

Веревка В.Н., Карева Е.Ю., Сальникова Е.В. Исследование образования циклического фрагмента Ni₂O₂ в ходе взаимодействия оксида никеля с молекулами воды // Академия педагогических идей «Новация». – 2018. – № 01 (январь). – АРТ 32-эл. – 0,3 п. л. – URL: <http://akademnova.ru/page/875548>

РУБРИКА: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.49

Веревка Виолетта Николаевна

студентка 5 курса, химико-биологический факультет
Оренбургский государственный университет
e-mail: vetusik-forever@mail.ru

Карева Елена Юрьевна

студентка 5 курса, химико-биологический факультет
Оренбургский государственный университет
e-mail: vip_k_helen@mail.ru

Сальникова Елена Владимировна

канд.хим.наук, доцент, химико-биологический факультет
Оренбургский государственный университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО
ФРАГМЕНТА Ni₂O₂ В ХОДЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА
НИКЕЛЯ С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ**

Аннотация: Работа посвящена исследованию механизмов образования полиядерных металлических комплексов, которые в настоящее время очень актуальны вследствие их отношения ко многим важным естественным процессам, происходящим в атмосфере земли. В статье представлены основные геометрические и энергетические свойства исследуемых комплексов, а также проанализирована возможность

образования циклического фрагмента Ni_2O_2 в ходе оптимизации межмолекулярного комплекса оксида никеля с тремя молекулами воды в синглетном, триплетном и квинтетном состояниях.

Ключевые слова: циклический фрагмент, оксид никеля, полиядерные комплексы, механизм образования, вода.

Verevka Violetta Nikolaevna

5th year student, faculty of chemistry and biology

Orenburg State University

Kareva Elena Yurievna

5th year student, faculty of chemistry and biology

Orenburg State University

Salnikova Elena Vladimirovna

PhD., Associate Professor

Orenburg State University

**THE STUDY OF THE FORMATION OF CYCLIC FRAGMENT
 Ni_2O_2 DURING THE INTERACTION OF NICKEL OXIDE WITH
WATER MOLECULES**

Abstract: The work is devoted to study of the mechanisms of formation of polynuclear metal complexes, which are currently very topical due to their relationship to many important natural processes in the earth's atmosphere. The article presents the main geometric and energetic properties of the studied complexes and analyzed the possibility of the formation of cyclic fragment Ni_2O_2 in the course of optimization of the intermolecular complex of Nickel oxide with three water molecules in the singlet, triplet and quinteto states.

Key words: cyclic fragment, nickel oxide, polynuclear complexes, mechanism of formation, water.

Полиядерные металлические комплексы в настоящее время очень актуальны вследствие их отношения ко многим важным естественным процессам. Для того чтобы эти полимеры использовались в полной мере, важно, чтобы их структуры были рационально приспособлены посредством изменения и функционализации их составных структурных единиц [1]. За последнее десятилетие область изучения координационных полимеров заметно расширилась, что доказывает актуальность исследуемой темы в современной науке.

К тому же исследование таких комплексов в газовой фазе может способствовать решению широкого круга экологических проблем, связанных с выбросами тяжелых металлов в атмосферу земли [2].

В настоящей работе провели исследование процесса образования циклического фрагмента Ni_2O_2 в результате квантово-химического моделирования реакции оксида никеля с молекулами воды, рассчитали и сравнили энергии полученных циклических фрагментов в различных спиновых состояниях.

Структурные оптимизации циклического фрагмента Ni_2O_2 в синглетном, триплетном и квинтетном состояниях были выполнены методом DFT/B3LYP [3] с использованием базиса 6-31G (p,d) [4]. Все расчеты проведены в рамках программы Firefly 8.1 [5].

Квантово-химическое моделирование реакции двух молекул оксида никеля с молекулами воды проводили в трех различных спиновых состояниях ($m = 1$, $m = 3$, $m = 5$).

В ходе проведения расчетов было обнаружено, что после оптимизации изначальная геометрия молекул, а также длины и углы связей меняются, и образуется циклический фрагмент Ni_2O_2 (рисунок 1).

Из рисунка 1 видно, что в ходе оптимизации комплекса оксида никеля с тремя молекулами воды в синглетном, триплетном и квинтетном состояниях происходит образование циклического фрагмента Ni_2O_2 с оксомостиком $NiONi$. Длина связи в исходной молекуле оксида никеля NiO равна порядка $2,3 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [6]. В работе [7] авторами также доказана возможность образования циклических фрагментов полиядерных комплексов никеля, в которых углы между $Ni-O-Ni$ составляют $81-86^\circ$, что указывает на возможность антиферро- или ферромагнитного сопряжения. Полученные нами длины связей и углы в циклическом фрагменте Ni_2O_2 согласуются с работами [7, 8]: длина связи NiO колеблется в пределах $1,7-1,8 \text{ \AA}$; угол $NiONi$ равен порядка 80° ; угол $ONiO$ составляет $50-53^\circ$.

