

Politechnika Wrocławska
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich

Rafał Wysokiński

**Badania struktur i widm oscylacyjnych
analogów cisplatyny
metodami teorii funkcjonałów gęstości (DFT)**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
dr hab. inż. Danuty Michalskiej-Fąk, prof. PWr
w Zakładzie Teorii i Struktury Związków Nieorganicznych

Wrocław 2001

serdecznie dziękuję

Pani prof. Danucie Michalskiej-Fąk
za ukierunkowanie mojej pracy naukowej
oraz wszechstronną pomoc podczas
realizacji niniejszej rozprawy

dziękuję mojej Mamie

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	10
2. CELE PRACY	18
3. METODY TEORETYCZNE	20
3.1. Teoria funkcjonałów gęstości	20
3.2. Metody ab initio	28
3.3. Bazy funkcyjne.....	30
4. TEORETYCZNE WIDMA OSCYLACYJNE	32
4.1. Widma w podczerwieni.....	34
4.2. Widma ramanowskie.....	34
4.3. Obliczenia rozkładu energii potencjalnej (PED).....	37
5. POMIARY SPEKTROSKOPOWE I OBLICZENIA KOMPUTEROWE	39
6. WYNIKI I DYSKUSJA	40
6.1. Analiza porównawcza wyników uzyskanych różnymi metodami teorii funkcjonałów gęstości DFT (ang. <i>Density Functional Theory</i>) z zastosowaniem różnych baz funkcyjnych oraz efektywnych potencjałów rdzenia (ang. <i>Effective Core Potentials</i>).	40
6.1.1. Ocena przydatności metod teoretycznych do przewidywania struktur molekularnych kompleksów platyny(II), na przykładzie cis-diaminadichloroplatyny(II); cisplatyny; cis-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂].	40
6.1.2. Ocena przydatności metod teoretycznych do przewidywania widm oscylacyjnych cisplatyny	49
6.1.2.1. Drgania platyna-chlor i platyna-azot.....	49
6.1.2.2. Drgania grup NH ₃	58
6.2. Interpretacja widm oscylacyjnych cis-diaminadichloroplatyny(II)	62
6.2.1. Drgania platyna-ligand.....	62
6.2.2. Drgania grup NH ₃	73
6.3. Widma oscylacyjne trans-diaminadichloroplatyny(II), transplatyny; trans-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	79
6.3.1. Drgania platyna-ligand.....	79
6.3.2. Drgania grup NH ₃	88
6.4. Cis-[diamina(1,1-cyklobutanodikarbokso)platyna(II)], karboplatyna	92
6.4.1. Struktura molekularna karboplatyny	92
6.4.2. Widma oscylacyjne karboplatyny	96
6.4.2.1. Drgania platyna-ligand.....	96
6.4.2.2. Drgania ligandów	109
6.5. Cis-diamina(orotano)platyna(II); cis-[Pt(oro)(NH ₃) ₂]	112
6.5.1. Preparatyka.....	112
6.5.2. Struktura molekularna cis-diamina(orotano)platyny(II)	113
6.5.3. Widma oscylacyjne cis-diamina(orotano)platyny(II)	116

6.5.3.1. Drgania platyna-ligand.....	116
6.5.3.2. Drgania ligandów.....	127
6.6. Związki kompleksowe platyny(II) z pirydyną i jej metylowymi pochodnymi (2- i 3-pikolina).	131
6.6.1. Struktury molekularne.....	131
6.6.2. Widma oscylacyjne związków kompleksowych platyny(II) z pirydyną i jej pochodnymi.	137
6.6.2.1. Drgania platyna-ligand.....	155
6.6.2.2. Drgania ligandów.....	159
7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	160
8. STRESZCZENIE	165
9. BIBLIOGRAFIA.....	166

Spis tabel

TABELA W. Status medyczny wybranych leków na bazie cisplatyny [10].....	15
TABELA 1. Cisplatyna. Porównanie długości wiązań (Å) i wartości kątów (°) obliczonych metodami: HF, MP2 oraz różnymi funkcjonalami, w bazie funkcyjnej LanL2DZ.....	42
TABELA 2. Cisplatyna. Porównanie długości wiązań (Å) i wartości kątów (°) obliczonych funkcjonalami mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych i efektywnych potencjałów rdzenia.....	46
TABELA 3. Cisplatyna. Porównanie wybranych długości wiązań (Å) oraz kątów (°) obliczonych metodą HF z użyciem różnych baz funkcyjnych.....	48
TABELA 4. Cisplatyna. Drgania platyna-ligand. Porównanie wybranych częstości (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczonych metodami: HF, MP2 oraz różnymi funkcjonalami DFT, z użyciem bazy funkcyjnej LanL2DZ.	50
TABELA 5. Cisplatyna. Drgania platyna-ligand. Porównanie wybranych częstości (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) i aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczonych metodą: MP2 oraz funkcjonalami mPW1PW, z użyciem różnych baz funkcyjnych.....	54
TABELA 6. Cisplatyna. Drgania platyna-ligand obliczone metodą HF z użyciem różnych baz funkcyjnych.	56
TABELA 7. Cisplatyna. Drgania grup NH ₃ . Porównanie wybranych częstości (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczonych metodami: HF, MP2 oraz różnymi funkcjonalami DFT, z użyciem bazy funkcyjnej LanL2DZ.....	59
TABELA 8. Cisplatyna. Drgania grup NH ₃ . Porównanie wybranych częstości (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) i aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczonych metodą: MP2 oraz funkcjonalami mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych.....	61
TABELA 9. Współrzędne wewnętrzne dla cis-diaminadichloroplatyny(II) ^a	63
TABELA 10. Liniowe kombinacje współrzędnych wewnętrznych dla cis-diaminadichloroplatyny(II)...	64
TABELA 11. Cisplatyna, częstości doświadczalne i teoretyczne (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczone metodą MP2 oraz funkcjonalami mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych.....	65
TABELA 12. Cisplatyna, obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) platyna-ligand...	72
TABELA 13. Współrzędne wewnętrzne dla trans-diaminadichloroplatyny(II).....	80
TABELA 14. Liniowe kombinacje współrzędnych wewnętrznych dla trans-diaminadichloroplatyny(II).	81
TABELA 15. Transplatyna, częstości doświadczalne i teoretyczne (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu), obliczone metodami: MP2, HF, B3LYP i mPW1PW.	82
TABELA 16. Transplatyna, obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) platyna-ligand.	87
TABELA 17. Karboplatyna, długości wiązań (Å) i wartości kątów (°).....	94

TABELA 18. Współrzędne wewnętrzne dla karboplatyny ^a	97
TABELA 19. Karboplatyna, częstości doświadczalne i teoretyczne (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczone metodą MP2 oraz funkcjonalami mPW1PW i B3LYP, z użyciem różnych baz funkcyjnych.....	100
TABELA 20. Karboplatyna, obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) platyna-ligand.	108
TABELA 21. Cis-[Pt(oro)(NH ₃) ₂]. Długości wiązań (Å) i wartości kątów (°).....	115
TABELA 22. Współrzędne wewnętrzne dla cis-[Pt(oro)(NH ₃) ₂].....	117
TABELA 23. Cis-diamina(ototano)platyna(II), częstości doświadczalne i teoretyczne (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu).	120
TABELA 24. Cis-diamina(ototano)platyna(II), obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań.	126
TABELA 25. Parametry geometryczne związków V , VI , VII obliczone funkcjonalami mPW1PW w bazie LanL2DZ. Długości wiązań (Å), wartości kątów (°).....	133
TABELA 26. Parametry geometryczne związków V , VI , VII obliczone funkcjonalami B3LYP w bazie LanL2DZ. Długości wiązań (Å), wartości kątów (°).....	134
TABELA 27. Parametry geometryczne związków V , VI , VII obliczone metodą MP2 w bazie LanL2DZ. Długości wiązań (Å), wartości kątów (°).....	135
TABELA 28. Współrzędne wewnętrzne dla cis-aminadichloro-2-metylopirydyna-platyny(II) (V).....	138
TABELA 29. Współrzędne wewnętrzne dla cis-aminadichloro-3-metylopirydyna-platyny(II) (VI).....	140
TABELA 30. Współrzędne wewnętrzne dla cis-aminadichloro-pirydyna-platyny(II) (VII).....	142
TABELA 31. Cis-aminadichloro-2-pikolina-platyna(II) (V), częstości teoretyczne (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczone funkcjonalami mPW1PW i B3LYP oraz metodą MP2 (baza funkcyjna LanL2DZ). Porównanie z częstościami doświadczalnymi dla liganda [208].....	144
TABELA 32. Cis-aminadichloro-3-pikolina-platyna(II) (VI), częstości teoretyczne (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczone funkcjonalami mPW1PW i B3LYP oraz metodą MP2 (baza funkcyjna LanL2DZ). Porównanie z częstościami doświadczalnymi dla liganda [208].....	148
TABELA 33. Cis-aminadichloro-pirydyna-platyna(II) (VII), częstości teoretyczne (cm ⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego (Å ⁴ /amu) obliczone funkcjonalami mPW1PW i B3LYP oraz metodą MP2 (baza funkcyjna LanL2DZ). Porównanie z częstościami doświadczalnymi dla liganda [208].....	152
TABELA 34. Porównanie obliczonych (LanL2DZ) stałych siłowych (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) dla związków V , VI i VII	158

Spis rysunków

Rysunek W1. Pierwsze kompleksy platyny wykazujące właściwości antynowotworowe.....	11
Rysunek W2. Zasady azotowe DNA tworzące związki koordynacyjne z cisplatyną.....	12
Rysunek W3. Prawdopodobne struktury związków koordynacyjnych DNA z cisplatyną: A) produkty jednomiejscowej wymiany, B) chelaty wewnątrznicinowe, C) kompleksy międzycinowe [6].....	13
Rysunek W4. Przykłady będących w użyciu lub testowanych związków na bazie cisplatyny [10].....	16
Rysunek 1. Konformery cząsteczki cisplatyny.....	41
Rysunek 2. Różnice energetyczne (kcal/mol) dla rozważanych konformerów cisplatyny. * W nawiasach podano liczbę urojonych częstości (MP2/LanL2DZ).....	43
Rysunek 3. Porównanie doświadczalnych (exp.) oraz obliczonych (LanL2DZ) liczb falowych i intensywności pasm w podczerwieni cisplatyny.....	57
Rysunek 4. Numeracja atomów w cisplatynie (symetria C_{2v}).....	62
Rysunek 5. Ramanowskie widmo doświadczalne i teoretyczne cisplatyny w zakresie 50-600 cm^{-1} (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).....	69
Rysunek 6. Widmo doświadczalne i teoretyczne cisplatyny w podczerwieni w zakresie 50-600 cm^{-1} (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).....	69
Rysunek 7. Doświadczalne widmo w podczerwieni (400-4000 cm^{-1}) cisplatyny.....	73
Rysunek 8. Doświadczalne widmo ramanowskie (50-4000 cm^{-1}) cisplatyny.....	74
Rysunek 9. Widmo w podczerwieni (1400-1600 cm^{-1}) cisplatyny: A – doświadczalne, B – obliczone (mPW1PW/LanL2DZ), C – obliczone (mPW1PW/LanL2DZ z dodatkowymi funkcjami polaryzacyjnymi na atomach azotu).	76
Rysunek 10. Schemat struktury molekularnej transplatyny (symetria C_{2h}) i numeracja atomów.	79
Rysunek 11. Doświadczalne i obliczone (50-600 cm^{-1}) widmo ramanowskie transplatyny (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).....	85
Rysunek 12. Doświadczalne i obliczone (50-600 cm^{-1}) widmo w podczerwieni transplatyny (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).....	85
Rysunek 13. Doświadczalne widmo w podczerwieni (400-4000 cm^{-1}) transplatyny.....	88
Rysunek 14. Doświadczalne widmo ramanowskie (50-4000 cm^{-1}) transplatyny.....	89
Rysunek 15. Doświadczalne widma w podczerwieni (1400-1700 cm^{-1}) cisplatyny i transplatyny. Efekty rezonansów Fermiego.	90
Rysunek 16. Schemat struktury molekularnej karboplatyny wraz z numeracją atomów.....	92
Rysunek 17. Doświadczalne i obliczone widmo w podczerwieni (50-600 cm^{-1}) karboplatyny . Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. 3 cm^{-1}	105

Rysunek 18. Doświadczalne i obliczone widmo ramanowskie (50-600 cm^{-1}) karboplatyny. Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. 3 cm^{-1}	105
Rysunek 19. Doświadczalne widmo ramanowskie (50-4000 cm^{-1}) karboplatyny.....	107
Rysunek 20. Doświadczalne widmo w podczerwieni (400-4000 cm^{-1}) karboplatyny.....	109
Rysunek 21. Schemat struktury molekularnej cis-diamina(orotano)platyny(II) wraz z numeracją atomów.	113
Rysunek 22. Doświadczalne i obliczone widmo ramanowskie (50-650 cm^{-1}) cis-[Pt(oro)(NH ₃) ₂]. Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}	124
Rysunek 23. Doświadczalne i obliczone widmo w podczerwieni (50-650 cm^{-1}) cis-[Pt(oro)(NH ₃) ₂]. Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}	124
Rysunek 24. Doświadczalne widmo w podczerwieni (400–4000 cm^{-1}) cis-[Pt(oro)(NH ₃) ₂].....	127
Rysunek 25. Doświadczalne widmo ramanowskie (50–4000 cm^{-1}) cis-[Pt(oro)(NH ₃) ₂].....	128
Rysunek 26. Schemat struktur molekularnych oraz numeracja atomów dla związków V , VI , VII	132
Rysunek 27. Obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) widma w podczerwieni związków V , VI i VII (100-600 cm^{-1}). Szerokość połówkowa pasm w widmach 3 cm^{-1}	156
Rysunek 28. Obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) widma ramanowskie związków V , VI i VII (100-600 cm^{-1}). Szerokość połówkowa pasm w widmach 3 cm^{-1}	156

1. WSTĘP

Choroby nowotworowe stanowią jedną z największych zagadek i wyzwań medycyny XXI wieku. Oczywiście są trudności w leczeniu schorzenia, o którym wiadomo coraz więcej, ale cały czas zbyt mało, by można je skutecznie leczyć. W historii walki z rakiem istniało wiele hipotez dotyczących zarówno przyczyn, jak i skutków transformacji nowotworowej w komórce. Niestety, jak dotychczas, żadna z nich nie doprowadziła do opracowania skutecznego leku i często jedyną możliwą terapią jest zabieg chirurgiczny.

Mianem chorób nowotworowych określa się wiele schorzeń, które są indukowane różnymi czynnikami. Przede wszystkim są to czynniki chemiczne i fizyczne, ale znane są również nowotwory uwarunkowane genetycznie lub pochodzenia wirusowego.

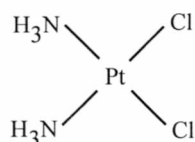
Pomimo istnienia wielu mechanizmów ochronnych, zabezpieczających organizm przed transformacją nowotworową, są one często niewystarczające, a choroby nowotworowe wciąż stanowią poważne zagrożenie. Stąd konieczność dalszych prac nad ostatecznym poznaniem patogenezy tego typu schorzeń oraz badań nad opracowaniem nowych i doskonaleniem znanych już terapii przeciwnowotworowych.

Wiele ważnych odkryć jest dziełem przypadku, wystarczy wspomnieć penicylinę odkrytą przez A. Fleminga. Podobnie przypadkowe było odkrycie przez Rosenberga bardzo intrygujących właściwości związku, który był znany od dawna jako sól Peyrona (zsyntezowana w roku 1844 [1]). Rosenberg, w trakcie biofizycznych badań nad zachowaniem się kolonii bakterii *Escherichia coli* w polu elektrycznym, zaobserwował ich filamentację, tj. efekt biologiczny polegający na zahamowaniu tylko podziału, a nie wzrostu bakterii. Efekt ten spowodowały chloroaminowe kompleksy platyny powstające w wyniku oddziaływania elektrod platynowych ze składnikami pożywki.

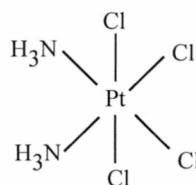
Analiza wykazała, że kompleksami tymi były: cis-diaminadichloroplatyna(II) (cisplatyna) i cis-diaminatetrachloroplatyna(IV) (rys. W1). Obserwacja ta okazała się bardzo interesująca, wskazywała bowiem,

że oba związki posiadają zdolność hamowania podziału komórki, bez wywoływania nadmiernego efektu toksycznego (zachowanie przez bakterie zdolności wzrostu). Te właściwości obu kompleksów zwróciły uwagę na możliwość zastosowania ich w terapii antynowotworowej [1]. Obecnie, związek $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ jest rutynowo stosowany, zarówno w terapii monolekowej jak i w połączeniu z innymi cytostatykami, w leczeniu wielu typów nowotworów [1,2]. Od momentu wprowadzenia cisplatyny do praktyki klinicznej spadła znacznie śmiertelność spowodowana nowotworem jąder [1,3].

A)



B)



Rysunek W1. Pierwsze kompleksy platyny wykazujące właściwości antynowotworowe.

W kwadratowym kompleksie cisplatyny (rys. W1A) można wyróżnić dwa różne typy ligandów: inertne grupy NH_3 oraz labilne ligandy anionowe. Wpływ ligandów anionowych na aktywność biologiczną leku badano dla związków typu $\text{cis-}[\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2]$. Podstawienie wielu różnych ligandów pozwoliło ułożyć je w szereg względnej labilności: $\text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{N}_3^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_2^-$.

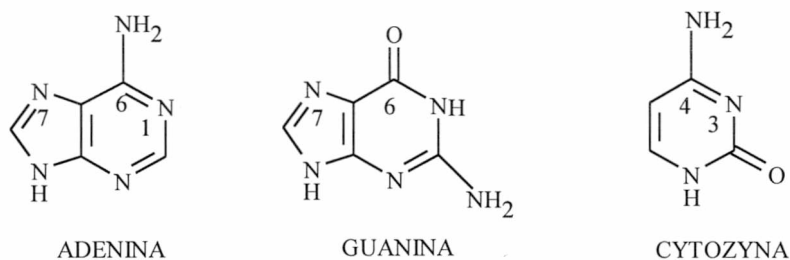
Najlepsze efekty lecznicze uzyskano dla kompleksów o umiarkowanie labilnych ligandach: Cl^- , Br^- . Ligandy bardziej labilne (NO_3^- , H_2O) tworzą związki bardziej toksyczne, natomiast silniej związane ligandy, np. SCN^- , dostarczają kompleksów nieaktywnych [4]. Warunek umiarkowanej labilności jest logiczny, bowiem lek powinien być w takim stopniu inertny, by nie został związany przed dotarciem do miejsca przeznaczenia, i dostatecznie labilny, by mógł reagować z odpowiednim receptorem. Wpływ ligandów obojętnych badano na dichlorkowych kompleksach typu $\text{cis-PtCl}_2\text{Am}_2$, gdzie Am to: aminy alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne oraz heterocykliczne. Wydaje się, że ta

grupa ligandów wywiera decydujący wpływ na działanie biologiczne, gdyż niekiedy nawet niewielka zmiana w strukturze aminy powoduje drastyczny skok w aktywności antynowotworowej lub toksyczności związku [4].

Podawana w iniekcjach dożylnych cisplatyna, ze względu na wysokie stężenie jonów chlorkowych w osoczu (ok. 150 mM), wykazuje odpowiednią bierność. W niezmienionej formie transportowana przez krew, przenika w transporcie biernym (kompleks obojętny) przez błony komórkowe różnych organów, w tym również komórek nowotworowych [2,3].

We wnętrzu komórki stężenie jonów chlorkowych spada do około 4 mM, co przyspiesza hydrolizę leku. Wydaje się, że najbardziej prawdopodobnymi formami leku, odpowiedzialnymi za efekt cytotoksyczny są jony cis-[PtCl(NH₃)₂(H₂O)]⁺ i cis-[Pt(NH₃)₂(H₂O)₂]²⁺, zdolne do reakcji z różnorodnymi nukleofilami wewnątrzkomórkowymi (DNA, RNA, białka) [2,3].

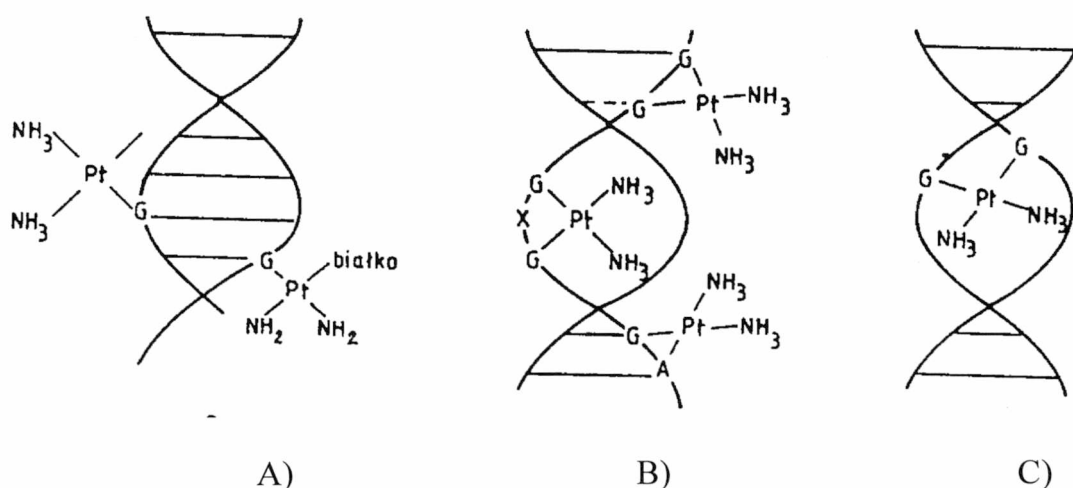
Głównym receptorem komórkowym leku jest DNA, i to właśnie reakcja z jądrowym DNA warunkuje efekt terapeutyczny leku. Pierwszy etap reakcji form aktywnych leku z DNA polega na tworzeniu kowalencyjnego wiązania z atomami azotu guaniny, adeniny oraz cytozyny. Wykazano, że reakcją najbardziej uprzywilejowaną jest reakcja z atomem N-7 guaniny (rys. W2). Dalsze reakcje mogą przebiegać w różnych kierunkach prowadząc do powstania



Rysunek W2. Zasady azotowe DNA tworzące związki koordynacyjne z cisplatyną.

chelatów z atomami azotu N-6 i N-7 lub N-6 i N-1 adeniny oraz N-4 i N-3 cytozyny, a także N-7 i O-6 guaniny [1-3,5]. Utworzenie wyżej wymienionych chelatów jest równoznaczne z powstaniem dodatkowych wewnątrznicowych lub międzynicowych wiązań w DNA (rys. W3). Sיעiowanie wewnątrznicowe

(ang. *intrastrand cross-linking*) stanowi powyżej 60% wszystkich produktów koordynacji cisplatyny do DNA. Wysłunięto hipotezę, że ten typ sieciowania (1,2-d(GpG) lub 1,2-d(ApG)) decyduje o efekcie terapeutycznym, co potwierdzają badania komórek nowotworowych pobranych od pacjentów leczonych cisplatyną. Badania te wykazały bowiem obecność tych wewnątrznicowych struktur w komórkach oraz wykazywały dobrą korelację między liczbą tych struktur a efektem leczniczym [4].



Rysunek W3. Prawdopodobne struktury związków koordynacyjnych DNA z cisplatyną: A) produkty jednomiejscowej wymiany, B) chelaty wewnątrznicowe, C) kompleksy międzynieciowe [6].

W badaniach *in vitro* stwierdzono natomiast zależność pomiędzy wielkością efektu cytotoksycznego a reakcjami tworzenia wiązań międzynieciowych, które stanowią nie więcej niż kilka procent w porównaniu do wszystkich wiązań między DNA i związkami platyny [5]. Mimo, że wiązań tych jest stosunkowo niewiele, eliminacja tak uszkodzonego materiału genetycznego zachodzi bardzo powoli. Ponadto zauważono, że fragmenty DNA zawierające wiązania wewnątrznicowe usuwane są z tą samą szybkością zarówno w komórkach wrażliwych jak i opornych na działanie leku. Szybko też eliminowane są jednopodstawione addukty lek-DNA (około 75% zostaje usunięte w pierwszych 24 godzinach po podaniu leku [4]). Uwzględnienie kluczowej roli mechanizmów naprawczych DNA w uzyskiwaniu odpowiednich efektów leczniczych predystynuje, jako wiodącą, hipotezę, że to właśnie

sieciowanie międzynyiciowe (rys. W3C) jest głównie odpowiedzialne za cytotoksyczność cisplatyny [7]. Jak dotąd, żadna z tych hipotez nie znalazła ostatecznego potwierdzenia, żadna też nie została definitywnie odrzucona.

Skutkiem koordynacji cisplatyny do DNA jest lokalne zaburzenie w strukturze podwójnej helisy DNA [3]. Zmianie ulega, między innymi, specyficzne oddziaływanie występujące między równolegle ułożonymi zasadami azotowymi, (ang. *stacking interaction*). Selektowność w atakowaniu przez cisplatynę komórek nowotworowych, częściej niż komórek normalnych, jest tłumaczona zaburzeniami pewnych enzymów naprawczych w komórkach transformowanych nowotworowo. Jednak zasadniczym efektem leczenia tym preparatem jest wstrzymanie syntezy DNA w komórkach nowotworowych [1].

Wyniki badań klinicznych wykazały niestety znaczące, niekorzystne efekty uboczne stosowania cisplatyny. Stwierdzono, że cis-[PtCl₂(NH₃)₂] zaburza prawidłową funkcję nerek oraz narządu słuchu, powoduje ponadto nudności i wymioty. Lek działa również niekorzystnie na układ krwiotwórczy [1,2]. Z powodu tych szkodliwych działań ubocznych podjęto próby ustalenia korelacji pomiędzy strukturą związku a jego własnościami terapeutycznymi oraz toksycznością, próbując zsyntezować analogi o lepszych właściwościach terapeutycznych i zmniejszonej szkodliwości.

Potencjalny lek przeciwnowotworowy powinien mieć jedną podstawową właściwość, powinien działać bardziej cytotoksycznie w stosunku do komórek nowotworowych niż komórek normalnych. Związki hamujące syntezę DNA spełniają ten warunek w odniesieniu do nowotworów, w których duża frakcja komórek proliferuje i wykazuje krótki czas podwojenia. Wówczas komórki nowotworowe o przyspieszonym metabolizmie, szybciej ulegają zniszczeniu niż komórki normalne. Przetestowano już ponad 3000 cytostatyków na bazie cisplatyny [8]. Większość z nich nie odpowiadała oczekiwaniom i nie została dopuszczona nawet do badań przedklinicznych.

Jednym z nielicznych związków o mniejszych skutkach ubocznych niż cisplatyna, i podobnych właściwościach terapeutycznych, który uzyskał status

leku, jest karboplatyna [1]. Status medyczny innych związków (rys. W4) przedstawia tabela W.

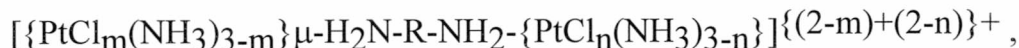
Tabela W. Status medyczny wybranych leków na bazie cisplatyny [10].

Lek	Dawka [mg/m ²]	Status medyczny leku
karboplatyna	20-120	Zarejestrowany
oxaliplatyna	200	zarejestrowany we Francji
nedaplatyna	80	zarejestrowany w Japonii
lobaplatyna	50-70	dopuszczony w Chinach (II faza)
JM-216	100-120	II faza
AMD473	DU*	I faza

* Do ustalenia

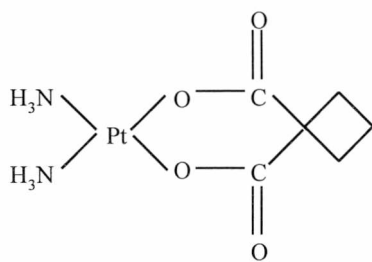
Znaczne zainteresowanie wzbudzają związki platyny zawierające 1,2-diaminocykloheksan lub resztę kwasów dikarboksylowych. W wielu przypadkach pochodne cisplatyny pierwszej i wyższych generacji zawierają tego typu podstawniki [1,2] (rys. W4). Dużą nadzieję na rozszerzenie spektrum aktywności leku stwarzają związki platyny o niesymetrycznej strukturze (np. AMD473) oraz związki zawierające dwa jony platyny. Te ostatnie, w zależności od ilości ligandów labilnych (np. jonów Cl⁻), mogą koordynować do DNA w kilku miejscach, co może wzmacniać efekt terapeutyczny [1,2].

