

# Применение суперкомпьютерных технологий при изучении кооперативных эффектов в координационной химии: переход количественных изменений в качественные



## 18 Применение суперкомпьютерных технологий при изучении кооперативных эффектов в координационной химии: переход количественных изменений в качественные

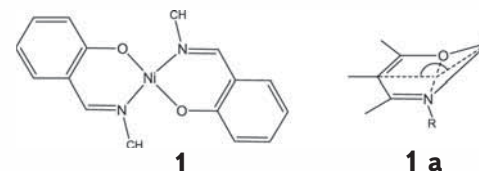
Одной из важнейших задач теоретического изучения координационных соединений — перспективных объектов для создания новых материалов — является предсказание их свойств в кристаллическом состоянии. В статье рассмотрено применение суперкомпьютерных технологий для твердотельного моделирования координационных соединений с целью установления влияния их упаковки на строение.

Принципиальным отличием классических органических соединений от координационных является наличие в последних донорно-акцепторных связей. Эти нековалентные взаимодействия допускают значительное варьирование строения и свойств данных соединений при переходах между агрегатными состояниями. Присутствие в координационных соединениях переходных металлов позволяет их рассматривать в качестве перспективных объектов для разработки молекулярных переключателей или магнитов. В связи с этим представляется важным изучение их электронного строения в кристаллическом состоянии.

До широкого распространения суперкомпьютерных технологий квантово-химические расчеты выполнялись для изолированных молекул, находящихся в газовой фазе. Впоследствии появились приближения, учитывающие эффекты среды и позволяющие изучать особенности строения и механизмы реакций большого числа органических соединений. К сожалению, такие подходы не всегда применимы для изучения стереохимически нежестких координационных соединений, геометрические характеристики которых во многом определяются кооперативными эффектами. В настоящее время разработаны подходы, позволяющие воспроизводить строение кристаллов посредством наложения граничных условий. Однако такие методы лишь повторяют экспериментальные данные, но не дают ответа на вопрос о причинах, приводящих к стабилизации различных форм комплексов, и, как следствие, не позволяют предсказывать новые типы координационных соединений с заданными свойствами. Быстрое развитие суперкомпьютерных технологий способствует снятию ограничений на размер изучаемых систем и позволяет выполнять квантово-химические расчеты не только изолированных молекул, но их ассоциатов.

Для изучения влияния упаковки молекул в кристаллах на их геометрию был рассмотрен комплекс бис-(N-метилсалицилальдиминато) Ni (II), стереохимическая нежесткость и барьеры конформационной изомеризации которого привлекают к себе большое внимание и подробно освещены в литературе. Однако некоторые вопросы [1], связанные с установлением факторов, определяющих молекулярную структуру комплексов такого типа, являются предметом дискуссий и остаются без ответа. Так, до последнего времени не было единого

мнения о роли электронных и стерических факторов, а также кристаллической упаковки, в существовании перегиба в сопряженных металлоциклах комплекса **1** вдоль линии N...O (искажение типа «ступенька» **1a**).



### АВТОРЫ:

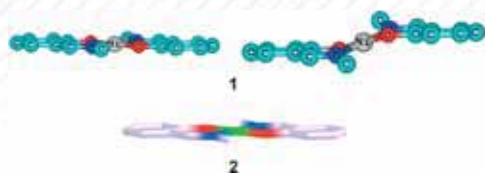
**А.Г. Стариков** – докт. хим. наук, Южный научный центр, РАН,  
e-mail: andr@ipoc.rsu.ru

