

ИВЦ НГУ Отчет о проделанной работе Глебова Е.М. и Рогозиной М.В.

- 
- 

### 1. Тема работы.

Квантовохимические расчеты структуры и спектров комплексов платиновых металлов, включая короткоживущие интермедиаты

### 2. Состав коллектива

1. Глебов Евгений Михайлович

С.н.с. Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского (ИХКГ СО) РАН, доцент кафедры общей физики НГУ, к.ф.-м.н. [glebov@kinetics.nsc.ru](mailto:glebov@kinetics.nsc.ru)

2. Рогозина Марина Викторовна, ведущий инженер ИХКГ СО РАН, к.ф.-м.н.

[marinkarogozina@yandex.ru](mailto:marinkarogozina@yandex.ru)

3. Поздняков Иван Павлович

С.н.с. ИХКГ СО РАН, старший преподаватель кафедры химической и биологической физики НГУ, к.х.н. – [ipozdnyak@kinetics.nsc.ru](mailto:ipozdnyak@kinetics.nsc.ru)

4. Плюснин Виктор Федорович, зав. лаб. фотохимии ИХКГ СО РАН, зам. зав. кафедрой физической химии ФЕН НГУ, зав. лаб. молекулярной фотоники НГУ-ННЦ, д.х.н., профессор, [plyusnin@kinetics.nsc.ru](mailto:plyusnin@kinetics.nsc.ru)

5. Федунов Роман Геннадьевич, С.н.с. ИХКГ СО РАН, к.ф.-м.н. [rofedor@yandex.ru](mailto:rofedor@yandex.ru)

6. Матвеева Светлана Геннадьевна, м.н.с. ИХКГ СО РАН, к.ф.-м.н.

[svetlana.matveva@kinetics.nsc.ru](mailto:svetlana.matveva@kinetics.nsc.ru)

7. Шушаков Антон Александрович, аспирант ФФ НГУ, [shushakov\\_a@kinetics.nsc.ru](mailto:shushakov_a@kinetics.nsc.ru)

### 3. Гранты

**а. Грант РФФ № 15-13-10012 «Фотофизические и фотохимические процессы для комплексов платиновых металлов, перспективных для применения в фотодинамической терапии злокачественных опухолей», руководитель д.х.н. Плюснин Виктор Федорович, срок выполнения 2015 – 2017.**

**б. Грант РФФ № 18-13-00246** «Фотофизика, фотохимия и спектроскопия новых супрамолекулярных систем, квантовых точек и координационных соединений», руководитель к.ф.-м.н. Гривин Вячеслав Павлович, срок действия до 31.12.2020, рассчитываем на продление на срок до 31.12.2021.

**в. Грант РФФИ № 18-03-00161** «Светочувствительные полимерные материалы и фотопереклюватели люминесценции на основе органических фотохромов и их комплексов с металл-органическими каркасами», руководитель к.ф.-м.н. Глебов Евгений Михайлович, срок действия до 31.12.2020.

#### **4. Научное содержание работы**

##### **А). Постановка задачи.**

Авторским коллективом под руководством В.Ф. Плюснина в мае 2015 года был получен грант Российского научного фонда в рамках конкурса 2015 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований с привлечением молодых исследователей» под названием «Фотофизические и фотохимические процессы для комплексов платиновых металлов, перспективных для применения в фотодинамической терапии злокачественных опухолей». Грант был получен на три года, условием гранта является создание временного коллектива с привлечением не менее двух иногородних молодых кандидатов наук (постдоков).

В рамках проекта предполагалось исследование фотохимии комплексных соединений платиновых металлов, тестируемых или считающихся перспективными для применения в области фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных опухолей. Для выполнения проекта был создан научный коллектив, объединяющий специалистов в области фотохимии (сотрудники лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН- инициаторы проекта), синтеза и исследования химических свойств комплексов платиновых металлов (сотрудники лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, Новосибирск). и сверхбыстрой кинетической спектроскопии (сотрудники Института спектроскопии РАН, Троицк, Москва).

