



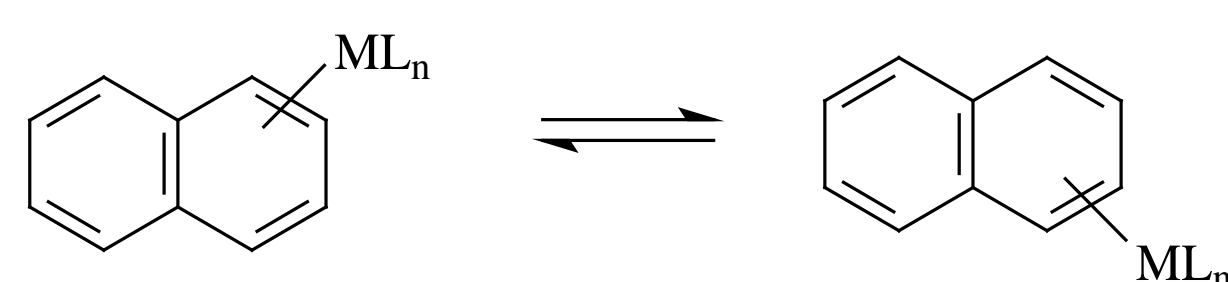
дхн, внс Юрий Федорович Опруненко, oprunenکو@nmr.chem.msu.su

кхн, снс Игорь Павлович Глоризов, glorizov@nmr.chem.msu.ru

Введение

В настоящее время наша группа занимается **квантово-химическим моделированием (DFT, МФП)** динамического поведения комплексов переходных металлов (КПМ) с полиароматическими лигандами (ПАЛ).

В таких системах металлоорганическая группа (ML_n) со своим лигандным окружением способна **перемещаться между различными положениями лиганда** в одном шестичленном кольце – **внутрикольцевая гаптотропная перегруппировка ВГП**, или между кольцами – **межкольцевая гаптотропная перегруппировка МГП** (Схема для простейшего ПАЛ – нафталина). Сравнение экспериментальных активационных барьеров с теоретическими для стационарных состояний на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) позволяет надежно и точно описывать детали механизма перегруппировок.



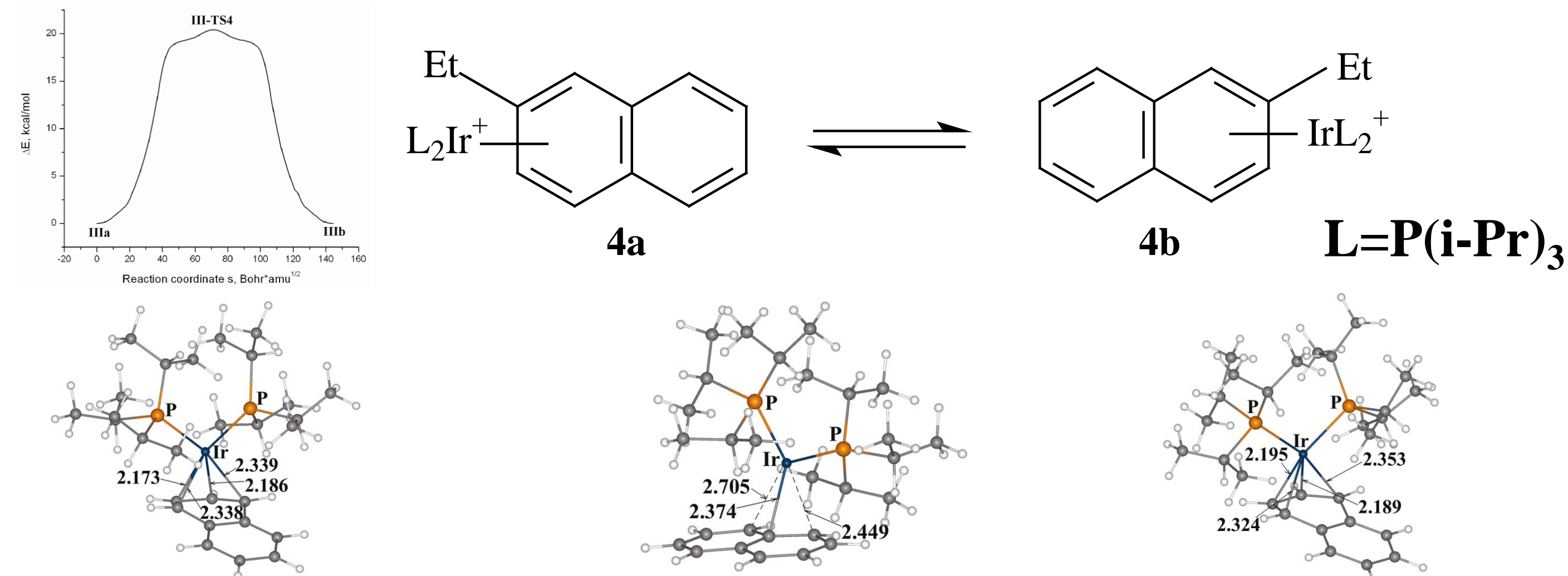
M = Cr, Mo, W – триада хрома (η^6, η^6) (МГП)
M = Fe, Ru, Os – триада железа (η^6, η^6) (МГП)
M = Ir (η^4, η^4) (МГП)

