# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОХЛОР ВАНАДИЛ АЦЕТАТА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

**Музафаров Фарух Ихтиёрович**
*Бухарский государственный медицинский университет*
*E-mail: muzafarov.farux@bsmi.uz*

**Аннотация:** В статье приведены результаты квантово-химических расчетов, проведенных для выяснения пространственной, а также электронной структуры монохлор ванадил ацетата, произведенного согласно программе Gaussian. Использовали композитные методы семейства Gaussian (G4), а также методы теории функционала плотности (DFT) (BLYP/6-311+G(d,p)).
**Ключевые слова:** молекула, заряд, структура, квантово-химические расчеты.
**Abstract:** The article presents the results of quantum-chemical calculations carried out to clarify the spatial as well as the electronic structure of monochlor acetate vanadily produced according to the Gaussian program. Composite methods of the Gaussian family (G4) and density functional theory (DFT) methods (BLYP / 6-311 + G (d, p)) were used.
**Key words:** molecule, charge, structure, quantum-chemical calculations.
**Annotatsiya:** Maqolada Gaussian dasturi yordamida olingan ma’lumotlar asosida monoxlor atsetat vanadillining fazoviy hamda elektron tuzilishini aniqlashga qaratilgan kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalari keltiriladi. Hisob-kitoblar Gaussian oilasiga mansub kompozit metodlar (G4) hamda zichlik funksional nazariyasiga (DFT) asoslangan usullar (BLYP/6-311+G(d,p)) orqali bajarildi.
**Kalit so‘zlar:** molekula, zaryad, tuzilma, kvant-kimyoviy hisoblashlar.

## Введение

В настоящее время квантово-химические методы расчета являются наиболее важным и удобным способом изучения электронной структуры вещества. На основании квантово-химических расчетов возможно изучение электронной структуры сложных соединений. Это также позволяет прогнозировать конкурирующие донорные центры комплексообразующогося полидентантного, полифункционального лиганда.

С помощью методов квантовой химии можно спрогнозировать многие свойства соединений в принципе с любой точностью, то есть можно рассчитать такие характеристики, как геометрические параметры молекул, определяющие равновесную структуру, потенциальные поверхности, электронные спектры, энергии разрыва межатомных связей [1-4] и т.д.

Ванадий(IV) и его координационные соединения традиционно привлекают внимание благодаря их каталитической активности,


ISSN 3030-3907

биологической значимости, а также выраженным редокс-свойствам. Комплексы ванадила ($VO^{2+}$) с кислород- и галогенсодержащими лигандами используются в моделировании активных центров металлопротеинов, в химии биомиметического катализа и в материаловедении.

Монохлор ванадил ацетат представляет собой интересный объект для изучения, поскольку сочетает кислородные и хлоридные донорные группы, что может приводить к перестройке электронной структуры и изменению реакционной способности комплекса. Применение квантово-химических методов позволяет получить детальное представление о природе связи V–O, V–Cl и уточнить геометрию комплекса, что трудно достижимо классическими экспериментальными методами.

Целью настоящей работы является изучение электронной структуры и геометрических характеристик монохлор ванадил ацетата методом квантовой химии, а также анализ влияния хлорид-лиганда на распределение электронной плотности в комплексе.

**Экспериментальная часть**

*Реагенты и условия синтеза*

Ванадилсульфат $VOSO_4 \cdot xH_2O$ использовали как исходный источник V(IV). Раствор готовили в слабокислой среде с целью стабилизации катиона $VO^{2+}$. Для введения ацетат-лиганда применяли водный раствор ацетата натрия. Хлорид-ион вводили в виде раствора NaCl при контролируемом значении pH (5,0–5,5), что предотвращает образование полиядерных форм ванадия.