Предполагался синтез целевых соединений, описание их физико-химических свойств, экспериментальное изучение фотохимии стационарными и импульсными методами с регистрацией короткоживущих (временной диапазон – от сотен фемтосекунд до секунд) промежуточных продуктов и идентификация интермедиатов с помощью квантово-химических расчетов. Помимо целевых комплексов предполагалось исследование фотофизики и фотохимии сряда более простых модельных соединений. Предполагалось, что сочетание стационарных и импульсных методов фотохимии и квантовой химии позволит полностью описать фотохимию модельных соединений и комплексов, перспективных для применения в ФДТ. Квантово-химические расчеты являются необходимым элементом в исследовании механизма фотохимических процессов, поскольку они позволяют идентифицировать короткоживущие продукты по их электронным спектрам поглощения.

После успешного завершения проекта в конце 2018 года деятельность коллектива в указанном направлении продолжается. В настоящее время она финансируется грантом РФФИ (см. п. 3).

Другим направлением деятельности научного коллектива является исследование фотофизики и фотохимии органических фотохромных соединений с целью получения на их основе светочувствительных материалов. В этой области сочетание быстрых экспериментальных методов фотохимии и квантовохимических расчетов также представляется важным.

### **Б). Современное состояние проблемы (на момент начала работы)**

Комплексы платиновых металлов активно исследуются в медицине в качестве пролекарств для проведения ФДТ [1, 2]. При этом исследование механизмов фотохимических реакций для соответствующих комплексов находится в зачаточном состоянии: как правило, механизмы реакций являются гипотетическими, без подтверждения регистрацией короткоживущих промежуточных частиц в прямых импульсных экспериментах.

Сотрудники лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН имеет большой опыт в исследовании первичных фотохимических процессов для комплексов платиновых металлов. В работах авторов (характерные примеры представлены ссылками [3-6]) механизмы фотохимических реакций исследуются быстрыми времязрешенными методами: лазерного импульсного фотолиза (наносекундный временной диапазон, установка создана и эксплуатируется в лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН), сверхбыстрой кинетической спектроскопии (временной диапазон от 100 фемтосекунд до наносекунд, эксперименты проводятся в рамках внутрirosсийского и международного сотрудничества с несколькими исследовательскими группами) и времязрешенной люминесценции (временной диапазон от десятков пикосекунд до десятков микросекунд, спектрофлуориметр FLSP-920 (Edinburgh Instruments), купленный на средства программы поддержки национальных исследовательских университетов, находится в НГУ).

Опубликованный авторами проекта обзор [3] свидетельствует о том, что даже для простых гексагалогенидных комплексов платиновых металлов механизмы фотохимических превращений далеко не всегда понятны на уровне элементарных стадий. Тем более это относится в фотохимии сложных комплексов, перспективных для ФДТ.

Необходимым элементом в идентификации короткоживущих промежуточных продуктов является квантово-химический расчет. Совпадение расчетных электронных спектров поглощения с экспериментальными является практически единственным способом доказательства структуры интермедиата. Для интермедиатов трехвалентной платины, которые могут образовываться при фотолизе комплекса  $PtCl_6^{2-}$ , в литературе имеются результаты группы Гурсо, полученные в 80-е годы прошлого века [7, 8], т.е. на довольно раннем этапе развития квантовой химии. Тем не менее даже такие расчеты, выполненные на примитивном по современным меркам уровне, являются полезными. Примером успешного сочетания кинетических данных, полученных сверхбыстрыми методами фотохимии, и расчетов высокого уровня может служить работа [9], в

которой авторам именно благодаря квантовой химии удалось существенно уточнить имевшийся в литературе механизм фотолиза комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$ .

В рамках проекта в первую очередь предполагается проведение квантово-химических

Члены авторского коллектива, представляющие ИХКГ СО РАН, входят в состав лаборатории молекулярной фотоники (совместная лаборатория НГУ-ННЦ, руководитель В.Ф. Плюснин). В.Ф. Плюснин, Е.М. Глебов и И.П. Поздняков являются преподавателями НГУ.