**В.В. Коваль** – НИИ физической и органической химии, ЮФУ,  
e-mail: smit@ipoc.sfedu.ru

**Р.М. Миняев** – докт. хим. наук, профессор, НИИ физической и органической химии, ЮФУ,  
e-mail: minyaev@ipoc.sfedu.ru

**В.И. Минкин** – академик РАН, профессор, НИИ физической и органической химии, ЮФУ,  
e-mail: minkin@ipoc.sfedu.ru





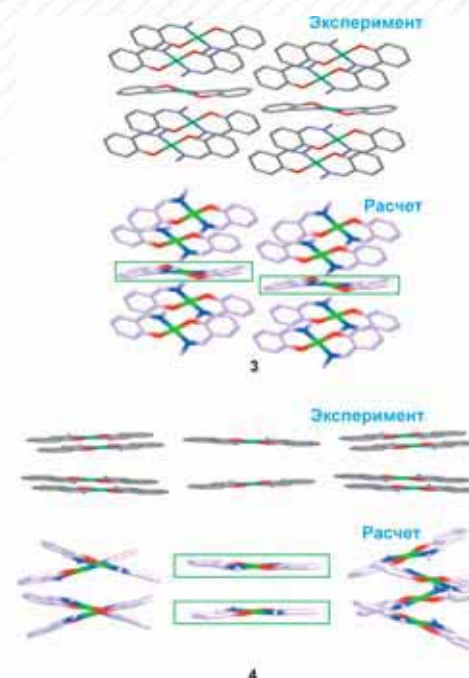
**Рис. 1.** Строение бис-(N-метилсалицилальдиминато) Ni(II) **1** с транс-планарной (слева) и ступенчато-искаженной (справа) молекулярными конфигурациями в двух различных кристаллических ячейках (полиморфах). Внизу приведена оптимизированная геометрия изолированной молекулы комплекса **2**

молекула структуры **1** и ее ассоциаты из десяти молекул, воспроизводящие строение кристаллических ячеек, найденных для двух различных способов упаковки. Все расчеты были выполнены с использованием пакета программ Gaussian 03 [3] и метода DFT B3LYP/6-311++g(d,p)/6-31g(d,p).

Как показали результаты расчетов изолированной молекулы комплекса, выполненные с полной оптимизацией геометрии и расчетом колебательных частот, глобальному минимуму соответствует планарная структура **2**. Неоднократные попытки локализовать стационарную точку на поверхности потенциальной энергии, отвечающую структуре с искажением типа «ступенька», не привели к успеху. Этот результат позволил предположить, что такое искажение не является следствием электронных или стерических факторов в изолированной структуре **1**.

С целью определения влияния кристаллической упаковки бис-(N-метилсалицилальдиминато) Ni(II) на его строение были рассчитаны (DFT B3LYP/6-31g (d, p)) ассоциаты, состоящие из десяти молекул комплекса. В качестве стартовых геометрий использовались данные рентгеноструктурных исследований двух полиморфных модификаций комплекса с планарным и искаженным строением. Для выполнения такого расчета потребовался месяц машинного времени вычислительного ресурса мощностью более 1 Тфлопса. Полная оптимизация геометрий кластеров привела к структурам **3** и **4** соответственно (рис. 2). Оказалось, что лишь молекулы, расположенные в центре, сохраняют характерное для соответствующих кристаллических ячеек комплекса строение, в то же время структуры, находящиеся на границах, существенно искажены. Геометрические характеристики центральных молекул практически совпадают с соответствующими экспериментальными данными. Ассоциат **4** со ступен-

Анализ проблемы затруднен расхождениями в результатах экспериментальных исследований. В Кэمبرиджской базе рентгеноструктурных данных (КБСД) имеется более десяти записей, согласно которым в кристаллическом состоянии комплекс **1** может характеризоваться как планарным, так и ступенчато-искаженным строением хелатного узла [2]. В ходе проведения вычислительного эксперимента были теоретически изучены изолированная



**Рис. 2.** Рассчитанные методом DFT (B3LYP/6-31g (d, p)) геометрии ассоциатов **3** и **4**, состоящих из десяти молекул **1** с изначально планарной и искаженной молекулярными конфигурациями. Вверху – экспериментальные данные, внизу – результаты расчетов

чатым искажением координационного узла комплекса на 3.6 ккал/ моль (0.4 ккал/моль в пересчете на одну молекулу) энергетически предпочтительнее, чем **3**.

Таким образом, в результате проведения квантово-химических расчетов впервые удалось установить, что металл-хелатные циклы молекул бис-(N-метилсалицилальдиминато) Ni(II) в действительности планарны, а их ступенчатое искажение, наблюдаемое в твердом состоянии, является следствием особенности кристаллической упаковки, которая может быть воспроизведена только расчетами молекулярных ассоциатов, включающих достаточно большое количество молекул комплексов. Очевидно, что такого рода расчеты позволяют лучше понять природу координационных соединений, а их выполнение невозможно без применения суперкомпьютерных технологий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Минкин, Л.Е. Ниворожкин, М.С. Коробов, Успехи химии, 1994, 63, 303.
2. B.Kamenar, B. Kaitner, G.Ferguson, T.N.Waters, Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Commun., 1990, 46, 1920.
3. M.J. Frisch et al. Gaussian 03, Revision D01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.