M = Ni, Rh, Ru, Os (η^2, η^2) (МГП + ВГП)

Программа Д.Н. Лайкова «Природа», функционал PBE, полноэлектронный базисный набор TZ2P

МГП в иридиевых комплексах

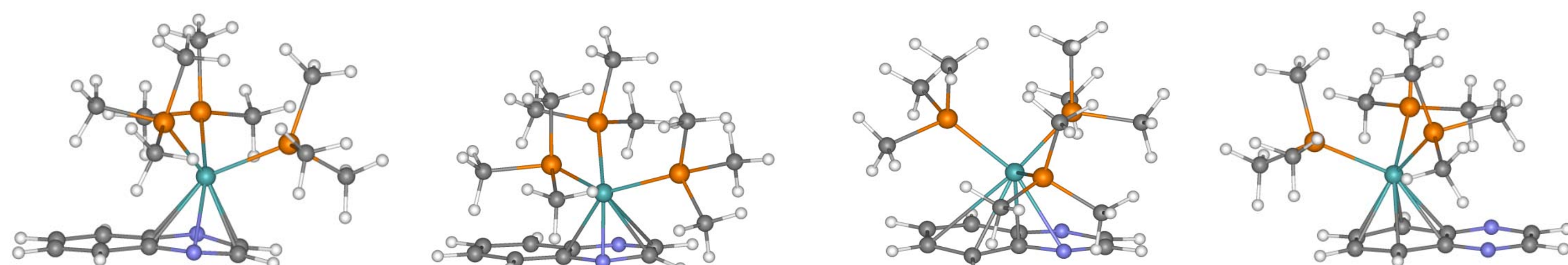
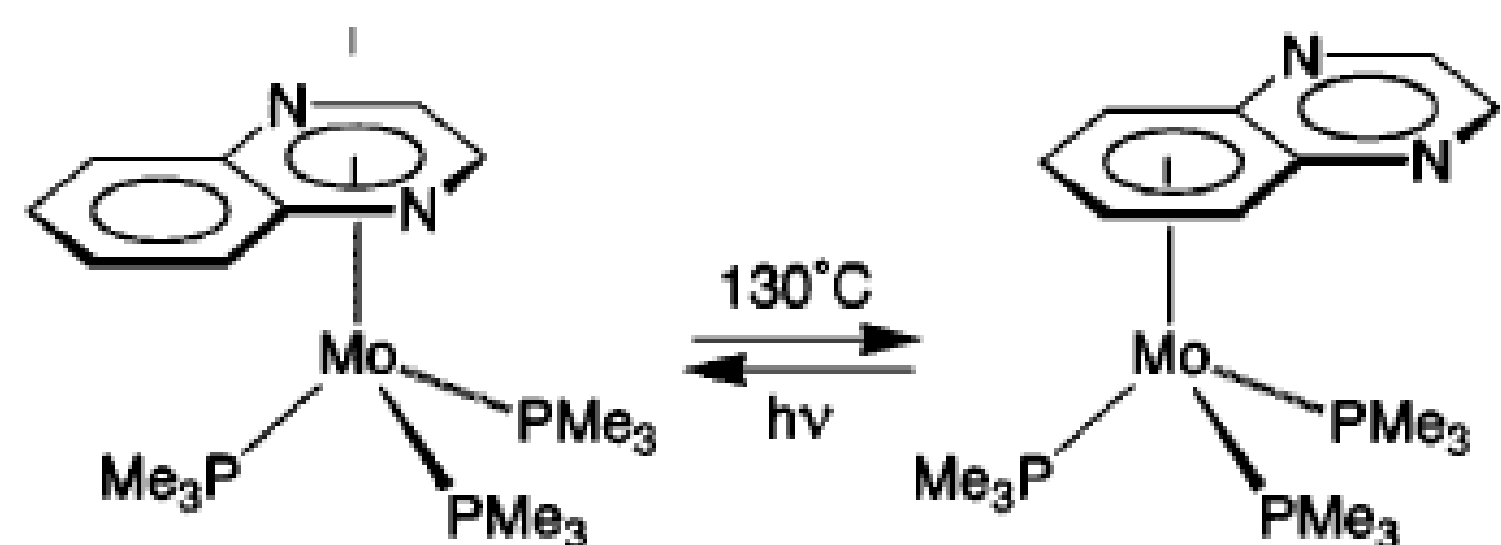
Строение и поведение комплексов Ir хорошо моделируется МФП