## Литература

1. J. Pracharova, L. Zerzankova, J. Stepankova, O. Novakova, N.J. Farrer, P.J. Sadler, V. Brabec, J. Kasparkova. Interactions of DNA with a New Platinum(IV) Azide Dipyridine Complex Activated by UVA and Visible Light: Relationship to Toxicity in Tumor Cells, *Chem. Res. Toxicol.* 25 (2012) 1099-1111. DOI: 10.1021/tx300057.
2. S. Medici, M. Peana, V.M. Nurchi, J.I. Lachowicz, G. Crisponi, M.A. Zoroddu. Nobel Metals in Medicine: Last Advances. *Coord. Chem. Rev.* 284 (2014) 329-350. [http://ac.els-cdn.com/S0010854514002070/1-s2.0-S0010854514002070-main.pdf?\\_tid=bd510856-577c-11e5-90cb-0000aab0f6c&acdnat=1441863076\\_15975407c949ba25604fc73d86ad43a2](http://ac.els-cdn.com/S0010854514002070/1-s2.0-S0010854514002070-main.pdf?_tid=bd510856-577c-11e5-90cb-0000aab0f6c&acdnat=1441863076_15975407c949ba25604fc73d86ad43a2).
3. E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, I.Khmelinskii, Primary Reactions in Photochemistry of Hexahalide Complexes of Platinum Group Metals: A Minireview. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 24 (2015), 1-15. [http://ac.els-cdn.com/S1389556715000155/1-s2.0-S1389556715000155-main.pdf?\\_tid=2f9d893c-5784-11e5-b428-0000aacb35f&acdnat=1441866275\\_8506d23933765181a85e983c4195b453](http://ac.els-cdn.com/S1389556715000155/1-s2.0-S1389556715000155-main.pdf?_tid=2f9d893c-5784-11e5-b428-0000aacb35f&acdnat=1441866275_8506d23933765181a85e983c4195b453).
4. E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin. Photophysical and Photochemical Processes Followed by 320 nm Femtosecond Laser Excitation of  $\text{IrCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous and Methanol Solutions. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 292 (2014) 34-41. [http://ac.els-cdn.com/S1010603014003086/1-s2.0-S1010603014003086-main.pdf?\\_tid=22889648-577e-11e5-9657-0000aacb35d&acdnat=1441863676\\_a3539122a958edd4d7bc5f5b27c2ce6d](http://ac.els-cdn.com/S1010603014003086/1-s2.0-S1010603014003086-main.pdf?_tid=22889648-577e-11e5-9657-0000aacb35d&acdnat=1441863676_a3539122a958edd4d7bc5f5b27c2ce6d).
5. E.M. Glebov, V.P. Chernetsov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, A.B. Venediktov, Photochemistry of  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  complex in aqueous solutions. *Mendeleev Commun.*, 24 (2014) 111-113. [http://ac.els-cdn.com/S0959943614000170/1-s2.0-S0959943614000170-main.pdf?\\_tid=b3e7ebaa-5780-11e5-99e8-0000aab0f02&acdnat=1441864779\\_701423ec1add5da57eb157087728f03b](http://ac.els-cdn.com/S0959943614000170/1-s2.0-S0959943614000170-main.pdf?_tid=b3e7ebaa-5780-11e5-99e8-0000aab0f02&acdnat=1441864779_701423ec1add5da57eb157087728f03b).
6. E.M. Glebov, A.V. Kolomeets, I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen Redox Processes in Photochemistry of Pt(IV) Hexahaloid Complexes. *RSC Adv.*, 2 (2012) 5768-5778. [http://ac.els-cdn.com/S1010603014003086/1-s2.0-S1010603014003086-main.pdf?\\_tid=22889648-577e-11e5-9657-0000aacb35d&acdnat=1441863676\\_a3539122a958edd4d7bc5f5b27c2ce6d](http://ac.els-cdn.com/S1010603014003086/1-s2.0-S1010603014003086-main.pdf?_tid=22889648-577e-11e5-9657-0000aacb35d&acdnat=1441863676_a3539122a958edd4d7bc5f5b27c2ce6d).

