

МОДЕЛЮВАННЯ ІНТЕРМЕДІАТІВ, ЩО ВИНИКАЮТЬ ПРИ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННІ ІОНІВ ЦИНКУ(II) У ПРИСУТНОСТІ АКРИЛОНІТРИЛУ

За допомогою неемпіричного квантово-хімічного методу досліджені структури, які можуть утворюватися під час електровідновлення іонів Zn^{2+} у присутності акрилонітрилу. Виявлена стехіометрія інтермедіатів та визначена енергетика стадій переносу заряду. Показано, що за присутності у внутрішній координаційній сфері реагуючих комплексів акрилонітрилу досягається стабілізація одновалентного цинку за рахунок збільшення кількості зв'язаних лігандів: з 2 – для однорідних структур до 4 – для різнорідних.

Одним з найпоширеніших способів захисту металів від корозії є нанесення захисних гальванічних покриттів. Для поліпшення їхньої структури та експлуатаційних характеристик до складу вихідних розчинів електродитів вводять добавки органічних речовин. Вони є обов'язковими компонентами розчинів, що використовуються в гальванотехніці. Електродитичне цинкування є одним з найпоширеніших процесів у гальванотехніці, через високі захисні властивості цинкових покриттів.

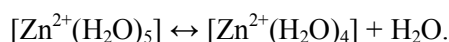
Процес електровідновлення іонів металів стадійний [2], під час його перебігу утворюються іони проміжної валентності. Як вихідні іони, так і проміжні частинки здатні вступати в реакції комплексоутворення з органічними та неорганічними компонентами розчину. Зафіксувати проміжні сполуки за допомогою існуючих експериментальних методів украї важко, тому висновок про їхнє існування найчастіше робиться не на основі прямих вимірів, а з використанням набору емпіричних критеріїв [1]. Усе це ускладнює вивчення реального механізму розряду Me^{z+} -іонів. На нашу думку, певного прогресу в цій сфері можна досягти, використовуючи сучасні методи квантово-хімічного моделювання.

Об'єктом дослідження нами були обрані іони Цинку ($z = 0,+1,+2$) в оточенні n молекул води ($n = 0 - 6$), а також молекули акрилонітрилу (АН).

Моделювання проводилося за допомогою неемпіричних методів програми WinGAMES. Системи розраховувалися за допомогою необмеженого за спіном методу Хартрі-Фока з використанням DFT-теорії [4]. Центральний атом металу описувався базисом 6-31G**, атоми лігандів – 6-311G. Для врахування сольватації використовувалася модель поляризаційного континууму [3]. Порівнюючи енергетику комплексів з різним складом першої сольватної оболонки, ми розглядали кластери з однаковою стехіометрією, тому що порівнювати електронні енергії різних структур коректно лише за умови однакового вмісту в них кожного типу атомів.

У табл. 1 наведені отримані нами величини енергій аквакомплексів Цинку в різних ступенях окиснення. На рис. 1 і 2 представлені структури енергетично вигідні форми комплексів одно- та двовалентного цинку.

Результати розрахунків показують, що у водних розчинах солей цинку(II) в рівновазі знаходяться дві практично рівноцінні форми:



Параметри кластерних систем на основі аквакомплексів Цинку

Центральний атом	n	Мультиплетність	$E([\text{Zn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{aq}} \cdot (\text{H}_2\text{O})_m_{\text{aq}})^*$, хартрі
Zn^{2+}	6	1	-2237,2483
	5	1	-2237,2554
	4	1	-2237,2564
	3	1	-2237,2404
	2	1	-2237,2143
	1	1	-2237,1674
Zn^+	3	2	-2237,3319
	2	2	-2237,3327
	1	2	-2237,3261
Zn^0	1	1	-2237,4561

