O bog' uzunliklari.

5(b)-rasmda esa 1:1 kompleks holatida ushbu qiymat C-I uchun 2.09622 Å ga teng bo'lib, bog' uzunligida kichik lekin sezilarli qisqarish kuzatiladi. Bu holat kompleks hosil bo'lishi natijasida elektron zichlikning qayta taqsimlanishini ko'rsatadi.

Geometrik optimallashtirilgan 1:1 kompleksda I...O atomlararo masofa taxminan 3.1 Å ni, C-I...O burchagi esa ~173° ni tashkil etdi. Ushbu geometriya galogen bog'lanishning yo'nalgan tabiatga ega ekanligini ko'rsatadi, chunki ideal galogen bog'lanish geometriyasi odatda 180° ga yaqin qiymat bilan tavsiflanadi.

Molekulyar o'zaro ta'sirning elektron tabiatini aniqlash uchun NBO (Natural Bond Orbital) tahlili amalga oshirildi. Ushbu yondashuv donor-akseptor o'zaro ta'sirlarni, xususan $n(O) \rightarrow \sigma^*(C-I)$ turidagi elektron zichlik uzatilishini aniqlash imkonini beradi. Bu yerda DMF tarkibidagi kislorod atomining yolg'iz elektron jufti donor sifatida, C-I bog'ining antibog'lovchi orbitallari esa akseptor sifatida ishtirok etadi.

Ikkinchi tartibli perturbatsiya nazariyasi asosida hisoblangan stabilizatsiya energiyasi ($E(2)$) donor-akseptor orbitalar orasidagi delokalizatsiya natijasida yuzaga keladigan barqarorlashuvni ifodalaydi.

NBO tahlili natijasida ikkita yolg'iz elektron jufti mavjudligi sababli ikki xil stabilizatsiya energiyasi qiymatlari kuzatildi: $LP(O_{13}) \rightarrow \sigma^*(I_1-C_2)$ o'tishlari uchun $E^{(2)}$ mos ravishda 1.32 kcal/mol va 2.98 kcal/mol ga teng ekanligi aniqlandi. Ushbu o'tishlar uchun orbital energiyalar farqi $E(j) - E(i)$ qiymatlari mos ravishda 0.96 va 0.49 kcal/mol ni tashkil etdi. Bu kichik energiya farqlari donor va akseptor orbitalar orasidagi elektron uzatilishining energetik jihatdan qulay ekanligini ko'rsatadi.

Xulosa. Ushbu ishda yodbenzol (PhI) va dimetilformamid (DMF) ikkilik aralashmalarida molekullararo o'zaro ta'sirlar natijasida infraqizil spektrlarida yuzaga keladigan noan'anaviy ko'k siljish hodisasi C-I va C=O tebranishlari misolida tahlil qilindi. Eksperimental natijalarga ko'ra, C-I bog'ining tebranish chastotasi 6 cm^{-1} ga, C=O bog'ining tebranishi esa 20 cm^{-1} ga ko'k siljishga uchragani aniqlandi. Excess IR spektrlari tahlili yod atom va kislorod atomlari o'rtasida molekullararo o'zaro ta'sir mavjudligini ko'rsatib, tizimda yo'nalgan zaif komplekslashish sodir bo'layotganini tasdiqladi. Ushbu natijalar PhI-DMF tizimida kuchsiz, noan'anaviy galogen bog'lanish mavjud bo'lishi ehtimolini qo'llab-quvvatlaydi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar ham eksperimental kuzatuvlar bilan mos keluvchi natijalarni berdi. C-I bog'i uchun 3 cm^{-1} ga teng ko'k siljish hisoblab topildi. NBO tahlili natijasida $n(O) \rightarrow \sigma^*(C-I)$ donor-akseptor o'zaro ta'sirlar aniqlanib, $E^{(2)}$ stabilizatsiya energiyalari 1.32 va 2.98 kcal/mol ga teng ekanligi qayd etildi.