7. A. Goursot, H. Clurmette, E. Penigault, M. Chanon, W.L. Waltz,  $X_\alpha$  method as a tool for structure elucidation of short lived transient generated by pulse radiolysis or flash photolysis. 1. Reductive reaction of  $PtCl_6^{2-}$ . *Inorg. Chem.*, 23 (1984), 3618-3625. DOI: 10.1021/ic00190a038.
8. A. Goursot, H. Chermette, W.L. Waltz, J. Lillie, Theoretical Study by the  $X_\alpha$  Method of Platinum(III) Complex Containing Aquo and Chloro Ligands, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2241-2247. DOI: 10.1021/ic00311a002.
9. I.L. Zheldakov, M.N. Ryazantsev, A.N. Tarnovsky, Wavepacket Motion via a Conical Intersection in the Photochemistry of Aqueous Transition-Metal Dianions. *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 1540-1544. DOI: 10.1021/ic00311a002.

**В). Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы, полученные результаты. их визуализация**

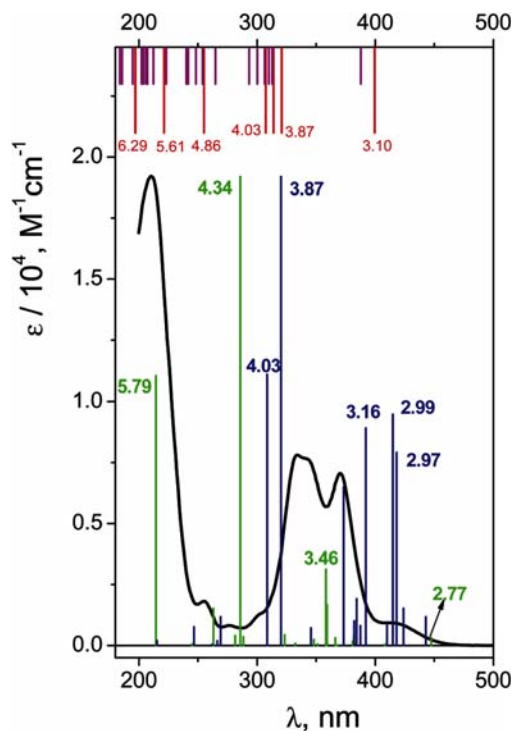
Для некоторых простых комплексов переходных металлов авторскому коллективу удалось осуществить программу полного исследования фотофизики и фотохимии – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. Применение квантовохимических расчетов позволило идентифицировать короткоживущие интермедиаты по их электронным спектрам поглощения и тем самым построить доказательный механизм фотолиза.

Приведем два примера

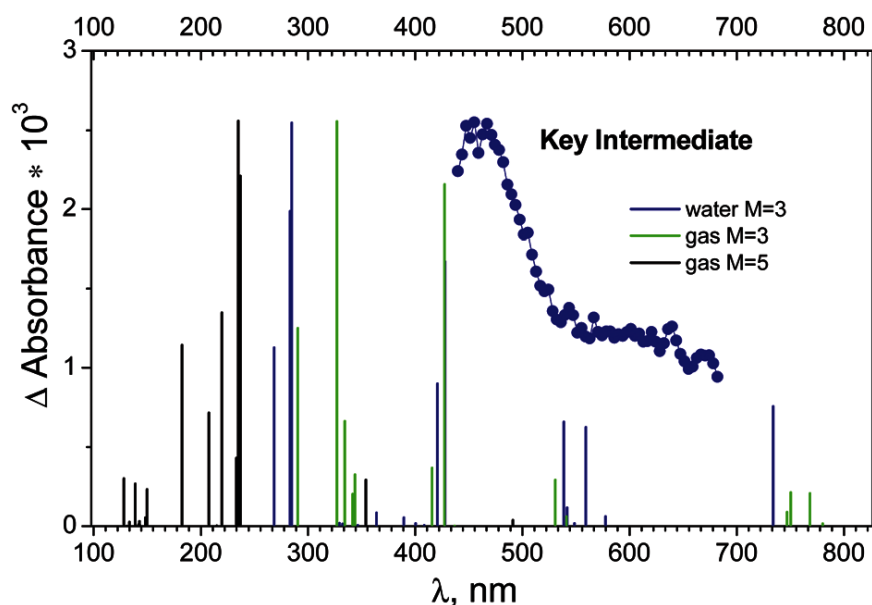
**Комплекс  $OsCl_6^{2-}$ .** Комплекс  $OsCl_6^{2-}$  в водных растворах рассматривался нами как модельная система, в которой стоит задача построения полной картины фотолиза – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. Мы показали, что комплекс подвергается фотосольватации с образованием гидроксокомплекса  $OsCl_5(OH)^{2-}$ . Все процессы протекают во временном масштабе несколько десятков пикосекунд. В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии был зарегистрирован интермедиат, имеющий широкую полосу поглощения области 450 – 650 нм. Требовалось установить природу этого интермедиата посредством квантовой химии.

