

Расчёт параметров колебательных спектров комплексов PdCl₂ с тиосемикарбазонами терпенового ряда

Состав коллектива

Ткачев Алексей Васильевич — профессор кафедры органической химии ФЕН НГУ/заведующий Лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН, доктор химических наук, профессор (atkachev@nioch.nsc.ru)

Научное содержание работы

Постановка задачи

Синтез и изучение свойств биологически активных комплексов металлов с органическими лигандами является актуальным направлением координационной и бионеорганической химии. В ряду таких комплексов значительное внимание уделяется соединениям металлов с тиосемикарбазонами. Синтезировано большое число комплексов металлов с этими реагентами, исследовано их строение и показано, что многие комплексы обладают разнообразной биологической активностью, в том числе противоопухолевой. Перспективны комплексы металлов с тиосемикарбазонами, полученными на основе природных хиральных терпеновых соединений. Особенностью лигандов, получаемых на основе терпеновых соединений, является сложная и протяжённая структура не участвующих в комплексообразовании фрагментов молекулы, что приводит к тому, что получаемые комплексы кристаллизуются гораздо хуже по сравнению с более простыми по структуре лигандами, несущими идентичный набор хелатирующих фрагментов. При невозможности вырастить монокристаллы для рентгеноструктурного анализа и, как следствие этого, невозможности прямого установления строения комплексов приходится обходиться косвенными методами установления строения молекулярных комплексов и разрабатывать новые подходы для структурного анализа некристаллических соединений.

Современное состояние проблемы

В отличие от многих других координационных соединений, комплексы Pd(II) являются диамагнитными, что позволяет использовать спектроскопию ЯМР высокого разрешения для установления строения комплексных соединений. Однако в случае комплексов PdCl₂ с тиосемикарбазонами, наиболее информативная в плане структурного анализа спектроскопия ЯМР (¹H и ¹³C) оказывается малоприменимой для установления структуры комплексов, поскольку хелатирование тиосемикарбазонового лиганда с PdCl₂ осуществляется за счёт гетероатомов фрагмента =N–NH–C(S)–NH₂, пространственно удалённого от терпенового фрагмента, и спектры ЯМР свободного лиганда и комплекса не имеют значимых отличий. Из методов структурного анализа координационного узла тиосемикарбазоновых комплексов PdCl₂ наиболее информативной, судя по данным мировой литературы, представляется инфракрасная спектроскопия.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Квантово-химические расчёты (оптимизация геометрии и вычисление колебательных частот) выполнены методом DFT/B3LYP с использованием программного комплекса ORCA¹. Для атомов H, C, N, S, и Cl использовали базис 6-311++G(3df,3pd), для атома Pd – базисный набор LanL2TZ(f)², полученный через систему BSE (Basis Set Exchange).³ Расчётные значения частот колебаний скорректированы с учётом известных погрешностей вычислений⁴.

Полученные результаты

Квантово-химические расчёты выполнены как для простейшего модельного соединения – палладиевого комплекса тиосемикарбазона ацетона, так и для комплексов PdCl₂ с тиосемикарбазонами, полученными из природных терпеноидов карвона и камфоры. Сопоставление расчётных инфракрасных спектров показало, что

1 Neese, F. **The ORCA program system**. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.

2 L.E. Roy, P.J. Hay, and R.L. Martin, **Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials**. *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, 4 (7), 1029–1031. doi: 10.1021/ct8000409

3 (a) Feller, D., **The role of databases in support of computational chemistry calculations**. *J. Comp. Chem.*, **1996**, 17(13), 1571–1586. doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P (b) Schuchardt, K.L., Didier, B.T., Elsethagen, T., Sun, L., Gurumoorhi, V., Chase, J., Li, J., and Windus, T.L. **Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences**. *J. Chem. Inf. Model.*, **2007**, 47(3), 1045–1052. doi:10.1021/ci600510j

4 Berezin, K.V.; Nechaev, V.V. **Comparison of Theoretical Methods and Basis Sets for ab initio and DFT Calculations of the Structure and Frequencies of Normal Vibrations of Polyatomic Molecules**. *Journal of Applied Spectroscopy*, **2004**, 71(2), 164–172. doi:10.1023/B:JAPS.0000032870.02752.5e

вид спектра в области валентных колебаний N—H (3000-3600 см⁻¹) и в области деформационных колебаний N—H и валентных колебаний C=N (1500-1700 см⁻¹) практически не зависит от строения углеводородного фрагмента, а определяются исключительно характером хелатирования тиосемикарбазонного фрагмента и PdCl₂.