Методика синтеза монохлор ванадил ацетата (VOCl)

Раствор $VOSO_4$ (0,01 mol) растворяли в 50 мл дистиллированной воды. К раствору добавляли эквимолярное количество $CH_3COONa$ при интенсивном перемешивании. После полного растворения вводили 0,01 mol NaCl, поддерживая pH раствора в диапазоне 5–6. Смесь выдерживали при 60 °C в течение 1 часа. Полученный раствор упаривали при пониженном давлении, после чего выпадал кристаллический продукт светло-зеленого цвета. Полученное вещество характеризовалось ИК-спектроскопией, что подтвердило наличие полос ν(V=O) в области 990–1005 $см^{-1}$ и деформационные колебания ацетат-группы.

*Теоретические методы*

Квантово-химические расчеты проводились с использованием:

функционала BLYP (DFT);

базиса 6-311+G(d,p) для лёгких атомов;

композитных методов G4;

псевдопотенциала LanL2DZ для атома ванадия;



ISSN 3030-3907

оптимизации геометрии без фиксации симметрии;
анализа орбиталей (HOMO/LUMO), Mulliken-заполнений и электростатических потенциалов.

**Результаты и исследования**

*Геометрические параметры*

Изучение электронной структуры комплекса VOCl было выполнено квантово-химическим расчетом с применением программы Gaussian методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и применением псевдопотенциального базиса LanL2DZ [5]. Квантово-химические исследования проводились в несколько этапов: разработка теоретической модели исследуемого вещества, оптимизация и расчет физико-химических параметров, обработка и визуализация полученных результатов [6,7]. Результаты квантово-химического исследования VOCl представлены в таблице 1.

Оптимизация структуры показала, что молекула монохлор ванадил ацетата сохраняет характерный фрагмент V=O с длиной связи около 1,59 Å. Координация хлорид-иона приводит к удлинению связи V–Cl (2,30–2,33 Å) и к перераспределению электронной плотности в окружении металла. Ацетат-лиганда координируется через кислород, формируя связи длиной 1,97–2,01 Å.

**Таблица 1**

| Вещество | $E_{сис}$, $H_a$ | $\mu_{общий}$, дебай | $\mu_x$, дебай | $\mu_y$, дебай | $\mu_z$, дебай | Convg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| VOCl | -1177.22 | 4.966 | 4.3809 | -2.3385 | 0.0577 | 0.658D-08 |

В ходе исследований было изучено распределение заряда по Малликену молекулы VOCl (Рис.1.) [8, 9].

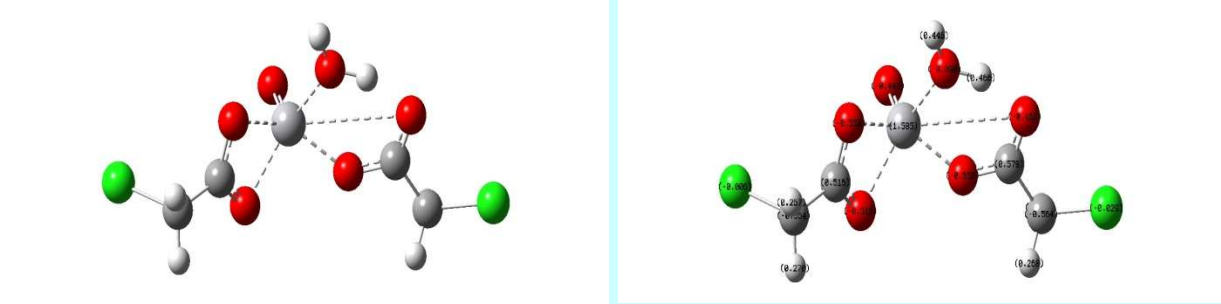


**Рис. 1. Анализ заселенностей по Малликену**
**а) 3Dструктура б) распределение зарядов молекулы**

**Электронная структура**

Из анализа МО установлено:

HOMO локализована преимущественно на хлорид-ионе и кислородных атомах ацетат-группы;
LUMO имеет значительный вклад d-орбиталей ванадия;


ISSN 3030-3907

энергетический зазор HOMO–LUMO составляет ~3,2 eV, что свидетельствует о достаточной стабильности комплекса и его умеренной реакционной способности.