Поскольку задача расчета ЭСП комплексов тяжелых металлов является нетривиальной, на первом этапе были проведены расчеты геометрии и электронного спектра поглощения ЭСП исходного комплекса  $OsCl_6^{2-}$ . В расчетах использовался метод Хартри-Фока для газовой фазы и водного раствора с реализацией в двух пакетах программ – GAMESS-US и FireFly. Физически расчеты проводились на суперкомпьютере Новосибирского государственного университета. Удалось добиться хорошего согласия расчетного спектра исходного комплекса с экспериментальным (Рис. 1), что свидетельствует о корректности вычислений. Далее были проведены расчеты спектров возбужденных состояний  $OsCl_6^{2-}$ , которые показали невозможность объяснения экспериментальных результатов в предположении, что наблюдаемое в эксперименте поглощение принадлежит нижнему электронно-возбужденному состоянию исходного комплекса. Далее были проведены расчеты геометрии и спектра пятикоординированного интермедиата – комплекса  $OsCl_5^-$ .

Было установлено, что его геометрия близка к квадратной пирамиде. Для комплекса  $\text{OsCl}_5^-$  в триплетном состоянии достигается вполне удовлетворительное согласие с экспериментальным спектром (Рис. 2). Для квинтетного состояния согласие несколько хуже. Однако оно лежит несколько ниже по энергии. Таким образом, мы сделали вывод о том, что наблюдаемым интермедиатом является комплекс  $\text{OsCl}_5^-$  в триплетном или квинтетном состоянии. Таким образом, фотоакватация  $\text{OsCl}_6^{2-}$  исследована полностью: от поглощения светового кванта до образования конечного продукта.



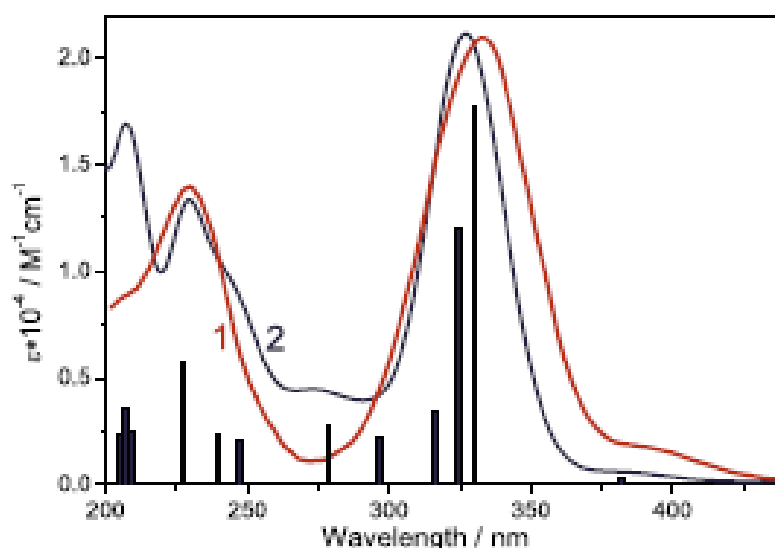
**Рисунок 1.** Экспериментальный (черная кривая) и рассчитанные ЭСП комплекса  $\text{OsCl}_6^{2-}$ . Красные и фиолетовые линии наверху - расчет GAMESS-US в газовой фазе и воде соответственно; силы осцилляторов не вычисляются. Зеленые и синие линии внизу – расчет FireFly в газовой фазе и воде соответственно, силы осцилляторов вычислены.



