

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В
РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II)
С МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

А.Т.Пилипенко, Л.И.Савранский, О.Н.Мирошников (г.Киев)

В продолжение полученных нами ранее [1,2] результатов по свойствам и взаимному влиянию лигандов в разнолигандных комплексах двухвалентных железа, кобальта, никеля проведено детальное экспериментальное исследование условий образования и устойчивости соединений типа $[ML_nL'_mL''_k]^{2+}$, где $M - Fe(II), Co(II), Ni(II)$; $L - 1,10$ -фенантролин; $L' -$ пиридин, изохинолин, 4-аминопиридин, пиперидин; $L'' -$ молекулы растворителя (этанол, вода), а значения n, m, k изменяются от 1:1:3 до 1:4:0 и от 2:1:1 до 2:2:0 соответственно.

Выполнен квантовохимический расчет электронного строения рассматриваемых соединений. Расчет выполнен в полуэмпирическом приближении ПДП метода Ю ЛКАО ССП. Для интерпретации электронных спектров поглощения методом конфигурационного взаимодействия рассчитывались также свойства молекул в возбужденных состояниях. Обсуждены свойства полос $d-d$ -переходов с использованием теории кристаллического поля и теории поля лигандов. Расчет параметров кристаллического поля проведен на основании изученных электронных спектров поглощения комплексов кобальта(II) и никеля(II) в области 350-2000 нм. Согласно значениям параметра $Dq_{(xy)}$ наиболее сильное поле лигандов в экваториальной плоскости создается в $[Ni(Phen)(4-NH_2Py)_4]^{2+}$, что коррелирует с относительно большей устойчивостью этого соединения по сравнению с $[Ni(Phen)(Py)_4]^{2+}$ и $[Ni(Phen)(Pipyl)_4]^{2+}$. Наиболее существенно σ -взаимодействие ионов никеля(II) с лигандами в экваториальной плоскости наблюдается для $[Ni(Phen)_2(4-NH_2Py)_2]^{2+}$, тогда как аксиальные молекулы 4-аминопиридина связаны с никелем(II) в большей мере за счет π -связей по сравнению с пиридином и пиперидином в подобных комплексах.

В результате проведенного исследования найдено специфическое взаимное влияние лигандов в комплексах всех трех металлов. Полученные экспериментальные результаты согласуются с энергетическими и другими характеристиками электронного строения разнолигандных комплексов, полученных квантовохимическим расчетом.

Л и т е р а т у р а

1. А.Т.Пилипенко, Л.И.Савранский, О.Н.Мирошников, Д.А.Стахов. *Ж. неорг. химии*, **20**, 7, 1900-1905 (1975).
2. А.Т.Пилипенко, Л.И.Савранский, О.Н.Мирошников. *Координац. химия*, **1**, 9, 1243-1247 (1975).