

Сухоносова Вера Сергеевна,
магистрант гр.ХТм-24-2, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: vera.suhonosova@yandex.ru

Сосновская Нина Геннадьевна,
к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: sosnina148@mail.ru

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИКЕЛЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Suhonosova V.S., Sosnovskaya N.G.

A QUANTUM CHEMICAL APPROACH TO THE STUDY OF NICKEL'S INTERACTION WITH ORGANIC SUBSTANCES

Аннотация. Квантово-химические методы позволяют исследовать процессы адсорбции органических молекул на поверхности металлов на атомарном уровне. Также эти методы позволяют моделировать электродные реакции, пути протекания таких реакций, определение переходных состояний, исследование влияния pH и потенциала электрода на кинетику реакций.

Ключевые слова: никелевые покрытия, электроосаждение, квантово-химические расчеты, комплексные ионы, электроактивные частицы.

Abstract. Quantum chemical methods make it possible to study the processes of adsorption of organic molecules on the surface of metals at the atomic level. These methods also make it possible to simulate electrode reactions, the pathways of such reactions, the determination of transition states, and the study of the effect of pH and electrode potential on reaction kinetics.

Keywords: nickel coatings, electrodeposition, quantum chemical calculations, complex ions, electroactive particles.

Квантово-химические методы позволяют получить информацию о природе химических связей, энергетических характеристик систем и механизмах реакции на атомарном уровне, а также исследовать процессы адсорбции органических молекул на поверхности металлов. Одним из параметров расчета является определение энергии взаимодействия молекулы с поверхностью, а также определение наиболее энергетически выгодных позиций молекулы на покрываемой поверхности. Все методы квантовой химии делятся на три группы: неэмпирические (так называемые *ab initio*), полуэмпирические и методы теории функционала плотности [1].

Квантово-химические расчеты взаимодействия металлов с различными лигандами в большинстве случаев проводятся в рамках полуэмпирического метода. Особенностью этого метода является достаточно хорошее описание параметров межмолекулярных взаимодействий по сравнению с другими полуэмпирическими методами, а также *ab initio* – расчетами в различных базисах [2].

В работе [3] с целью выяснения механизма действия органических веществ на процесс электроосаждения никеля проведено квантово-химическое исследование системы, состоящей из гидратированных ионов, присутствующих в электролите, молекул 2,5-диметил-3-гексил-2,5-диол (ДГД), формальдегида

(Ф) и бензальдегида (Б). Расчеты проводили в рамках полуэмпирического метода РМЗ, которые показали, что взаимодействие иона Ni^{2+} с молекулой ДГД сопровождается отщеплением от молекулы метильной группы, в результате чего образуется соответствующий катион-радикал [2-метил-3-гексин-2,5-диол... Ni^{2+} (МГД) в составе комплексного иона. Энергия взаимодействия между частицами, с оставляющими рассматриваемую систему, рассчитывалась как разница между полной электронной энергией системы и суммой полных электронных энергий составных частей этой системы. Показано, что в объеме электролита наиболее вероятно присутствие комплексных ионов $[Ni(H_2O)_x(МГД)_y(A)_z]^{2+}$. В прикатодном слое за счет подщелачивания электроактивными частицами являются $[Ni(OH)МГД]^+$, $[NiOH]^+$, $[Ni(H_2O)МГД]^{2+}$, $[NiФ]^{2+}$, $[NiБ]^{2+}$.

В работе [4] представлены результаты квантово-химического исследования взаимодействия 4-петен-2-ин-1-ола с сульфидами меди, цинка и никеля методом функционала плотности. Расчеты выполнены с использованием программы GAMESS. Рассчитаны геометрические, энергетические и электронные параметры комплексов с CuS, ZnS, NiS. Рассчитанные характеристики позволяют проанализировать изменение параметров отдельных субстратов при комплексообразовании и сравнить строение комплексов с различными металлами между собой.

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов можно рассчитать наиболее вероятное существование комплексных ионов никеля в электролите, а также электроактивных частиц никеля в прикатодном пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Макрушин, Н.А.** Применимость квантово-химических методов для расчета равновесных расстояний и энергий связывания в малых молекулах состава MeX_n , где $Me = Li, Na, Mg, Zn, Cd$; $X = H, F, Cl, Br, I, O, S, N$; $n = 1, 2$ / Н.А. Макрушин [и др.] // Изв. ТулГУ. Сер. Химия. – 2002. – Вып.3. – С.24-31.
2. **Шапник, М.С.** Квантово-химический подход к исследованию электродных процессов осаждения и анодного растворения металлов // Электрохимия. 1994. – Т.30. №2. – С.143-149.
3. **Макрушин, Н.А.** Квантово-химическое исследование взаимодействия ионов с молекулами органических веществ и механизм разряда ионов никеля из сульфатного электролита / Н.А. Макрушин, Г.И. Медведев, Ю.Ю. Дорогова // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2013. – №1. – С.233-240.
4. **Иванова, Н.М.** Квантово-химическое исследование взаимодействия 4-петен-2-ин-1-ола с сульфидами меди, цинка и никеля / Н.М. Иванова, С.А. Щелкунов, О.А. Малышев // Журнал общей химии. – 2007. – Т.77, вып.7. – С.1182-1186.