

ПЕРЕБУДОВА СОЛЬВАТАЦІЙНОЇ ОБОЛОНКИ В ЕЛЕКТРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСАХ ВОЛЬФРАМУ І МОЛІБДЕНУ ПРИ ПОСЛІДОВНОМУ ПРИЄДНАННІ 6-ТИ ЕЛЕКТРОНІВ ЯК ЗАСІБ ОТРИМАННЯ НОВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Виконано квантово-механічне моделювання катіон-аніонних взаємодій, а також переносу заряду у вольфраматовмісних металокомплексах. На основі аналізу результатів *ab initio*-розрахунку впливу катіонного складу на структурні особливості електрохімічно активних металокомплексів виявлено відмінність у будові зовнішніх координаційних сфер при реалізації послідовного й одночасного шестиелектронного переносу. Обґрунтовано пріоритет одночасного переносу над послідовним для всіх металокомплексів вольфрамат-йона [1,2]. На основі аналізу результатів розрахунків зарядів за Льовдіном вперше виявлено, що на атомах «ізолюваного» вольфрамат-йона при переносі 6 електронів в електродних реакціях на «ізолюваний» вольфрамат-аніон єдиним центром електронної атаки є атом W. При електровідновленні катіонізованих металокомплексів електронний заряд переноситься як на катіони (головним чином), так і на атом W, указуючи тим самим на наявність двох центрів електронної атаки. Порівняльний аналіз величини часу життя металокомплексів при релаксації з перехідного стану в рівноважний за умов незмінності числа електронів указав як на пріоритет одночасного переносу заряду перед послідовним для катіонізованих металокомплексів, так і уможливив ще раз підтвердити раніше встановлені оптимальний склад і форму електрохімічно активних метало-комплексів: $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{Ca_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ [3]. Одержані в цілому результати розрахунку геометричних, енергетичних, зарядових характеристик електрохімічно активних вольфраматовмісних металокомплексів та часу життя інтермедіатів надають змогу розширити наявні уявлення про механізм електродних процесів, уможливаючи зробити висновок про те, що одночасний перенос електронів може бути звичайною стадією в електродних реакціях і завжди розглядатися як альтернативний варіант при аналізі механізмів таких процесів (рис. 1,2).

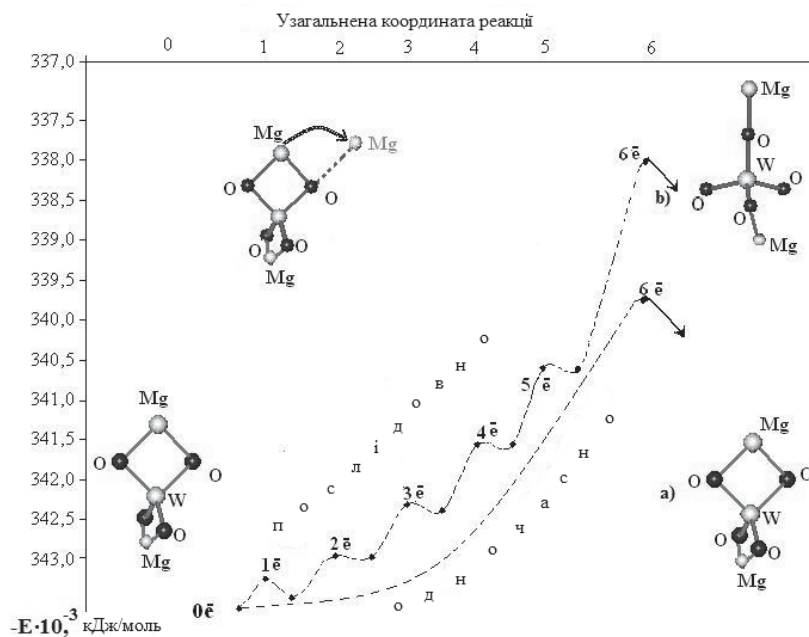


Рис. 1. Енергетичний профіль ППЕ вздовж узагальної координати реакції а) одночасного і б) послідовного приєднання 6-ти електронів ЕАЧ $\{Mg^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$.

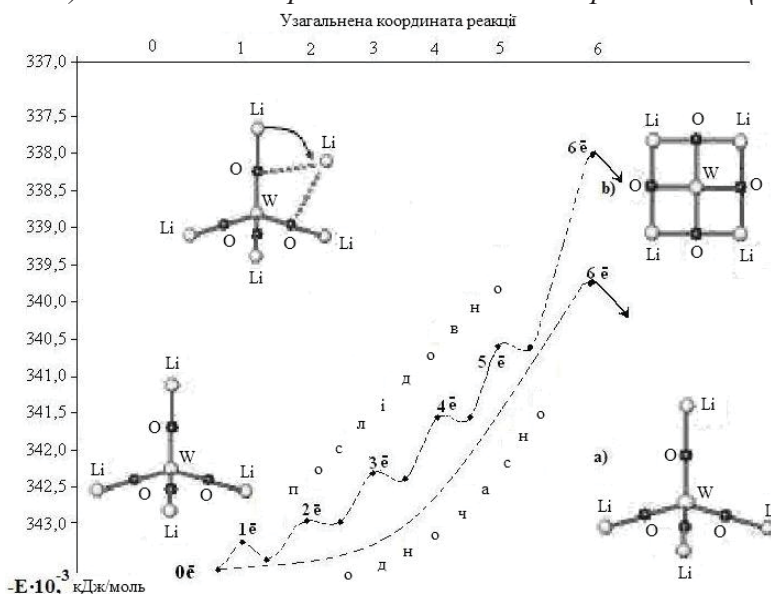


Рис. 2. Енергетичний профіль ППЕ вздовж узагальної координати реакції : а) одночасного і б) послідовного приєднання 6-ти електронів ЕАЧ $\{Li^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$.

Література

1. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Vopr. Khim. i Khim. Tekhnol.*, No. 6: (2005) (in Russian).
2. S. V. Volkov, I. A. Novoselova, V. V. Solovjev, and L. A. Chernenko, *Book of Abstracts, List of Participants and Exhibitions: European Conference on Combinatorial Catalysis Research and High-Thought-Put Technologies (April 24– 28, 2009, Valencia)*, p. 127.
3. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Teoreticheskaya Fizika. Tom 3. Kvantovaya Mekhanika: Nerelyativistskaya Teoriya (Theoretical Physics. Vol. 3. Quantum Mechanics: Nonrelativistic Theory)* (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).