Strukturę związków diplatynowych można przedstawić ogólnie jako:

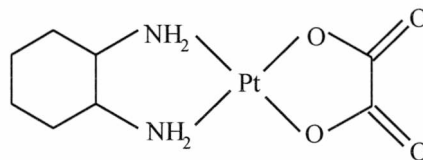


gdzie m,n = 0÷3, oraz R to liniowy lub rozgałęziony podstawnik alifatyczny [1,2].

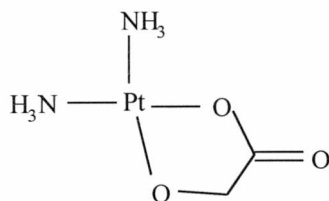
Poszukiwania nowych leków antynowotworowych są prowadzone również w kierunku skojarzenia cisplatyny ze związkami biologicznie czynnymi, które mogłyby spełniać rolę swoistych nośników, gotowych przenieść lek we właściwe miejsce, czyli do komórki nowotworowej. Mogłoby to przyczynić się do ograniczenia, bądź całkowitego wyeliminowania niepożądanych skutków ubocznych. Idąc tą drogą próbuje się połączyć cisplatynę z estrogenami [9].



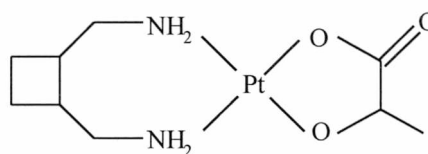
A) KARBOPLATYNA



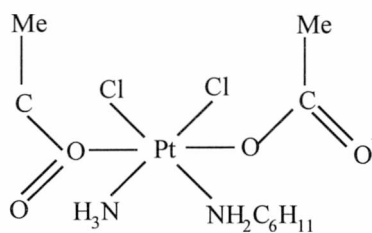
B) OXALIPLATIN



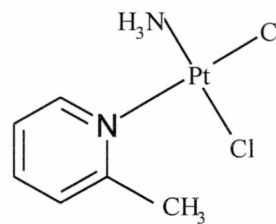
C) NEDAPLATIN



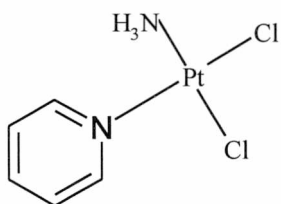
D) LOBAPLATIN



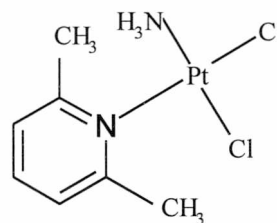
E) JM 216 (może być podawany doustnie)



F) AMD473



G) AMD494



H) AMD508

Rysunek W4. Przykłady będących w użyciu lub testowanych związków na bazie cisplatyny [2,10].

Wiele bowiem nowotworów (rak piersi, prostata) bardzo często zależy pośrednio lub bezpośrednio od gospodarki hormonalnej.

Poważny problem terapeutyczny stanowią nowotwory kości. Większość z nich stanowią przerzuty, a tylko ok. 1% to pierwotne nowotwory tkanki kostnej. Trudność w leczeniu tych schorzeń wynika, między innymi, z ograniczonej możliwości penetracji kości przez farmaceutyki. Znając wysokie powinowactwo fosfonianów do hydroksyapatytów próbuje się je wykorzystać w połączeniu z diaminaplatyną(II) w terapii antynowotworowej [9].

Wieloletni okres badań nad analogami cisplatyny nie przyniósł rozstrzygnięć w wielu kwestiach. Cała wiedza na temat leków platynowych oraz prowadzone badania nad patogenezą nowotworów pozwalają jednak przypuszczać, że uda się opracować grupę leków pozwalających jeszcze skuteczniej walczyć z ogromnym problemem XXI wieku - chorobami nowotworowymi.

2. CELE PRACY

Cisplatyna jest prawdopodobnie jedynym tak „prostym” związkiem nieorganicznym, o tak doniosłej roli w medycynie. Niestety, znaczące efekty uboczne powodują liczne ograniczenia w stosowaniu tego leku. Trwające nieprzerwanie, blisko 40-letnie badania w tym zakresie, pozwoliły nie tylko ograniczyć nefrotoksyczność, ale również doprowadziły do otrzymania obiecujących analogów cisplatyny, które już są powszechnie stosowane (karboplatyna) albo przechodzą kolejną fazę badań klinicznych.

Gwałtowny rozwój metod obliczeniowych (ab initio i teorii funkcjonałów gęstości, DFT), sprawił, iż dysponujemy obecnie niezwykle sprawnym narzędziem do badania struktur molekularnych i elektronowych związków chemicznych, w tym kompleksów d-elektronowych [11-16]. Jednak zastosowanie metod DFT do przewidywania widm w podczerwieni i ramanowskich kompleksów metali, o złożonej strukturze, jest nowym wyzwaniem i wymaga sprawdzenia wiarygodności stosowanych metod, szczególnie w przypadku stosunkowo nowych funkcjonałów DFT. Jest to istotne dla wykorzystania tych metod w celu identyfikacji nowych związków kompleksowych (np. platyny), szczególnie kiedy otrzymywane są w formie bezpostaciowej, utrudniając tym samym analizę rentgenograficzną. W tych przypadkach, porównanie obliczonych widm oscylacyjnych z widmami doświadczalnymi związków umożliwia nie tylko ich identyfikację, ale również ustalenie ich struktur molekularnych.

Wobec powyższego, w niniejszej pracy postawiono następujące główne cele:

1. Ocena przydatności kilkunastu metod teorii funkcjonałów gęstości i różnych baz funkcyjnych do przewidywania struktur molekularnych i widm oscylacyjnych związków kompleksowych platyny(II).

2. Zbadanie teoretycznych struktur molekularnych następujących związków kompleksowych platyny(II):

a) cisplatyna, $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$;

b) transplatyna, $\text{trans-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$;

c) karboplatyna, $\text{cis-[diamina(1,1-cyklobutanodikarbokso)platyna(II)]}$;

d) $\text{cis-[Pt(otato)(NH}_3)_2]$, $\text{[Pt(C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2]$;

e) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{pirydyna})]$,

f) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)(2\text{-metylopirydyna})]$,

g) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)(3\text{-metylopirydyna})]$.

3. Opracowanie zbiorów 3N-6 ortogonalnych i znormalizowanych współrzędnych wewnętrznych dla powyższych, N-atomowych cząsteczek.

4. Wykonanie obliczeń widm w podczerwieni i ramanowskich (częstości drgań, intensywności pasm w podczerwieni, aktywności rozproszenia ramanowskiego oraz intensywności pasm w widmach ramanowskich) dla cząsteczek wymienionych w punkcie 2, z zastosowaniem metod DFT i ab initio.

5. Przeprowadzenie szczegółowej interpretacji doświadczalnych widm oscylacyjnych badanych związków, na podstawie obliczonych rozkładów energii potencjalnej (PED).

3. METODY TEORETYCZNE

3.1. Teoria funkcjonałów gęstości

Metody obliczeniowe oparte na teorii funkcjonałów gęstości DFT (ang. *density functional theory*) [17-20] stały się niezwykle popularną alternatywą tradycyjnych metod kwantowo-chemicznych (Hartree-Focka i metod bardziej zaawansowanych) w badaniach struktur elektronowych układów molekularnych. Atrakcyjność tych metod polega przede wszystkim na zdolności uwzględniania efektów wielociałowych (energii wymiany i energii korelacji), przy niewielkiej czasochłonności obliczeń [21,22]. Ponadto, zaletą tych metod jest wysoka dokładność i efektywność. Nawet w przypadku najbardziej uproszczonego modelu DFT, czyli przybliżenia lokalnej gęstości (LDA, ang. *local density approximation*) można otrzymać parametry geometryczne cząsteczki porównywalne z wynikami uzyskanymi za pomocą skorelowanych metod *ab initio* [22]. Obliczenia typu LDA można już obecnie wykonać dla układów molekularnych zawierających do tysiąca atomów [23-28], co umożliwia modelowanie prostych układów biologicznych i katalitycznych. Obecnie metody DFT zaczynają dominować w teoretycznych badaniach podstawowych stanów elektronowych cząsteczek, a szczególnie układów zawierających metale d-elektronowe [19,20].

Teoria funkcjonałów gęstości (DFT) stanowi formalne uściślenie statystycznego modelu gazu elektronowego zaproponowanego przez Thomasa-Fermiego-Diraca [29-35]. Hohenberg i Kohn [36] wykazali, że DFT jest rozwinięciem wcześniejszych przybliżonych teorii, w tym metody X_α (Hartree-Focka-Slater) [37-39]. Kohn i Sham [40] zaproponowali praktyczną procedurę obliczeń DFT, określaną od ich nazwisk skrótem KS, znaną też pod nazwą przybliżenia lokalnej gęstości (LDA) lub przybliżenia lokalnej gęstości spinowej (LSDA, ang. *local spin density approximation*). Następnie powstały nielokalne uogólnienia tej metody [17,41], w których gęstość funkcjonału energii zależy nie

tylko od lokalnej wartości gęstości elektronowej, ale też od jej gradientu, a niekiedy również laplasjanu [21].

W teorii funkcjonałów gęstości funkcją jednoznacznie określającą stan kwantowo mechaniczny układu N-elektronów jest, zdefiniowana w trójwymiarowej przestrzeni fizycznej, gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$. Zastępuje ona abstrakcyjną funkcję falową mechaniki kwantowej Schrödingera (zdefiniowaną w 4N-wymiarowej przestrzeni zmiennych położenia i spinów elektronów) [21]. Zgodnie z teorematem Hohenberga-Kohna [36], dla układów w niezdegenerowanym stanie podstawowym, gęstość elektronowa stanu podstawowego $\rho_0(\mathbf{r})$ w jednoznaczny sposób określa energię molekularną oraz pozostałe wielkości stanu podstawowego rozważanego układu.

W ramach metody Kohna-Shama [40] funkcjonał gęstości elektronowej dla energii ma następującą postać [21]:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

gdzie: $T_s[\rho]$ jest energią kinetyczną niezależnych elektronów; $V_{Ne}[\rho]$ i $J_{ee}[\rho]$ określają, odpowiednio, energię przyciągania jądro-elektron i energię odpychania elektron-elektron, natomiast $E_{xc}[\rho]$ reprezentuje funkcjonał energii korelacyjno-wymiennej.

Efekty korelacji elektronowej spowodowane ich kulombowskim oddziaływaniem oznaczamy indeksem „c” (od ang. „*culombic*” lub „*correlation*”) natomiast efekty korelacji wymiennej oznaczamy indeksem „x” (pochodzącym od ang. „*exchange*”).

Dokładna postać kluczowego funkcjonału energii $E_{xc}[\rho]$ nie jest znana. Możemy go przedstawić w postaci sumy funkcjonału energii wymiennej (E_x) i funkcjonału energii korelacji (E_c):

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2)$$

Wartość $E_{XC}[\rho]$ możemy więc określić w sposób przybliżony. Ponieważ wielkość energii korelacji jest, na ogół mniejsza niż 10% energii wymiennej, najważniejsza jest dokładność funkcjonału wymiennego.

Funkcjonały nielokalne zastosowane w niniejszej pracy

Funkcjonały wymienne

W najprostszym wariacie, LDA (przybliżenie lokalnej gęstości), funkcjonał gęstości dla energii wymiennej E_X (dla jednorodnego gazu elektronowego o gęstości $\rho(r)$) przyjmuje postać [42]:

$$E_X^{LDA} = A_x \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}(r)^{4/3} dr \quad (3)$$

gdzie: σ oznacza spin elektronu (α lub β), r jest wektorem oraz

$$A_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (4)$$

Takie przybliżenie z reguły zbyt nisko oszacowuje energię wymienną (o około 10%) [42]. Zaproponowano zatem pewne poprawki do równania (3), uwzględniające niejednorodność gazu elektronowego [43]. W szczególności, poprawki oparte na gradiencie gęstości wzbudziły znaczne zainteresowanie dzięki swej prostocie. Modele uwzględniające poprawki gradientowe określane są jako przybliżenie uogólnionego gradientu (GGA, ang. *generalized gradient approximation*). Zatem, wyrażenie na całkowitą energię wymienną w przybliżeniu GGA przyjmuje postać:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F[x_{\sigma}] \rho_{\sigma}(r)^{4/3} dr \quad (5)$$

gdzie: x_{σ} oznacza bezwymiarowy zredukowany gradient gęstości spinowej:

$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{(\rho_\sigma)^{4/3}} \quad (6)$$

natomiast $F[x_\sigma]$ jest wyrażeniem, które zawiera istotne cechy różnych funkcjonałów wymiennych [42-55].

Funkcjonał wymienny Beckego, B (B88)

Jednym z nich jest funkcjonal zaproponowany przez Beckego w 1988 roku [46], oznaczany jako B lub B88, dla którego wyrażenie $F[x_\sigma]$ ma postać:

$$F^{B88}[x] = \frac{bx^2}{1 + 6bx \sinh^{-1} x} \quad (7)$$

gdzie $b=0,0042$ (a.u).

b jest stałą empiryczną dobraną tak, aby dokładnie odtworzyć wartości energii wymiennej dla atomów sześciu gazów szlachetnych, w granicy przybliżenia Hartree-Focka.

Funkcjonał wymienny Perdew-Wanga, PW91 (PW)

Perdew i Wang zaproponowali w roku 1991 [47] nielokalny funkcjonal wymienny, w którym $F[x_\sigma]$ można przedstawić równaniem:

$$F^{PW91}[x] = \frac{bx^2 - (b - \beta)x^2 \exp(-1,6455x^2) - 10^{-6}x^d}{1 + 6bx \sinh^{-1} x - \frac{10^{-6}x^d}{A_X}} \quad (8)$$

gdzie: $\beta=5(36\pi)^{-5/3}$, $b=0,0042$ (a.u), $d=4$, czynnik A_X określony jest równaniem (4).

Funkcjonał ten jest bardziej udoskonalony teoretycznie w porównaniu do funkcyjonału Beckego, jednak wyniki uzyskiwane funkcyjonałem B były często bardziej zbliżone do wartości eksperymentalnych.

Zmodyfikowany funkcyjonał Perdew-Wanga, mPW

Adamo i Barone [55] zaproponowali (w roku 1998) modyfikację funkcyjonału wymiennego Perdew-Wanga, która znacznie ulepsza zachowanie funkcyjonału w obszarach o niskiej gęstości i dużym gradiencie, daleko od jądra, gdzie słabsze oddziaływania przyciągające odgrywają dużą rolę. Wykazali, że najlepsze rezultaty można otrzymać, jeżeli w równaniu (8), wartość wykładnika d (w x^d) wynosi 3,73, natomiast parametr b ma wartość 0,0046 a.u.

Mimo, że ta modyfikacja została wprowadzona w celu uzyskania poprawnych wyników dla oddziaływań niekowalencyjnych, takich jak: wiązania wodorowe i oddziaływania van der Waalsa, funkcyjonał ten stał się konkurencyjny wobec modelu Beckego również w obliczeniach oddziaływań kowalencyjnych.

Funkcyjonał wymienny Gilla, G96

W roku 1996 Gill [52,56] zaproponował maksymalnie uproszczony funkcyjonał wymienny, w którym wyrażenie $F[x_\sigma]$ ma postać:

$$F^{G96}[x] = A_x - bx^{3/2} \quad (9)$$

gdzie: czynnik A_x określony jest równ. (4) oraz $b = \frac{1}{137}$.

Parametr $b = \frac{1}{137}$ został wybrany do odtwarzania energii wymiennej dla atomu Ar [56-58]. Gill stwierdził, że mimo swej prostoty, funkcyjonał ten daje wyniki zbliżone do rezultatów otrzymywanych funkcyjonałem Beckego.

Funkcjonały korelacyjne

Zasadniczą składową większości lokalnych i nielokalnych funkcyjałów gęstości jest wyrażenie analityczne na energię korelacji. W niniejszej pracy zastosowano dwa funkcyjały korelacyjne.

Funkcyjał korelacyjny Perdew-Wanga

$$E_C^{PW}[r_s, \xi]$$

Perdew i Wang [59] zaproponowali proste analityczne wyrażenie na energię korelacji jednorodnego gazu elektronowego, jako funkcji parametru gęstości r_s i względnej polaryzacji spinowej (ξ). Jest to dokładniejsze wyrażenie w porównaniu do wcześniejszych funkcyjałów, np. autorów Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [60].

Funkcyjał korelacyjny Lee-Yanga-Parra

$$E_C^{LYP}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$$

Lee, Yang i Parr (LYP) [61] opracowali funkcyjał energii korelacyjnej, na podstawie wzorów Coole'a i Salvettiego [62].

Hybrydowe funkcyjały korelacyjno-wymienne

Obecnie wiadomo, iż hybrydy metod HF i GGA są znacznie ulepszonymi modelami funkcyjałów gęstości korelacyjno-wymiennej w porównaniu do tradycyjnych (czystych) przybliżeń DFT [56,63-68]. W początkowych pracach Beckego [63,64] stosunek pomiędzy energią wymienną liczoną metodą HF i DFT został ustalony na 1:1, prowadząc do tak zwanego modelu pół na pół (ang. *half-and-half*). W następnych pracach udział HF został drastycznie zredukowany.

Wprowadzony trójparametrowy funkcjonal hybrydowy zawiera 20% energii wymiennej HF i 80% energii wymiennej obliczonej funkcjonalem w przybliżeniu LDA. Jednocześnie poprawki gradientowe do energii wymiennej i korelacyjnej (ΔE) są skalowane odpowiednio przez 0,72 i 0,81. Trójparametrowy funkcjonal wprowadzony przez Beckego [63,64] można przedstawić w formie:

$$E_{XC} = a_{X0}E_X^{LDA} + (1 - a_{X0})E_X^{HF} + a_{X1}\Delta E_X^B + E_C^{LDA} + a_C(\Delta E_C^{LYP} - \Delta E_C^{LDA}) \quad (10)$$

gdzie: $a_{X0} = 0,80$; $a_{X1} = 0,72$; $a_C = 0,81$.

W oznaczeniach funkcjonala trójparametrowego B3PW, należy zamienić człon $(\Delta E_C^{LYP} - \Delta E_C^{LDA})$ na (ΔE_C^{PW}) .

Funkcjonały hybrydowe jednoparametrowe

Becke [69] wykazał, że zredukowanie liczby optymalizowanych parametrów do jednego nie pogarsza wyników. Prawdziwie adiabatyczna metoda połączenia energii wymiennej i korelacyjnej (ACM, ang. *adiabatic connection method* [65]) nie zawiera żadnych parametrów empirycznych (optymalizowanych na podstawie danych doświadczalnych). Model ten można przedstawić następującym wyrażeniem:

$$E_{XC} = 0,25E_X^{HF} + 0,75(E_X^{LDA} + \Delta E_X^{GGA}) + E_C^{LDA} + \Delta E_C^{GGA} \quad (11)$$

Adamo i Barone [55] wprowadzili nowy jednoparametrowy funkcjonal hybrydowy mPW1PW, oparty o zmodyfikowany funkcjonal wymienny Perdew-Wanga (mPW). Autorzy ci wykazali, że ten nowy funkcjonal daje dokładne wyniki zarówno dla kowalencyjnych jak i niekowalencyjnych oddziaływań.

Oznaczenia zastosowanych w pracy funkcjonałów DFT

Wszystkie zastosowane w pracy funkcjonały opierają się na algorytmie Kohna-Shama [70] i zostały zaimplementowane w pakiecie programów Gaussian 98 [71]. W obliczeniach wykorzystano trzy typy funkcjonałów korelacyjno-wymiennych:

1. Tradycyjne, tzw. „czyste”;

- a) PW91PW91, Perdew-Wanga z 1991 roku, [59,72,73] – oznaczany dalej jako PWPW,
- b) mPWPW – zaproponowany przez Adamo i Barona [55], jako modyfikacja funkcjonału wymiennego Perdew i Wanga (PW91) połączonego z nielokalnym funkcjonałem korelacyjnym PW91,
- c) G96PW – połączenie nielokalnego funkcjonału wymiennego zaproponowanego przez Gilla (G96) [52] oraz funkcjonału korelacyjnego PW91,
- d) G96LYP – połączenie funkcjonału wymiennego G96 z korelacyjnym funkcjonałem LYP (autorstwa Lee, Yanga, Parra [61]).

2. Trójparametrowe funkcjonały hybrydowe;

- a) B3LYP – zawierający funkcjonał wymienny Beckego oraz funkcjonał korelacyjny LYP,
- b) B3PW - zawierający funkcjonał wymienny Beckego oraz funkcjonał korelacyjny PW91 [59].

3. Jednparametrowe funkcjonały hybrydowe;

- a) mPW1PW – funkcjonał hybrydowy wprowadzony przez Adamo i Barona [55], zawierający zmodyfikowany funkcjonał wymienny PW91 i korelacyjny PW,
- b) mPW1LYP - funkcjonał hybrydowy zawierający zmodyfikowany funkcjonał wymienny PW91 i korelacyjny LYP.

3.2. Metody ab initio

W celu porównania wyników otrzymanych metodami teorii funkcjonałów gęstości, w niniejszej pracy wykonano również obliczenia za pomocą klasycznych metod ab initio: Hartree-Focka oraz metody Möllera-Plesseta w drugim rzędzie rachunku zaburzeń – MP2 (ang. *second-order Möller-Plesset perturbation method*) [74].

Metoda Hartree-Focka SCF (pola samouzgodnionego) ma charakter przybliżony. Podstawą tej metody jest model cząstek niezależnych, w którym każda cząstka (elektron) porusza się niezależnie od pozostałych. Nie uwzględniamy więc faktu, iż ruch elektronów zależy od chwilowych położenia wszystkich pozostałych elektronów, czyli, że ruch elektronów jest „skorelowany”. Błąd wynikający z przybliżenia modelu cząstek niezależnych nazywa się dynamiczną energią korelacji.

Wprowadzono szereg zaawansowanych metod chemii kwantowej, które uwzględniają energię korelacji. Jedną z nich jest, zastosowana w pracy, metoda MP2. W metodzie tej, dla zamkniętopowłokowego układu N-elektronowego, można napisać hamiltonian w postaci:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) + \lambda \hat{H}' \quad (1)$$

gdzie: $\hat{F}(i)$ jest operatorem Focka dla elektronu (i), a $\lambda \hat{H}'$ jest operatorem zaburzenia.

Parametr zaburzeniowy λ ma małą wartość, a zatem rozwiązania równania Schrödingera z całkowitym hamiltonianem $\hat{H}$ mają postać:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (2)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (3)$$

Suma dwóch pierwszych członów w równaniu (2) jest energią Hartree-Focka. W metodzie MP2 energia korelacji jest oszacowywana jako poprawka drugiego rzędu do energii:

$$E_{kor} \approx E_n^2 \quad (4)$$

3.3. Bazy funkcyjne

Analityczne przybliżenie stosowane w równaniach Hartree-Focka-Roothana (SCF LCAO MO) rozwija orbitale molekularne w postaci kombinacji liniowych pewnych znanych funkcji, zwanych bazą.

$$\Psi_p(i) = \sum_{l=1}^M c_{pl} \chi_l(i)$$

gdzie: c_{pl} - współczynniki rozwinięcia, $\chi_l(i)$ - funkcje typu Gaussa lub Slatera, M – liczba elektronów.

Najprostszym przykładem bazy funkcyjnej jest baza minimalna - zawierająca minimalną liczbę funkcji do opisu orbitali atomowych zajętych w stanie podstawowym. Jednak dla poprawności opisu układu nieodzowne jest stosowanie baz rozszerzonych. Do takich należy np. baza z podwójnym wykładnikiem, oznaczana często jako DZ. Rozszczepienie powłoki walencyjnej umożliwia zmianę rozmiaru orbitalu, ale nie pozwala na zmianę jego kształtu. Wprowadzenie funkcji polaryzacyjnych umożliwia polepszenie bazy, dzięki uwzględnieniu polaryzacji orbitali atomowych. Rozszerzenie bazy realizuje się również przez dodanie funkcji rozmytych (dyfuzyjnych) o mniejszych wykładnikach, które umożliwiają elektronom zajmowanie większych obszarów.

W bazach funkcyjnych stosowanych do obliczeń układów zawierających metale ciężkie, elektrony powłok wewnętrznych (orbitali rdzenia) są opisane w tzw. przybliżeniu efektywnego potencjału rdzenia (ECP, ang. *Effective Core Potential*). U podstaw rozdziału elektronów wewnętrznych i walencyjnych leży fakt niewielkiego uczestnictwa elektronów rdzenia w powstawaniu wiązania chemicznego. Ponadto, istnieje konieczność uwzględnienia efektów relatywistycznych, szczególnie istotnych dla atomów metali przejściowych. Efekty relatywistyczne definiuje się jako różnicę wielkości obliczonych z nierelatywistycznego równania Schrödingera i jego relatywistycznego

odpowiednika. Głównymi poprawkami relatywistycznymi (uwzględnionymi w ECP) są: poprawka Darwina i poprawka wynikająca ze wzrostu masy cząstki, gdy jej prędkość zbliża się do prędkości światła.

Szczegóły dotyczące stosowanych baz funkcyjnych.

W pracy wykorzystano następujące bazy funkcyjne oraz efektywne potencjały rdzenia (ECP):

1. Baza funkcyjna d95v**, baza Dunninga-Huzinagi [75] z funkcjami polaryzacyjnymi (typu d) na atomach C, N i O i funkcjami polaryzacyjnymi (typu p) na atomach H.
2. LanL2DZ: efektywny potencjał rdzenia Haya i Wadta (zwany Los Alamos ECP) i baza funkcyjna z podwójnym wykładnikiem (DZ) na atomach Cl [76-78] oraz baza d95 dla atomów C, N, O i H [75]. Elektrony walencyjne atomu platyny (orbitale $n=5(s,p,d)$ oraz $n=6s$) opisane są następującą bazą funkcyjną: $(8s6p3d)/[5s3p2d]$ –GTO.
- 2a. LanL2DZ z dodatkowymi zbiorami funkcji polaryzacyjnych (typu d) na atomach: Pt, Cl i N (wykładniki $\alpha_d = 0,864$ dla N; $0,514$ dla Cl; i $0,0747$ dla Pt).
2. Efektywny potencjał rdzenia SDD [79-100] i stowarzyszona baza funkcyjna (dla atomów pierwszego okresu) [75]. Elektrony walencyjne platyny opisane są bazą $(8s7p6d)/[6s5p3d]$ –GTO.
3. CEP-121G: Efektywny potencjał rdzenia Stevensa-Bascha-Kraussa [101-103] wraz ze stowarzyszoną bazą funkcyjną. Elektrony walencyjne platyny opisane są następująco: $(7sp5d)/[4sp3d]$ –GTO.

4. TEORETYCZNE WIDMA OSCYLACYJNE

Całkowita energia molekularna E jest w przybliżeniu sumą energii translacyjnej, rotacyjnej, oscylacyjnej i elektronowej. W przybliżeniu oscylatora harmonicznego energia oscylacyjna molekuly N -atomowej jest sumą energii $3N-6$ oscylatorów ($3N-5$ dla molekuł liniowych) [104]:

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) h \nu_k \quad (1)$$

gdzie: ν_k - liczba kwantowa oscylacji, ν_k - częstość oscylacyjna dla k -tego drgania normalnego.

Procedura obliczania częstości drgań normalnych metodami ab initio i DFT jest wykonywana dla równowagowej konfiguracji jąder, która odpowiada minimum energii potencjalnej układu. Oznacza to konieczność przeprowadzenia optymalizacji geometrii na każdym poziomie obliczeń (danej metody i bazy funkcyjnej).

W algorytmie obliczania częstości drgań można wyróżnić następujące etapy [104]:

1. Rozwiązanie elektronowego równania Schrödingera $\hat{H}_{el} \Psi_{el} = U \Psi_{el}$ dla znalezienia równowagowej konfiguracji atomów w cząsteczce (optymalizacja geometrii). Należy zaznaczyć, że wartość własna tego równania (U , elektronowa energia molekularna) stanowi jednocześnie potencjał dla ruchu jąder, w przybliżeniu Borna-Oppenheimera.
2. Obliczenie macierzy drugich pochodnych $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} \right)_e$ potencjału względem współrzędnych kartezjańskich położenia jąder, czyli tzw. macierzy Hessiana dla konfiguracji równowagowej (początek układu współrzędnych znajduje się w środku masy molekuly).

