

Таблица 5

Величины заселенностей АО металлокомплексов $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (выборочные данные)

Атом	Орбиталь	NbF_7^{2-}	$\{K_3^+ NbF_7^{2-}\}^+$	$\{Na_3^+ NbF_7^{2-}\}^+$	$\{Li_3^+ NbF_7^{2-}\}^+$
Nb	$3d_z^2$	0.324	0.211	0.208	0.206
	$3d_{xy}$	0.179	0.341	0.342	0.319
	$3d_{yz}$	0.178	0.355	0.358	0.385
$F_{(1)}$	$2p_y$	1.356	1.324	1.324	1.351
	$2p_z$	1.276	1.345	1.349	1.355
$F_{(2)}$	$2p_x$	1.251	1.342	1.349	1.350
	$2p_y$	1.386	1.312	1.301	1.294

два основных центра "электронной атаки" в последующих реакциях восстановления – центральный атом (Nb), а также – катион.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты, во-первых, показали, что влияние катионов металла на внутримолекулярную поляризацию фторониобата проявляется в инициировании перераспределения электронной плотности по донорно-акцепторному механизму, создавая два основных центра "электронной атаки" в последующих реакциях восстановления – центральный атом (Nb), а также – катионы (рис. 4). При этом взаимодействие структурных частиц разбавленного ниобийсодержащего расплава в рамках модели катион-анионных взаимодействий приводит к образованию катионизированных комплексов вида: $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ с широким спектром координационных чисел вплоть до $n = 6$ по механизму донорно-акцепторного взаимодействия. Вместе с тем при достижении определенной концентрации катионов по отношению к аниону равновесие (1) может смещаться по механизму (в), указывая на зависимость стехиометрии реакции катион-анионного взаимодействия от удельного заряда и концентрации катионов.

Работа выполнена в рамках ГБ темы (0110U002258) МОНМС Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов С.А., Морачевский А.Г., Стангрит П.Т. Электрохимическое поведение ниобия в хлоридных расплавах. – *Электрохимия*, 1982, № 11, с. 1522–1526.
2. Кузнецов С.А., Глаголевская А.И., Гриневич В.В., Стангрит П.Т. Кинетические параметры электровосстановления ниобия из фторидных и оксифторидных комплексов на фоне расплава NaCl–KCl. – *Электрохимия*, 1992, № 9, с. 1344–1351.
3. Porova A.V., Kremenetsky V.G., Soloviev V.V., Chemenko L.A., Kuznetsov S.A. Influence of Second Coordination Sphere on the Standard Rate Constants of Charge Transfer for the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in Chloride-Fluoride Melts. Copenhagen, Denmark. *Book of Abstracts. EUCHEM 2008. Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, 2008*, p. 211.
4. Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А., Соловьев В.В., Черненко Л.А., Кременецкая О.В., Фофанов А.Д. Квантово-химическая оценка устойчивости комплексов $NbClF_6^{2-}$ и $NbClF_7^{3-}$ в расплавах хлоридов щелочных металлов. – *Расплавы*, 2009, № 6, с. 48–54.