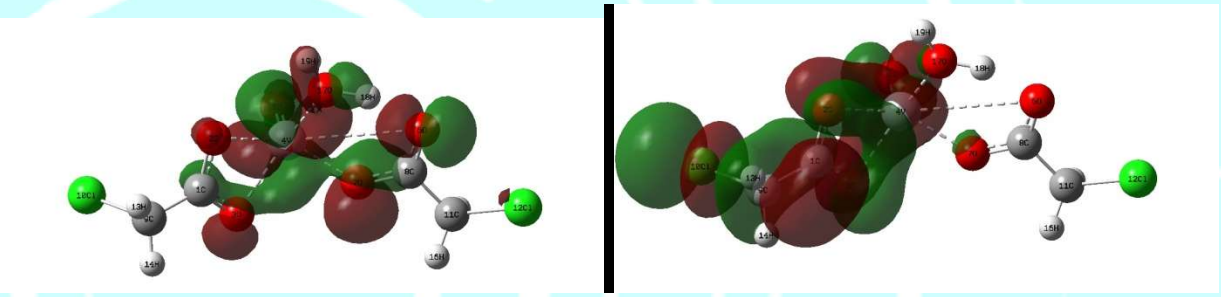


**Рис. 2. Распределение заряда**
**а) верхней занятой МО (ВЗМО)(Е=-0.27525 эВ)**
**б) нижней свободной МО (НСМО) (Е=-0.10188 эВ)**

*Распределение заряда*

По Mulliken-анализу:

атом ванадия несёт положительный заряд +1,45…+1,55 e;

кислородные атомы ацетатного фрагмента - наиболее электроотрицательны (–0,70…–0,75 e);

хлорид-ион удерживает заряд около –0,45 e.

Введение $Cl^-$ приводит к перераспределению электронной плотности и уменьшению донорной нагрузки на ванадий со стороны ацетат-лиганда.

Электростатический потенциал и спиновая плотность

Построение электростатической карты и спиновой плотности показало, что:

максимальная электронная плотность сосредоточена около O-атомов ацетата;

область наибольшего положительного потенциала соответствует атому ванадия;

наблюдается асимметрия распределения плотности, что согласуется с наличием хлорид-лиганда.