IIIa III-TS, $\Delta G = 25$ ккал/моль IIIb

МГП в комплексах молибдена

Моделирование экспериментальных данных для МГП в гетероциклических аналогах нафталина дает новую информацию о строении и механизмах динамического поведения металлоорганических соединений



$\Delta G_{term} = 32.6$ ккал/моль
 $\Delta G_{photo} = 18.9$ ккал/моль

Противораковая активность КПМ при МГП

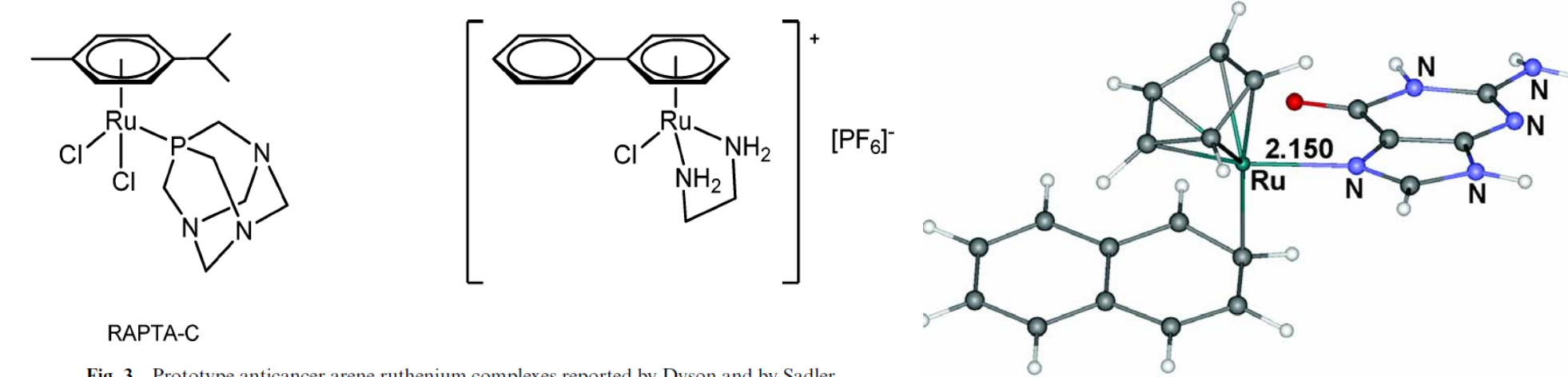
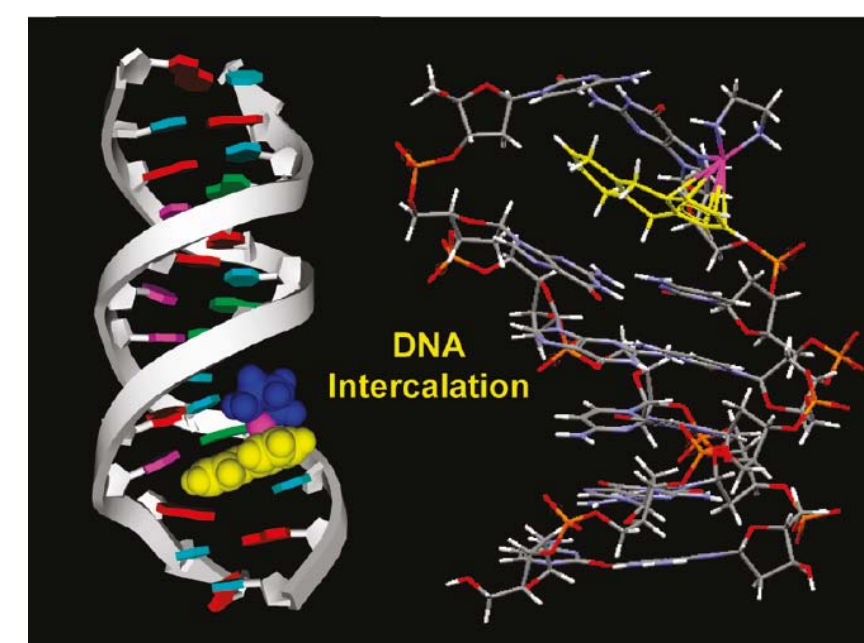
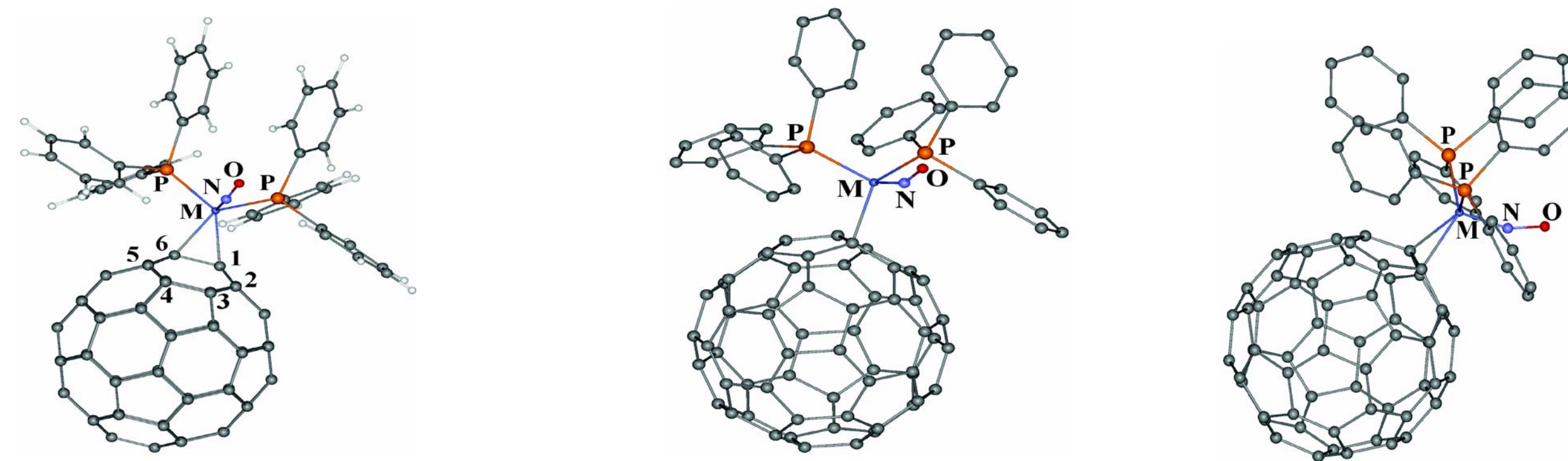


Fig. 3 Prototype anticancer azine ruthenium complex reported by Dyson and by Sadler.

