

Определение структурных и спектральных характеристик производных адамантана методами колебательной (ИК и КР), электронной спектроскопии и квантовой химии

Д. Н. Меняйлова^а, В. А. Высоцкая^а, А. С. Русских^а, М. Б. Шундалов^а, А. С. Мацукович^б

^а Белорусский государственный университет, физический факультет, Минск, Беларусь

^б Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: sash.rus787@gmail.com

Адамантан, трициклический мостиковый углеводород, является простейшим представителем класса диамондоидов, каркасных углеводородов, в которых ковалентные связи между атомами молекулы замыкают внутри себя некоторый объём [1]. Такое строение адамантана, максимально приближенное к сферическому, обуславливает ряд его полезных свойств: высокую степень липофильности, химическую устойчивость, термостабильность, конформационную жесткость, а также позволяют его производным легко проникать через биологические мембраны. В связи с этим адамантан-содержащие соединения нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов [1–3]. Соединения, включающие в свою структуру адамантиловый фрагмент, известны своим противовирусным (грипп, ВИЧ), противомикробным, противовоспалительным и др. действиями [2, 3]. В настоящее время синтезируются новые адамантан-содержащие соединения, потенциально обладающие упомянутыми свойствами [1]. Изучение структурных, спектральных и энергетических характеристик молекулярных структур на основе адамантана позволит найти наиболее перспективные соединения для разработки лекарственных препаратов.

В работе исследованы спектрально-структурные закономерности некоторых адамантан-содержащих соединений, а именно: этил-4-{{3-(адамантан-1-ил)-4-фенил-5-сульфанилиден-4,5-дигидро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил} метил} пиперазин-1-карбоксилат (соединение **I**), (*Z*)-3-(адамантан-1-ил)-1-(3-хлорфенил)-*S*-бензилизотиомочевина (**II**), *N*-(адамантан-1-ил)-4-фенилпиперазин-1-карботиоамид (**III**), 1-(адамантан-1-ил)-3-(3-хлорфенил) тиомочевина (**IV**), *N'*-(адамантан-2-илиден)-пиридин-5-гидразид (**V**), *N'*-(адамантан-2-илиден)-адамантан-1-гидразид (**VI**) (Рис. 1), и некоторых других.

ИК спектры поглощения образцов в кристаллической фазе были зарегистрированы в диапазоне 4000–650 см⁻¹ в режиме отражения. Спектры КР в области 4000–150 см⁻¹ также регистрировались для кристаллических образцов с использованием непрерывного DPSS-лазера на ионах неодима (длина волны 532 нм, мощность 7 мВт). Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений в этаноле регистрировались в диапазоне 450–200 нм.

Определение равновесных конфигураций исследуемых соединений, выполнение конформационного анализа, а также расчёт частот нормальных колебаний и интенсивностей в ИК и КР колебательных спектрах выполнялись в рамках теории функционала плотности (ТФП) в приближении B3LYP/cc-pVTZ. Расчёты проводились с помощью прикладных квантово-химических программ GAMESS-US и Firefly. Для каждого из соединений выполнен конформационный анализ и найдены устойчивые равновесные конфигурации (конформеры). Для соединений **I**, **II**, **III** и **IV** обнаружено два, четыре, два и четыре стабильных конформера, соответственно. Для соединений **V** и **VI** кроме двух «обычных» (центральных) *транс*- и *цис*- стабильных конформеров, также установлено существование двух «боковых» *транс*-конформеров. Показано, что существование специфических «боковых» конформеров является характерной чертой адамантан-содержащих соединений определенного класса. Для каждого конформера

найдена относительная энергия и определены геометрические параметры строения. Расчёт колебательных спектров выполнялся в гармоническом приближении. На основе расчётов осуществлена полная и непротиворечивая интерпретация экспериментальных колебательных ИК и КР спектров, установлены спектрально-структурные закономерности [4].

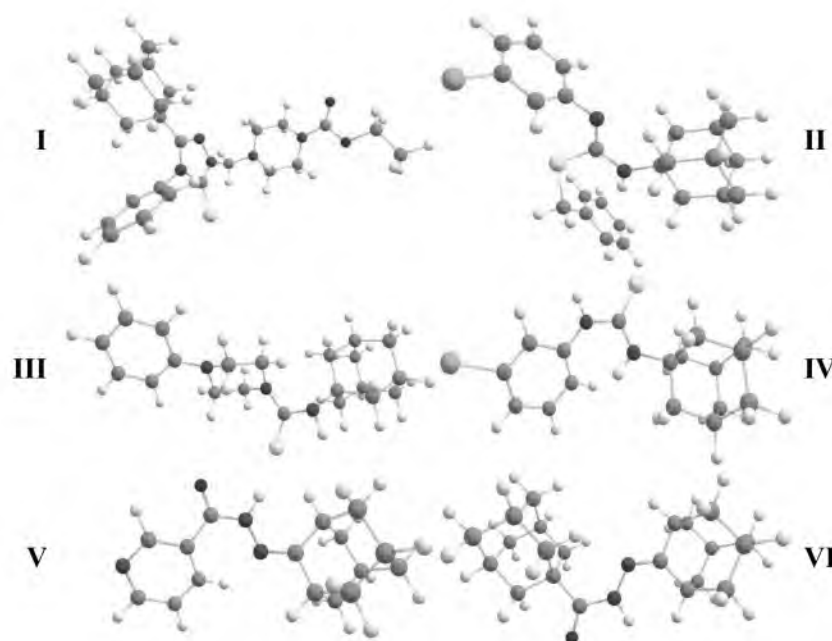


Рис. 1. Строение некоторых адамантан-содержащих соединений.

Моделирование электронных спектров поглощения (UV/Vis) выполнялось в рамках временного приближения ТФП, а также неэмпирического многоопорного метода теории возмущений CASSCF/XMCQDPT2 [5]. Показано, что в UV/Vis спектрах исследуемых соединений имеются признаки внутримолекулярного переноса заряда, обусловленного наличием в структуре молекул донорных и акцепторных функциональных групп. На основе CASSCF/XMCQDPT2 расчётов осуществлена интерпретация экспериментальных UV/Vis спектров, установлено существование различных конформеров исследуемых соединений в условиях разбавленных растворов.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18МС-046).

Литература.

1. Ali Mansoori G. / Diamondoid molecules // G. Ali Mansoori, P.L.B. De Aroujo, E.S. De Aroujo. – World Scientific, 2012. – 408 p.
2. Lamoureux G. / Use of the adamantane structure in medicinal chemistry // G. Lamoureux, G. Artavia. – Curr. Med. Chem. – 2010. – Vol. 17. – P. 2967–2978.
3. Liu J. / The many faces of the adamantyl group in drug design // J. Liu, D. Obando, V. Liao, T. Lifa, R. Codd. – Eur. J. Med. Chem. – 2011. – Vol. 46. – P. 1949–1963.
4. Shundalau M. / Structural, vibrational and UV/Vis studies of adamantane-containing triazole thiones by spectral, DFT and multi-reference *ab initio* methods // M. Shundalau, Y.L. Mindarava, A.S. Matsukovich, S.V. Gaponenko, A.A. El-Emam, H.M. Alkahtani. – Z. Phys. Chem. – 2020. – V. 234. – P. 85–106.
5. Granovsky, A.A. / Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // A.A. Granovsky. – J. Chem. Phys. – 2011. – V. 134. – P. 214113.