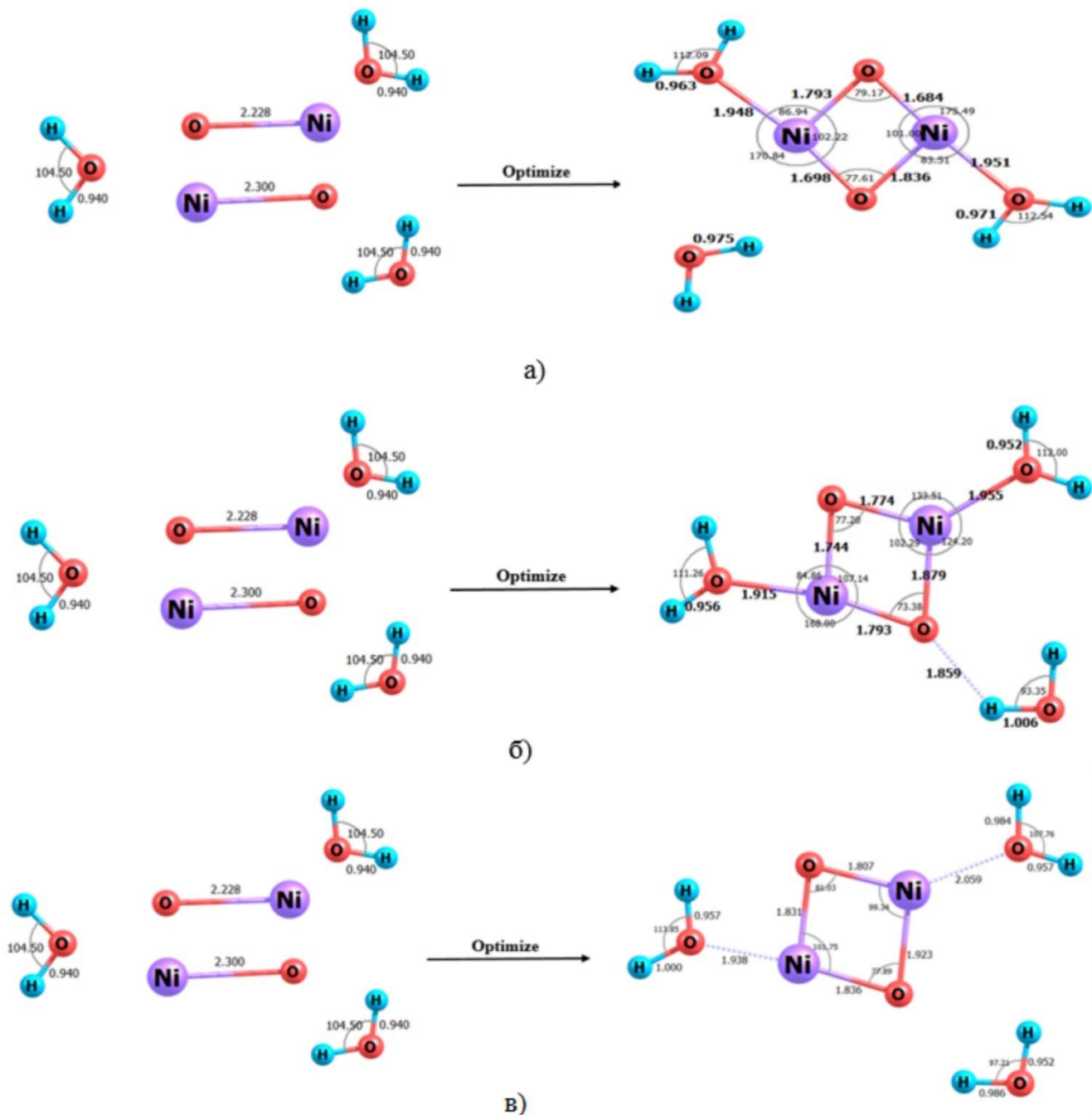


Рисунок 1 –Геометрическая структура исходных соединений и продуктов реакции взаимодействия $2\text{NiO} + 3\text{H}_2\text{O}$ в различных спиновых состояниях (а – $m=1$; б – $m=3$; в – $m=5$)

Также в работе проведен расчет энергий полученных комплексов. Анализ результатов показал, что наибольшей энергией обладает комплекс в

синглетном состоянии $^1[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$, наименьшей – комплекс в основном квинтетном состоянии $^5[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$ (таблица 1).