Способность эффективно связываться с гуанином при уменьшении гаптотности металла в ходе МГП определяет доказанную антиканцерогенную активность (апоптоз раковых клеток) комплексов рутения

Globe trotter или ГП в комплексах фуллеренов

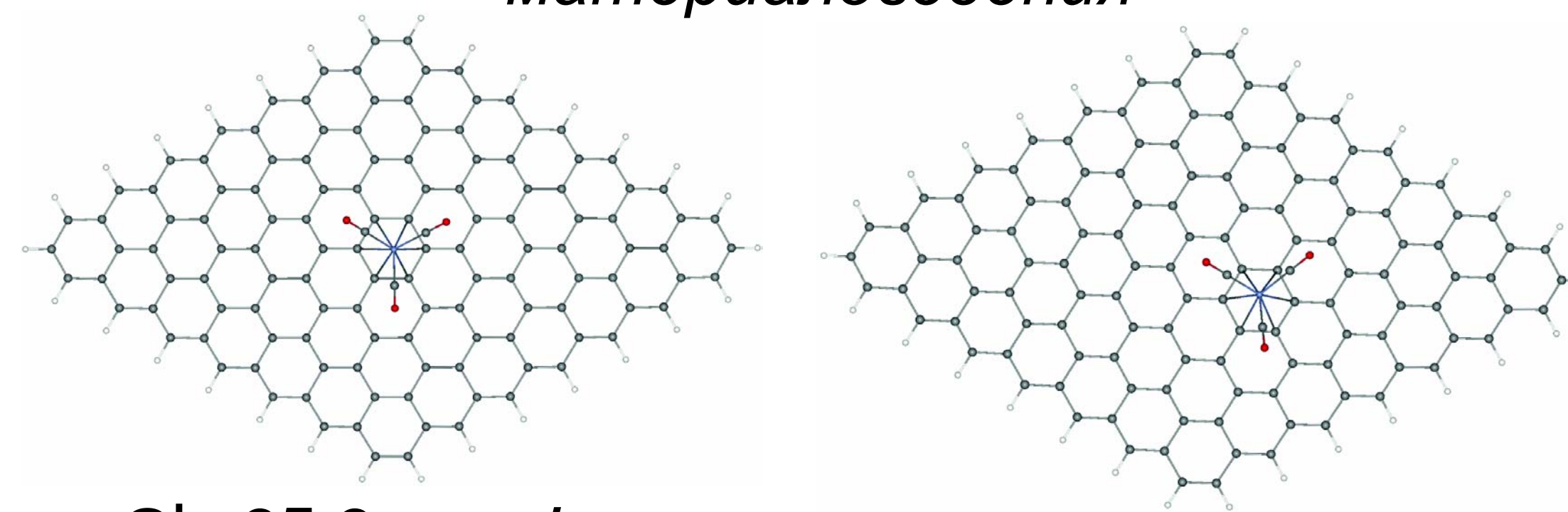
В комплексах фуллеренов металл быстро перемещается по всей поверхности фуллерена