Полученные расчётные данные позволили интерпретировать экспериментальные инфракрасные спектры комплексов PdCl₂ с тиосемикарбазонами терпеновых кетонов камфоры и карфона и установить строение новых биологически активных соединений.

Иллюстрации, визуализация результатов

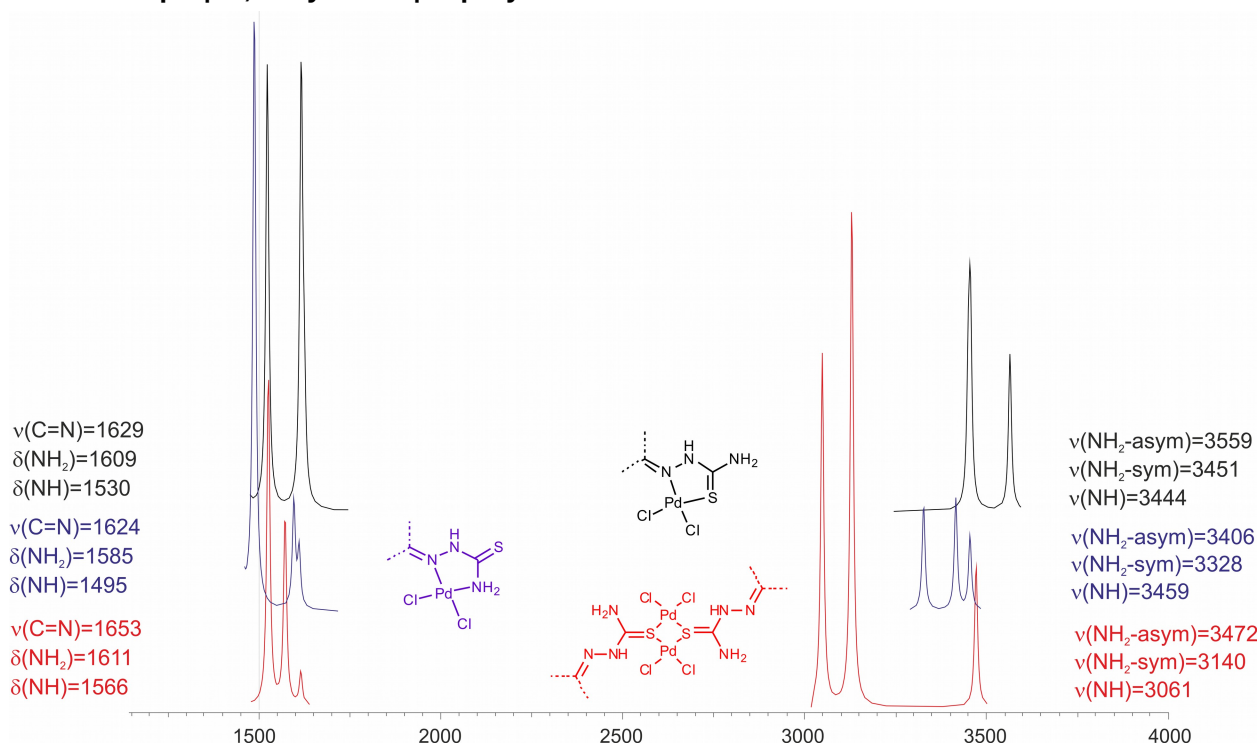


Рисунок. Расчётные значения валентных ($\nu_{\text{N-H}}$ и $\nu_{\text{C=N}}$) и деформационных ($\delta_{\text{N-H}}$) колебаний при различных вариантах хелатирования тиосемикарбазонов с PdCl₂ и соответствующие фрагменты симулированных колебательных спектров.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Оптимизация геометрии и расчёт колебательных спектров методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием базисных наборов 6-311++G(3df,3pd)/LanL2TZ(f) требует значительных вычислительных ресурсов (оперативной памяти и процессорного времени). Вычисления на кластере НГУ позволили выполнить моделирование колебательных спектров, которые было бы невозможно осуществить за разумное время при работе на обычных рабочих станциях.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Кокина, Т. Е.; Шелудякова, Л. А.; Еремина, Ю. А.; Воронцова, Е. В.; Глинская, Л. А.; Пирязев, Д. А.; Лидер, Е. В.; Ткачев, А. В.; Ларионов, С. В. **Комплексы Cu(I) и Pd(II) с тиосемикарбазонами (+)-камфоры и (-)-карвона: синтез, строение и цитотоксичность комплекса Pd(II).** *Журнал общей химии.* — 2017. — Том 87, № 10 — С. 1674–1684. DOI: [10.1134/S1070363217100140](https://doi.org/10.1134/S1070363217100140) (IF=0.552).