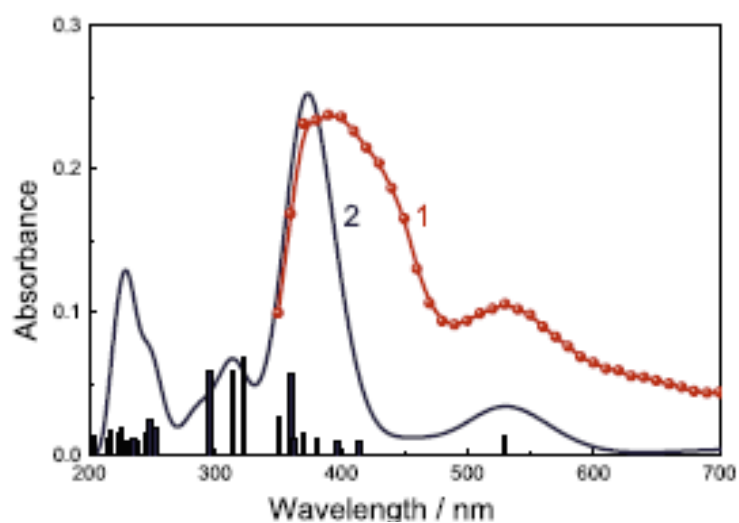
**Рисунок. 2.** Экспериментальный (точки) ЭСП интермедиата, наблюдаемого в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса  $\text{OsCl}_6^{2-}$  в водном растворе (характерное время гибели – 15 пс) и рассчитанные (FireFly) ЭСП предполагаемой короткоживущей частицы. Расчет для триплета и квинтета комплекса  $\text{OsCl}_5^-$ .

#### Дитиофосфинат никеля.

Комбинируя методы наносекундного лазерного импульсного фотолиза, сверхбыстрой (100 фс) кинетической спектроскопии и квантовой химии (расчеты проводились методом TD DFT, учет растворителя проводили по континуальной модели PCM), удалось полностью проследить все стадии фотолиза достаточно сложного комплекса. Методически прежде всего рассчитываются электронные спектры поглощения (ЭСП) исходного комплекса (Рис. 3). Совпадение рассчитанного ЭСП с экспериментальным позволяет приступить к расчету ЭСП предполагаемых интермедиатов (Рис. 4).



**Рисунок 3.** Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектры комплекса  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ . Расчет методом PBE/6-31 + G(d,p).



**Рисунок 4.** Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектры первого промежуточного радикального комплекса  $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi})^\bullet$ . Расчет методом PBE/6-31 + G(d,p).

Результатом работы является полностью доказанная схема фотолиза (Рис. 5).