ΔG^\ddagger (1, 2, 3) = 12.2(9*), 11.8(10*), 18.6(14*) ккал/моль, *эксперимент

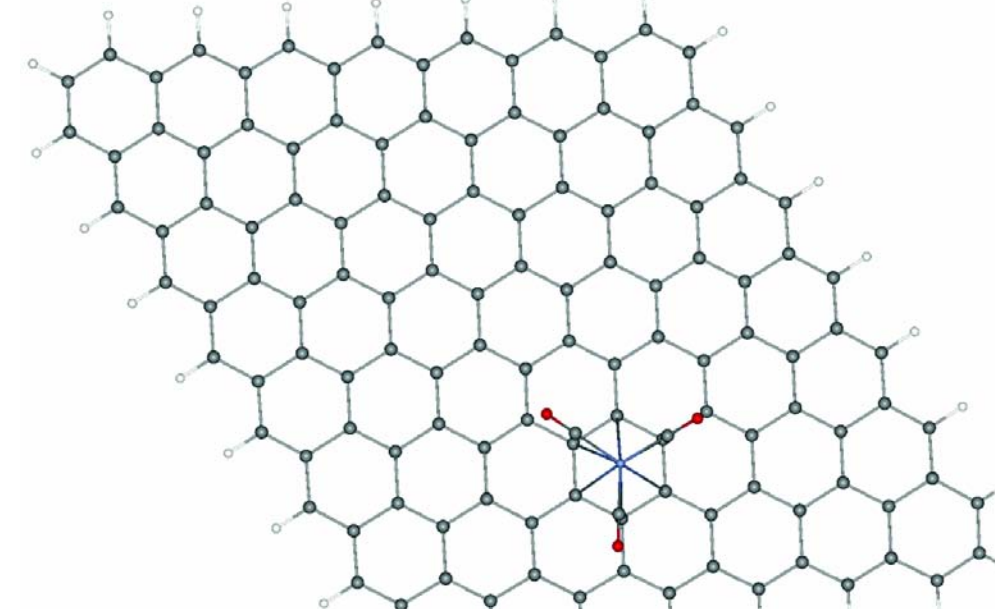
Комплексы графена и нанотрубок

Комплексы графена имеют огромное значение для материаловедения

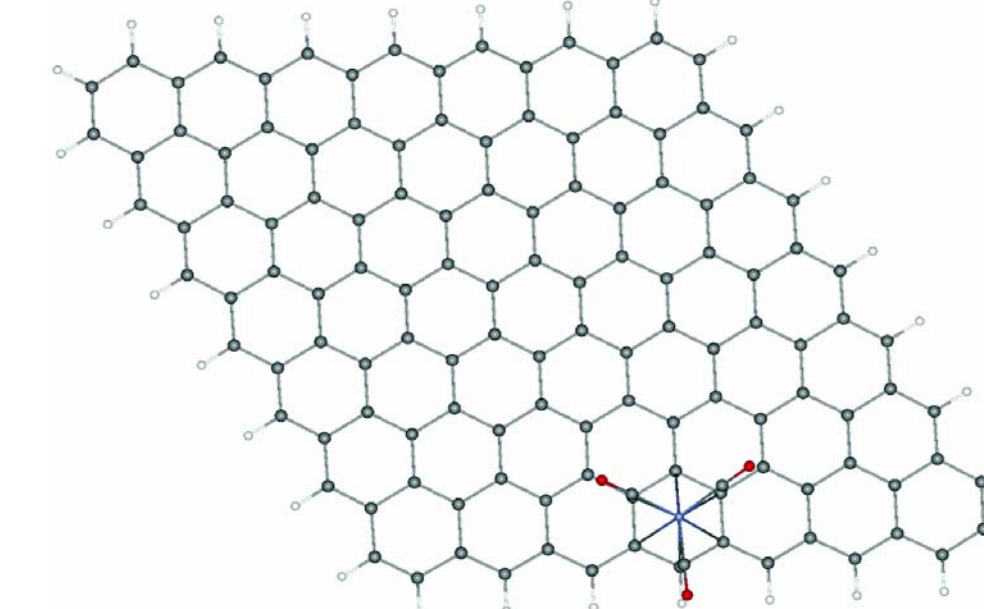


$G^b = 25.2$ ккал/моль

$G^b = 25.9$ ккал/моль



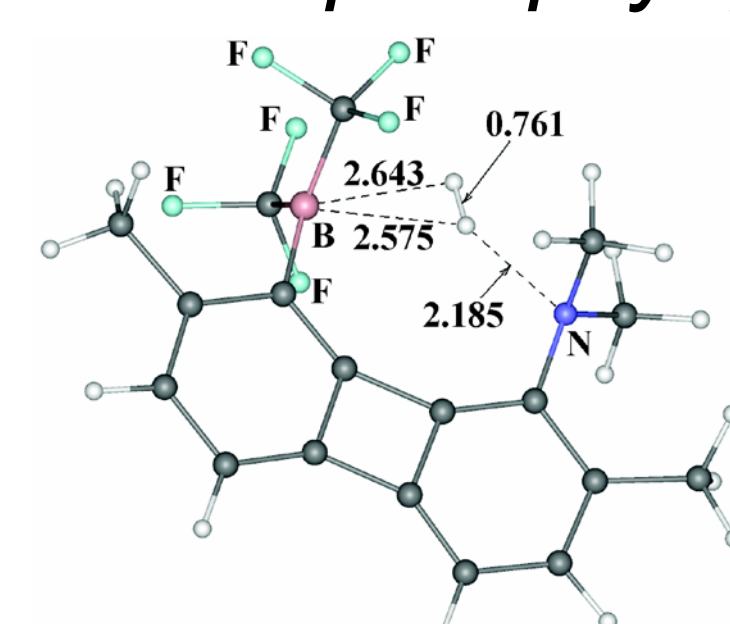
$G^b = 27.6$ ккал/моль



$G^b = 35.7$ ккал/моль

Затрудненные Льюисовые пары

ЗЛП имеют значительные перспективы как катализаторы гидрирования и как резервуары для хранения водорода