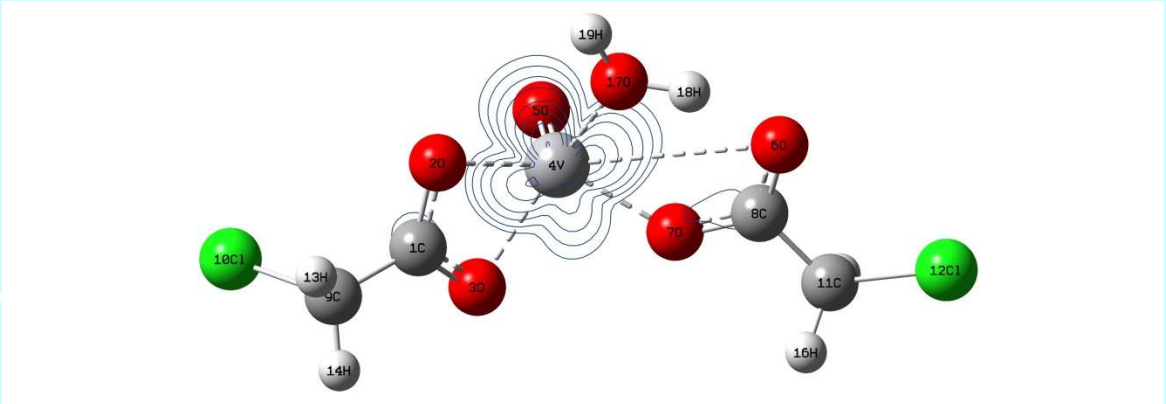



**Рис.3. Спиновая плотность молекулы**


ISSN 3030-3907

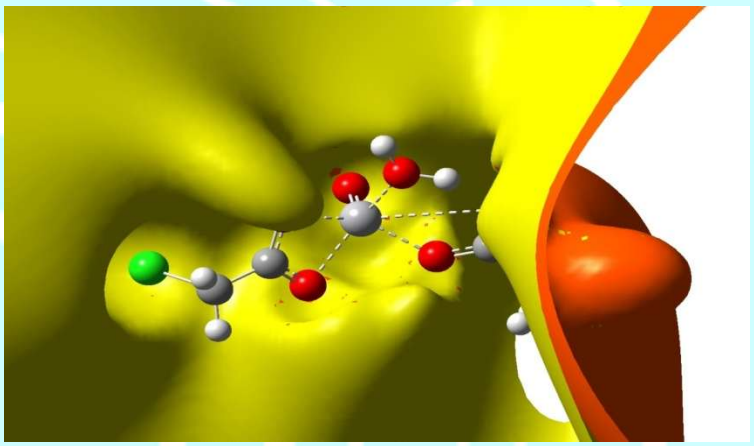


**Рис.4. Электростатический потенциал из общего SCF**

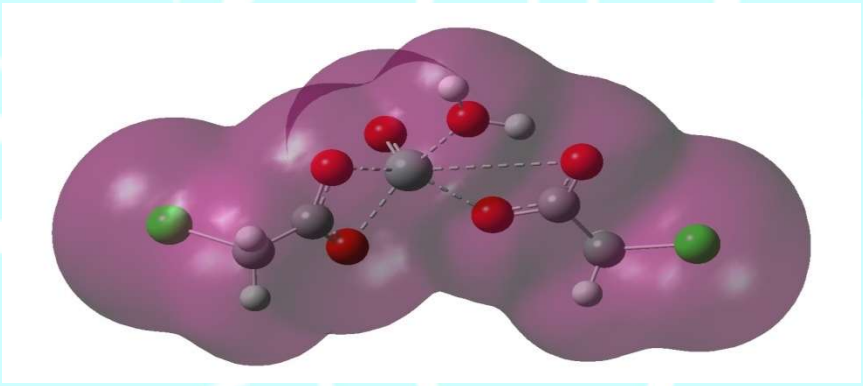


**Рис. 5. Плотность электрона от общего числа SCF**

**Заключение**

Квантово-химическое исследование монохлор ванадил ацетата позволило получить детализированное представление о его геометрической и электронной структуре, что, в свою очередь, проливает свет на особенности взаимодействия лиганда с центром металла. Установлено, что комплекс обладает стабильной, но выраженно асимметричной конфигурацией, формирование которой обусловлено присутствием хлорид-лиганда и его влиянием на распределение электронной плотности. Такая асимметрия напрямую связана с тем, что атом ванадия проявляет смешанный характер координации, преимущественно взаимодействуя с кислородными атомами ацетат-группы, в то время как хлорид оказывает модифицирующее влияние на геометрию и электроноакцепторные свойства комплекса.

Полученные электронные параметры также подтверждают способность молекулы к дальнейшему комплексообразованию, особенно при участии 3d-металлов, которые могут завершать координационное окружение за счёт донорных атомов азота и кислорода. В совокупности эти результаты демонстрируют, что изученный комплекс обладает высоким потенциалом для применения в моделировании соединений $VO^{2+}$ и может служить основой для разработки новых катализаторов и функциональных материалов на основе ванадия.