3. Zbudowanie macierzy masowo-ważonych stałych siłowych

$$F_{ij} \equiv \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} \right)_e \quad (2)$$

gdzie $1 \leq i, j \leq 3N$, m_i – masa atomu.

4. Rozwiązanie zbioru $3N$ równań liniowych dla $3N$ niewiadomych:

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) l_{jk} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (3)$$

W równaniu tym δ_{ij} jest deltą Kroneckera. Aby powyższe równanie miało nietrywialne rozwiązanie, wyznacznik musi się równać zero:

$$\det(F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) = 0 \quad (4)$$

Rozwiązanie równania (4) dostarcza $3N-6$ wartości λ_k dla oscylacji oraz sześć wartości λ_k równych zero, które odpowiadają trzem translacyjnym i trzem rotacyjnym stopniom swobody. Częstości drgań w przybliżeniu harmonicznym są obliczane z następującego wyrażenia:

$$\nu_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi} \quad (5)$$

Uzyskane wartości λ_k umożliwiają również znalezienie wektorów własnych l_{jk} .

Wartość $\frac{m_s^{1/2} l_{jk}}{m_j^{1/2} l_{sk}}$ określa stosunek klasyczno-mechanicznej amplitudy oscylacji współrzędnej X_j do amplitudy oscylacji X_s w k -tym drganiu normalnym.

4.1. Widma w podczerwieni

Warunkiem aktywności danego drgania w widmie w podczerwieni jest zmiana momentu dipolowego molekuly w czasie drgania normalnego $\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_k}\right) \neq 0$.

Intensywność integralna pasma, której wielkość określa prawdopodobieństwo przejścia między dwoma poziomami oscylacyjnymi, jest proporcjonalna do $\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_k}\right)^2$, a tym samym jest tym większa im większa jest zmiana momentu dipolowego w czasie k-tego drgania normalnego [105]. Dla tonu podstawowego molową integralną intensywność pasma w podczerwieni (w przybliżeniu hamonicznym) można wyrazić jako [106]:

$$A_k = \frac{\pi N_A d_k}{3000 c^2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_k}\right)^2 \quad \text{dla przejścia } 0 \rightarrow 1$$

gdzie: N_A – liczba Avogadro, c – prędkość światła, d_k – degeneracja drgania.

4.2. Widma ramanowskie

Drganie opisane współrzędną normalną Q_k jest aktywne w widmie Ramana, jeżeli zmienia się polaryzowalność cząsteczki podczas tego drgania: $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \neq 0$

Doświadczalnie zmierzona intensywność pasma w widmie ramanowskim wyrażona jest następującym równaniem [107-109]:

$$I_{(\nu_k)} = D(\nu_0 - \nu_k)^4 \nu_k^{-1} B_k^{-1} S_k^{\text{exp}} \quad (6)$$

gdzie: D - stała, zależna od: kąta bryłowego rejestrowanego promieniowania, szerokości szczeliny, absorpcji promieniowania przez barwne związki, detektora (czułość detektora może być różna dla promieniowania w różnych zakresach

liczb falowych); ν_0 - częstość promieniowania wzbudzającego (cm^{-1}); ν_k - obserwowana częstość przejścia oscylacyjnego (cm^{-1}); B_k - czynnik zależny od temperatury (określa wkład do intensywności pochodzący od stanów wzbudzonych, według rozkładu Boltzmanna):

$$B_k = 1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_k}{kT}\right) \quad (7)$$

gdzie: c - prędkość światła; T - temperatura w skali Kelvina; h - stała Plancka; k - stała Boltzmanna;

S_k^{exp} - aktywność właściwa rozproszenia ramanowskiego o częstości ν_k (ang. *intrinsic Raman scattering activity at frequency ν_k*) [107].

Obliczenia kwantowo-chemiczne pozwalają określić teoretyczne wartości S_k^{teor} , które określane są jako „aktywności rozproszenia ramanowskiego” (ang. *Raman scattering activity*). Należy zwrócić uwagę, że obliczane wartości S_k^{teor} nie są równoznaczne z „intensywnościami pasm Ramana”, jak to wynika z instrukcji do programów Gaussian 94 i Gaussian 98.

Teoretyczne wartości aktywności rozproszenia ramanowskiego otrzymywane są zgodnie z równaniem [110,111]:

$$S_k^{\text{teor}} = (45\alpha_k'^2 + 7\gamma'^2)d_k \quad (8)$$

gdzie: d_k - stopień degeneracji drgania; α'_k - średnia wartość śladu tensora pochodnej polaryzowalności względem współrzędnej normalnej Q_k :

$$\alpha'_k = \frac{1}{3} \sum_u \frac{\partial \alpha_{uu}}{\partial Q_k} \quad (9)$$

$$u = x, y, z$$

γ' – anizotropia tensora pochodnej polaryzowalności:

$$(\gamma'_k)^2 = \frac{1}{2} \left[3 \sum_u \sum_w \left(\frac{\partial \alpha_{uw}}{\partial Q_k} \right)^2 - \left(\sum_u \frac{\partial \alpha_{uu}}{\partial Q_k} \right)^2 \right] \quad (10)$$

$$u, w = x, y, z$$

Wartości α_k' i γ_k' są obliczane metodami analitycznymi [112,113], zaimplementowanymi w pakietach programów Gaussian. Oprócz aktywności rozproszenia ramanowskiego, S_k^{teor} , obliczany jest również stopień depolaryzacji ρ_k dla drgania normalnego Q_k :

$$\rho_k = \frac{3\gamma_k'^2}{45\alpha_k'^2 + 4\gamma_k'^2} \quad (11)$$

Jeżeli stopień depolaryzacji $\rho_k < 0,75$, wówczas pasmo ramanowskie jest spolaryzowane. Pasmo to odpowiada drganiu pełnosymetrycznemu (tzn. symetrycznemu względem wszystkich operacji symetrii molekuły). Wartości ρ_k , uzyskane z obliczeń kwantowo-chemicznych, są więc dodatkową informacją o charakterze drgań normalnych. Należy zaznaczyć, że równania (8) i (11) odnoszą się do sytuacji, gdy wzbudzająca wiązka laserowa jest liniowo spolaryzowana [107,110,111].

Istnieje następująca zależność pomiędzy S_k^{exp} (zmierzoną aktywnością rozproszenia ramanowskiego) a wartością uzyskaną z obliczeń kwantowo-chemicznych, S_k^{teor} [110]:

$$S_k^{exp} = W \nu_k S_k^{teor} \quad (12)$$

gdzie: W - współczynnik do przeliczenia jednostek (S_k^{exp} [$C^2V^{-2}m^4$], a S_k^{teor} [$\text{\AA}^4/amu$]), którego wartość wynosi: $2,397497 \times 10^{-15}$ [109].

W niniejszej pracy obliczono aktywności rozpraszania ramanowskiego, S_k^{teor} , metodami DFT i ab initio. W celu porównania otrzymanych wyników z doświadczalnymi widmami ramanowskimi, zmierzonymi za pomocą linii wzbudzającej lasera Nd-YAG ($\lambda_0 = 1064$ nm, $\nu_0 = 9398,5$ cm⁻¹) w temperaturze pokojowej (T=298,15 K), obliczono teoretyczne (symulowane) intensywności widm ramanowskich według następującego równania:

$$I_{(\nu_k)}^{teor} = W(\nu_0 - \nu_k)^4 B_k^{-1} S_k^{teor} \quad (13)$$

Należy podkreślić, że przewidywane, za pomocą metod kwantowo-chemicznych, intensywności pasm w widmach podczerwieni i ramanowskich są niezbędne w interpretacji widm doświadczalnych. Zdarza się, że obliczone częstości dwóch drgań normalnych są bardzo do siebie podobne. W takich przypadkach porównanie obliczonych i obserwowanych intensywności w widmach IR i Ramana umożliwia jednoznaczne przypisanie pasm poszczególnym drganiom normalnym.

4.3. Obliczenia rozkładu energii potencjalnej (PED)

Wykonanie analizy współrzędnych normalnych metodą macierzy GF Wilsona [106], oraz obliczenie rozkładu energii potencjalnej (PED, ang. *Potential Energy Distribution*) umożliwia uzyskanie procentowych udziałów poszczególnych współrzędnych wewnętrznych w danym drganiu normalnym. Dzięki temu można otrzymać pełną interpretację widma. Procedurę tę można przedstawić następującym algorytmem, realizowanym za pomocą programu komputerowego Balga [114]:

1. Zdefiniowanie zbioru 3N-6, ortogonalnych i znormalizowanych współrzędnych wewnętrznych, czyli tzw. współrzędnych symetrii S .

2. Obliczenie macierzy transformacji B [106]

$$S = BX \quad (14)$$

gdzie: S – macierz współrzędnych wewnętrznych, X – macierz współrzędnych kartezjańskich atomów, obliczana dla równowagowej konfiguracji cząsteczki (metodą chemii kwantowej).

3. Obliczenie macierzy G

$$G = \tilde{B}M^{-1}B \quad (15)$$

gdzie: M – diagonalna macierz mas atomów

4. Transformacja obliczonej (metodą ab initio lub DFT) macierzy F_x we współrzędnych kartezjańskich do układu współrzędnych wewnętrznych F_s :

$$F_s = \tilde{A}F_x A \quad (16)$$

gdzie: macierz $A = B^{-1}$ (macierz B musi być rozszerzona do wymiaru $3N \times 3N$)

5. Rozwiązanie równania wiekowego:

$$GFL_s = L_s \Lambda \quad (17)$$

gdzie: L_s – macierz wektorów własnych, A - diagonalna macierz wartości własnych: $\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_i^2$, $\tilde{\nu}$ - częstość drgania (cm^{-1})

6. Obliczanie rozkładu energii potencjalnej dla poszczególnych drgań normalnych o częstościach $\tilde{\nu}$, zgodnie z zależnością:

$$PED_{i,j} = \frac{\sum_k F_{jk} L_{ki} L_{ji}}{\sum_{k,l} F_{kl} L_{ki} L_{li}} \quad (18)$$

5. POMIARY SPEKTROSKOPOWE I OBLICZENIA KOMPUTEROWE

Spektroskopia w podczerwieni i rozproszenia ramanowskiego

Widma w zakresie dalekiej podczerwieni ($50\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) zostały zmierzone na spektrometrze FT-IR Perkin Elmer 2000 (techniką zawiesiny w nujolu) w Laboratorium Spektroskopii w Podczerwieni w Instytucie Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii, Politechniki Wrocławskiej.

Widma IR w zakresie $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ zarejestrowano na spektrometrze Perkin Elmer 1600 (w pastylkach KBr), w pracowni Spektroskopii IR i Ramana Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej.

Widma ramanowskie zostały zmierzone na spektrometrze firmy Nicolet wyposażonym w laser Nd:YAG, o linii ciągłej $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ ($\nu_0 = 9398,5\text{ cm}^{-1}$), w Laboratorium Spektroskopii Ramanowskiej Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Pomiary rozproszenia ramanowskiego wykonano dla związków w ciele stałym, w kapilarach.

Obliczenia teoretyczne

Obliczenia struktur molekularnych i widm oscylacyjnych wykonano w dwóch centrach obliczeniowych:

1. Poznańskie Centrum Superkomputerowo-Sieciowe, z wykorzystaniem komputerów: Cray SV1 i Cray J916.
2. Wrocławskie Centrum Sieciowo- Superkomputerowe (Origin 2000).

Wykorzystano pakiet programów obliczeniowych Gaussian 98 [71].

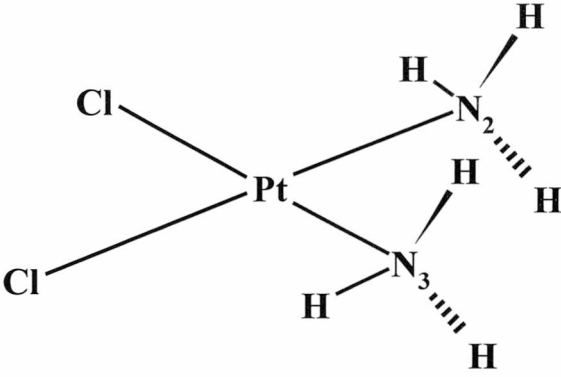
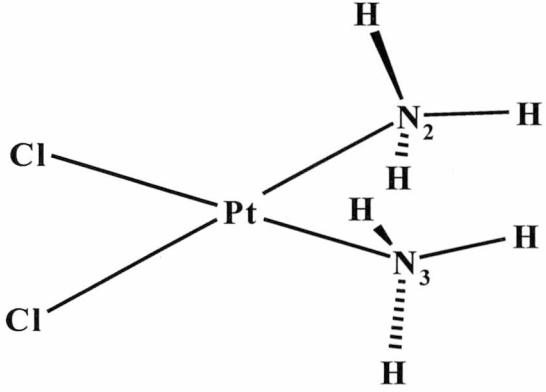
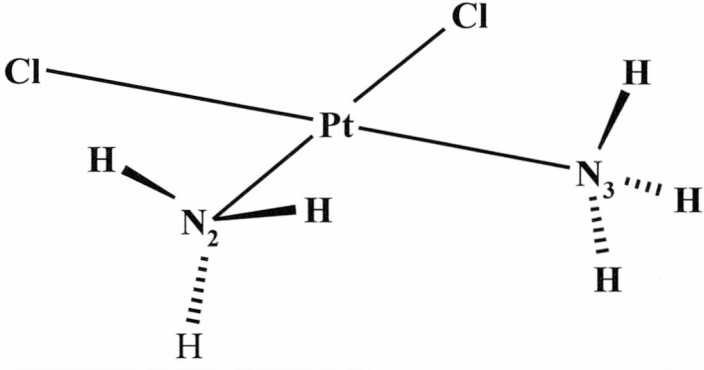
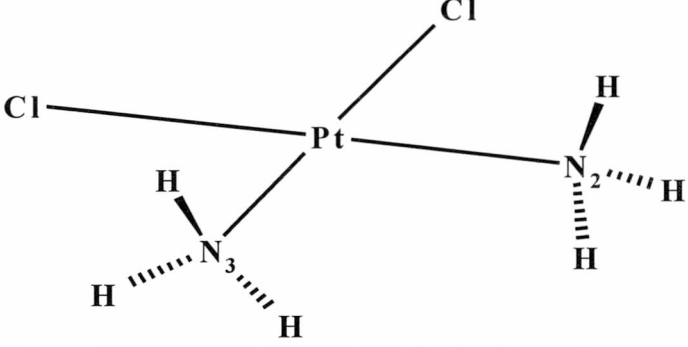
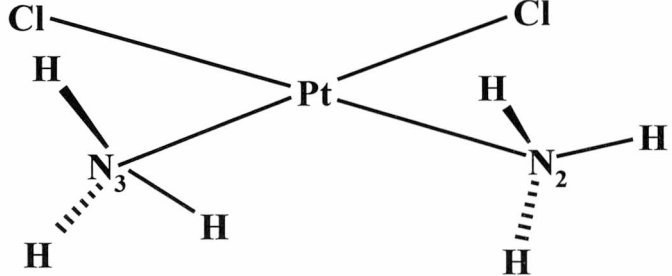
6. WYNIKI I DYSKUSJA

6.1. Analiza porównawcza wyników uzyskanych różnymi metodami teorii funkcjonałów gęstości DFT (ang. *Density Functional Theory*) z zastosowaniem różnych baz funkcyjnych oraz efektywnych potencjałów rdzenia (ang. *Effective Core Potentials*).

6.1.1. Ocena przydatności metod teoretycznych do przewidywania struktur molekularnych kompleksów platyny(II), na przykładzie cis-diaminadichloroplatyny(II); cisplatyny; cis-[PtCl₂(NH₃)₂].

W procesie optymalizacji geometrii kompleksu cisplatyny rozpatrywano pięć możliwych struktur (konformerów) różniących się między sobą ułożeniem atomów wodoru – rysunek 1. Konformery te należą do trzech różnych grup punktowych: struktury A oraz B mają symetrię C_{2v}, struktura C ma symetrię C₂, natomiast D i E należą do grupy punktowej C_s. Wyniki uzyskane na wszystkich poziomach obliczeń wskazują, iż strukturą o najniższej energii jest A(C_{2v}), w której dwa atomy wodoru z dwóch grup amoniaku leżą w płaszczyźnie molekuly, w kierunku dwóch atomów chloru. Różnice energetyczne rozważanych struktur cisplatyny przedstawia rysunek 2. Jak widać, względne różnice pomiędzy najtrwalszą strukturą A (rys. 1), a pozostałymi konformerami wahają się w granicach od około 0,5 kcal/mol do 2,2 kcal/mol, są zatem niewielkie. Tak więc, decydujący wpływ na wzajemne ułożenie atomów wodoru w cząsteczce PtCl₂(NH₃)₂ mogą mieć oddziaływania w sieci krystalicznej.

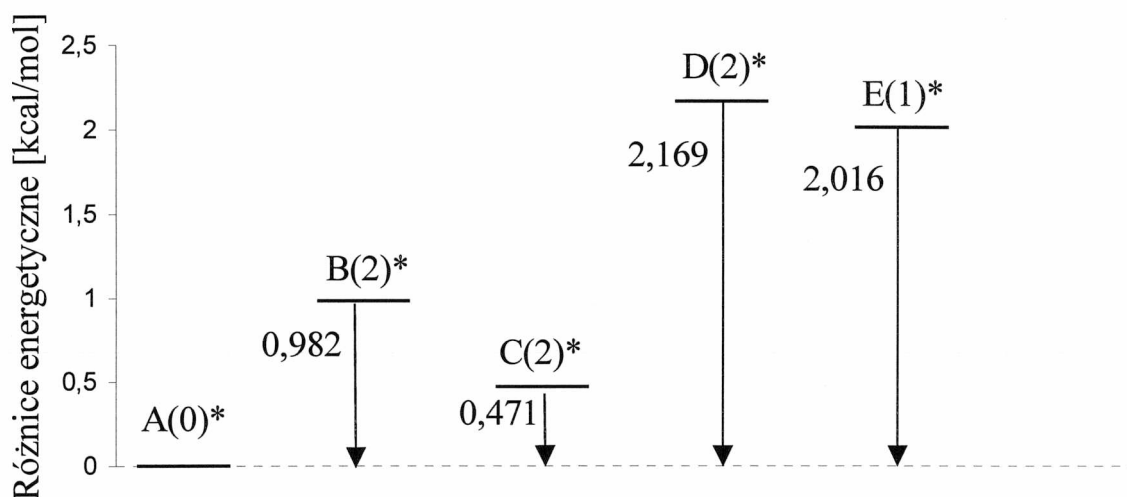
W tabeli 1 porównano długości wiązań i wartości kątów w cisplatynie obliczone metodami DFT oraz HF i MP2, z użyciem bazy funkcyjnej LanL2DZ, oraz parametry strukturalne uzyskane z badań krystalograficznych [115]. Obliczone wartości odnoszą się do cząsteczki w stanie gazowym, a zatem należałoby je porównać z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi również w fazie gazowej (metodami spektroskopii mikrofalowej czy też elektronografii). Jednak z powodu braku takich danych dla kompleksów platyny(II) wykorzystano wyniki z analizy rentgenostrukturalnej kryształu cis-[PtCl₂(NH₃)₂].

A symetria C_{2v}	
B symetria C_{2v}	
C symetria C_2	
D symetria C_s	
E symetria C_s	

Rysunek 1. Konformery cząsteczki cisplatyny.

TABELA 1. Cisplatyna. Porównanie długości wiązań (Å) i wartości kątów (°) obliczonych metodami: HF, MP2 oraz różnymi funkcjonalami, w bazie funkcyjnej LanL2DZ.

	Exp. [115]	HF	MP2	mPWPW	PWPW	G96PW	G96LYP	B3LYP	B3PW	mPW1LYP	mPW1PW
r(Pt-N)	2,01±0,04	2,126	2,123	2,099	2,096	2,095	2,121	2,110	2,091	2,110	2,085
r(Pt-Cl)	2,33±0,01	2,415	2,406	2,408	2,405	2,404	2,430	2,411	2,393	2,409	2,386
∠ (N-Pt-N)	87±1,5	95,7	97,5	100,3	100,4	100,2	100,2	99,2	99,3	99,1	99,2
∠ (Cl-Pt-Cl)	91,9±0,4	97,1	96,0	96,7	96,7	96,7	97,0	96,8	96,4	96,7	96,3



Rysunek 2. Różnice energetyczne (kcal/mol) dla rozważanych konformerów cisplatyny.
 * W nawiasach podano liczbę urojonych częstości (MP2/LanL2DZ).

Oddziaływania w kryształach cisplatyny powodują znaczne zaburzenia w szkieletach PtCl_2N_2 przejawiające się między innymi tym, że długości dwóch wiązań Pt-N różnią się o około 0,1 Å. Dla porównania przyjęto więc wartość średnią, która dla wiązania Pt-N wynosi $2,01 \pm 0,04$ Å. Zebrane w tabeli 1 teoretyczne wartości długości wiązań oraz kątów można też porównać do odpowiednich parametrów geometrycznych obserwowanych dla molekuł $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ i PtCl_4^{2-} , w których występują znacznie słabsze oddziaływania w stanie stałym. Wartości długości wiązań platyna-azot i platyna-chlor w wyżej wymienionych układach wynoszą odpowiednio: Pt-N (2,05 Å) [116] i Pt-Cl (2,32 Å) [117].

Do badania geometrii cisplatyny użyto następujących metod: HF, MP2 oraz ośmiu różnych funkcjonałów teorii DFT. Wśród metod DFT zastosowano cztery tak zwane „czyste” funkcjonały (mPWPW, PWPW, G96LYP, G96PW) oraz cztery funkcjonały hybrydowe, w tym dwa trójparametrowe (B3LYP, B3PW), a także dwa funkcjonały jednoparametrowe (mPW1LYP, mPW1PW). Analiza uzyskanych wyników dostarcza informacji co do przydatności poszczególnych metod teoretycznych do określania struktur związków kompleksowych platyny(II). Wyniki zebrane w tabeli 1 pokazują jednoznacznie, iż metoda HF i funkcjonał G96LYP prowadzi do największych rozbieżności pomiędzy teoretycznymi a doświadczalnymi długościami wiązań Pt-N oraz Pt-Cl. Podobnie

metoda MP2 znacznie przeszacowuje długość wiązania platyna-azot. Analizując wyniki uzyskane za pomocą „czystych” funkcjonałów należy podkreślić fakt, iż funkcjonał G96PW (wymieny G96 połączony z korelacyjnym PW) daje wartości bliższe danym eksperymentalnym niż funkcjonał G96LYP (wymieny G96 połączony z korelacyjnym LYP). Pozostałe funkcjonały z tej grupy, mPWPW i PWPW, przeszacowują długości wiązań Pt-N i Pt-Cl odpowiednio o około 0,004 i 0,001 Å, względem funkcjonału G96PW. Funkcjonały hybrydowe mPW1LYP, B3LYP oraz B3PW również przewidują zbyt długie wiązania Pt-N i Pt-Cl. Najbliższa wartości eksperymentalnej jest długość wiązania Pt-N obliczona metodą mPW1PW (2,085 Å). Podobnie w przypadku wiązania platyna-chlor, jednoparametrowy funkcjonał hybrydowy mPW1PW przewiduje wartość (2,386 Å) w najlepszej zgodności z danymi doświadczalnymi, w porównaniu do pozostałych metod teoretycznych.

Obliczone wartości kątów N-Pt-N wahają się w granicach od 95,7° dla HF do 100,4° (PWPW), natomiast wartość eksperymentalna w kryształach cisplatyny wynosi 87°. W przypadku kąta Cl-Pt-Cl wszystkie metody obliczeniowe przeszacowują jego wartość o około 4-5°. Podobne rezultaty w swoich badaniach teoretycznych uzyskał Pavankumar i współpracownicy [118]. Uzyskane wyniki wskazują, iż w izolowanej molekuły cisplatyny ważną rolę odgrywają wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N-H...Cl. W obliczeniach na poziomie MP2/SDD uzyskano odległość H...Cl równą 2,5 Å oraz kąt N-H...Cl równy 112°, co wskazuje na możliwość występowania słabego, wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Wydaje się, jednak, iż w kryształach cisplatyny ważniejszą rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe lub steryczne odpychanie między molekułami niż wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Ten wniosek potwierdzają eksperymentalne wartości kątów N-Pt-N jak i Cl-Pt-Cl, które są znacznie mniejsze od wartości uzyskanych metodami teoretycznymi dla izolowanej molekuły.

Istotnym problemem w obliczeniach metodami ab initio i DFT jest właściwy dobór bazy funkcyjnej. W pracy przeanalizowano wpływ bazy funkcyjnej na

uzyskiwane parametry geometryczne cisplatyny. W tym celu wykorzystano funkcjonal hybrydowy mPW1PW oraz metodę Hartree-Focka. Wybór powyższego funkcjonu nie był przypadkowy, bowiem, jak wykazano wcześniej, wartości długości wiązań Pt-N oraz Pt-Cl przewidywane przez ten funkcjonal są najbliższe danym doświadczalnym.

W obliczeniach za pomocą funkcjonu mPW1PW wykorzystano trzy różne efektywne potencjały rdzenia ECP (ang. *Effective Core Potential*) stowarzyszone z bazami funkcyjnymi: LanL2DZ [76-78], SDD [79-100] i CEP-121G [101-103]. Ponadto zastosowano bazę funkcyjną LanL2DZ rozbudowaną o dodatkowe zbiory funkcji polaryzacyjnych umiejscowionych na atomach: Pt, Cl, N.

Najlepsze rezultaty w odtwarzaniu długości wiązania Pt-N uzyskano stosując bazę funkcyjną LanL2DZ powiększoną o zbiór (5D) funkcji polaryzacyjnych na atomach azotu. Tak obliczona długość wiązania platyna-azot wynosi 2,078 Å, natomiast długość wiązania Pt-Cl praktycznie pozostaje nie zmieniona względem wyniku uzyskanego w bazie LanL2DZ. Jak pokazano w tabeli 2, rozszerzenie bazy LanL2DZ o funkcje polaryzacyjne na wszystkich atomach „ciężkich” (Pt, Cl i N) nie wpływa znacząco na długość wiązania platyna-azot w porównaniu do wyniku uzyskanego w prostej bazie LanL2DZ. Użycie tak rozbudowanej bazy funkcyjnej wpływa jednak na długość wiązania Pt-Cl, a obliczona wartość (2,320 Å) jest w doskonałej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Użycie bazy funkcyjnej i efektywnego potencjału rdzenia SDD daje długość wiązania Pt-N podobną do wartości uzyskanej przy pomocy LanL2DZ, podczas gdy długość wiązania Pt-Cl jest bliższa danej doświadczalnej. W obliczeniach wykorzystano również ECP autorstwa Stevensa, Bascha i Kraussa, łącznie z bazą funkcyjną oznaczoną jako CEP-121G. Obliczona długość wiązania Pt-N jest najbardziej przeszacowana (2,090 Å) w porównaniu do innych wyników.

TABELA 2. Cisplatyna. Porównanie długości wiązań (Å) i wartości kątów (°) obliczonych funkcjonalem mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych i efektywnych potencjałów rdzenia.

	Exp. [115]	mPW1PW				
		LanL2DZ ^a	LanL2DZ ^b	LanL2DZ ^c	SDD ^d	CEP-121G ^e
r(Pt-N)	2,01±0,04	2,085	2,078	2,086	2,084	2,090
r(Pt-Cl)	2,33±0,01	2,386	2,385	2,320	2,368	2,361
∠ (N-Pt-N)	87±1,5	99,2	98,9	98,6	98,7	98,1
∠ (Cl-Pt-Cl)	91,9±0,4	96,3	95,9	95,5	95,9	95,4

^a Efektywny potencjał rdzenia Haya i Wadta łącznie z bazą funkcyjną (DZ). ^b LanL2DZ z dodatkowymi funkcjami polaryzacyjnymi (5D) na atomach azotu. ^c LanL2DZ z dodatkowymi funkcjami polaryzacyjnymi (5D) na atomach: N,Cl,Pt. ^d efektywny potencjał rdzenia zwany „Stuttgart/Dresden” i stowarzyszona baza funkcyjna SDD. ^e ECP Stevensa, Bascha i Kraussa z bazą funkcyjną CEP-121G.