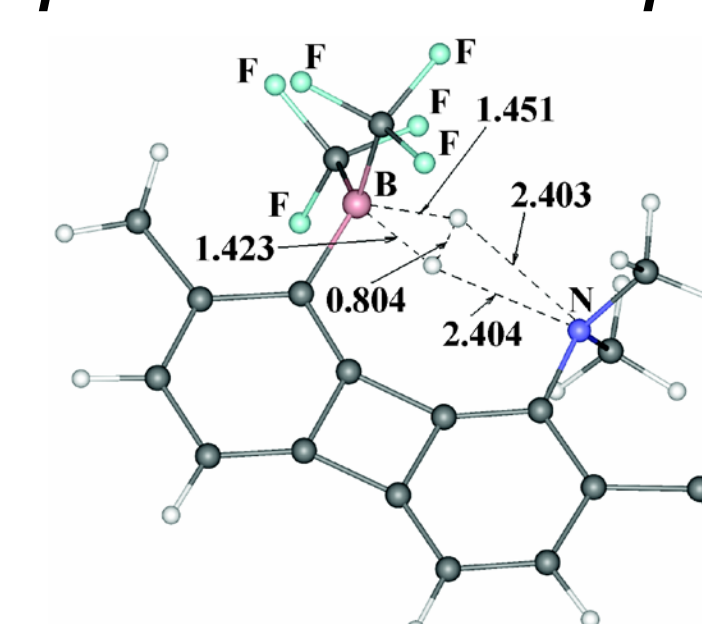


6-ts;

$Q(H) = -0.0116, -0.0188$;

$R(N-B) = 4.021$; $R(H-H) = 0.761$;

$\Delta E = 8.7$; $\Delta E_0 = 10.6$; $\Delta G = 15.4$



6-ex(change)-ts;

$Q(H) = 0.0965, 0.0903$;

$R(N-B) = 3.666$; $R(H-H) = 0.804$;

$\Delta E = -1.0$; $\Delta E_0 = 2.8$; $\Delta G = 11.8$

1. OprunenکوYu.F., Glorizov I.P., *Polyhedron*, 2012, in press.

2. OprunenکوYu.F., Glorizov I.P., *J. Organomet. Chem.*, 2009, v. 694, 7-8, pp.1195-1211.