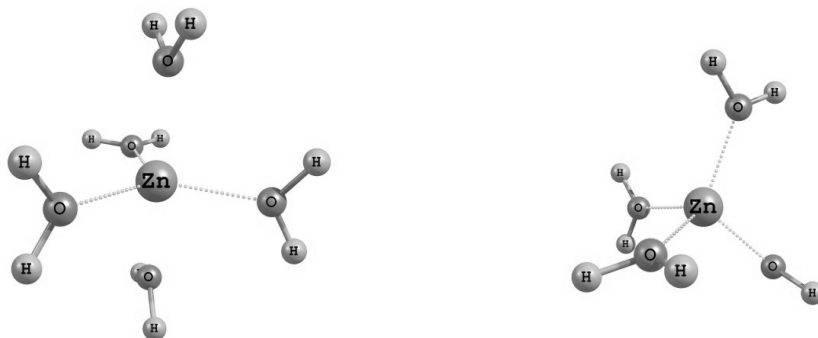
* $m + n = 6$ 

Рис. 1. Енергетично вигідні структури аквакомплексів цинку(II)

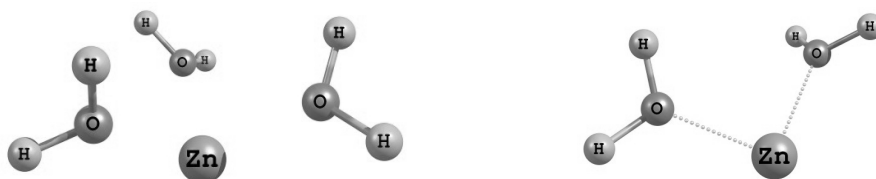
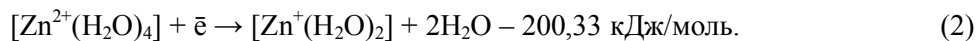
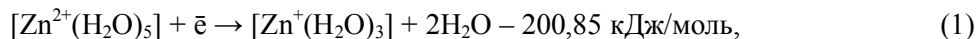
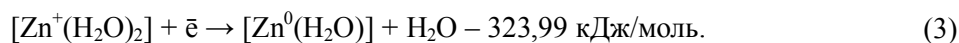


Рис. 2. Енергетично вигідні структури аквакомплексів цинку(I)

Розгляд енергетики можливих переходів указує на рівноцінність реакцій переносу першого електрону:



Як виявилось, передача другого електрону енергетично суттєво більш вигідна і тому, вочевидь, протікає з високою швидкістю



При заміні в аквакомплексах однієї молекули води на органічний ліганд катіони Zn^{2+} та Zn^+ утворюють полілігандні комплекси з різною стехіометрією та коор-

динацією АН за Нітрогеном цианогрупи (табл. 2). Найбільш енергетично вигідні структури приведені на рис. 3 та 4.

Таблиця 2

Параметри кластерних систем на основі полілігандних комплексів Цинку з АН

Центральний атом	n	Мультиплетність	$E([Zn^{2+}AH(H_2O)_n]_{aq} \cdot (H_2O)_m)_{aq}^*$, хартрі
Zn^{2+}	5	1	-2331,5783
	4	1	-2331,5872
	3	1	-2331,5900
	2	1	-2331,5744
	1	1	-2331,5483
	0	1	-2331,5028
Zn^+	4	2	-2331,6859
	3	2	-2331,6921
	2	2	-2331,6830
	1	2	-2331,6652
	0	2	-2331,6573