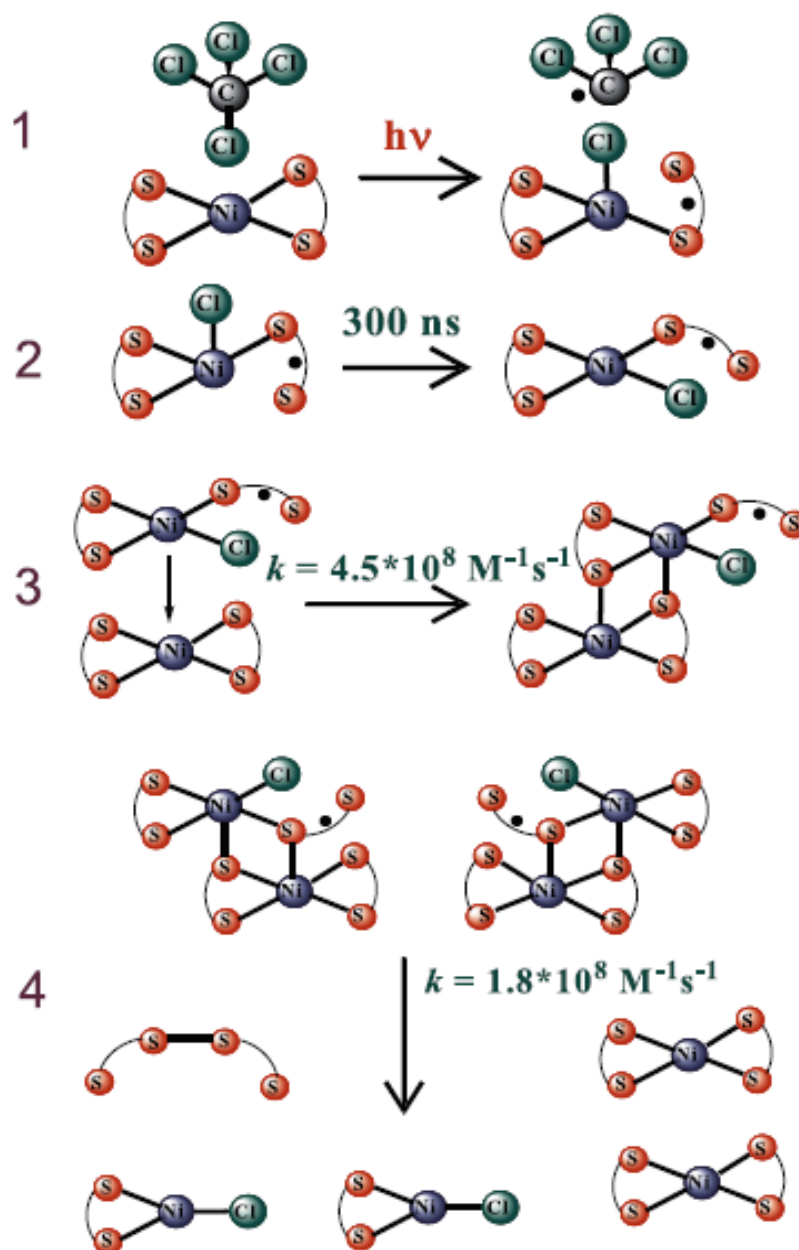


Рисунок 5. Схема фотолиза комплекса  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$  в  $\text{CCl}_4$ .

### 5. Эффект от использования кластера

Для области, в которой работают участники проекта – фотохимии, использование квантовой химии в последнее десятилетие становится золотым стандартом подтверждения структуры предполагаемых короткоживущих интермеdiатов, регистрируемых в импульсных экспериментах. Квантовохимические расчеты высокого уровня могут проводиться только с использованием суперкомпьютеров.

## 6. Список публикаций

1. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Matveeva S.G., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Rogozina M.V., Yudanov V.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F. Primary Photophysical and Photochemical Processes for  $\text{OsCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous Solutions. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2017**, V. 16, № 1, P. 220-227. DOI: 10.1039/C6PP00382F; IF 2.408
2. Rogozina M.V., Yudanov V.V., Fedunov R.G., Pozdnyakov I.P., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Glebov E.M. Short-Lived Intermediates in Photochemistry of an  $\text{OsCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous Solutions. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, V. 17, № 1, P. 18-26. DOI: 10.1039/C7PP00299H; IF 2.408
3. Rogozina M.V., Matveeva S.G., Glebov E.M., Fedunov R.G. Quantum Chemistry of  $\text{OsCl}_6^{2-}$  Photoaquation Products and the Reaction Scheme. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2019**, V. 18, № 5, P. 1122-1129. DOI: 10.1039/C8PP00553B; IF 2.408
4. Solovyev A.I., Mikheyliis A.V., Plyusnin V.F., Shubin A.A., Grivin V.P., Larionov S.V., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiophosphinate  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$  complex in  $\text{CCl}_4$  Transient species and TD-DFT calculations. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2019, V.381, DOI:10.1016/j.jphotochem.2019.111857; IF 3.261