W drugim przypadku analizowano wpływ bazy funkcyjnej wykorzystując metodę Hartree-Focka. Jak wykazano wcześniej, metoda HF/LanL2DZ daje rezultaty najmniej zgodne z eksperymentem. Wyniki obliczeń uzyskanych metodą HF z użyciem różnych baz funkcyjnych przedstawiono w tabeli 3. We wszystkich analizowanych przypadkach otrzymano znacznie przeszacowane długości wiązań platyna-azot. Najbliższa wartości doświadczalnej jest długość wiązania Pt-N uzyskana z użyciem bazy LanL2DZ poszerzonej o funkcje polaryzacyjne (5D) na atomach azotu (2,119 Å). Dołączenie dodatkowych funkcji polaryzacyjnych na atomach chloru bądź też na wszystkich atomach ciężkich zdecydowanie pogarsza ten wynik: długości wiązania Pt-N wynoszą wtedy odpowiednio 2,138 Å oraz 2,129 Å. Zastosowanie metody HF z bazami LanL2DZ oraz SDD prowadzi do uzyskania podobnych wartości długości wiązań Pt-N: 2,126 Å oraz 2,125 Å. W przypadku wiązania Pt-Cl najbliższe danym doświadczalnym są wartości obliczone z zastosowaniem bazy funkcyjnej LanL2DZ wzbogaconej o dodatkowy zestaw funkcji polaryzacyjnych na atomach chloru (2,354 Å) oraz na wszystkich atomach ciężkich (2,352 Å). Jednak użycie obu tych baz prowadzi do znacznie przeszacowanej długości wiązania Pt-N. Reasumując, metoda HF nie daje zadowalających wyników w przewidywaniu długości wiązań cisplatyny, pomimo stosowania poszerzonych baz funkcyjnych i różnych potencjałów rdzenia.

Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków: jednoparametrowy funkcjonał hybrydowy mPW1PW jest zdecydowanie najlepszym narzędziem (z przeanalizowanych w niniejszej pracy) do badania struktur molekularnych związków kompleksowych platyny(II). Poszerzenie bazy funkcyjnej nie poprawia znacząco wyników otrzymywanych za pomocą wspomnianego funkcjonału.

Porównanie wyników otrzymanych na różnych poziomach teorii wskazuje, że metody hybrydowe DFT, a w szczególności funkcjonał mPW1PW, można stosować do przewidywania struktur molekularnych nowych kompleksów platyny(II).

TABELA 3. Cisplatyna. Porównanie wybranych długości wiązań (Å) oraz kątów ($^{\circ}$) obliczonych metodą HF z użyciem różnych baz funkcyjnych.

	Exp. [115]	HF					
		CEP-121G	SDD	LanL2DZ	LanL2DZ ^a	LanL2DZ ^b	LanL2DZ ^c
r(Pt-N)	2,01±0,04	2,131	2,125	2,126	2,119	2,138	2,129
r(Pt-Cl)	2,33±0,01	2,389	2,401	2,415	2,413	2,354	2,352
∠ (N-Pt-N)	87±1,5	95,0	95,5	95,7	95,6	95,8	95,5
∠ (Cl-Pt-Cl)	91,9±0,4	96,2	96,5	97,1	96,9	96,5	96,2

^a LanL2DZ poszerzona o funkcje polaryzacyjne na atomach azotu, ^b LanL2DZ poszerzona o funkcje polaryzacyjne na atomach chloru,

^c LanL2DZ poszerzona o funkcje polaryzacyjne na atomach: N,Cl,Pt.

6.1.2. Ocena przydatności metod teoretycznych do przewidywania widm oscylacyjnych cisplatyny

W literaturze istnieje kilka prac poświęconych widmom oscylacyjnym cisplatyny [119-124]. Niemniej, wciąż istnieją kontrowersje co do przypisania pewnych pasm odpowiednim drganiom normalnym. W pracy podjęto badania nad widmami w podczerwieni i ramanowskim kompleksu cis-diaminadichloroplatyny(II) wykorzystując metody obliczeniowe teorii funkcjonałów gęstości oraz ab initio (HF, MP2). W pierwszym etapie konieczne jest sprawdzenie przydatności poszczególnych metod obliczeniowych pod kątem ich wiarygodności w odtwarzaniu widm oscylacyjnych związków kompleksowych platyny(II). W niniejszej pracy zmierzono ponownie widma oscylacyjne (FT-IR oraz FT-Raman) cisplatyny i porównano teoretyczne częstości i intensywności pasm z widmami doświadczalnymi.

Szczegółowa analiza widm oscylacyjnych cisplatyny oraz współrzędne symetrii zostaną przedstawione w następnym rozdziale.

6.1.2.1. Drgania platyna-chlor i platyna-azot

Informacje dotyczące charakteru i mocy wiązania metal-ligand mają szczególne znaczenie w chemii związków kompleksowych. Wyznaczone częstości i stałe siłowe drgań rozciągających metal-ligand pozwalają wnioskować o charakterze wiązań i budowie związku.

Tabela 4 przedstawia częstości drgań rozciągających Pt-N oraz Pt-Cl obserwowane w widmach podczerwieni i ramanowskim cisplatyny oraz teoretyczne, harmoniczne częstości drgań, intensywności pasm w widmie w podczerwieni oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego obliczone metodami DFT, a także, dla porównania metodami ab initio: HF i MP2.

W widmie doświadczalnym dalekiej podczerwieni pasma odpowiadające drganiom rozciągającym platyna-chlor (Q_8 i Q_9) występują przy liczbach

TABELA 4. Cisplatyna. Drgania platyna-ligand. Porównanie wybranych częstości ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczonych metodami: HF, MP2 oraz różnymi funkcjonalami DFT, z użyciem bazy funkcyjnej LanL2DZ.

drżanie nr	Exp.		HF	MP2	mPWPW	PWPW	G96PW	G96LYP	B3LYP	B3PW	mPW1LYP	mPW1PW
	IR	R										
Q ₈	318 vs		325 [39, 4]	340 [29, 11]	320 [22, 11]	322 [21, 11]	321 [22, 11]	308 [21, 13]	321 [25, 11]	330 [25, 10]	323 [26, 10]	334 [26, 9]
Q ₉	326 sh	322 vs	334 [36, 4]	347 [24, 14]	330 [23, 11]	332 [23, 11]	331 [24, 11]	318 [23, 12]	330 [25, 11]	339 [25, 10]	332 [25, 11]	344 [25, 10]
Q ₁₀	510 w	506 s	451 [15, 4]	466 [16, 9]	472 [10, 5]	477 [10, 5]	474 [11, 5]	448 [12, 5]	463 [14, 5]	483 [13, 5]	465 [14, 5]	490 [13, 5]
Q ₁₁	517 sh	522 vs	462 [6, 7]	470 [5, 17]	476 [1, 12]	481 [1, 12]	476 [1, 12]	452 [1, 12]	468 [2, 12]	487 [2, 12]	470 [3, 12]	495 [2, 11]

^a częstości drgań metal-ligand nieskalowane ^b intensywności pasm w podczerwieni – pierwsza wartość w nawiasach kwadratowych. ^c aktywności rozproszenia ramanowskiego – druga wartość w nawiasach kwadratowych.

Q₈: ν_a(Pt-Cl), antysymetryczne rozciąganie wiązań Pt-Cl;

Q₉: ν_s(Pt-Cl), symetryczne rozciąganie wiązań Pt-Cl;

Q₁₀: ν_a(Pt-N), antysymetryczne rozciąganie wiązań Pt-N;

Q₁₁: ν_s(Pt-N), symetryczne rozciąganie wiązań Pt-N.

falowych 318 cm^{-1} i 326 cm^{-1} (przebieg). W widmie ramanowskim natomiast, obserwowane jest bardzo silne pasmo przy 322 cm^{-1} . Wyniki obliczeń metodami DFT wskazują, iż trzy „czyste” funkcjonały: mPWPW, PWPW i G96PW, zastosowane w niniejszej pracy, dają podobne rezultaty i dość dobrze przewidują częstotliwości drgań rozciągających Pt-Cl. Zdecydowanie niższe częstotliwości uzyskujemy stosując funkcjonał G96LYP. Wydaje się, iż wyniki uzyskane z zastosowaniem funkcjonałów hybrydowych (B3LYP, B3PW, mPW1LYP i mPW1PW) można pogrupować pod względem członu korelacyjnego (LYP albo PW). Tak pogrupowane funkcjonały dają porównywalne wartości liczb falowych. I tak, częstotliwości obliczone funkcjonałami B3LYP oraz mPW1LYP wynoszą odpowiednio 321 i 323 cm^{-1} dla drgania Q_8 oraz 330 i 332 cm^{-1} dla drgania Q_9 (tabela 4). Podobnie zbliżone są wyniki otrzymane metodami zawierającymi człon korelacyjny Perdewa i Wanga (B3PW, mPW1PW). W tym przypadku częstotliwości teoretyczne dla drgań rozciągających platyna-chlor (drgania Q_8 i Q_9) wynoszą: 330 i 339 cm^{-1} (B3PW) oraz 334 i 344 cm^{-1} (mPW1PW). Generalnie, funkcjonały z członem korelacyjnym autorstwa Lee, Yanga i Parra nieco lepiej odtwarzają częstotliwości drgań rozciągających platyna-chlor niż funkcjonały z częścią korelacyjną Perdewa i Wanga (PW), które nieznacznie przeszacowują te wartości.

Dla porównania wykonano również obliczenia metodami HF i MP2. Częstotliwości drgań rozciągających platyna-chlor, uzyskane metodą HF, są porównywalne z wartościami uzyskanymi z obliczeń funkcjonałami DFT. Na przykład: częstotliwości drgań Q_8 i Q_9 obliczone metodą HF wynoszą odpowiednio $325/334\text{ cm}^{-1}$, a wartości uzyskane funkcjonałem B3LYP to: $321/330\text{ cm}^{-1}$. Stosując metodę MP2 uzyskujemy wartości znacznie przeszacowane – tabela 4.

Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym Pt-NH₃ (drgania Q_{10} , Q_{11}) obserwujemy przy liczbach falowych 510 cm^{-1} oraz 517 cm^{-1} (przebieg) w widmie doświadczalnym w podczerwieni. W widmie ramanowskim natomiast, drgania rozciągające platyna-azot obserwowane są odpowiednio przy 506 cm^{-1} oraz 522 cm^{-1} .

Wyniki teoretyczne oraz doświadczalne dla drgań rozciągających platyna-azot (Q_{10} , Q_{11}) przedstawia tabela 4. Z obliczeń wykonanych z wykorzystaniem „czystych” funkcjonałów wynika, że metody te dają za niskie wartości częstości drgań $\nu(\text{Pt-N})$. Zdecydowanie największe rozbieżności pomiędzy teorią a eksperymentem zaobserwowano dla funkcjonału G96LYP (około 70 cm^{-1} dla drgań Q_{10} , Q_{11}). Zatem funkcjonał ten zawodzi w odtwarzaniu częstości drgań platyna-azot.

W przewidywaniu częstości drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-N})$ przez funkcjonały hybrydowe można zauważyć podobny trend, jak w przypadku drgań $\nu(\text{Pt-Cl})$. Funkcjonały B3LYP i mPW1LYP dają podobne wyniki dla drgań Q_{10} i Q_{11} . Obliczone częstości wynoszą odpowiednio: $463/468\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP) oraz $465/470\text{ cm}^{-1}$ (mPW1LYP). Nieco wyższe ale podobne do siebie wartości przewidują funkcjonały B3PW oraz mPW1PW, dla których otrzymano odpowiednio: $483/487\text{ cm}^{-1}$ (B3PW) oraz $490/495\text{ cm}^{-1}$ (mPW1PW). Wydaje się zatem, iż trend dotyczący podobieństwa uzyskiwanych rezultatów dla funkcjonałów zawierających tę samą część korelacyjną, jest zachowany.

Częstości drgań $\nu(\text{Pt-N})$ obliczone metodami ab initio (HF i MP2) są wyraźnie za niskie (o około $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$).

Na podstawie danych zebranych w tabeli 4 wynika, iż jednoparametrowy funkcjonał hybrydowy mPW1PW najlepiej przewiduje częstości drgań platyna-azot. Obliczone częstości drgań Q_{10} , Q_{11} wynoszą odpowiednio 490 cm^{-1} oraz 495 cm^{-1} . Jak wykazano wcześniej funkcjonał mPW1PW również najlepiej odtwarza parametry geometryczne cisplatyny i dość dobrze przewiduje częstości drgań $\nu(\text{Pt-Cl})$. Wyniki te wskazują, że funkcjonał mPW1PW jest właściwym narzędziem do badania zarówno struktur molekularnych związków kompleksowych platyny(II), jak i częstości drgań platyna-ligand w tych związkach.

Podobnie jak w analizie przydatności funkcjonałów do odtwarzania parametrów geometrycznych, również w przypadku symulowania widm oscylacyjnych cisplatyny konieczne jest sprawdzenie wpływu bazy funkcyjnej na uzyskiwane wyniki. Analizy takiej dokonano na przykładzie metody MP2 oraz

funkcjonału mPW1PW – tabela 5. W przypadku metody MP2 obliczono widma oscylacyjne wykorzystując bazę LanL2DZ oraz SDD. Dla drgań rozciągających platyna-chlor, zamiana bazy LanL2DZ na SDD powoduje zwiększenie rozbieżności między wynikami teoretycznymi a doświadczalnymi. Odwrotny efekt zaobserwowano dla częstości drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-N})$ (Q_{10} , Q_{11}). W tym przypadku rezultaty otrzymane metodą MP2 w bazie SDD są zdecydowanie bliższe danym eksperymentalnym. W porównaniu z bazą LanL2DZ uzyskano poprawę wyników o 23 cm^{-1} .

W obliczeniach metodą mPW1PW wykorzystano następujące bazy funkcyjne: SDD, LanL2DZ, LanL2DZ z dodatkowym zbiorem (5D) funkcji polaryzacyjnych umiejscowionych na atomach azotu oraz bazę LanL2DZ powiększoną o zbiór (5D) funkcji polaryzacyjnych na atomach Pt, Cl i N. Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono również w tabeli 5. Jak można zauważyć, wpływ bazy funkcyjnej na przewidywane częstości drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-Cl})$ jest nieznaczny.

Należy podkreślić, iż częstości drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-N})$, obliczone funkcjonalą mPW1PW w bazie LanL2DZ są w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, natomiast rozbudowa bazy LanL2DZ o dodatkowe funkcje (5D) polaryzacyjne na atomach azotu powoduje pogorszenie wyników o około $10\text{-}11\text{ cm}^{-1}$. Jeszcze większe różnice w odniesieniu do częstości eksperymentalnych zauważono w obliczeniach z użyciem bazy LanL2DZ powiększonej o funkcje polaryzacyjne na atomach Pt, Cl oraz N. Przy zastosowaniu tak rozbudowanej bazy funkcyjnej obserwujemy obniżenie obliczonych częstości drgań Q_{10} i Q_{11} o 23 i 21 cm^{-1} , w porównaniu do wyników uzyskanych w bazie LanL2DZ.

Jak wykazano wcześniej, metoda HF nie daje zadowalających rezultatów w odtwarzaniu parametrów geometrycznych cisplatyny. W niniejszej pracy sprawdzono również przydatność metody HF do obliczeń widm oscylacyjnych $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. W tym celu zastosowano różne bazy funkcyjne i różne efektywne potencjały rdzenia. Uzyskane wyniki przedstawia tabela 6.

TABELA 5. Cisplatyna. Drgania platyna-ligand. Porównanie wybranych częstości ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) i aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczonych metodą: MP2 oraz funkcjonałem mPW1PW, z użyciem różnych baz funkcyjnych.

drganie nr	sym	Exp.		MP2		mPW1PW				Przypisanie pasm
		IR	R	SDD	LanL2DZ	SDD	LanL2DZ	LanL2DZ ^a	LanL2DZ ^b	
Q ₈	B ₂	318 vs		348 [31, 9]	340 [29, 11]	339 [30, 7]	334 [26, 9]	335 [26, 9]	335 [26, 6]	v _a (Pt-Cl)
Q ₉	A ₁	326 sh	322 vs	354 [24, 13]	347 [24, 14]	349 [26, 9]	344 [25, 10]	344 [24, 10]	349 [24, 7]	v _s (Pt-Cl)
Q ₁₀	B ₂	510 w	506 s	489 [13, 9]	466 [16, 9]	490 [12, 5]	490 [13, 5]	479 [12, 5]	467 [8, 5]	v _a (Pt-N)
Q ₁₁	A ₁	517 sh	522 vs	493 [4, 14]	470 [5, 17]	496 [2, 10]	495 [2, 11]	485 [2, 12]	474 [1, 10]	v _s (Pt-N)

^a LanL2DZ powiększona o funkcje polaryzacyjne na atomach azotu. ^b LanL2DZ powiększona o funkcje polaryzacyjna na atomach: N,Cl,Pt. Pozostałe oznaczenia jak pod tabelą 4.

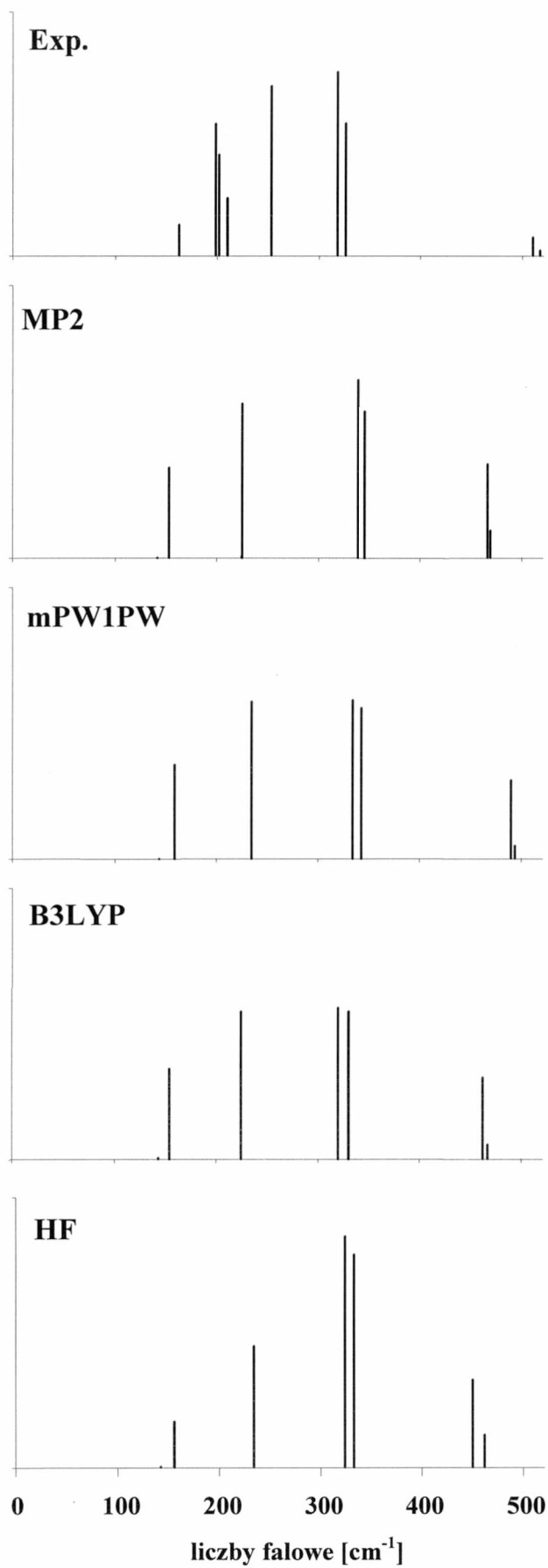
Analiza wyników pokazuje, że w przypadku metody HF wybór bazy tylko nieznacznie wpływa na obliczone częstości drgań $\nu(\text{Pt-Cl})$. Inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku drgań platyna-azot. W obliczeniach z użyciem baz LanL2DZ oraz SDD otrzymujemy bardzo podobne rezultaty: wartości częstości dla drgań Q_{10} , Q_{11} wynoszą odpowiednio $451/462\text{ cm}^{-1}$ (LanL2DZ) oraz $451/463\text{ cm}^{-1}$ (SDD). Stosując bazę LanL2DZ poszerzoną o dodatkowe funkcje polaryzacyjne na atomach azotu albo chloru lub łącznie na wszystkich atomach ciężkich (Pt, Cl, N) uzyskujemy malejące wartości dla drgań Pt-N w porównaniu z bazą LanL2DZ. Jednocześnie zmniejsza się zgodność z wynikami doświadczalnymi. W pracy wykorzystano również bazę CEP-121G. Otrzymane wartości dla drgań Q_{10} i Q_{11} wynoszą odpowiednio: 441 oraz 455 cm^{-1} , wykazują więc duże odstępstwa od danych eksperymentalnych. W świetle przedstawionych wyników wydaje się, iż metoda HF, bez względu na użytą bazę funkcyjną, nie daje poprawnych częstości drgań rozciągających platyna-azot.

Na rysunku 3 zaprezentowano porównanie doświadczalnych oraz obliczonych (MP2, mPW1PW, B3LYP, HF) intensywności pasm w podczerwieni, które odpowiadają drganiom platyna-ligand w cisplatynie. Dane eksperymentalne przedstawiają zmierzone intensywności integralne pasm (wartości te otrzymano poprzez całkowanie powierzchni pod konturem pasm [125]). Jak widać na rysunku, wszystkie metody znacząco przeszacowują intensywności pasm odpowiadających drganiom rozciągającym $\nu(\text{Pt-N})$ ($450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$), jednak pozostałe intensywności pasm obliczone metodami MP2, mPW1PW i B3LYP wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi. Należy zwrócić uwagę, że intensywności w podczerwieni dla drgań rozciągających platyna-chlor ($320\text{--}340\text{ cm}^{-1}$), obliczone metodą Hartree-Focka, są wyraźnie zawyżone względem wartości eksperymentalnych.

TABELA 6. Cisplatyna. Drgania platyna-ligand obliczone metodą HF z użyciem różnych baz funkcyjnych.

		HF						
drganie nr	Exp.		CEP-121G	SDD	LanL2DZ	LanL2DZ ^a	LanL2DZ ^b	LanL2DZ ^c
Q ₈	318 vs		329 [52, 3]	327 [43, 2]	325 [39, 4]	326 [38, 4]	325 [42, 3]	326 [41, 3]
Q ₉	326 sh	322 vs	342 [43, 4]	338 [36, 4]	334 [36, 4]	335 [35, 4]	339 [39, 3]	339 [40, 3]
Q ₁₀	510 w	506 s	441 [12, 3]	451 [14, 3]	451 [15, 4]	439 [14, 3]	438 [12, 3]	427 [10, 3]
Q ₁₁	517 sh	522 vs	455 [5, 6]	463 [6, 6]	462 [6, 7]	451 [5, 7]	449 [4, 6]	440 [3, 6]

^a LanL2DZ z dodanym zbiorem (5D) funkcji polaryzacyjnych na atomach azotu. ^b LanL2DZ z dodanym zbiorem (5D) funkcji polaryzacyjnych na atomach chloru. ^c LanL2DZ z dodanym zbiorem (5D) funkcji polaryzacyjnych na atomach: N,Cl,Pt. Pozostałe oznaczenia jak pod tabelą 4.



Rysunek 3. Porównanie doświadczalnych (exp.) oraz obliczonych (LanL2DZ) liczb falowych i intensywności pasm w podczerwieni cisplatyny.

6.1.2.2. Drgania grup NH_3

Drgania grupy NH_3 są silnie anharmoniczne, zatem podwójne przybliżenie harmoniczne stosowane przy obliczaniu stałych siłowych i pochodnych momentu dipolowego (w pakiecie programów Gaussian) może nie być właściwym przybliżeniem dla poprawnego opisu tych drgań.

W tabeli 7 porównano charakterystyczne częstości drgań grup NH_3 obliczone za pomocą różnych funkcjonałów DFT oraz metod ab initio: HF oraz MP2. Zebrane wyniki pokazują, iż wszystkie zastosowane w pracy metody przeszacowują częstość drgania rozciągającego N-H (Q_{25}). Dla drgania Q_{23} (exp. 3203 cm^{-1} , IR) częstości obliczone metodą MP2 oraz funkcjonałami hybrydowymi są zaniżone, natomiast obliczone wartości intensywności pasm w podczerwieni wykazują różnice w zależności od użytej metody. W szczególności „czyste” funkcjonały znacznie przeszacowują intensywności pasm odpowiadających drganiom Q_{25} oraz Q_{23} .

Antysymetryczna deformacja grup NH_3 (Q_{21}) obserwowana jest w widmie IR przy 1625 cm^{-1} . „Czyste” funkcjonały oraz metody HF i MP2 przeszacowują częstość tego drgania, natomiast funkcjonały hybrydowe bardzo dobrze przewidują tę częstość.

Rozszczepione pasmo (exp. $1298/1312\text{ cm}^{-1}$) o bardzo dużym natężeniu w widmie podczerwieni przypisano symetrycznym deformacjom grup NH_3 . Należy podkreślić, iż wszystkie metody teoretyczne przewidują największą intensywność w podczerwieni dla pasm odpowiadających drganiom Q_{16} i Q_{17} , co jest zgodne z wynikami doświadczalnymi. Jednak przewidywane częstości tych drgań, obliczone wszystkimi metodami DFT, są zbyt niskie. Jedynie metody HF i MP2 dają dość dobrą zgodność obliczonych częstości z danymi eksperymentalnymi, chociaż HF z kolei znacznie przeszacowuje intensywności podczerwieni dla drgań Q_{16} i Q_{17} . W przypadku drgania kołyszącego NH_3 (Q_{15}) częstość obliczona metodami MP2 oraz HF jest w bardzo dobrej zgodności z wynikami doświadczalnymi. Funkcjonały hybrydowe dość dobrze odtwarzają

TABELA 7. Cisplatyna. Drgania grup NH_3 . Porównanie wybranych częstości ^a (cm^{-1}), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c ($\text{\AA}^4/\text{amu}$) obliczonych metodami: HF, MP2 oraz różnymi funkcjonalami DFT, z użyciem bazy funkcyjnej LanL2DZ.

drżanie nr	Exp.	Obliczenia									
	IR	HF	MP2	mPWPW	PWPW	G96PW	G96LYP	B3LYP	B3PW	mPW1LYP	mPW1PW
Q ₁₅	795 s	802 [101, 9]	808 [78, 12]	845 [79, 11]	848 [77, 10]	847 [89, 12]	834 [78, 11]	811 [81, 10]	819 [87, 11]	816 [80, 10]	827 [88, 10]
Q ₁₆	1298 vs	1284 [391, 7]	1274 [294, 15]	1252 [256, 2]	1253 [256, 2]	1256 [264, 2]	1244 [253, 2]	1229 [298, 5]	1236 [304, 5]	1240 [304, 5]	1250 [313, 5]
Q ₁₇	1312 vs	1294 [278, 7]	1282 [193, 10]	1256 [156, 3]	1256 [159, 3]	1260 [159, 3]	1247 [151, 3]	1234 [183, 3]	1242 [189, 3]	1246 [190, 3]	1256 [196, 3]
Q ₂₁	1625 m	1639 [100, 0]	1645 [73, 1]	1666 [62, 2]	1663 [62, 2]	1672 [61, 2]	1666 [60, 2]	1619 [71, 1]	1623 [72, 1]	1628 [73, 1]	1633 [74, 1]
Q ₂₃	3203 s	3209 [16, 140]	3195 [21, 165]	3225 [151, 235]	3219 [153, 226]	3233 [163, 246]	3221 [140, 252]	3166 [86, 205]	3172 [101, 203]	3187 [76, 193]	3200 [94, 193]
Q ₂₅	3285 vs	3333 [109, 63]	3343 [83, 64]	3441 [49, 159]	3440 [50, 163]	3453 [48, 157]	3420 [46, 156]	3332 [72, 110]	3353 [74, 113]	3350 [77, 104]	3377 [80, 107]

^a częstości drgań: Q₁₅ do Q₂₅ skalowane przez współczynniki: 0,88 dla HF; oraz 0,945 dla MP2, B3LYP, B3PW, mPW1LYP i mPW1PW. ^b intensywności pasm w podczerwieni – pierwsza wartość w nawiasach kwadratowych. ^c aktywności rozproszenia ramanowskiego – druga wartość w nawiasach kwadratowych.

Q₁₅: $\rho_r(\text{NH}_3)$, drżanie kołyszające grup NH_3 ;

Q₁₆ i Q₁₇: $\delta_s(\text{NH}_3)$, symetryczne deformacje grup NH_3 ;

Q₂₁: $\delta_a(\text{NH}_3)$, antysymetryczna deformacja grup NH_3 ;

Q₂₃ i Q₂₅ $\nu(\text{NH}_3)$, symetryczne i antysymetryczne drżania rozciągające N-H.

częstość drgania Q_{15} , natomiast funkcjonały „czyste” zawyżają tę częstość o około 30-40 cm^{-1} (tabela 7).