* $m + n = 5$

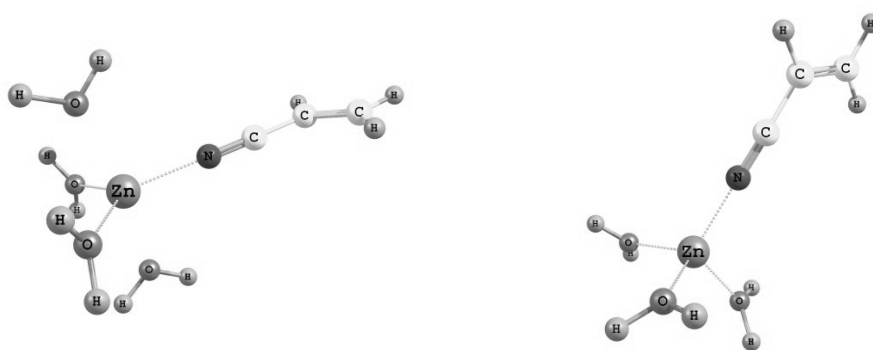


Рис. 3. Енергетично вигідні структури аквакомплексів цинку(II) з АН

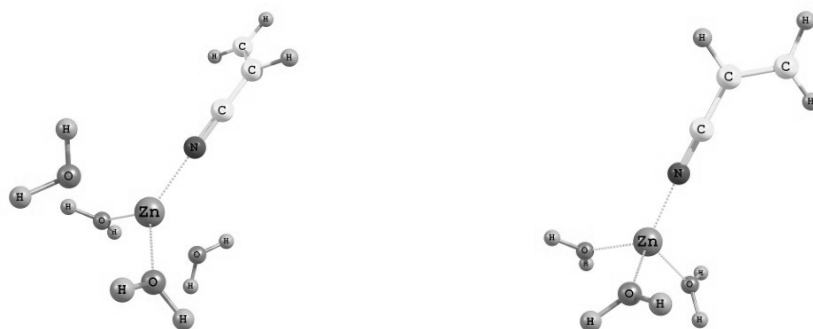
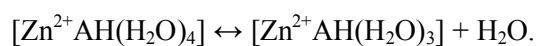
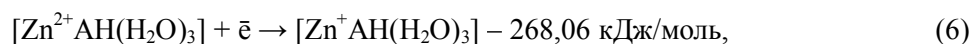
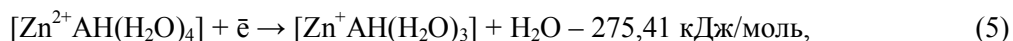
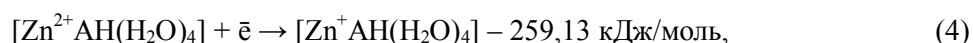


Рис. 4. Енергетично вигідні структури аквакомплексів цинку(I) з АН

Порівняння енергетики полілігандних комплексів указує на те, що в розчинах співіснують дві практично еквівалентні форми, аналогічні індивідуальним аквакомплексам:

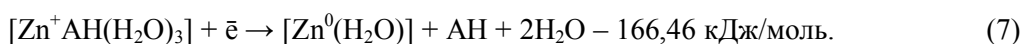


З величин енергетичних ефектів можливих стадій переносу електрону на полігандні комплекси:



видно, що електровідновлення катіонів цинку у присутності АН буде переважно перебігати за реакцією (5).

Енергетичні параметри імовірних інтермедіатів указують на те, що передача другого електрону з найбільшою імовірністю протікає за наступною реакційною схемою:



Бібліографічні посилання

1. **Молодов, А.И.** Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла / А.И. Молодов, В.В. Лосев // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М., 1971. – Т. 7, № 1. – С. 65–113.
2. **Феттер, К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М., 1967. – 856 с.
3. Polarizable Continuum Model. – Доступний з: <http://viper.bii.a-star.edu.sg/nwchem-docs/user/node10.html>
4. **Young, David C.** Computational Chemistry / David C. Young. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. – P. 42–48.

Надійшла до редколегії 17.06.08

УДК 544.6

В. А. Полонський, А. В. Мельник

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

КОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ З ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНО НАНЕСЕНИМИ ЗАХИСНИМИ ПЛІВКАМИ

Досліджена можливість використання в якості захисних покриттів на цинку електрофоретично нанесених плівок, що містять сполуки берилію та алюмінію. Проведені їхні корозійні випробування у порівнянні з стандартними конверсійними покриттями.

Захисні властивості цинкових покриттів, нанесених як гальванічним, так і гарячим способом, можливо суттєво поліпшити шляхом додаткової пасивуючої обробки. Це дозволяє підвищити корозійну стійкість цинку, надає йому декоративні властивості.

Традиційно основним пасивним покриттям є хроматне. Воно утворюється при обробці цинку розчинами солей шестивалентного хрому і є сумішшю важко-