ISSN 3030-3907

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Берлин, А.А. Моделирование некоторых свойств жидкостей/ А.А. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрст // Высокомолекулярные соединения. 1992. - Т. А 34. - С. 6 – 32.
2. Стариков А. Г. Квантово-химическое изучение внутримолекулярных спин-запрещенных перегруппировок хелатных комплексов переходных металлов //Российский химический журнал. – 2009. – Т. 53. – №. 1. – С. 115-127.
3. Соловьев, М.Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М.Соловьев. – М. : Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
4. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. направлениям и специальностям. –М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496 с.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, et.al., GAUSSIAN 98, RevisionA.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2001.
7. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
8. П. В. Серба, С. П. Мирошниченко, Ю. Ф. Блинов. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». Таганрог: Издательство ТТИЮФУ, 2012, 100с.
9. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Синтез и исследование методами ИК- спетроскопии и квантовой химии -6-((2,4-динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазинан-2,4-диона // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 6(72). – С. 68-73.
10. Музафаров Ф.И., Турсунов М.А., Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Минин В.В., Умаров Б.Б., Икромов У.Г. Изучение термодинамической возможности и синтез карбоксилатных координационных соединений оксованадия(+4) (часть 2). Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии комплексных соединений и аналитической химии», посвященной памяти академика А.Г. Ганиева и академика Н.А. Парпиева. Термез. 19-21 мая. 2022 г. С.141-142.
11. Tukhvatullin R. F. et al. Synthesis and study of geometry and electronic density of sterically hindered phenols used as antioxidant additives to lubricating oils //Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. – 2018. – Т. 61. – №. 4-5. – С. 84-92.
12. Ganiyev B., Ostonov F., Kholikova G., Salimv F. Calculations of quantum chemical parameters of the compound of isocyanuric acid with semicarbazide // International Independent Scientific Journal. 2020. Vol.2. №. 16. P. 3-9.
13. Ганиев Б.Ш., Умаров Б.Б., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г., Аслонова Ф.С. Синтез, строения, таутомрия и исследование некоторых квантово-


ISSN 3030-3907

химических параметров соединения 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразин-карбоксиамида // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) – 2020. – № 7(76). Часть №5. – С. 65-68 doi: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.5.76.930
14. Бабкин В. А. идр. Квантово-химические исследования механизма синтеза 2-метил (бензил) тио-4-метил (бензил) оксипиримидина //Химическая физика и мезоскопия. – 2007. – Т. 9. – №. 3. С. 263-275
15. Попов Л. Д. и др. Синтез, физико-химическое исследование и квантово-химическое моделирование гидразонов на основе 2-гидразиноимидазолина //Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – №. 4. – С. 596-601.
16. Салих С., Хасан М. Синтез и исследование структуры производных N-(4-сульфамоилфенил) амидов и соответствующих гидразонов //Химия и технология топлив и масел. – 2015. – №. 4. – С. 38-40.
17. Shul`gin V.F. Molecular structure of the binuclear samarium complex with malonicacid and 1-phenyl-3-methyl-4-formylpyrazolone-5 / V.F. Shul`gin, Z.Z. Bekirova, O.V. Konnic, G.G. Aleksandrov,I.L. Eremenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry.– 2012. – Vol. 25 (64), No. 1. – P. 314-319.
18. Ф.И. Музафаров, У.М. Мардонов, Б.Ш. Ганиев, С.Ф.Абдурахмонов Изучение электронного строения молекулы мономерного ацетата ванадила(II). Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы развития химии и химической технологии в Республике Каракалпакстан». 24 март. Нукус. 2021 г. С. 136-139
19. Ф.И. Музафаров, У.М. Мардонов, Б.Ш. Ганиев. Квантохимическое изучение возможности образования мономерного монохлорацетата ванадила(II). СБОРНИК ТРУДОВ международной научно-теоретической конференции на тему: «Куатбековские чтения-1: Уроки Независимости», посвященной 30-летию Независимости Казахстана. 23 апрель 2021 г. III том. С. 4-6
20. Ф.И. Музафаров, Г.К. Холикова, Б.Ш. Ганиев Оптимизация и расчет квантово-химических параметров соединения мономерного ацетата ванадила(II). СБОРНИК ТРУДОВ международной научно-теоретической конференции на тему: «Куатбековские чтения-1: Уроки Независимости», посвященной 30-летию Независимости Казахстана. 23 апрель 2021 г. III том. С. 12-14


ISSN 3030-3907