W tabeli 8 porównano wyniki obliczeń metodami MP2 i mPW1PW obrazujące wpływ bazy funkcyjnej na obliczane częstości wybranych drgań grup NH_3 . W przypadku metody MP2, wyniki uzyskane w dwóch bazach funkcyjnych: LanL2DZ i SDD są bardzo podobne. Różnice w częstościach wahają się w granicach 4-11 cm^{-1} . Funkcjonał mPW1PW zastosowano w połączeniu z czterema różnymi bazami funkcyjnymi. Jak widać w tabeli 8, wpływ bazy na częstości drgań rozciągających N-H uwidacznia się wyraźnie w przypadku drgania Q_{23} . Rozbudowa bazy LanL2DZ o dodatkowe funkcje polaryzacyjne na atomach azotu, bądź też wszystkich atomach „ciężkich” (Pt, Cl i N) pogarsza uzyskiwane wyniki o około 30 cm^{-1} . Dla antysymetrycznej deformacji (Q_{21}) dodanie funkcji polaryzacyjnych prowadzi do obniżenia częstości. W przypadku symetrycznych deformacji (Q_{16} i Q_{17}) rozbudowa bazy LanL2DZ o funkcje polaryzacyjne powoduje również obniżenie teoretycznych częstości, zwiększając rozbieżności pomiędzy danymi doświadczalnymi a obliczeniami. W przypadku drgania Q_{15} najlepszą zgodność z częstością obserwowaną (795 cm^{-1}) uzyskano w obliczeniach metodą mPW1PW w bazie LanL2DZ rozbudowanej o dodatkowe funkcje polaryzacyjne na atomach azotu (793 cm^{-1}).

Należy jednak zwrócić uwagę na ogromne różnice w czasie obliczeń (CPU, min) dla poszczególnych metod teoretycznych. Zastosowanie bazy SDD w obliczeniach metodą MP2 wydłuża czas obliczeń częstości drgań i intensywności pasm prawie 7-krotnie względem bazy LanL2DZ. Dodanie funkcji polaryzacyjnych na atomach N, Cl, i Pt również powoduje wzrost czasu CPU, natomiast niewiele wpływa na polepszenie wyników (w niektórych przypadkach nawet je pogarsza), jak wykazano w obliczeniach funkcjonałem mPW1PW. Można zatem wysnuć wniosek, że obliczenia metodą mPW1PW/LanL2DZ są najbardziej ekonomiczne, a równocześnie dają wiarygodne rezultaty dla sfery koordynacyjnej związków kompleksowych platyny(II).

TABELA 8. Cisplatyna. Drgania grup NH₃. Porównanie wybranych częstości ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) i aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczonych metodą: MP2 oraz funkcjonalem mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych.

drżanie nr	sym	Exp.		MP2		mPW1PW				Przypisanie pasm
		IR	R	SDD	LanL2DZ	SDD	LanL2DZ	LanL2DZ ^d	LanL2DZ ^e	
Q ₁₅	A ₁	795 s	809 w	817 [76, 12]	808 [78, 12]	817 [89, 11]	827 [88, 10]	793 [77, 7]	782 [87, 6]	i. ph ρ _r ^I (NH ₃)
Q ₁₆	B ₂	1298 vs	1294 w	1280 [242, 4]	1274 [294, 15]	1245 [274, 0]	1250 [313, 5]	1249 [195, 6]	1239 [195, 2]	o. ph δ _s (NH ₃)
Q ₁₇	A ₁	1312 vs	1314 w	1287 [164, 2]	1282 [193, 10]	1251 [185, 2]	1256 [196, 3]	1255 [111, 4]	1246 [119, 3]	i. ph δ _s (NH ₃)
Q ₂₁	B ₁	1625 m		1641 [64, 1]	1645 [73, 1]	1638 [66, 1]	1633 [74, 1]	1621 [60, 1]	1624 [50, 0]	i. ph δ _a ^{II} (NH ₃)
Q ₂₃	A ₁	3203 s	3210 s	3190 [21, 193]	3195 [21, 165]	3206 [87, 205]	3200 [94, 193]	3228 [53, 184]	3230 [58, 182]	i. ph ν _s (NH ₃)
Q ₂₅	A ₁	3285 vs	3306 m	3332 [71, 65]	3343 [83, 64]	3377 [72, 110]	3377 [80, 107]	3370 [92, 105]	3372 [88, 107]	i. ph ν _a ^I (NH ₃)
τCPU ^f				910	136	219	111	245	368	

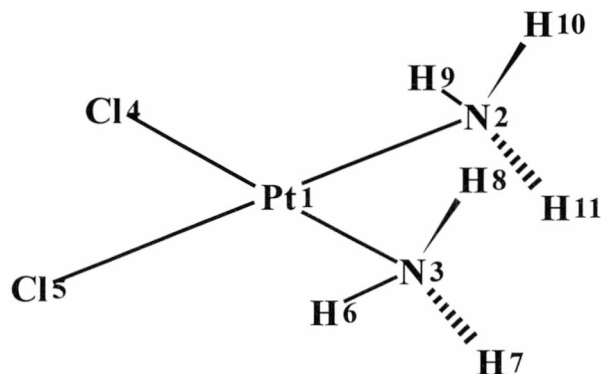
^a częstości drgań: Q₁₅ do Q₂₅ skalowane przez współczynnik 0,945. ^b intensywności pasm w podczerwieni – pierwsza wartość w nawiasach kwadratowych.

^c aktywności rozproszenia ramanowskiego – druga wartość w nawiasach kwadratowych. ^d LanL2DZ powiększona o funkcje polaryzacyjne na atomach N.

^e LanL2DZ powiększona o funkcje polaryzacyjne na atomach: N,Cl,Pt. ^f czas CPU (min) obliczania częstości i intensywności pasm. Pozostałe oznaczenia jak pod tabelą 7.

6.2. Interpretacja widm oscylacyjnych cis-diaminadichloroplatyny(II)

6.2.1. Drgania platyna-ligand



Rysunek 4. Numeracja atomów w cisplatynie (symetria C_{2v}).

W tabeli 9 przedstawiono współrzędne wewnętrzne dla kompleksu cis-diaminadichloroplatyny(II) zastosowane w analizie współrzędnych normalnych. Tabela 10 zawiera liniowe kombinacje tych współrzędnych oraz ich oznaczenia wykorzystane do interpretacji widm oscylacyjnych cisplatyny. Liniowe kombinacje współrzędnych wewnętrznych utworzono na podstawie obliczonego rozkładu energii potencjalnej PED (ang. *Potential Energy Distribution*) oraz po uwzględnieniu reprezentacji nieprzywiedlnych dla drgań normalnych. Rysunek 4 przedstawia cząsteczkę cisplatyny wraz z numeracją atomów. Na rysunkach 5 i 6 pokazano widmo ramanowskie i w podczerwieni (doświadczalne oraz obliczone na poziomie mPW1PW/LanL2DZ) dla cisplatyny w zakresie 50–600 cm^{-1} . W tabeli 11 zamieszczono doświadczalne liczby falowe pasm obserwowanych w widmie podczerwieni i ramanowskim cisplatyny. W tabeli tej przedstawiono też częstości teoretyczne, intensywności pasm w podczerwieni i aktywności rozproszenia ramanowskiego obliczone metodą MP2 oraz funkcjonalem

TABELA 9. Współrzędne wewnętrzne dla cis-diaminadichloroplatyny(II) ^a.

$S_1=r_{1,2}$	$v(\text{Pt-N}2)$
$S_2=r_{1,3}$	$v(\text{Pt-N}3)$
$S_3=r_{1,4}$	$v(\text{Pt-Cl}4)$
$S_4=r_{1,5}$	$v(\text{Pt-Cl}5)$
$S_5=\beta_{2,3,1}$	$\beta(\text{N-Pt-N})$
$S_6=\beta_{4,5,1}$	$\beta(\text{Cl-Pt-Cl})$
$S_7=\beta_{2,4,1}-\beta_{3,5,1}$	$\beta(\text{N-Pt-Cl})$
$S_8=r_{2,9}+r_{2,10}+r_{2,11}$	$v(\text{NH}_3)_{\text{IA}}$
$S_9=2r_{2,9}-r_{2,10}-r_{2,11}$	$v(\text{NH}_3)_{\text{IIA}}$
$S_{10}=r_{2,10}-r_{2,11}$	$v(\text{NH}_3)_{\text{IIIA}}$
$S_{11}=r_{3,6}+r_{3,8}+r_{3,7}$	$v(\text{NH}_3)_{\text{IB}}$
$S_{12}=2r_{3,6}-r_{3,8}-r_{3,7}$	$v(\text{NH}_3)_{\text{IIB}}$
$S_{13}=r_{3,8}-r_{3,7}$	$v(\text{NH}_3)_{\text{IIIB}}$
$S_{14}=\beta_{9,11,2}+\beta_{9,10,2}+\beta_{11,10,2}-\beta_{1,9,2}-\beta_{1,10,2}-\beta_{1,11,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IA}}$
$S_{15}=2\beta_{11,10,2}-\beta_{9,11,2}-\beta_{9,10,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIA}}$
$S_{16}=2\beta_{1,9,2}-\beta_{1,11,2}-\beta_{1,10,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIIA}}$
$S_{17}=\beta_{9,11,2}-\beta_{9,10,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IVA}}$
$S_{18}=\beta_{1,11,2}-\beta_{1,10,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{VA}}$
$S_{19}=\beta_{6,7,3}+\beta_{6,8,3}+\beta_{7,8,3}-\beta_{1,6,3}-\beta_{1,8,3}-\beta_{1,7,3}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IB}}$
$S_{20}=2\beta_{7,8,3}-\beta_{6,7,3}-\beta_{6,8,3}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIB}}$
$S_{21}=2\beta_{1,6,3}-\beta_{1,7,3}-\beta_{1,8,3}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIIB}}$
$S_{22}=\beta_{6,7,3}-\beta_{6,8,3}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IVB}}$
$S_{23}=\beta_{1,7,3}-\beta_{1,8,3}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{VB}}$
$S_{24}=\tau_{6,3,1,2}+\tau_{6,3,1,5}+\tau_{7,3,1,2}+\tau_{7,3,1,5}+\tau_{8,3,1,2}+\tau_{8,3,1,5}$	$\tau(\text{NH}_3)_{\text{A}}$
$S_{25}=\tau_{9,2,1,3}+\tau_{9,2,1,4}+\tau_{11,2,1,3}+\tau_{11,2,1,4}+\tau_{10,2,1,3}+\tau_{10,2,1,4}$	$\tau(\text{NH}_3)_{\text{B}}$
$S_{26}=\gamma_{4,2,1,3}+\gamma_{2,3,1,5}+\gamma_{3,5,1,4}+\gamma_{5,4,1,2}$	$\pi_{\text{b}}(\text{Pt})$
$S_{27}=\gamma_{4,2,1,3}-\gamma_{2,3,1,5}+\gamma_{3,5,1,4}-\gamma_{5,4,1,2}$	$\pi_{\text{s}}(\text{Pt})$

^a r_{ij} – zmiana odległości między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ – zmiana kąta między wiązaniami A_kA_i i A_kA_j ; $\gamma_{i,j,k,l}$ – zmiana kąta między wiązaniem A_kA_i a płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\tau_{i,j,k,l}$ – zmiana kąta torsyjnego między płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy A_j , A_k , A_l . W tabeli pominięto współczynniki normalizacyjne dla współrzędnych S.

TABELA 10. Liniowe kombinacje współrzędnych wewnętrznych dla cis-diaminadichloroplatyny(II).

kombinacja współrzędnych wewnętrznych	oznaczenie drgania ^a	opis drgania ^b
$S'_1=S_1+S_2$	$\nu_s(\text{Pt-N})$	symetryczne rozciąganie wiązań Pt-N
$S'_2=S_1-S_2$	$\nu_a(\text{Pt-N})$	antysymetryczne rozciąganie wiązań Pt-N
$S'_3=S_3+S_4$	$\nu_s(\text{Pt-Cl})$	symetryczne rozciąganie wiązań Pt-Cl
$S'_4=S_3-S_4$	$\nu_a(\text{Pt-Cl})$	antysymetryczne rozciąganie wiązań Pt-Cl
$S'_5=S_5$	$\delta(\text{N-Pt-N})$	zginanie w płaszczyźnie N-Pt-N
$S'_6=S_6$	$\delta(\text{Cl-Pt-Cl})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-Cl
$S'_7=S_7$	$\delta(\text{N-Pt-Cl})$	zginanie w płaszczyźnie N-Pt-Cl
$S'_8=S_8+S_{11}$	i. ph $\nu_s(\text{NH}_3)$	w fazie symetryczne rozciąganie wiązań N-H
$S'_9=S_8-S_{11}$	o. ph $\nu_s(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie symetryczne rozciąganie wiązań N-H
$S'_{10}=S_9+S_{12}$	i. ph $\nu_a^I(\text{NH}_3)$	w fazie antisymetryczne rozciąganie (I) wiązań N-H
$S'_{11}=S_9-S_{12}$	o. ph $\nu_a^I(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie antisymetryczne rozciąganie (I) wiązań N-H
$S'_{12}=S_{10}+S_{13}$	i. ph $\nu_a^{II}(\text{NH}_3)$	w fazie antisymetryczne rozciąganie (II) wiązań N-H
$S'_{13}=S_{10}-S_{13}$	o. ph $\nu_a^{II}(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie antisymetryczne rozciąganie (II) wiązań N-H
$S'_{14}=S_{14}+S_{19}$	i. ph $\delta_s(\text{NH}_3)$	w fazie symetryczna deformacja grup NH_3
$S'_{15}=S_{14}-S_{19}$	o. ph $\delta_s(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie symetryczna deformacja grup NH_3
$S'_{16}=S_{15}+S_{20}$	i. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)$	w fazie antisymetryczna deformacja (I) grup NH_3
$S'_{17}=S_{15}-S_{20}$	o. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie antisymetryczna deformacja (I) grup NH_3
$S'_{18}=S_{16}+S_{21}$	i. ph $\rho_r^I(\text{NH}_3)$	w fazie kołysanie (I) grup NH_3
$S'_{19}=S_{16}-S_{21}$	o. ph $\rho_r^I(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie kołysanie (I) grup NH_3
$S'_{20}=S_{17}+S_{22}$	i. ph $\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$	w fazie antisymetryczna deformacja (II) grup NH_3
$S'_{21}=S_{17}-S_{22}$	o. ph $\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie antisymetryczna deformacja (II) grup NH_3
$S'_{22}=S_{18}+S_{23}$	i. ph $\rho_r^{II}(\text{NH}_3)$	w fazie kołysanie (II) grup NH_3
$S'_{23}=S_{18}-S_{23}$	o. ph $\rho_r^{II}(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie kołysanie (II) grup NH_3
$S'_{24}=S_{24}+S_{25}$	i. ph $\tau(\text{NH}_3)$	w fazie torsja grup NH_3
$S'_{25}=S_{24}-S_{25}$	o. ph $\tau(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie torsja grup NH_3
$S'_{26}=S_{26}$	$\pi_b(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów Pt N_2Cl_2 , typu „łódka”
$S'_{27}=S_{27}$	$\pi_s(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów Pt N_2Cl_2 , typu „siodło”

^a zgodne z nomenklaturą powszechnie stosowaną w literaturze międzynarodowej.

^b oznaczenie w „fazie” lub w „przeciwfazie” jest względem płaszczyzny dzielącej na połowy kąty: N-Pt-N i Cl-Pt-Cl. Oznaczenie ν_s lub $\nu_a(\text{Pt-X}, \text{X}=\text{N}, \text{Cl})$ odnosi się do operacji symetrii ($C_2, \sigma_v(\text{zx})$) w grupie punktowej C_{2v} . Dla drgań grupy NH_3 , oznaczenia ν_s, δ_s i ν_a, δ_a odnoszą się do operacji obrotu wokół osi C_3 w lokalnej grupie punktowej C_{3v} .

TABELA 11. Cisplatyna, częstości doświadczalne i teoretyczne ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczone metodą MP2 oraz funkcjonałem mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych.

drganie nr	sym	Exp.		MP2		MPW1PW				PED (%) (mPW1PW/LanL2DZ)
		IR	R	SDD	LanL2DZ	SDD	LanL2DZ	LanL2DZ ^d	LanL2DZ ^e	
Q ₁	A ₂	85 ^f		76 [0, 0]	97 [0, 0]	103 [0, 0]	112 [0, 0]	104 [0, 0]	106 [0, 0]	i. ph τ(NH ₃) ₂ (90)
Q ₂	B ₁	129 ^f		89 [0, 0]	109 [0, 1]	129 [0, 0]	143 [0, 1]	127 [0, 1]	130 [0, 0]	o. ph τ(NH ₃) ₂ (100)
Q ₃	A ₂			129 [0, 0]	126 [0, 0]	141 [0, 0]	147 [0, 0]	137 [0, 0]	138 [0, 0]	π _s (Pt) (92)
Q ₄	A ₁	156 w	160 vs	151 [0, 2]	141 [0, 4]	145 [0, 2]	140 [0, 3]	140 [0, 3]	149 [0, 2]	δ(Cl-Pt-Cl) (94)
Q ₅	B ₁	200 ^g br	207 w	164 [16, 0]	154 [15, 0]	162 [14, 0]	159 [15, 0]	158 [15, 0]	161 [15, 0]	π _b (Pt) (98)
Q ₆	B ₂			234 [1, 0]	224 [0, 1]	237 [0, 0]	235 [0, 1]	231 [0, 1]	236 [0, 0]	δ(N-Pt-Cl) (98)
Q ₇	A ₁	253 s	253 s	232 [25, 3]	226 [26, 4]	236 [25, 2]	236 [26, 3]	233 [26, 3]	230 [27, 3]	δ(N-Pt-N) (95)
Q ₈	B ₂	318 vs		348 [31, 9]	340 [29, 11]	339 [30, 7]	334 [26, 9]	335 [26, 9]	335 [26, 6]	ν _a (Pt-Cl) (100)

Q ₉	A ₁	326 sh	322 vs	354 [24, 13]	347 [24, 14]	349 [26, 9]	344 [25, 10]	344 [24, 10]	349 [24, 7]	$\nu_s(\text{Pt-Cl})$ (98)
Q ₁₀	B ₂	510 w	506 s	489 [13, 9]	466 [16, 9]	490 [12, 5]	490 [13, 5]	479 [12, 5]	467 [8, 5]	$\nu_a(\text{Pt-N})$ (98)
Q ₁₁	A ₁	517 sh	522 vs	493 [4, 14]	470 [5, 17]	496 [2, 10]	495 [2, 11]	485 [2, 12]	474 [1, 10]	$\nu_s(\text{Pt-N})$ (100)
Q ₁₂	A ₂			739 [0, 0]	723 [0, 0]	738 [0, 0]	745 [0, 1]	720 [0, 0]	706 [0, 0]	o. ph $\rho_r^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$ (96)
Q ₁₃	B ₁			761 [17, 1]	747 [21, 1]	761 [19, 0]	765 [22, 0]	739 [22, 0]	726 [19, 0]	i. ph $\rho_r^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$ (96)
Q ₁₄	B ₂		785 w	774 [3, 5]	771 [4, 8]	777 [4, 3]	792 [4, 6]	761 [2, 5]	747 [1, 3]	o. ph $\rho_r^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ (94)
Q ₁₅	A ₁	795 s	809 w	817 [76, 12]	808 [78, 12]	817 [89, 11]	827 [88, 10]	793 [77, 7]	782 [87, 6]	i. ph $\rho_r^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ (96)
Q ₁₆	B ₂	1298 vs	1294 w	1280 [242, 4]	1274 [294, 15]	1245 [274, 0]	1250 [313, 5]	1249 [195, 6]	1239 [195, 2]	o. ph $\delta_s(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₁₇	A ₁	1312 s	1314 w	1287 [164, 2]	1282 [193, 10]	1251 [185, 2]	1256 [196, 3]	1255 [111, 4]	1246 [119, 3]	i. ph $\delta_s(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₁₈	B ₂	1601 sh		1606 [44, 0]	1613 [47, 0]	1597 [44, 0]	1596 [48, 0]	1585 [41, 1]	1585 [41, 0]	o. ph $\delta_a^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ (98)
Q ₁₉	A ₁	1540 ^h m	1540 ^h w	1616 [30, 19]	1621 [32, 19]	1607 [32, 21]	1605 [33, 21]	1591 [25, 18]	1591 [21, 18]	i. ph $\delta_a^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ (100)

Q ₂₀	A ₂		1625 w	1634 [0, 12]	1640 [0, 11]	1632 [0, 13]	1627 [0, 12]	1614 [0, 10]	1616 [0, 10]	o. ph $\delta_a^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₁	B ₁	1625 m		1641 [64, 1]	1645 [73, 1]	1638 [66, 1]	1633 [74, 1]	1621 [60, 1]	1624 [50, 0]	i. ph $\delta_a^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₂	B ₂			3190 [22, 17]	3195 [28, 18]	3206 [12, 22]	3200 [13, 28]	3227 [31, 26]	3229 [26, 16]	o. ph $\nu_s(\text{NH}_3)_2$ (90)
Q ₂₃	A ₁	3203 s	3210 s	3190 [21, 193]	3195 [21, 165]	3206 [87, 205]	3200 [94, 193]	3228 [53, 184]	3230 [58, 182]	i. ph $\nu_s(\text{NH}_3)_2$ (90)
Q ₂₄	B ₂			3332 [12, 15]	3343 [10, 9]	3376 [6, 24]	3376 [5, 18]	3369 [3, 23]	3372 [3, 26]	o. ph $\nu_a^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ (90)
Q ₂₅	A ₁	3285 vs	3306 m	3332 [71, 65]	3343 [83, 64]	3377 [72, 110]	3377 [80, 107]	3370 [92, 105]	3372 [88, 107]	i. ph $\nu_a^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2$ (90)
Q ₂₆	A ₂			3379 [0, 9]	3393 [0, 9]	3443 [0, 13]	3445 [0, 14]	3426 [0, 16]	3428 [0, 16]	o. ph $\nu_a^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₇	B ₁		3375 sh	3379 [63, 73]	3393 [71, 73]	3443 [71, 83]	3445 [79, 86]	3427 [84, 89]	3428 [73, 89]	i. ph $\nu_a^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$ (100)

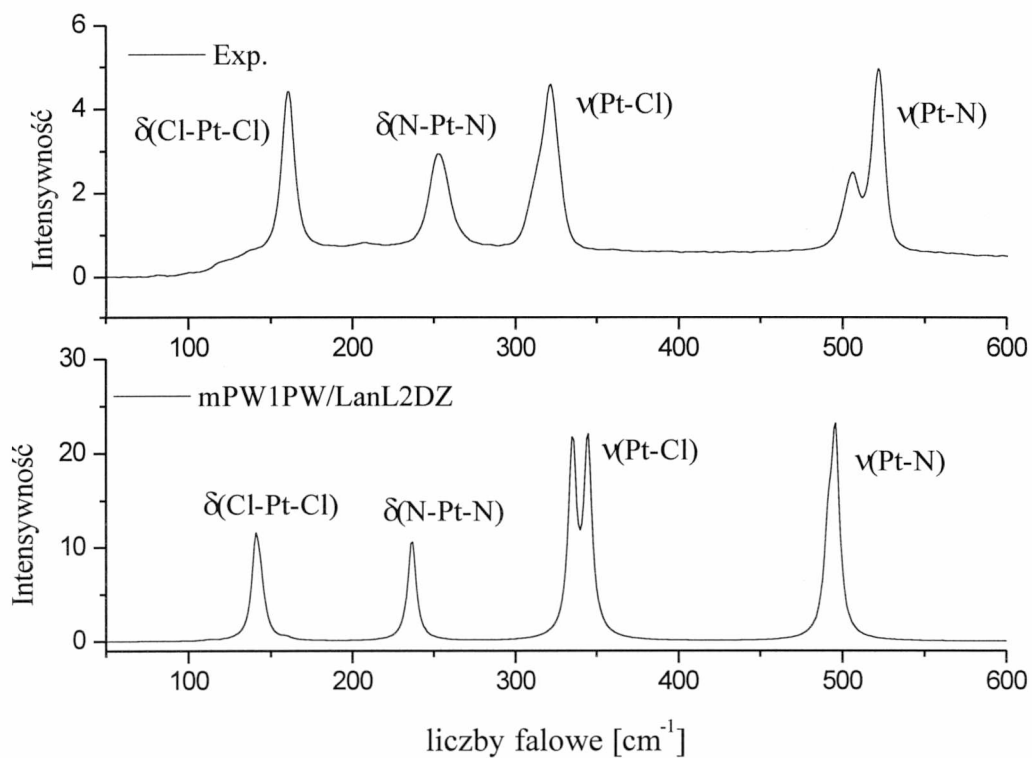
^a Częstości: Q₁₂ do Q₂₇ skalowane przez 0,945. ^b Intensywności IR: pierwsza wartość w nawiasach kwadratowych. ^c Aktywności rozproszenia ramanowskiego: druga wartość w nawiasach kwadratowych. ^d LanL2DZ z funkcjami polaryzacyjnymi na atomach N. ^e LanL2DZ z funkcjami polaryzacyjnymi na atomach: N, Cl, Pt. ^f Możliwe drgania sieciowe. ^g Efekt pola krystalicznego. ^h Rezonans Fermiego. Oznaczenia: br, szerokie; m, średnie; s, silne; sh, ramię (przeglądanie); v, bardzo; w, słabe. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 10.

mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych. W tabeli 11 zamieszczono PED obliczony na poziomie mPW1PW/LanL2DZ, ale należy podkreślić, że analogiczne wyniki otrzymano metodą MP2.

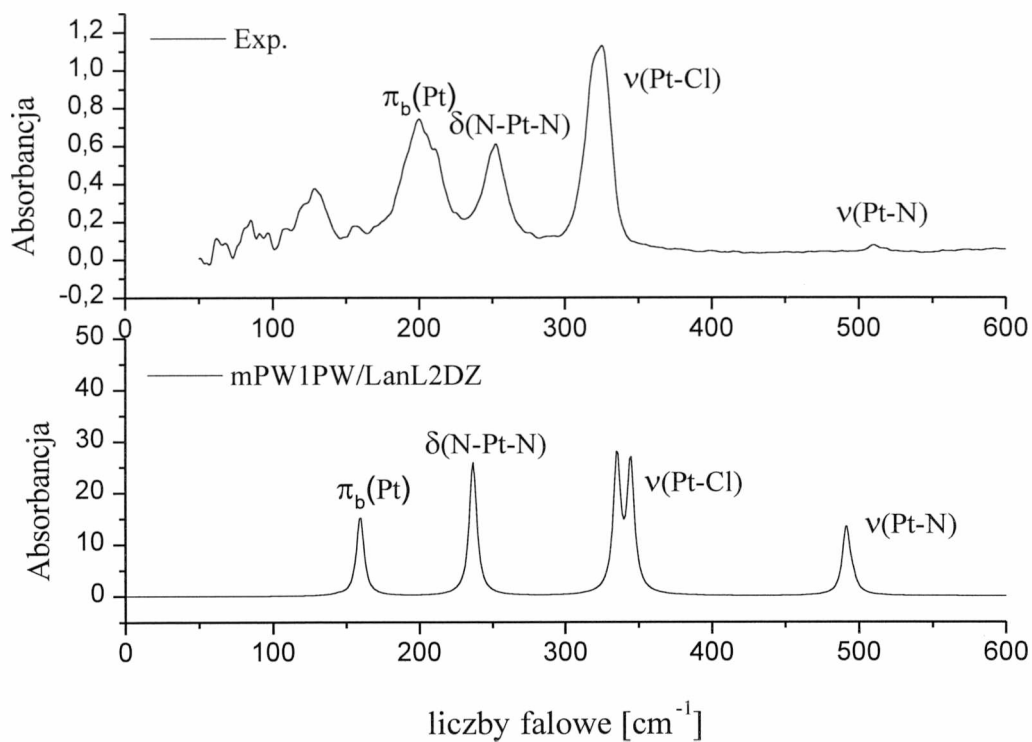
Dane doświadczalne dla wielu kompleksów metali z amoniakiem wykazują, że cechą szczególną drgań rozciągających M-NH₃ (gdzie M = Pt, Pd) jest bardzo małe natężenie odpowiadających im pasm w widmach w podczerwieni i dość duże natężenie pasm w widmie ramanowskim [123].