Umuman olganda, olingan eksperimental va kvant-kimyoviy natijalar PhI-DMF tizimida zaif, yo'nalgan molekullararo o'zaro ta'sirlar mavjudligini ko'rsatadi va bu hodisa noan'anaviy galogen bog'lanishning spektral belgilarini izohlashda muhim ahamiyatga ega bo'lishi mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Legon, A. C. (2010). The halogen bond: an interim perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(28), 7736-7747.
2. Priimagi, A., Cavallo, G., Metrangolo, P., & Resnati, G. (2013). The halogen bond in the design of functional supramolecular materials: recent advances. *Accounts of chemical research*, 46(11), 2686-2695.
3. Legon, A. C. (1999). Prereactive complexes of dihalogens XY with Lewis bases B in the gas phase: a systematic case for the halogen analogue $B \cdots XY$ of the hydrogen bond $B \cdots HX$. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(18), 2686-2714.
4. Clark, T., Hennemann, M., Murray, J. S., & Politzer, P. (2007). Halogen bonding: The σ -hole: Proceedings of "Modeling interactions in biomolecules II", Prague, September 5th–9th, 2005. *Journal of molecular modeling*, 13(2), 291-296.
5. Politzer, P., Lane, P., Concha, M. C., Ma, Y., & Murray, J. S. (2007). An overview of halogen bonding. *Journal of molecular modeling*, 13(2), 305-311.
6. Politzer, P., Murray, J. S., & Clark, T. (2010). Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(28), 7748-7757.
7. Politzer, P., & Murray, J. S. (2013). Halogen bonding: an interim discussion. *ChemPhysChem*, 14(2), 278-294.
8. Metrangolo, P., Neukirch, H., Pilati, T., & Resnati, G. (2005). Halogen bonding based recognition processes: a world parallel to hydrogen bonding. *Accounts of chemical research*, 38(5), 386-395.
9. Wang, W., Wong, N. B., Zheng, W., & Tian, A. (2004). Theoretical study on the blueshifting halogen bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(10), 1799-1805.
10. Cheng, J., Li, R., Li, Q., Jing, B., Liu, Z., Li, W., ... & Sun, J. (2010). Prominent effect of alkali metals in halogen-bonded complex of $MCCBr \cdots NCM'(M \text{ and } M' = H, Li, Na, F, NH_2, \text{ and } CH_3)$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(37), 10320-10325.
11. Umeyama, H., & Morokuma, K. (1977). The origin of hydrogen bonding. An energy decomposition study. *Journal of the American Chemical Society*, 99(5), 1316-1332.
12. Noh, S. K., Jeon, J. H., Jang, W. J., Kim, H., Lee, S. H., Lee, M. W., ... & Kahng, S. J. (2013). Supramolecular $Cl \cdots H$ and $O \cdots H$ Interactions in Self-Assembled 1, 5-Dichloroanthraquinone Layers on Au (111). *ChemPhysChem*, 14(6), 1177-1181.
13. Li, Q., Lin, Q., Li, W., Cheng, J., Gong, B., & Sun, J. (2008). Cooperativity between the halogen bond and the hydrogen bond in $H_3N \cdots XY \cdots HF$ complexes (X, Y = F, Cl, Br). *ChemPhysChem*, 9(15), 2265-2269.
14. Zheng, Y. Z., Wang, N. N., Zhou, Y., & Yu, Z. W. (2014). Halogen-bond and hydrogen-bond interactions between three benzene derivatives and dimethyl sulphoxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(15), 6946-6956.
15. Li, Q., Wu, G., & Yu, Z. (2006). The role of methyl groups in the formation of hydrogen bond in DMF- methanol mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, 128(5), 1438-1439.
16. Carlsson, A.C.C., Veiga, A. X., & Erdelyi, M. (2015). Halogen bonding in solution. *Halogen bonding II: impact on materials chemistry and life sciences*, 49-76.