

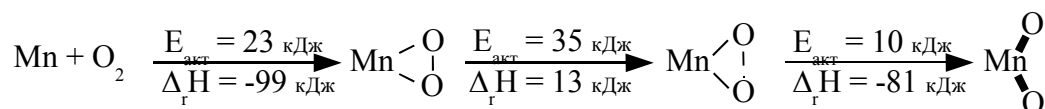
## Энергетические, спиновые характеристики пероксо- и диоксокомплексов Mn-O<sub>2</sub>, Ni-O<sub>2</sub>.

Урваев Денис Геннадьевич  
аспирант

Оренбургский государственный университет, химико-биологический факультет  
E-mail: denis-1983@list.ru

Малоустойчивые ассоциаты молекулярного кислорода с атомами металла характеризуют предреакционную стадию процессов окисления с участием металлов и определяют дальнейшие механизмы таких реакций [1].

Методом функционала плотности DFT/B3LYP для открытых оболочек в базе 6311++G(2d) рассчитаны поверхности потенциальной энергии (ППЭ) состояний диоксо- и пероксокомплексов Mn-O<sub>2</sub> с мультиплетностью 8, 6, 4 и Ni-O<sub>2</sub> с мультиплетностью 5, 3, 1, соответственно. Определены области минимумов и седловые точки на трехмерной ППЭ. Показано что связывание атома металла с кислородом проходит через стадию образования пероксокомплекса (Me-O<sub>2</sub>), который переходит в более стабильный диоксокомплекс (O-Me-O). Образование диоксокомплекса сопровождается значительным изменением структуры МО, спиновых плотностей и зарядов на атомах. Ниже приведены энергии активации и энтальпии образования интермедиатов в секстетном состоянии:



Подбор начального приближения до процедуры самосогласования при расчете собственных векторов позволил получить состояния комплексов с различными спиновыми плотностями фрагментов и проанализировать состояния переноса заряда на синглетный или триплетный кислород.

Выявлено, что диоксокомплексы никеля менее стабильны чем диоксокомплексы марганца, в то время как энтальпии образования пероксокомплексов никеля и марганца практически совпадают.

### Литература

1. Uzunova Ellie L., Nikolov Georgi St., Mikosch Hans // ChemPhysChem., 2004, 5, 192-201.