Na podstawie obliczonych częstości oraz analizy rozkładu energii potencjalnej można stwierdzić, iż drgania Q₁₀ i Q₁₁ odpowiadają, kolejno, antysymetrycznemu oraz symetrycznemu rozciąganiu wiązań Pt-N. Obliczone aktywności rozproszenia ramanowskiego są wysokie dla obu drgań, przy czym wartość ta dla Q₁₀ jest prawie o połowę mniejsza niż dla Q₁₁, jak wskazują wyniki uzyskane na wszystkich poziomach teorii (tabela 11). W doświadczalnym widmie ramanowskim (rys. 5) pasmo o dużym natężeniu przy 506 cm⁻¹ można więc przypisać drganiu Q₁₀ (antysymetrycznemu rozciąganiu wiązań Pt-N), natomiast bardzo silne pasmo przy 522 cm⁻¹ odpowiada drganiu Q₁₁ (symetrycznemu rozciąganiu wiązań Pt-N). Warto podkreślić, iż $\nu_s(\text{Pt-N})$ ma nieco wyższą częstość niż $\nu_a(\text{Pt-N})$ w cisplatynie. Częstości dwóch drgań rozciągających Pt-N, obliczone funkcjonalem mPW1PW w bazie LanL2DZ, wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi, jednak teoretyczna różnica częstości drgań Q₁₀ i Q₁₁ jest niewielka (6 cm⁻¹), dlatego w widmie teoretycznym obserwujemy jedno pasmo. Z powyższych rozważań wynika, iż wcześniejsze przypisanie pasm $\nu(\text{Pt-N})$ w cisplatynie: 507 cm⁻¹ Raman i 510 cm⁻¹ IR [123], jest niepełne.

Wyniki uzyskane z obliczeń wskazują, iż symetryczne drganie rozciągające $\nu_s(\text{Pt-Cl})$ (Q₉) ma wyższą częstość niż jego antysymetryczny odpowiednik (Q₈), jednak przewidywana różnica w położeniu odpowiednich pasm jest stosunkowo nieznaczna i wynosi około 7-10 cm⁻¹. Można zatem wysnuć wniosek, iż silne pasmo przy 322 cm⁻¹ w widmie ramanowskim cisplatyny (rys. 5) należy przypisać drganiom Q₉ i Q₈.



Rysunek 5. Ramanowskie widmo doświadczalne i teoretyczne cisplatyny w zakresie 50-600 cm^{-1} (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).



Rysunek 6. Widmo doświadczalne i teoretyczne cisplatyny w podczerwieni w zakresie 50-600 cm^{-1} (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).

W widmie podczerwieni (rys. 6) drganiom rozciągającym $\nu(\text{Pt-Cl})$ odpowiada szerokie rozszczerpione pasmo przy $326/318\text{ cm}^{-1}$. W kontekście zgromadzonych wyników można jednoznacznie stwierdzić, iż przypisanie pasma ramanowskiego przy 253 cm^{-1} drganiu $\nu(\text{Pt-Cl})$, dokonane w publikacjach innych autorów [122,123], jest błędne.

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy pokazują, iż drgania normalne Q_7 i Q_6 mają bardzo zbliżone teoretyczne częstości (około 235 cm^{-1} , mPW1PW/LanL2DZ) i odpowiadają (kolejno) drganiom zginającym: $\delta(\text{N-Pt-N})$ oraz $\delta(\text{N-Pt-Cl})$. Obliczone wartości intensywności w podczerwieni oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego są dość duże dla drgania Q_7 , $\delta(\text{N-Pt-N})$, natomiast dla Q_6 ($\delta(\text{N-Pt-Cl})$) są bliskie zeru. Zatem pasmo o dużym natężeniu przy 253 cm^{-1} w widmie w podczerwieni oraz silne pasmo przy 253 cm^{-1} w widmie ramanowskim cisplatyny należy przypisać drganiu zginającemu $\delta(\text{N-Pt-N})$ (Q_7). Pasma odpowiadające drganiu $\delta(\text{N-Pt-Cl})$ (Q_6) mają tak małą intensywność, że prawdopodobnie nie są obserwowane w widmach oscylacyjnych cisplatyny. Przeprowadzona w pracy analiza wykazała, iż nie było poprawne przypisanie silnego pasma przy około 210 cm^{-1} (IR) drganiu zginającemu $\delta(\text{N-Pt-Cl})$, we wcześniejszych pracach [119,120].

Na podstawie obliczonych częstości oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego dla drgania Q_4 , można stwierdzić, iż silne pasmo ramanowskie przy 160 cm^{-1} odpowiada drganiu zginającemu w płaszczyźnie $\delta(\text{Cl-Pt-Cl})$.

W doświadczalnym widmie podczerwieni (rys. 6) występuje złożone pasmo w okolicy 200 cm^{-1} , którego natura, jak dotąd, nie jest w pełni wyjaśniona [120]. Szczegółowa analiza widma FT-IR wykonanego w niniejszej pracy wykazuje, iż pasmo to złożone jest z co najmniej trzech blisko siebie położonych składowych przy: 198 , 202 oraz 210 cm^{-1} . Metody teoretyczne przewidują obecność pasma o dość dużej intensywności w widmie podczerwieni, w okolicy $160\text{-}164\text{ cm}^{-1}$, które odpowiada pozapłaszczyznowemu drganiu PtN_2Cl_2 typu „łódka” (Q_5 , S'_{26}). Jak się wydaje, jest to jedyne drganie, które można przyporządkować do pasma leżącego właśnie około 200 cm^{-1} , tym bardziej, iż

pozostałe pasma w tym zakresie charakteryzują się stosunkowo małą intensywnością – tabela 11. Jak można zauważyć, istnieje w tym przypadku dość znaczna różnica (około 50 cm^{-1}) pomiędzy obliczoną i obserwowaną liczbą falową tego pasma. Jest to prawdopodobnie spowodowane faktem, iż pozapłaszczyznowe drganie atomu platyny cechuje duża anharmoniczność. Ponadto, dane z analizy rentgenograficznej kryształu pokazują, iż ułożenie molekuł cis-[PtCl₂(NH₃)₂] w sieci krystalicznej jest w przybliżeniu równoległe, a odległości między atomami Pt wynoszą około 3,4 Å [115]. A zatem, oddziaływania międzycząsteczkowe w ciele stałym (efekt pola krystalicznego) mogą powodować rozszczepienie pasma przypisanego drganiu Q₅.

Drugie z pozapłaszczyznowych drgań atomu platyny, Q₃, typu „siodło” $\pi_s(\text{Pt})$ (S'₂₇) należy do reprezentacji A₂ i jest nieaktywne w widmie podczerwieni. Obliczona aktywność rozproszenia ramanowskiego dla Q₃ jest bliska zeru, tak więc drganie to nie jest obserwowane w widmie doświadczalnym. Dwa pozostałe pasma w podczerwieni, leżące przy liczbach falowych 129 i 85 cm⁻¹, mogą odpowiadać drganiom sieciowym, jak sugerują inni autorzy [120].

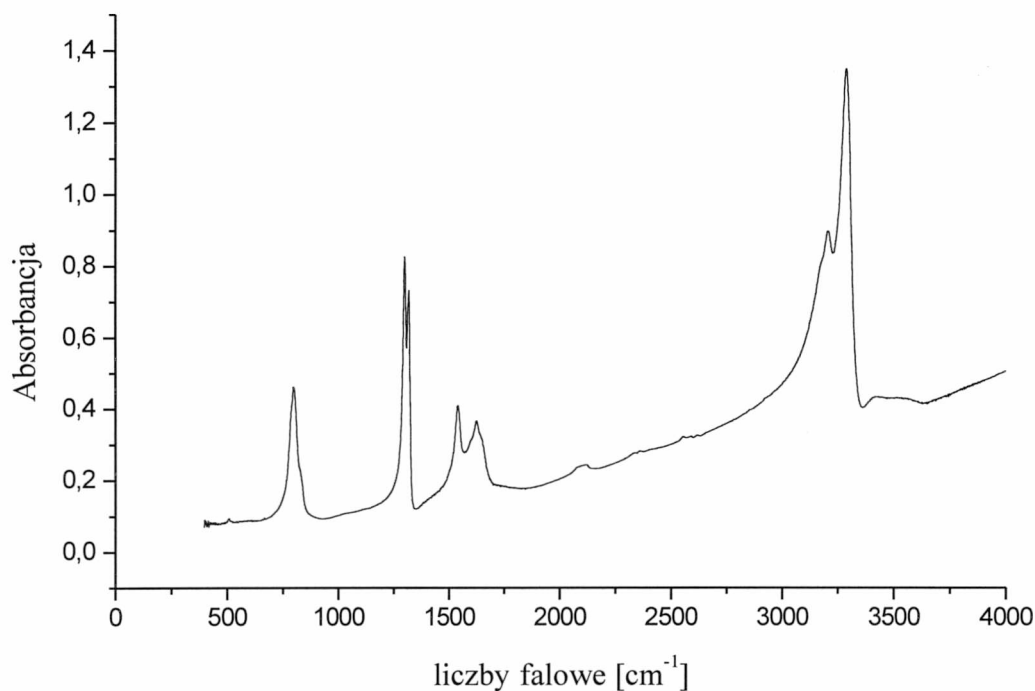
W tabeli 12 podano stałe siłowe dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-N})$ i $\nu(\text{Pt-Cl})$ oraz odpowiednie długości wiązań obliczone metodami MP2 i mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych. Wartości stałej siłowej Pt-N obliczone metodami mPW1PW/LanL2DZ i mPW1PW/SDD są bardzo podobne (2,36 i 2,34 mdyna/Å) i najlepiej odtwarzają częstości drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-N})$. Dla wiązania Pt-Cl stałe siłowe, obliczone funkcjonalem mPW1PW z użyciem różnych baz funkcyjnych, są także bardzo podobne (2,03-2,09 mdyna/Å). Również te wartości dość dobrze przewidują częstości drgań rozciągających platyna-chlor.

TABELA 12. Cisplatyna, obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) platyna-ligand.

stała siłowa długość wiązania	MP2		mPW1PW			
	SDD	LanL2DZ	SDD	LanL2DZ	LanL2DZ + (5D) na atomach azotu	LanL2DZ + (5D) na N, Cl, Pt
f(Pt – N)	2,32	2,11	2,34	2,36	2,12	2,22
r(Pt – N)	2,097	2,123	2,084	2,085	2,078	2,086
f(Pt – Cl)	2,19	2,09	2,09	2,03	2,08	2,04
r(Pt – Cl)	2,375	2,406	2,368	2,386	2,385	2,320

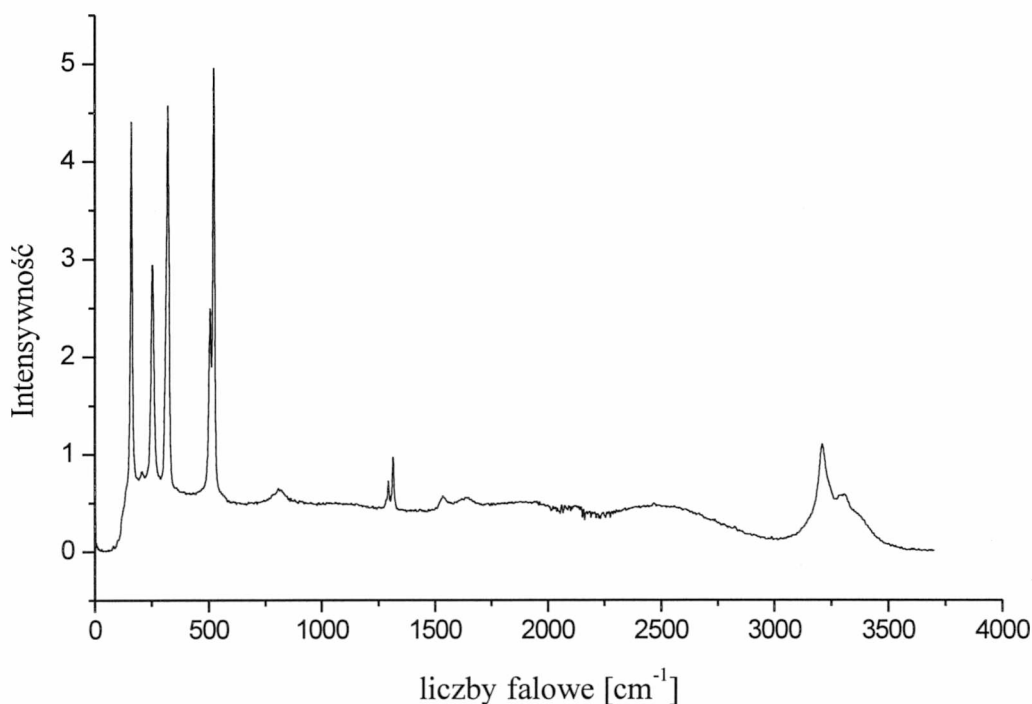
6.2.2. Drgania grup NH_3

Widmo w podczerwieni w zakresie $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ oraz widmo ramanowskie w zakresie $50\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ cisplatyny przedstawiono na rysunkach 7 i 8.



Rysunek 7. Doświadczalne widmo w podczerwieni ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) cisplatyny.

Analiza rozkładu energii potencjalnej wykonana dla cis-diaminadichloroplatyny(II) wykazuje, że drgania dwóch grup NH_3 można opisać jako ruchy w fazie i w przeciwfazie względem płaszczyzny dzielącej kąty N-Pt-N i Cl-Pt-Cl na pół. Drgania rozciągające N-H w każdej grupie NH_3 zostały oznaczone jako ν_s (symetryczne) oraz ν_a^{I} i ν_a^{II} (antysymetryczne) rozważając lokalną symetrię grupy NH_3 . Kombinacje: w fazie i przeciwfazie ν_s oraz ν_a^{I} i ν_a^{II} (dla obu grup NH_3), opisują wszystkie drgania rozciągające N-H. Zgodnie z rezultatami obliczeń, można pogrupować je w pary: Q_{22} i Q_{23} , Q_{24} i Q_{25} , Q_{26} i Q_{27} , bowiem każdą parę cechuje podobna liczba falowa. Tak więc, w widmie w



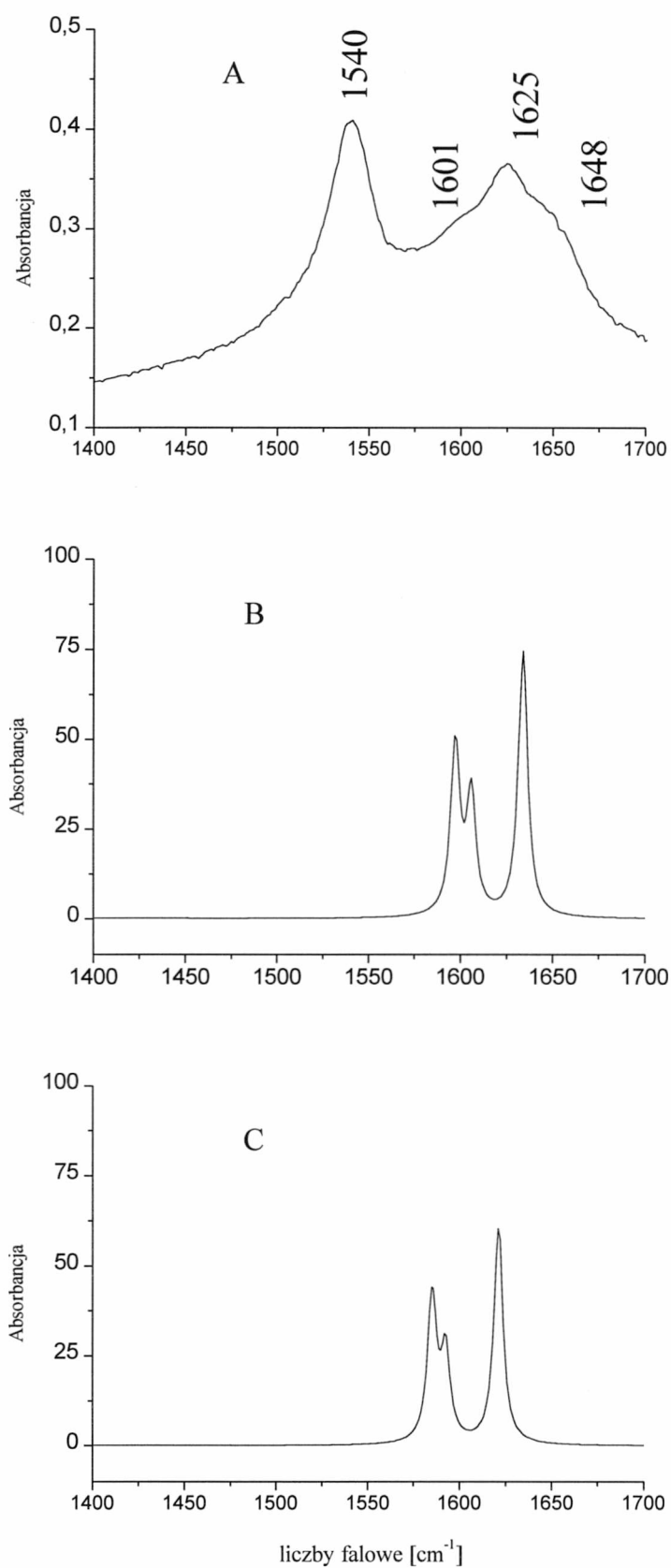
Rysunek 8. Doświadczalne widmo ramanowskie (50-4000 cm^{-1}) cisplatyny.

podczerwieni oraz ramanowskim obserwujemy po trzy pasma odpowiadające powyższym drganiom rozciągającym N-H. Inni autorzy [124] wymienili tylko jedno pasmo przy 3210 cm^{-1} w widmie ramanowskim. W widmie FT-Ramana wykonanym w ramach niniejszej pracy, obserwujemy trzy pasma: 3210 cm^{-1} , 3306 cm^{-1} oraz 3375 cm^{-1} (przegięcie) (rys. 8). Na podstawie obliczonych aktywności rozproszenia ramanowskiego, najsilniejsze z nich (3210 cm^{-1}), można przypisać symetrycznemu rozciąganiu w fazie wiązań N-H (Q_{23} , symetria A_1). Należy podkreślić, iż funkcjonal mPW1PW/LanL2DZ bardzo dobrze odtwarza częstość tego drgania.

Dwa silne pasma przy liczbach falowych 3285 oraz 3203 cm^{-1} w widmie podczerwieni (rys. 7) przypisano, odpowiednio, drganiom Q_{25} i Q_{23} . Różnice między doświadczalnymi a obliczonymi położeniami pasm mogą być częściowo spowodowane tym, iż międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w kryształach cisplatyny obniżają częstości drgań rozciągających N-H.

W widmach oscylacyjnych $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ oraz w innych związkach kompleksowych platyny(II) zawierających co najmniej dwie grupy NH_3 obserwuje się zagadkowy efekt: pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym $\delta_a(\text{NH}_3)$ są rozsunięte względem siebie o około $70\text{--}140\text{ cm}^{-1}$. Tak duże rozszczepienie tych pasm nie występuje w widmach ani w związków palladu(II) ani innych kompleksów platyny(II) zawierających tylko jedną grupę NH_3 . Jak pokazano na rysunku 9, w widmie podczerwieni cisplatyny pojawia się pasmo przy 1540 cm^{-1} oraz złożone pasmo o dużym natężeniu, z maksimum przy 1625 cm^{-1} . Interesujący jest fakt, iż w przypadku $\text{cis-[PdX}_2(\text{NH}_3)_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_2, \text{Br}, \text{I}$) obserwujemy tylko jedno pasmo w zakresie $1595\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ [119,126,127]. W niektórych pracach [115,119,128-130] autorzy tłumaczyli ten efekt wewnątrzcząsteczkowym elektronowym oddziaływaniem między niewiązącymi orbitalami 5d atomu platyny a dwoma atomami wodoru leżącymi w płaszczyźnie cząsteczki. Autorzy ci argumentowali, iż orbitale 4d palladu są przestrzennie mniejsze niż orbitale 5d atomu platyny, zatem oddziaływanie takie możliwe jest wyłącznie dla związków platyny. Jednakże Pavankumar i współpracownicy [118] przeprowadzili szczegółową analizę orbitali molekularnych cisplatyny i wykazali, iż oddziaływanie ($\text{Pt}\dots\text{H}$) ma charakter antywiązący i nie może być odpowiedzialne za rozszczepienie pasm. Autorzy ci wysunęli wniosek, że efekt ten może być spowodowany wiązaniem wodorowym ($\text{N-H}\dots\text{Cl}$). Ta hipoteza nie wydaje się słuszna, bowiem nie zaobserwowano tak dużego rozszczepienia dla innych pasm, pochodzących od drgań grup NH_3 , w widmach oscylacyjnych cisplatyny.

W niniejszej pracy podjęto próbę wyjaśnienia natury tego efektu. Antysymetryczne drgania deformacyjne grup NH_3 opisano za pomocą czterech kombinacji współrzędnych wewnętrznych: S'_{16} , S'_{17} , S'_{20} i S'_{21} (tab. 10). Jak wynika z rozkładu energii potencjalnej, współrzędne te opisują drgania: Q_{18} , Q_{19} , Q_{20} i Q_{21} (tabela 11). Według obliczeń, drganie Q_{21} (B_1) charakteryzuje się największą intensywnością w podczerwieni i może zostać przyporządkowane do pasma przy 1625 cm^{-1} . Kolejne drganie normalne Q_{20} , (o symetrii A_2) jest aktywne w widmie ramanowskim, ale nieaktywne w widmie w podczerwieni,



Rysunek 9. Widmo w podczerwieni (1400-1600 cm⁻¹) cisplatyny: A – doświadczalne, B – obliczone (mPW1PW/LanL2DZ), C – obliczone (mPW1PW/LanL2DZ z dodatkowymi funkcjami polaryzacyjnymi na atomach azotu).

zatem odpowiada mu słabe pasmo ramanowskie przy 1625 cm^{-1} . Jak wynika z rozkładu energii potencjalnej, drganie Q_{19} (o symetrii A_1) związane jest z antysymetryczną deformacją (w fazie) grup NH_3 (i. ph $\delta_a^1(\text{NH}_3)$). Obliczenia wykonane funkcjonalem mPW1PW, w bazie LanL2DZ rozszerzonej o funkcje polaryzacyjne na atomach azotu, przewidują, że częstość tego drgania wynosi około 1591 cm^{-1} . Częstość ta jest niemal równa pierwszemu nadtonowi drgania normalnego Q_{15} ($2 \times 795\text{ cm}^{-1} = 1590\text{ cm}^{-1}$) – tabela 11. Co więcej, nadton drgania Q_{15} należy do tej samej reprezentacji nieprzywiedlnej (A_1) co drganie normalne Q_{19} . Jak wiadomo, rezonans Fermiego zachodzi między tonem podstawowym i innym tonem (złożonym lub nadtonem) jeżeli oba mają tę samą symetrię i ich częstości są bardzo zbliżone [131]. A zatem, na podstawie uzyskanych rezultatów można wysnuć wniosek, iż to niezwykle rozszczepienie pasm, obserwowane dla kompleksów Pt(II) z amoniakiem wywołane jest rezonansem Fermiego. W przypadku cisplatyny może to być rezonans między Q_{19} a nadtonem Q_{15} . Rezonans ten powoduje, iż nadton Q_{15} zyskuje na intensywności w podczerwieni, równocześnie oba pasma rozsuwają się: nadton Q_{15} w kierunku wyższych częstości (1648 cm^{-1}), natomiast Q_{19} do niższych częstości (1540 cm^{-1}). Warto dodać, że możliwy jest również rezonans Fermiego pomiędzy tonem podstawowym Q_{18} (B_2) a tonem złożonym (sumarycznym [105]) powstałym wskutek jednoczesnego wzbudzenia drgania Q_{14} (B_2) i Q_{15} (A_1). Teoretyczna częstość drgania Q_{18} , obliczona na poziomie mPW1PW/LanL2DZ+5D wynosi 1585 cm^{-1} , a suma częstości $Q_{14}+Q_{15}$ wynosi $785+795=1580\text{ cm}^{-1}$ ($B_2 \times A_1 = B_2$). Należy podkreślić, że drgania normalne Q_{18} i Q_{19} odpowiadają antysymetrycznym deformacjom dwóch grup NH_3 , natomiast drgania Q_{14} i Q_{15} pochodzą od drgań kołyszących dwóch grup NH_3 . To tłumaczy fakt, że efekt ten obserwowany jest dla kompleksów platyny(II) zawierających co najmniej dwie grupy amoniaku.

Należy też wyjaśnić dlaczego efekt ten nie występuje w widmach kompleksów palladu(II) z grupami NH_3 . Według Nakamoto [123] drgania kołyszące (ang. *rocking*) grupy NH_3 są „czułe” na siłę wiązania metal-azot, co objawia się tym, że im silniejsze wiązanie M-N, tym wyższa jest częstość drgania kołyszącego

$\rho_r(\text{NH}_3)$. Drgania deformacyjne $\delta(\text{NH}_3)$ nie wykazują tak wyraźnej zależności. Nakamoto wykazał, że w molekułach $\text{MCl}_2(\text{NH}_3)_2$, gdzie: $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$, wiązanie Pt-N jest silniejsze niż wiązanie Pd-N , co widoczne jest w widmach podczerwieni. Na przykład: drganie $\rho_r(\text{NH}_3)$ w $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ występuje przy 752 cm^{-1} , czyli ma częstość niższą o około 40 cm^{-1} niż $\rho_r(\text{NH}_3)$ w $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Zatem, w kompleksie palladu(II) częstość nadtonu dla $\rho_r(\text{NH}_3)$ ($2 \times 752 \text{ cm}^{-1} = 1504 \text{ cm}^{-1}$) jest mniejsza o około 100 cm^{-1} niż częstość drgania $\delta_a^1(\text{NH}_3)$ (1610 cm^{-1} [127]). Tak duża różnica częstości wyklucza więc możliwość powstawania rezonansu Fermiego w kompleksach palladu(II) z amoniakiem.

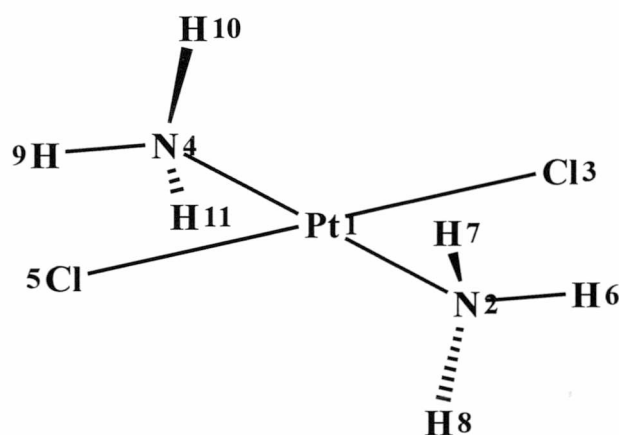
Bardzo silne pasma przy 1298 i 1312 cm^{-1} , obserwowane w widmie podczerwieni, zostały przypisane odpowiednio drganiom Q_{16} oraz Q_{17} . Można je określić jako symetryczne deformacje ($\delta_s(\text{NH}_3)$) grup NH_3 . Zarówno funkcjonal mPW1PW jak i metoda MP2 przewidują dla tych drgań bardzo dużą intensywność w podczerwieni, co jest zgodne z danymi doświadczalnymi. Również dobrze odtwarzane jest niewielkie rozszczepienie tych pasm (około 14 cm^{-1}). Funkcjonal mPW1PW zaniża jednak częstości tych drgań o około 50 cm^{-1} bez względu na użytą bazę funkcyjną.

Drganie torsyjne w fazie grup NH_3 (Q_1, A_2) jest nieaktywne w podczerwieni, natomiast dla drgania torsyjnego w przeciwfazie (Q_2, B_2) teoretyczna intensywność w podczerwieni i aktywność rozproszenia ramanowskiego są prawie równe zeru.

6.3. Widma oscylacyjne trans-diaminadichloroplatyny(II), transplatyny; trans-[PtCl₂(NH₃)₂]

Izomer trans-[PtCl₂(NH₃)₂] nie wykazuje istotnych, ze względów terapeutycznych, właściwości biologicznych [1]. W niniejszej pracy podjęto jednak badania nad widmami oscylacyjnymi transplatyny, w celu wyjaśnienia napotkanych w literaturze rozbieżności w interpretacji tych widm [119,121-124,132,133].

6.3.1. Drgania platyna-ligand



Rysunek 10. Schemat struktury molekularnej transplatyny (symetria C_{2h}) i numeracja atomów.