Таблица 1 – Энергии оптимизированных комплексов $^1[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$, $^3[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$, $^5[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$

Комплекс	Энергия (E), а.е.
$^1[\text{Ni}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}]$	-3395.9806
$^3[\text{Ni}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}]$	-3395.9984
$^5[\text{Ni}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}]$	-3396.0028

Значения спиновой плотности и заряда на атомах в исследуемых комплексах представлены в таблице 2. Спиновая плотность комплекса в триплетном и квинтетном состояниях сосредоточена на атомах Ni циклического фрагмента Ni_2O_2 . В триплетном комплексе спиновая плотность между атомами Ni распределена неравномерно и соответствует значениям 0,093 и 1,698. В отличие от триплетного состояния, квинтетный комплекс отличается равномерным распределением спиновой плотности. Область положительного заряда сосредоточена на атомах Ni фрагмента Ni_2O_2 , область отрицательного заряда – на атомах кислорода в циклическом фрагменте и в молекулах воды.

Таблица 2 – Спиновая плотность и заряды на атомах в оптимизированных комплексах $^1[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$, $^3[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$, $^5[\text{Ni}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}]$

Комплекс	Спиновая плотность			Заряд		
	(Ni)	(O)	(H ₂ O)	q(Ni)	q(O)	q(H ₂ O)
¹ [Ni ₂ O ₂ +3H ₂ O]	0	0	0	0,569	-0,672	-0,608 (O)
	0	0	0	0,623	-0,737	0,350 (H)
³ [Ni ₂ O ₂ + 3H ₂ O]	0,093	0,064	0,010(O)	0,493	-0,822	-0,602 (O)
	1,698	0,117	0,006(H)	0,986	-0,885	0,354 (H)
			0 (H)			0,374 (H)
⁵ [Ni ₂ O ₂ + 3H ₂ O]	1,652	0,274	0,016 (O)	0,730	-0,838	-0,614 (O)
	1,706	0,324	0,006(H)	0,762	-0,846	0,362 (H)
			0,003(H)			0,369 (H)

Таким образом, в результате квантово-химического моделирования реакции двух молекул оксида никеля с молекулами воды получили оксомостиковый комплекс Ni₂O₂. Проанализировав значения энергий этого комплекса в различных спиновых состояниях, пришли к выводу, что основное состояние циклического фрагмента – квинтет (m = 5). Соответственно синглет (m = 1) и триплет (m = 3) являются его возбужденными состояниями.

Список использованной литературы:

- Oscar Fabelo, Delgado S. F. Unusual (μ-aqua)bis(μ-carboxylate) Bridge in Homometallic M(II) (M = Mn, Co and Ni) Two-Dimensional Compounds Based on the 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties // J. Inorg. Chem. – 2007. Vol. 46. – P. 7458 – 7465
- Зверева, Н. А. Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы / Н. А. Зверева, Ш. Ш. Набиев, Ю. Н. Пономарев. – Н.: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2003. – 134 с.
- Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. – 1965. – 140. – P. 1133 – 1138
- Minaev B.F., Kobzev G.I. // Spectrochim. Acta Part A. – 2003. – 59. – P. 3387 – 3410
- Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347 – 1363
- Charles Corliss, Jack Sugar Energy Levels of Nickel, Ni I through Ni XXVIII // J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 10, No. 1, 1981. – P. 197 – 298

Всероссийское СМИ

«Академия педагогических идей «НОВАЦИЯ»

Свидетельство о регистрации ЭЛ №ФС 77-62011 от 05.06.2015 г.

(выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций)

Сайт: akademnova.ru

e-mail: akademnova@mail.ru

7. Yun-Bo Jiang, Ru-Ji Wang, RibasJ. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Oxime-Bridged Polynuclear Ni(II) and Cu(II) Complexes // J. Inorg. Chem. – 2005. Vol. 44, № 3. – P. 709 – 715

8. Ruiz E., Alvarez S. Theoretical search for new ferromagnetically coupled transition metal complexes // J. Chem. Commun. – 1998. – P. 2767 – 2768

Дата поступления в редакцию: 22.01.2018 г.

Опубликовано: 27.01.2018 г.

© Академия педагогических идей «Новация», электронный журнал, 2018

© Веревка В.Н., Карева Е.Ю., Сальникова Е.В., 2018