



Рис. 3. Зависимость характеристической энергии ( $Q$ , ат. ед.) на атомах металлокомплексов  $[M^{m+}][NbF_7]^{2-(m-2)+}$  при 1-во-  
орнизации катиона к аниону для равновесных состояний металлокомплексов.

действия, по сравнению с катионами  $K^+$  и  $Na^+$ , при взаимодействии с анионом ярко стимулируют проявление донорных свойств центрального атома  $NbF_7^{2-}$  ("большее, чем у атомов фтора), тем самым превращая его в потенциальный центр "электронной атаки", наряду с катионами, в последующих реакциях электровосста-  
повления электрохимически активных комплексов (ЭАК).

Сравнительное рассмотрение заселенностей орбиталей исследуемых взаимодей-  
ствий позволяет установить (табл. 2), что преимущественный перенос заряда осу-  
ществляется главным образом на  $s$ -орбитали катиона, входящие в состав нижних ва-  
лентных молекулярных орбиталей (НВМО). Из табл. 3 можно заключить, что в усло-  
виях трикратного взаимодействия по мере приближения катиона происходит  
интенсификация электронной плотности с  $4d_{x^2-y^2}$ ,  $4d_{z^2}$ ,  $4d_{xy}$ -орбиталей центрального ато-  
ма и  $2p$ -орбиталей атомов фтора на орбитали катиона. Естественно, что отток элек-  
тронной плотности с аниона больше в случае взаимодействия аниона с катионом  
 $Mg^{2+}$ , чем с катионом  $Ca^{2+}$  или  $Li^+$  (табл. 2). Следует сказать, что из-за малого полири-  
зующего действия на анион катионов фонового электролита, по сравнению с катио-  
нами  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , анализ перераспределения электронной плотности в анионе  
под влиянием катионов  $K^+$  и  $Na^+$  нами не проводился.

Детализация особенностей влияния катиона на изменение геометрического и элек-  
тронного строения аниона  $NbF_7^{2-}$ , полученная на основе квантово-химических рас-  
четов энергетических, зарядовых и геометрических параметров исследуемых взаимо-  
действий, дает возможность установить специфичность деформационной поляриза-  
ции аниона  $NbF_7^{2-}$  под воздействием катионов. Сущность этой поляризации состоит  
в том, что возникновение электронакцепторного эффекта на катионе  $M^{m+}$  в процессе  
его взаимодействия с анионом  $NbF_7^{2-}$  позволяет реализоваться донорно-акцепторно-  
му эффекту, затрагивающему  $Nb$  и атомы фтора, электронная плотность с которых пе-  
рераспределяется по всей частице (рис. 4).

Направление у катиона способных к акцептированию  $s$ -орбиталей позволяет создать на  
отдаленных от катиона атомах фтора "эффективный" положительный заряд (табл. 2),