Rysunek 10 pokazuje molekułę transplatyny wraz z numeracją atomów. Tabela 13 przedstawia współrzędne wewnętrzne dla związku trans-diaminadichloroplatyny(II), które zastosowano do analizy współrzędnych normalnych. W tabeli 14 przedstawiono liniowe kombinacje współrzędnych wewnętrznych transplatyny, łącznie z ich oznaczeniami, wykorzystanymi do interpretacji widm oscylacyjnych transplatyny. Podobnie jak w przypadku

TABELA 13. Współrzędne wewnętrzne dla trans-diaminadichloroplatyny(II).

$S_1=r_{1,2}$	$\nu(\text{Pt-N2})$
$S_2=r_{1,4}$	$\nu(\text{Pt-N4})$
$S_3=r_{1,3}$	$\nu(\text{Pt-Cl3})$
$S_4=r_{1,5}$	$\nu(\text{Pt-Cl5})$
$S_5=\beta_{2,3,1}+\beta_{3,4,1}-\beta_{2,5,1}-\beta_{4,5,1}$	$\beta(\text{N-Pt-N})$
$S_6=\beta_{2,3,1}+\beta_{2,5,1}-\beta_{3,4,1}-\beta_{4,5,1}$	$\beta(\text{Cl-Pt-Cl})$
$S_7=\beta_{2,3,1}+\beta_{4,5,1}-\beta_{2,5,1}-\beta_{3,4,1}$	$\beta(\text{N-Pt-Cl})$
$S_8=r_{2,6}+r_{2,7}+r_{2,8}$	$\nu(\text{NH}_3)_{\text{IA}}$
$S_9=2r_{2,6}-r_{2,7}-r_{2,8}$	$\nu(\text{NH}_3)_{\text{IIA}}$
$S_{10}=r_{2,7}-r_{2,8}$	$\nu(\text{NH}_3)_{\text{IIIA}}$
$S_{11}=r_{4,9}+r_{4,10}+r_{4,11}$	$\nu(\text{NH}_3)_{\text{IB}}$
$S_{12}=2r_{4,9}-r_{4,10}-r_{4,11}$	$\nu(\text{NH}_3)_{\text{IIB}}$
$S_{13}=r_{4,10}-r_{4,11}$	$\nu(\text{NH}_3)_{\text{IIIB}}$
$S_{14}=\beta_{6,8,2}+\beta_{6,7,2}+\beta_{8,7,2}-\beta_{1,6,2}-\beta_{1,7,2}-\beta_{1,8,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IA}}$
$S_{15}=2\beta_{8,7,2}-\beta_{6,8,2}-\beta_{6,7,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIA}}$
$S_{16}=2\beta_{1,6,2}-\beta_{1,8,2}-\beta_{1,7,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIIA}}$
$S_{17}=\beta_{6,8,2}+\beta_{6,7,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IVA}}$
$S_{18}=\beta_{1,8,2}-\beta_{1,7,2}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{VA}}$
$S_{19}=\beta_{9,11,4}+\beta_{9,10,4}+\beta_{11,10,4}-\beta_{1,9,4}-\beta_{1,10,4}-\beta_{1,11,4}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IB}}$
$S_{20}=2\beta_{11,10,4}-\beta_{9,11,4}-\beta_{9,10,4}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIB}}$
$S_{21}=2\beta_{1,9,4}-\beta_{1,11,4}-\beta_{1,10,4}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IIIB}}$
$S_{22}=\beta_{9,11,4}-\beta_{9,10,4}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{IVB}}$
$S_{23}=\beta_{1,11,4}-\beta_{1,10,4}$	$\beta(\text{NH}_3)_{\text{VB}}$
$S_{24}=\tau_{9,4,1,3}+\tau_{9,4,1,5}+\tau_{11,4,1,3}+\tau_{11,4,1,5}+\tau_{10,4,1,3}+\tau_{10,4,1,5}$	$\tau(\text{NH}_3)_{\text{A}}$
$S_{25}=\tau_{6,2,1,5}+\tau_{6,2,1,3}+\tau_{8,2,1,5}+\tau_{8,2,1,3}+\tau_{7,2,1,5}+\tau_{7,2,1,3}$	$\tau(\text{NH}_3)_{\text{B}}$
$S_{26}=\gamma_{2,3,1,4}+\gamma_{3,4,1,5}+\gamma_{4,2,1,5}+\gamma_{5,2,1,3}$	$\pi_{\text{b}}(\text{Pt})$
$S_{27}=\gamma_{2,3,1,4}-\gamma_{3,4,1,5}+\gamma_{4,2,1,5}-\gamma_{5,2,1,3}$	$\pi_{\text{s}}(\text{Pt})$

^a $r_{i,j}$ – zmiana odległości między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ – zmiana kąta między wiązaniami A_kA_i i A_kA_j ; $\gamma_{i,j,k,l}$ – zmiana kąta między wiązaniem A_kA_i a płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\tau_{i,j,k,l}$ – zmiana kąta torsyjnego między płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy A_j , A_k , A_l . W tabeli pominięto współczynniki normalizacyjne dla współrzędnych S .

TABELA 14. Liniowe kombinacje współrzędnych wewnętrznych dla trans-diaminadichloroplatyny(II).

kombinacja współrzędnych wewnętrznych	oznaczenie drgania ^a	opis drgania ^b
$S'_1=S_1+S_2$	$\nu_s(\text{Pt-N})$	symetryczne rozciąganie wiązań Pt-N
$S'_2=S_1-S_2$	$\nu_a(\text{Pt-N})$	antysymetryczne rozciąganie wiązań Pt-N
$S'_3=S_3+S_4$	$\nu_s(\text{Pt-Cl})$	symetryczne rozciąganie wiązań Pt-Cl
$S'_4=S_3-S_4$	$\nu_a(\text{Pt-Cl})$	antysymetryczne rozciąganie wiązań Pt-Cl
$S'_5=S_5$	$\delta(\text{N-Pt-N})$	zginanie w płaszczyźnie N-Pt-N
$S'_6=S_6$	$\delta(\text{Cl-Pt-Cl})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-Cl
$S'_7=S_7$	$\delta(\text{N-Pt-Cl})$	zginanie w płaszczyźnie N-Pt-Cl
$S'_8=S_8+S_{11}$	i. ph $\nu_s(\text{NH}_3)$	w fazie symetryczne rozciąganie wiązań N-H
$S'_9=S_8-S_{11}$	o. ph $\nu_s(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie symetryczne rozciąganie wiązań N-H
$S'_{10}=S_9+S_{12}$	i. ph $\nu_a^I(\text{NH}_3)$	w fazie antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań N-H
$S'_{11}=S_9-S_{12}$	o. ph $\nu_a^I(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie symetryczne rozciąganie (I) wiązań N-H
$S'_{12}=S_{10}+S_{13}$	i. ph $\nu_a^{II}(\text{NH}_3)$	w fazie antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań N-H
$S'_{13}=S_{10}-S_{13}$	o. ph $\nu_a^{II}(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie symetryczne rozciąganie (II) wiązań N-H
$S'_{14}=S_{14}+S_{19}$	i. ph $\delta_s(\text{NH}_3)$	w fazie symetryczna deformacja grup NH_3
$S'_{15}=S_{14}-S_{19}$	o. ph $\delta_s(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie symetryczna deformacja grup NH_3
$S'_{16}=S_{15}+S_{20}$	i. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)$	w fazie antysymetryczna deformacja (I) grup NH_3
$S'_{17}=S_{15}-S_{20}$	o. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie antysymetryczna deformacja (I) grup NH_3
$S'_{18}=S_{16}+S_{21}$	i. ph $\rho_r^I(\text{NH}_3)$	w fazie kołysanie (I) grup NH_3
$S'_{19}=S_{16}-S_{21}$	o. ph $\rho_r^I(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie kołysanie (I) grup NH_3
$S'_{20}=S_{17}+S_{22}$	i. ph $\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$	w fazie antysymetryczna deformacja (II) grup NH_3
$S'_{21}=S_{17}-S_{22}$	o. ph $\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie antysymetryczna deformacja (II) grup NH_3
$S'_{22}=S_{18}+S_{23}$	i. ph $\rho_r^{II}(\text{NH}_3)$	w fazie kołysanie (II) grup NH_3
$S'_{23}=S_{18}-S_{23}$	o. ph $\rho_r^{II}(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie kołysanie (II) grup NH_3
$S'_{24}=S_{24}+S_{25}$	i. ph $\tau(\text{NH}_3)$	w fazie torsja grup NH_3
$S'_{25}=S_{24}-S_{25}$	o. ph $\tau(\text{NH}_3)$	w przeciwfazie torsja grup NH_3
$S'_{26}=S_{26}$	$\pi_b(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 , typu „łódka”
$S'_{27}=S_{27}$	$\pi_s(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 , typu „siodło”

^a zgodne z nomenklaturą powszechnie stosowaną w literaturze międzynarodowej.

^b oznaczenie w „fazie” lub w „przeciwfazie” jest względem inwersji.

TABELA 15. Transplatyna, częstotliwości doświadczalne i teoretyczne ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu), obliczone metodami: MP2, HF, B3LYP i mPW1PW.

drganie nr	sym	Exp.		MP2	mPW1PW	mPW1PW	B3LYP	HF	PED (%) (mPW1PW/LanL2DZ)
		IR	R	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ ^d	LanL2DZ	LanL2DZ	
Q ₁	A _u			17 [2, 0]	38 [2, 0]	37 [2, 0]	46 [3, 0]	10 [2, 0]	i. ph τ(NH ₃) ₂ (92)
Q ₂	B _g			47 [0, 0]	61 [0, 0]	60 [0, 0]	72 [0, 0]	27 [0, 0]	o. ph τ(NH ₃) ₂ (100)
Q ₃	A _u	135 m		103 [7, 0]	111 [6, 0]	109 [6, 0]	111 [4, 0]	100 [13, 0]	π _b (Pt) (88)
Q ₄	B _u	163 m		129 [10, 0]	126 [11, 0]	126 [10, 0]	122 [11, 0]	133 [16, 0]	δ(Cl-Pt-Cl) (99)
Q ₅	A _g		203 s	150 [0, 4]	141 [0, 4]	142 [0, 4]	135 [0, 4]	161 [0, 2]	δ(N-Pt-Cl) (98)
Q ₆	A _u	236 s		181 [39, 0]	192 [41, 0]	191 [40, 0]	187 [40, 0]	190 [32, 0]	π _s (Pt) (93)
Q ₇	B _u	251 s		215 [46, 0]	219 [45, 0]	219 [45, 0]	212 [42, 0]	223 [43, 0]	δ(N-Pt-N) (95)
Q ₈	A _g		333 vs	321 [0, 32]	313 [0, 24]	314 [0, 24]	300 [0, 27]	308 [0, 11]	ν _s (Pt-Cl) (100)
Q ₉	B _u	333 vs		347 [57, 0]	343 [52, 0]	345 [51, 0]	329 [53, 0]	334 [64, 0]	ν _a (Pt-Cl) (100)
Q ₁₀	B _u	512 w		508 [9, 0]	534 [6, 0]	515 [5, 0]	511 [6, 0]	505 [17, 0]	ν _a (Pt-N) (100)
Q ₁₁	A _g		537 s	527 [0, 12]	551 [0, 11]	546 [0, 10]	527 [0, 11]	518 [0, 5]	ν _s (Pt-N) (100)
Q ₁₂	B _g			739 [0, 1]	751 [0, 1]	722 [0, 0]	737 [0, 1]	731 [0, 1]	o. ph ρ _r ^{II} (NH ₃) ₂ (98)
Q ₁₃	A _g		782 br	784 [0, 15]	791 [0, 14]	761 [0, 10]	778 [0, 14]	776 [0, 12]	i. ph ρ _r ^I (NH ₃) ₂ (98)
Q ₁₄	A _u			806 [23, 0]	822 [23, 0]	796 [22, 0]	808 [24, 0]	795 [43, 0]	i. ph ρ _r ^{II} (NH ₃) ₂ (94)

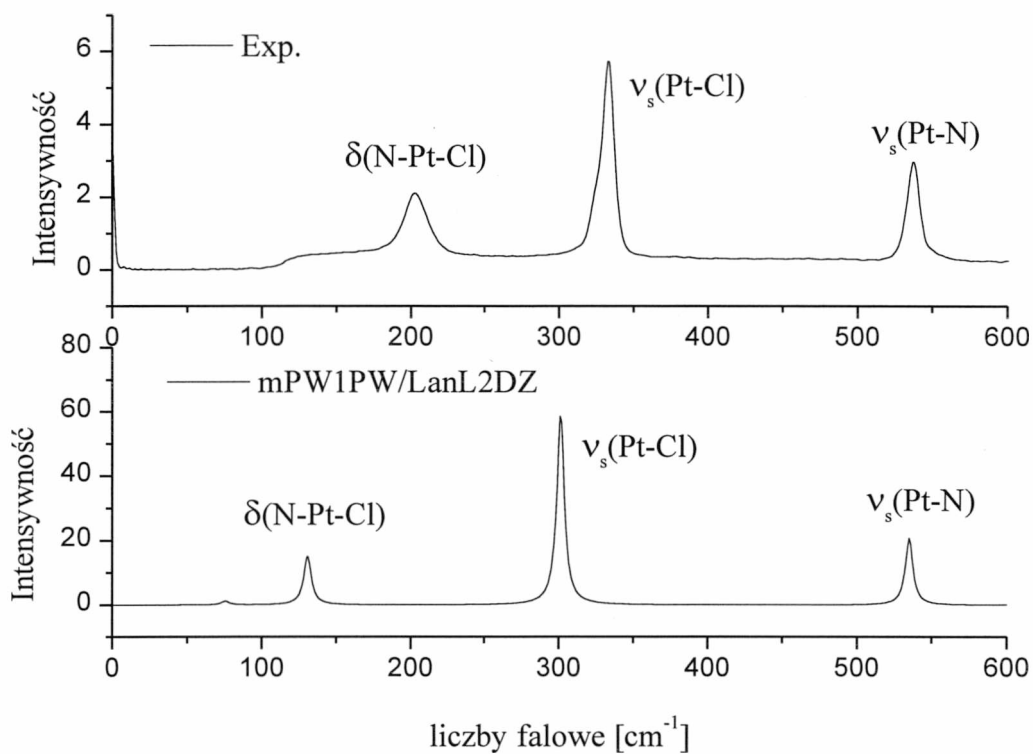
Q ₁₅	B _u	828 m		836 [24, 0]	848 [30, 0]	817 [24, 0]	833 [28, 0]	826 [59, 0]	o. ph $\rho_r^I(\text{NH}_3)_2$ (94)
Q ₁₆	B _u	1296 vs	1297 w	1287 [445, 0]	1260 [481, 0]	1256 [291, 0]	1243 [456, 0]	1295 [617, 0]	o. ph $\delta_s(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₁₇	A _g		1312 w	1288 [0, 15]	1261 [0, 5]	1257 [0, 5]	1252 [0, 4]	1298 [0, 6]	i. ph $\delta_s(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₁₈	B _u	1538 m		1625 [77, 0]	1613 [84, 0]	1600 [68, 0]	1599 [80, 0]	1528 [96, 0]	o. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)_2$ (98)
Q ₁₉	A _g			1627 [0, 11]	1616 [0, 11]	1602 [0, 10]	1602 [0, 12]	1619 [0, 10]	i. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)_2$ (98)
Q ₂₀	A _u	1635 m		1628 [76, 0]	1616 [82, 0]	1603 [66, 0]	1603 [78, 0]	1618 [98, 0]	i. ph $\delta_a^{II} \beta(\text{NH}_3)_2$ (98)
Q ₂₁	B _g			1629 [0, 10]	1617 [0, 11]	1602 [0, 8]	1603 [0, 11]	1620 [0, 10]	o. ph $\delta_a^{II}(\text{NH}_3)_2$ (98)
Q ₂₂	B _u			3233 [21, 0]	3276 [9, 0]	3289 [24, 0]	3236 [7, 0]	3234 [25, 0]	o. ph $\nu_s(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₃	A _g		3206 m	3234 [0, 161]	3277 [0, 208]	3290 [0, 203]	3237 [0, 223]	3235 [0, 140]	i. ph $\nu_s(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₄	B _u	3189 s		3378 [80, 0]	3414 [93, 0]	3405 [94, 2]	3368 [82, 0]	3361 [119, 0]	o. ph $\nu_a^I(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₅	A _g		3272 sh	3378 [0, 50]	3414 [0, 57]	3405 [4, 59]	3368 [0, 58]	3361 [0, 60]	i. ph $\nu_a^I(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₆	A _u	3289 vs		3387 [101, 0]	3436 [109, 0]	3422 [115, 0]	3387 [95, 0]	3364 [136, 0]	i. ph $\nu_a^{II}(\text{NH}_3)_2$ (100)
Q ₂₇	B _g		3287 w	3387 [0, 63]	3436 [0, 74]	3422 [0, 78]	3387 [0, 78]	3364 [0, 71]	o. ph $\nu_a^{II}(\text{NH}_3)_2$ (100)

^a Częstości Q₁₂-Q₂₇ skalowane: 0,945 (MP2, mPW1PW, B3LYP); 0,88 (HF). ^d LanL2DZ z funkcjami polaryzacyjnymi na atomach N. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 11.

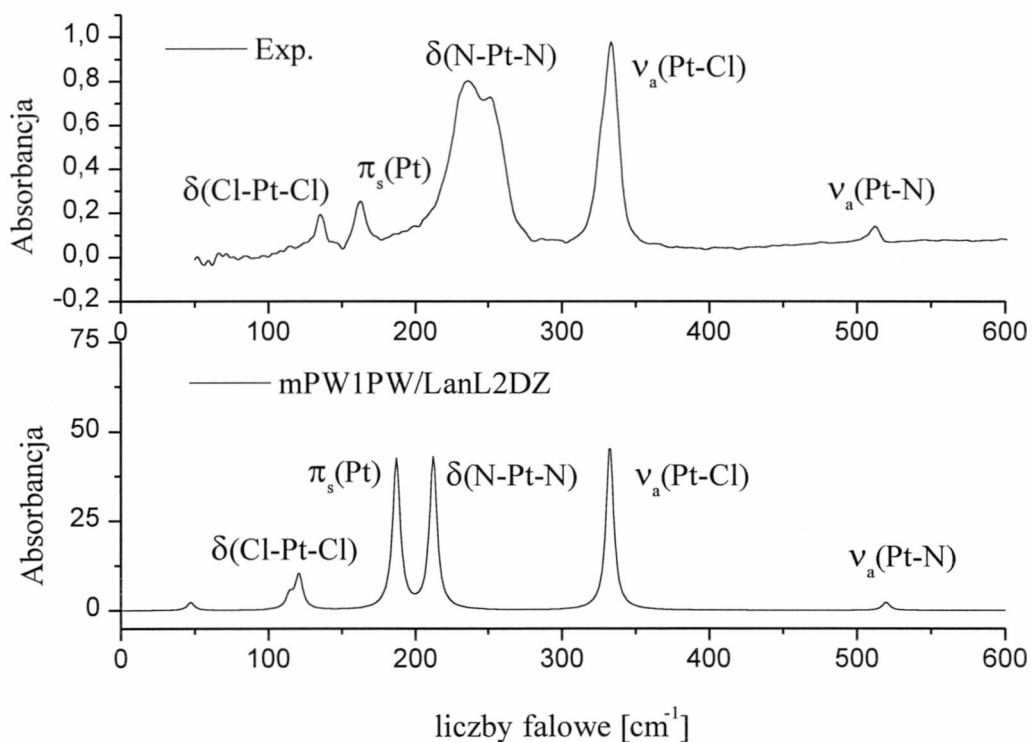
cisplatyny, liniowe kombinacje powstały w wyniku obliczonego rozkładu energii potencjalnej (PED) oraz po uwzględnieniu reprezentacji nieprzywiedlnych dla drgań normalnych. Tabela 15 przedstawia eksperymentalne liczby falowe pasm obserwowane w widmach oscylacyjnych badanego związku oraz teoretyczne częstości harmoniczne, a także teoretyczne intensywności pasm w podczerwieni i aktywności rozproszenia ramanowskiego obliczone metodami ab initio: MP2 i HF oraz dwoma funkcjonalami DFT. Zastosowano funkcjonały: trójparametrowy B3LYP oraz jednoparametrowy mPW1PW. W obliczeniach metodą mPW1PW zastosowano bazę funkcyjną LanL2DZ, a także bazę LanL2DZ powiększoną o dodatkowy zestaw (5D) funkcji polaryzacyjnych na atomach azotu. W ramach niniejszej pracy zmierzono widma w podczerwieni (FT-IR) i ramanowskie (FT-Raman) transplatyny w zakresie $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Z rozkładu energii potencjalnej oraz obliczonych częstości wynika, iż drgania normalne Q_{10} (B_u) i Q_{11} (A_g) odpowiadają kolejno: antysymetrycznemu i symetrycznemu rozciąganiu wiązań platyna-azot, $\nu(\text{Pt-N})$. Obliczona aktywność rozproszenia ramanowskiego ma dość dużą wartość dla Q_{11} , natomiast dla Q_{10} wynosi zero. Z kolei przewidywana intensywność w podczerwieni dla drgania Q_{11} jest równa zero, a dla drgania Q_{10} jest znaczna. Jest to zgodne z regułami teorii grup: wszystkie drgania symetryczne względem inwersji będą aktywne w widmie ramanowskim, jednocześnie będą nieaktywne w widmie podczerwieni, natomiast drgania antysymetryczne względem inwersji będą aktywne w podczerwieni i nieaktywne w widmie ramanowskim. Zatem, silne pasmo w doświadczalnym widmie ramanowskim transplatyny, występujące przy 537 cm^{-1} (rys. 11) przypisano symetrycznemu rozciąganiu wiązań Pt-N. W doświadczalnym widmie w podczerwieni (rys. 12) obserwujemy słabe pasmo przy 512 cm^{-1} , które przypisano antysymetrycznemu rozciąganiu wiązań $\nu_a(\text{Pt-N})$. Powyższa interpretacja pasm $\nu(\text{Pt-N})$ potwierdza wcześniejsze propozycje innych autorów [119,122,123,133], jednocześnie należy zwrócić uwagę na błąd w literaturze [123]: zamiast 572 powinno być 512 cm^{-1} .

Wszystkie zastosowane w pracy metody dość dobrze odtwarzają częstości i intensywności pasm $\nu(\text{Pt-N})$. Jedynie metoda HF prawie dwukrotnie zaniża



Rysunek 11. Doświadczalne i obliczone ($50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) widmo ramanowskie transplatyny (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).



Rysunek 12. Doświadczalne i obliczone ($50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) widmo w podczerwieni transplatyny (szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1}).

teoretyczną wartość aktywności rozproszenia ramanowskiego dla drgania Q_{11} – tabela 15.

W doświadczalnym widmie ramanowskim (rys. 11) obserwujemy bardzo silne pasmo przy 333 cm^{-1} . Wyniki uzyskane w pracy wskazują, że pasmo to odpowiada symetrycznemu rozciąganiu wiązań platyna-chlor. W doświadczalnym widmie podczerwieni (rys.12) pasmo przy 333 cm^{-1} , o bardzo dużym natężeniu, należy przypisać antysymetrycznemu drganiu $\nu_a(\text{Pt-Cl})$. Zgadza się to z wcześniejszą interpretacją [119,122]. Jednakże nie jest poprawne stwierdzenie w jednej z prac [123], że pasmo przy 365 cm^{-1} (IR), pochodzi od drgania $\nu(\text{Pt-Cl})$. W doświadczalnym widmie w podczerwieni pasmo takie w ogóle nie jest obserwowane.

W widmie podczerwieni transplatyny obserwujemy złożone pasmo w okolicy 240 cm^{-1} (rys. 12). Szczegółowa analiza widma FT-IR zmierzonego w niniejszej pracy wykazuje, że pasmo to jest złożone z co najmniej dwóch składowych o maksimach przy 236 i 251 cm^{-1} . Metody teoretyczne przewidują obecność dwóch pasm o podobnych liczbach falowych i dużej intensywności w podczerwieni. Pasma przy 251 cm^{-1} przypisano więc drganiu Q_7 , czyli drganiu zginającemu $\delta(\text{N-Pt-N})$, natomiast pasmo przy 236 cm^{-1} odpowiada pozapłaszczyznowemu drganiu PtN_2Cl_2 typu „siodło” (Q_6). Następne dwa pasma obserwowane w widmie IR transplatyny przy 163 i 135 cm^{-1} przypisano kolejno: drganiu Q_4 (drganie zginające $\delta(\text{Cl-Pt-Cl})$) oraz drganiu Q_3 (pozapłaszczyznowe drganie Pt typu „łódka”). Silne pasmo ramanowskie występujące w widmie transplatyny przy 203 cm^{-1} odpowiada drganiu zginającemu $\delta(\text{N-Pt-Cl})$ (Q_5). Jest to jedyne drganie w tym zakresie widma, dla którego wszystkie metody teoretyczne przewidują dość znaczną aktywność rozproszenia ramanowskiego. Ponadto, reprezentacja nieprzywiedlna (A_g), potwierdza jego aktywność w widmie ramanowskim i brak aktywności w widmie podczerwieni. Należy podkreślić, iż wszystkie zastosowane metody dość dobrze odtwarzają częstości i intensywności pasm w widmach dalekiej podczerwieni oraz ramanowskim ($50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) transplatyny.

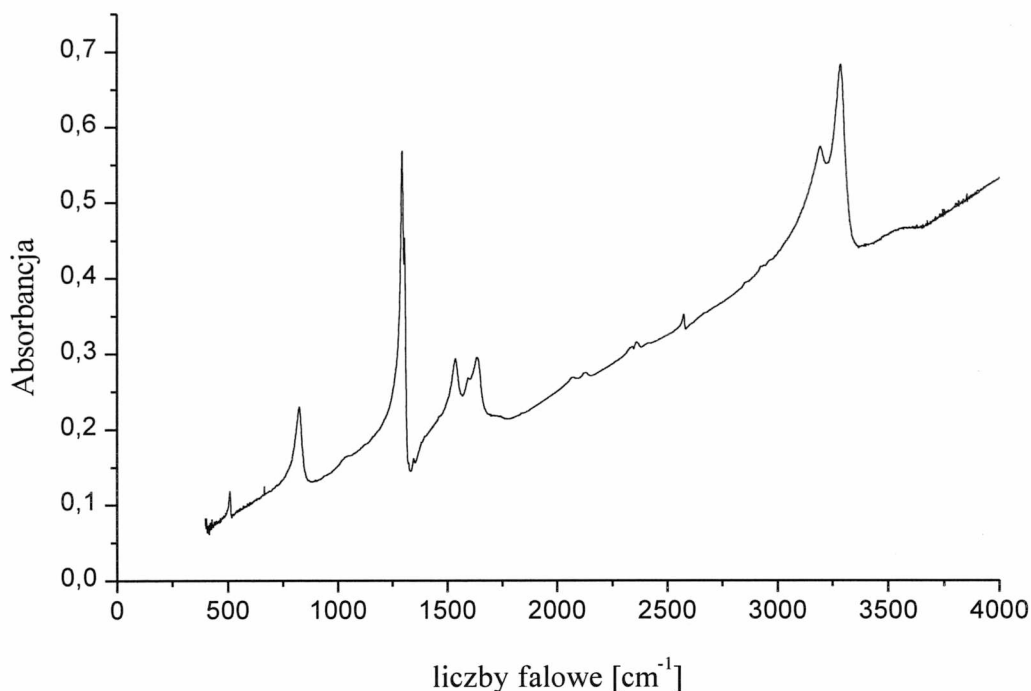
TABELA 16. Transplatyna, obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) platyna-ligand.

stała siłowa długość wiązania	MP2	B3LYP	mPW1PW	
	LanL2DZ		LanL2DZ	LanL2DZ ^a
f(Pt – N)	2,49	2,52	2,75	2,62
r(Pt – N)	2,086	2,069	2,050	2,041
f(Pt – Cl)	2,00	1,77	1,94	1,94
r(Pt – Cl)	2,422	2,429	2,402	2,403

^a LanL2DZ z dodatkowym zbiorem (5D) funkcji polaryzacyjnych na atomach azotu. Doświadczalne długości wiązań wynoszą: 2,05±0,04 Å (Pt-N) oraz 2,32±0,01 Å (Pt-Cl) [115].

