

## АКТИВАЦИЯ $O_2$ , $NO$ И $N_2$ НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ - СПОСОБ ОТКРЫТИЯ НОВЫХ РЕАКЦИОННЫХ ПУТЕЙ

Р. БОША, П. ПЕЛИКАН

Отделение неорганической химии и физической химии  
Словацкого Технического Университета  
81237 Братислава, Чехословакия

Способность  $O_2$ ,  $NO$  и  $N_2$  действовать в качестве  $\pi$ -акцепторов оказывает определяющее влияние на их реакционную способность. Так как связывание внутри донорно-акцепторного взаимодействия приводит к тому, что  $\pi^*$  орбитали этих двухатомных молекул заполнены, их порядок связи уменьшается. Следовательно, молекула "размягчается" и таким образом активируется для некоторого типа химических реакций. Более того, при этом могут быть сняты некоторые спиновые ограничения. Степень переноса электрона от металла к лиганду зависит от лигандов (их состав и симметрия), а также от свойств центрального атома (не только числа протонов у центрального атома, но и степень его окисления и спинового состояния).

Настоящая работа посвящена применению квантовой химии к комплексам переходных металлов. Метод МО-ЛКАО в варианте CNDO/2 был применен для расчета электронной структуры большого числа комплексов металлов. При этом варьировались следующие факторы: 1) число протонов центрального атома  $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  и  $Cu$ ; 2) степень окисления  $M^0, M^I, M^{II}$ , и т.д.; 3) спиновое состояние - мультиплетность  $K = 1$  или 2 (низкоспиновое),  $K = 3$  или 4 (среднеспиновое) и  $K = 5$  или 6 (высокоспиновое). В шести координационных, квадратно-бипирамидальных комплексах типа  $[M(L_e)_4 L_a(XU)]^2$  варьировались четыре экваториальных лиганда и один аксиальный лиганд  $L_a$ ;  $L = Cl^-, SH^-, OH^-, NH_3, H_2O, PH_3$  и  $H_2$ . Наконец, способ координации  $XU = O_2, NO$  и  $N_2$  менялся от линейного типа  $M - X - U$  к "боковой" структуре через изгиб до "концом на себя". Всего было изучено более 600 комплексов и некоторые вопросы этого исследования были опубликованы ранее (1) - (4).

Было найдено, что степень активации приближается одним или двумя электронами, например, свойства  $O_2^-$  или  $O_2^{2-}$  моделируются координацией  $O_2$  к центральному металлу. Таким образом, реакционная способность этих лигандов, в общем, увеличивается. Электронные и геометрические факторы активации взаимно обуславливаются и проявляются в изгибе  $M - X - Y$  группы. Действие сильного центрального атома (влияние  $K_M$  характеристик) оказывает влияние, вместе с экваториально-осевым воздействием (5), на активацию  $XU$  лигандов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Voča. *Coord. Chem. Rev.*, 50 (1983) 1 - 72.
2. P. Felikán, R. Voča: *Coord. Chem. Rev.*, (1984) in press.
3. R. Voča: *J. Mol. Catal.*, 18 (1983) 41 - 47.
4. P. Felikán, R. Voča, M. Magová: *Mol. Catal.*, 19 (1983) 243 - 255.
5. J. Gazo, R. Voča, E. Jóna, M. Kadeřova, L. Masáňková, J. Šima: *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 65 - 76.