W tabeli 16 przedstawiono teoretyczne długości wiązań platyna-ligand oraz rozciągające stałe siłowe dla tych wiązań. Porównanie odpowiednich wartości w tabelach 16 i 12 wykazuje, iż wiązanie platyna-azot w transplatynie jest krótsze niż w cisplatynie. Na przykład, obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) długości wiązań Pt-N dla transplatyny i cisplatyny wynoszą odpowiednio: 2,050 Å i 2,085 Å, natomiast obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) wartości stałych siłowych to: 2,75 (transplatyna) i 2,36 mdyne/Å (cisplatyna). Zgodnie z oczekiwaniem, krótszemu (i mocniejszemu) wiązaniu Pt-N w transplatynie odpowiada większa wartość stałej siłowej $f(\text{Pt-N})$.

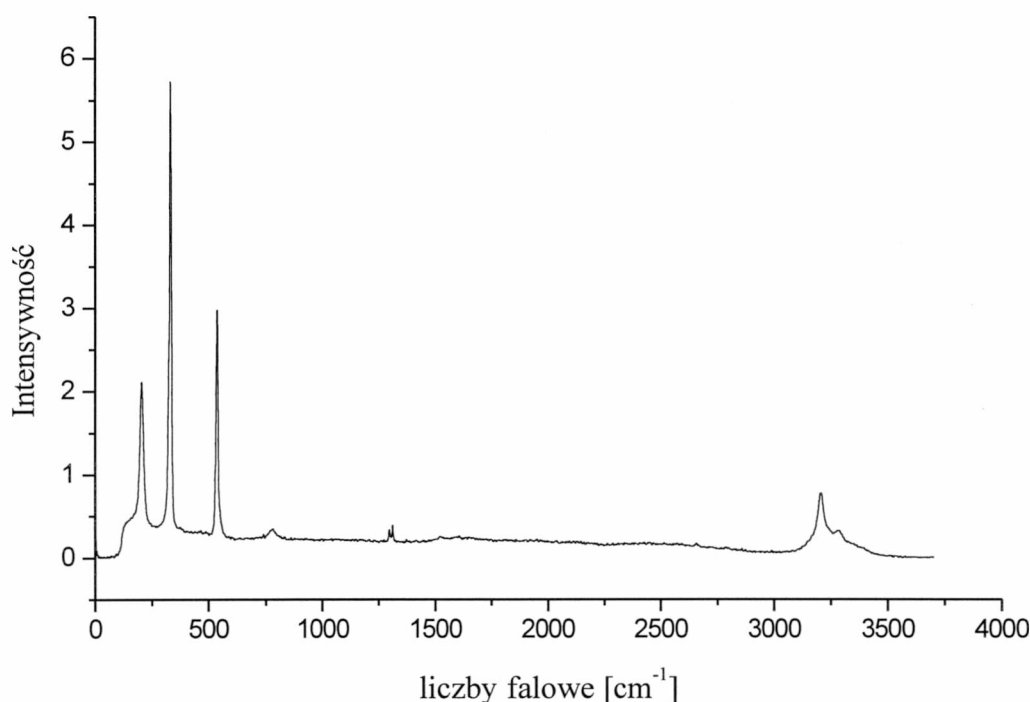
6.3.2. Drgania grup NH_3



Rysunek 13. Doświadczalne widmo w podczerwieni ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) transplatyny.

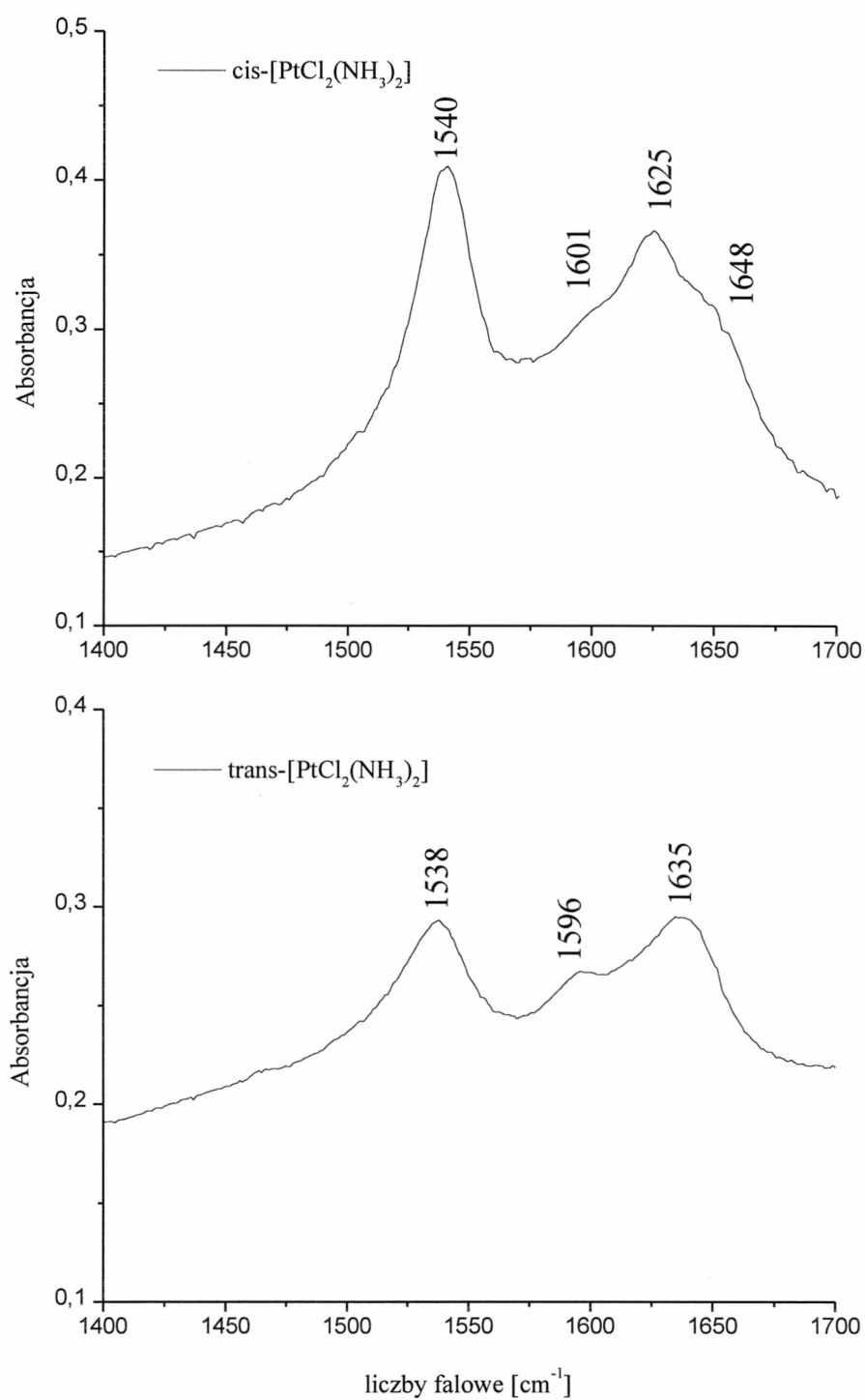
Na rysunkach 13 i 14 przedstawiono widmo w podczerwieni w zakresie $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ oraz ramanowskie ($50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Rozkład energii potencjalnej

obliczony dla trans-diaminadichloroplatyny(II) pokazuje, iż drgania dwóch grup amoniaku można opisać jako w fazie i przeciwfazie względem środka symetrii molekuly. Podobnie jak dla cisplatyny, drgania rozciągające N-H w obu grupach NH_3 określono jako: ν_s (symetryczne) oraz ν_a^{I} i ν_a^{II} (antysymetryczne) rozważając lokalną symetrię grupy NH_3 . Drganom rozciągającym N-H przyporządkowano pasma leżące w widmie podczerwieni przy 3189 i 3289 cm^{-1} oraz pasma ramanowskie przy 3206, 3240 i 3287 cm^{-1} .



Rysunek 14. Doświadczalne widmo ramanowskie (50-4000 cm^{-1}) transplatyny.

Szczególnie interesujący jest obszar widma w podczerwieni w zakresie 1500-1650 cm^{-1} . Jak pokazano na rys. 15, w widmie transplatyny pojawia się analogiczny efekt jak dla cisplatyny (przedyskutowany w rozdziale 6.2.2.). W tym zakresie występują pasma związane z drganiami deformacyjnymi grup amoniaku. W widmie podczerwieni przypisano im pasma leżące przy 1538 cm^{-1} (Q_{18} , B_u) oraz 1635 cm^{-1} (Q_{20} , A_u). Pozostałe (Q_{19} , A_g i Q_{21} , B_g) są nieaktywne w widmie IR i generują pasma o tak małej intensywności w widmie ramanowskim, że są praktycznie nieobserwowane. Przewidywana częstość drgania Q_{18} wynosi



Rysunek 15. Doświadczalne widma w podczerwieni (1400-1700 cm⁻¹) cisplatyny i transplatyny. Efekty rezonansów Fermiego.

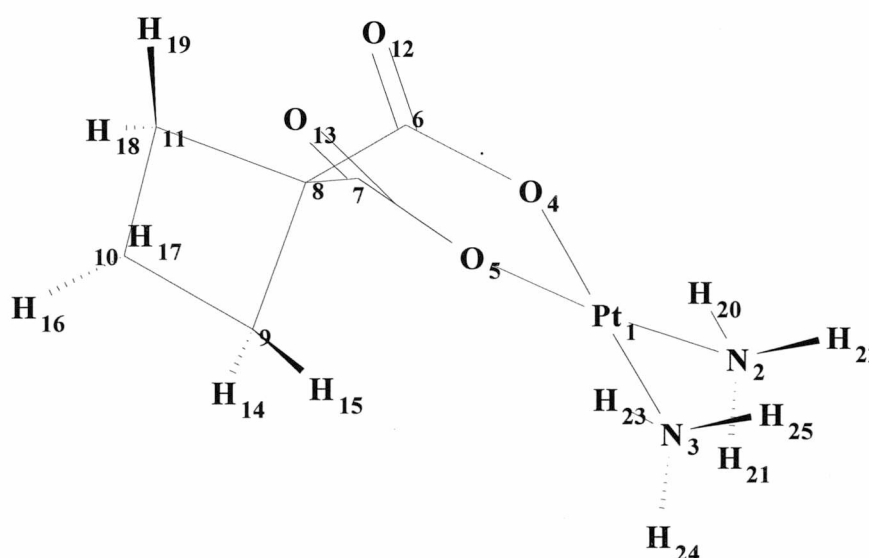
około 1600 cm^{-1} . Jest zatem możliwe, iż w wyniku jednoczesnego wzbudzenia dwóch drgań kołyszących ($\rho_r(\text{NH}_3)$): Q_{13} (782 cm^{-1} , A_g) i Q_{15} (828 cm^{-1} , B_u) powstaje ton złożony (sumaryczny) o symetrii B_u ($A_g \times B_u = B_u$) i częstości $782+828=1610\text{ cm}^{-1}$. Jak widać, ton podstawowy Q_{18} i ton złożony ($Q_{13} + Q_{15}$) mają tę samą symetrię oraz zbliżone częstości, zatem możliwy jest między nimi rezonans Fermiego. Wynika stąd, że również w przypadku transplatyny przyczyną anomalnego rozszczepienia pasm w zakresie $1538\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ jest rezonans Fermiego pomiędzy tonem podstawowym, pochodzącym od antysymetrycznej deformacji dwóch grup NH_3 (o. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)$), a tonem złożonym z dwóch drgań kołyszących ($\rho_r^I(\text{NH}_3)$).

Bardzo silne pasmo występujące w doświadczalnym widmie podczerwieni transplatyny przy 1296 cm^{-1} (rys. 13) przypisano symetrycznej deformacji grup NH_3 (Q_{16}). Wszystkie zastosowane w pracy metody teoretyczne przewidują dla tego drgania najwyższą intensywność w podczerwieni, co jest zgodne z danymi eksperymentalnymi – tabela 15.

6.4. Cis-[diamina(1,1-cyklobutanodikarbokso)platyna(II)], karboplatyna

6.4.1. Struktura molekularna karboplatyny

Karboplatyna, analog cisplatyny, powstaje w wyniku zastąpienia jonów chlorkowych dianionem kwasu 1,1-cyklobutanodikarboksylowego. Związek ten wykazuje podobne spektrum działania i, co ważne, charakteryzuje go mniejsza nefrotoksyczność w porównaniu do cisplatyny [1].



Rysunek 16. Schemat struktury molekularnej karboplatyny wraz z numeracją atomów.

W niniejszej pracy podjęto badania nad strukturą molekularną i widmami oscylacyjnymi karboplatyny. Rysunek 16 przedstawia cząsteczkę karboplatyny wraz z numeracją atomów. Optymalizację geometrii przeprowadzono bez nakładania żadnych elementów symetrii.

W obliczeniach wykorzystano metodę MP2 oraz dwa funkcjonały hybrydowe DFT: mPW1PW i B3LYP stosując bazę LanL2DZ. Ponadto, sprawdzono wpływ połączenia baz funkcyjnych: LanL2DZ oraz d95v** na odtwarzanie parametrów geometrycznych w obliczeniach metodami mPW1PW oraz B3LYP. W obu przypadkach zastosowano bazę funkcyjną LanL2DZ dla atomu Pt, a bazę d95v**

dla wszystkich pozostałych atomów (O, N, C i H). Uzyskane długości wiązań oraz wartości kątów płaskich i dwuściennych zebrano w tabeli 17.

Wartość eksperymentalna długości wiązania Pt-N w karboplatynie wynosi 2,021 Å [148]. Najbliższa tej wartości jest długość wiązania Pt-N obliczona metodą mPW1PW/LanL2DZ (2,082 Å). Wartości uzyskane z zastosowaniem bazy funkcyjnej LanL2DZ/d95v** są większe o 0,006 Å (B3LYP) i 0,004 Å (mPW1PW) od odpowiednich długości wiązań obliczonych w bazie LanL2DZ.

Długość wiązania Pt-O obliczona metodą MP2/LanL2DZ (2,019 Å) jest najbliższa doświadczalnej. W przypadku funkcjonałów DFT, zastosowanie baz funkcyjnych (LanL2DZ/d95v**) prowadzi do skrócenia (o 0,014 Å) długości wiązania platyna-tlen, w porównaniu do wartości uzyskanych w bazie LanL2DZ. Obliczone metodą mPW1PW/LanL2DZ długości wiązań C-C oraz C-O są bardzo zbliżone do odpowiednich wartości eksperymentalnych. Zastosowanie połączonych baz funkcyjnych LanL2DZ (Pt) i d95v** (O, N, C, H) dodatkowo poprawia uzyskiwane rezultaty. Na przykład, obliczone długości wiązań C6-C8 i C9-C10 wynoszą odpowiednio: 1,535 Å (exp. 1,53 Å) i 1,545 Å (exp. 1,54 Å). Długość wiązania podwójnego C6=O12 odtwarzana jest dość dobrze przez oba funkcjonały w bazie LanL2DZ/d95v**: 1,217 i 1,222 Å (exp. 1,229 Å). Należy tutaj zaznaczyć, iż jak wynika z danych krystalograficznych, grupy C=O uczestniczą w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych w ciele stałym, natomiast obliczenia prowadzone są dla izolowanej molekuly w fazie gazowej. Tak więc, nie należy w tym przypadku oczekiwać bardzo dobrej zgodności między wynikami doświadczalnymi a teoretycznymi. Podobnie jak dla cisplatyny, zauważono rozbieżności między obliczonymi a doświadczalnymi wartościami kątów N-Pt-N, natomiast kąty „wewnętrzne” (w pierścieniu koordynacyjnym) odtwarzane są z dobrą dokładnością.

W strukturze karboplatyny można wyróżnić następujące elementy: pierścień cyklobutanu, sześciocząłowy pierścień koordynacyjny oraz płaskokwadratowe otoczenie atomu platyny – właściwe związkom koordynacyjnym platyny(II).

TABELA 17. Karboplatyna, długości wiązań (Å) i wartości kątów ($^{\circ}$).

	Exp. [148]	MP2	mPW1PW	B3LYP	mPW1PW	B3LYP
		LanL2DZ			LanL2DZ/d95v**	
r(Pt-N2)	2,021	2,122	2,082	2,106	2,086	2,112
r(Pt-O4)	2,025	2,019	1,993	2,010	1,979	1,996
r(O4-C6)	1,293	1,386	1,353	1,362	1,326	1,334
r(C6-C8)	1,53	1,560	1,538	1,548	1,535	1,543
r(C8-C9)	1,56	1,608	1,586	1,598	1,572	1,584
r(C9-C10)	1,54	1,587	1,555	1,563	1,545	1,554
r(C11-C8)	1,56	1,578	1,553	1,563	1,542	1,552
r(C10-C11)	1,54	1,588	1,556	1,565	1,546	1,555
r(C6-O12)	1,229	1,263	1,240	1,246	1,217	1,222
$\angle$ (N-Pt-N)	95,3	105,0	105,4	105,6	103,6	103,8
$\angle$ (O-Pt-O)	90,5	97,8	96,8	96,6	96,3	96,2
$\angle$ (N3-Pt-O5)	87,1	78,5	78,9	78,8	80,0	80,0
$\angle$ (Pt-O5-C7)		121,2	123,4	123,6	122,2	122,8
$\angle$ (O5-C7-C8)		116,1	117,4	117,7	117,7	118,0
$\angle$ (C6-C8-C7)	107,6	115,4	116,7	116,8	116,2	116,3
$\angle$ (C6-C8-C11)	115,3	111,1	111,6	111,8	111,6	111,7
$\angle$ (C6-C8-C9)		109,1	109,2	109,3	109,2	109,3
$\angle$ (C7-C8-C11)	114,4	115,5	114,8	114,6	115,1	114,9
$\angle$ (C7-C8-C9)		114,2	112,5	112,3	113,1	112,9
$\angle$ (C8-C9-C10)	89,3	88,0	88,7	88,9	88,6	88,8
$\angle$ (C9-C10-C11)	91	88,9	89,5	89,6	89,0	89,2
$\angle$ (C10-C11-C8)	89,2	89,0	89,9	90,1	89,7	89,9
$\angle$ (C11-C8-C9)	89,1	88,5	88,5	88,5	88,2	88,2
$\angle$ (O13-C7-O5)		120,9	120,3	120,0	120,4	120,0
$\angle$ (O12-C6-C8)		123,0	122,2	122,2	121,9	121,9
$\angle$ (O13-C7-C8)		122,8	122,0	122,1	121,7	121,7
$\angle$ (O12-C6-C8-C11)	17	9,7	6,0	5,1	5,5	4,8
$\angle$ (O13-C7-C8-C11)	-17	-10,1	-4,3	-3,7	-4,6	-3,9
$\angle$ (O12-C6-C8-C9)		105,6	102,1	101,4	101,4	100,8
$\angle$ (O13-C7-C8-C9)		-110,6	-103,5	-102,7	-103,9	-103,0
$\angle$ (Pt-O4-C6-C8)	-9	-16,5	-19,8	-21,1	-11,6	-13,9
$\angle$ (Pt-O5-C7-C6)		21,7	20,2	21,5	13,6	15,5
$\angle$ (O4-C6-C8-C7)	66	60,5	56,5	56,0	55,1	54,7
$\angle$ (O5-C7-C8-C6)		-63,7	-56,8	-56,2	-56,2	-55,7
$\angle$ (O5-Pt-O4-C6)		-15,6	-9,4	-7,2	-20,8	-17,2
$\angle$ (O4-Pt-O5-C7)		12,9	9,3	7,0	19,8	16,4
$\angle$ (C8-C9-C10-C11)	-10	-17,7	-13,8	-12,8	-15,8	-14,8

Struktura i widma oscylacyjne cyklobutanu oraz jego pochodnych były przedmiotem badań zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych [134-146]. Wynika z nich, iż równowagowa konformacja cyklobutanu jest niepłaska. Niemniej, w ciele stałym proste pochodne cyklobutanu wykazują zarówno płaską jak i zniekształconą strukturę pierścienia. Badania rentgenostrukturalne karboplatyny [147,148] dostarczają różnych informacji o budowie cyklobutanu. Neidle i współpracownicy [147], badając strukturę cząsteczki założyli płaską konformację czteroczłonowego pierścienia, podczas gdy Beagley i współpracownicy wykazali „zaburzenie” płaskości cyklobutanu (ang. *disordered puckered*). Podobną strukturę pierścienia cyklobutanu wykazano dla kwasu 1,1-cyklobutanodikarboksylowego [137]. W obliczeniach wykonanych w niniejszej pracy otrzymano (na wszystkich poziomach teorii) podobne rezultaty: kąt dwuścienny w cyklobutanie waha się w granicach od $-12,8^{\circ}$ (B3LYP) do $-17,7^{\circ}$ (MP2), przy wartości doświadczalnej równej około -10° [148]. We wcześniejszych obliczeniach metodami DFT dla karboplatyny, autorzy [149] uzyskali płaską konformację cyklobutanu, przy założeniu symetrii C_s dla całej molekuly. W obecnych badaniach wykazano, że „zamrożenie” płaskości pierścienia cyklobutanu powoduje uzyskanie jednej częstości urojonej (B3LYP/LanL2DZ). Świadczy to o tym, że taka struktura odpowiada raczej stanowi przejściowemu, na powierzchni energii potencjalnej.

Wykazana w niniejszej pracy łódkowa konformacja sześcioczłonowego pierścienia koordynacyjnego jest zgodna z danymi rentgenograficznymi [147,148] oraz teoretycznymi [149]. Wartość kąta dwuściennego (Pt-O4-C6-C8) obliczona metodą mPW1PW w bazie LanL2DZ/d95v** wynosi $-11,6^{\circ}$ (exp. -9°) (tabela 17).

Jak pokazuje tabela 17, obliczone wartości dla kątów dwuściennych O12=C6-C8-C11 oraz O13=C7-C8-C11 są równe: $9,7^{\circ}$ oraz $-10,1^{\circ}$ (MP2/LanL2DZ), natomiast przybliżone wartości doświadczalne wynoszą odpowiednio $+17^{\circ}$ i -17° [148]. Jak widać, zastosowane metody teoretyczne dobrze odtwarzają parametry geometryczne karboplatyny, stanowią zatem wiarygodne narzędzie do badania

struktur molekularnych związków kompleksowych platyny(II) o dość skomplikowanej budowie przestrzennej.

6.4.2. Widma oscylacyjne karboplatyny

6.4.2.1. Drgania platyna-ligand

W tabeli 18 przedstawiono współrzędne wewnętrzne dla karboplatyny użyte w analizie współrzędnych normalnych. Rysunki 17 i 18 ilustrują widma w podczerwieni oraz ramanowskie (doświadczalne i obliczone) w zakresie poniżej 600 cm^{-1} , natomiast rysunek 19 prezentuje eksperymentalne widmo ramanowskie karboplatyny w zakresie $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ [150].

W tabeli 19 zebrano doświadczalne wartości liczb falowych oraz częstości harmoniczne, a także teoretyczne intensywności pasm w podczerwieni i aktywności rozproszenia ramanowskiego obliczone metodą MP2 oraz funkcjonalami DFT (mPW1PW, B3LYP) z zastosowaniem różnych baz funkcyjnych.

W widmie dalekiej podczerwieni karboplatyny obserwujemy bardzo silne pasmo położone przy 350 cm^{-1} (rys. 17). Analiza rozkładu energii potencjalnej pokazuje, iż pasmo to można przypisać dwóm drganiom normalnym Q_{15} i Q_{16} . Jak pokazano w tabeli 19, Q_{15} odpowiada drganiu rozciągającemu wiązania Pt-O5 sprzężonemu głównie ze zginaniem w płaszczyźnie sąsiedniej grupy C7=O13, natomiast Q_{16} odpowiada drganiu rozciągającemu $\nu(\text{Pt-O4})$ sprzężonemu ze zginaniem $\delta(\text{C6=O12})$. Metody teoretyczne zastosowane w pracy dość dobrze odtwarzają częstości tych drgań oraz odpowiadające im intensywności w widmie podczerwieni i w widmie ramanowskim (rys. 17 i 18).

Obliczenia przewidują dla drgania normalnego Q_{17} częstość w zakresie $460\text{--}485\text{ cm}^{-1}$ oraz dużą intensywność odpowiedniego pasma w widmie ramanowskim. Pozwala to na przypisanie bardzo silnego pasma przy 471 cm^{-1} w widmie ramanowskim (i 475 cm^{-1} w widmie podczerwieni) drganiu Q_{17} .

TABELA 18. Współrzędne wewnętrzne dla karboplatyny ^a.

$S_1 = r_{1,2}$ $S_2 = r_{1,3}$ $S_3 = r_{1,4}$ $S_4 = r_{1,5}$ $S_5 = r_{4,6}$ $S_6 = r_{5,7}$ $S_7 = r_{6,8}$ $S_8 = r_{7,8}$ $S_9 = r_{6,12}$ $S_{10} = r_{7,13}$ $S_{11} = r_{8,9}$ $S_{12} = r_{8,11}$ $S_{13} = r_{10,9}$ $S_{14} = r_{10,11}$ $S_{15} = r_{9,14}$ $S_{16} = r_{9,15}$ $S_{17} = r_{10,16}$ $S_{18} = r_{10,17}$ $S_{19} = r_{11,18}$ $S_{20} = r_{11,19}$	$\nu(\text{PtN2})$ $\nu(\text{PtN3})$ $\nu(\text{PtO4})$ $\nu(\text{PtO5})$ $\nu(\text{C6O4})$ $\nu(\text{C7O5})$ $\nu(\text{C6C8})$ $\nu(\text{C7C8})$ $\nu(\text{C6=O12})$ $\nu(\text{C7=O13})$ $\nu(\text{C8C9})$ $\nu(\text{C8C11})$ $\nu(\text{C10C9})$ $\nu(\text{C10C11})$ $\nu(\text{C9H14})$ $\nu(\text{C9H15})$ $\nu(\text{C10H16})$ $\nu(\text{C10H17})$ $\nu(\text{C11H18})$ $\nu(\text{C11H19})$	rozciąganie wiązań
$S_{21} = r_{20,2} + r_{21,2} + r_{22,2}$	$\nu_s(\text{N2H}_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań N2-H
$S_{22} = 2r_{20,2} - r_{21,2} - r_{22,2}$	$\nu_a^I(\text{N2H}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań N2-H
$S_{23} = r_{21,2} - r_{22,2}$	$\nu_a^{II}(\text{N2H}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań N2-H
$S_{24} = r_{23,3} + r_{24,3} + r_{25,3}$	$\nu_s(\text{N3H}_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań N3-H
$S_{25} = 2r_{23,3} - r_{24,3} - r_{25,3}$	$\nu_a^I(\text{N3H}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań N3-H
$S_{26} = r_{24,3} - r_{25,3}$	$\nu_a^{II}(\text{N3H}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań N3-H
$S_{27} = \beta_{20,22,2} + \beta_{20,21,2} + \beta_{22,21,2} - \beta_{1,20,2} - \beta_{1,21,2} - \beta_{1,22,2}$	$\delta_s(\text{N2H}_3)$	symetryczna deformacja grupy N2H ₃
$S_{28} = 2\beta_{22,21,2} - \beta_{20,22,2} - \beta_{20,21,2}$	$\delta_a^I(\text{N2H}_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy N2H ₃
$S_{29} = 2\beta_{1,20,2} - \beta_{1,22,2} - \beta_{1,21,2}$	$\rho_r^I(\text{N2H}_3)$	kołysanie (I) grupy N2H ₃
$S_{30} = \beta_{20,22,2} - \beta_{20,21,2}$	$\delta_a^{II}(\text{N2H}_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy N2H ₃
$S_{31} = \beta_{1,22,2} - \beta_{1,21,2}$	$\rho_r^{II}(\text{N2H}_3)$	kołysanie (II) grupy N2H ₃

$S_{32} = \beta_{23,25,3} + \beta_{23,24,3} + \beta_{25,24,3} - \beta_{1,23,3} - \beta_{1,24,3} - \beta_{1,25,3}$	$\delta_s(N3H_3)$	symetryczna deformacja grupy $N3H_3$
$S_{33} = 2\beta_{25,24,3} - \beta_{23,25,3} - \beta_{23,24,3}$	$\delta_a^I(N3H_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy $N3H_3$
$S_{34} = 2\beta_{1,23,3} - \beta_{1,25,3} - \beta_{1,24,3}$	$\rho_r^I(N3H_3)$	kołysanie (I) grupy $N3H_3$
$S_{35} = \beta_{23,25,3} - \beta_{23,24,3}$	$\delta_a^{II}(N3H_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy $N3H_3$
$S_{36} = \beta_{1,25,3} - \beta_{1,24,3}$	$\rho_r^{II}(N3H_3)$	kołysanie (II) grupy $N3H_3$
$S_{37} = 2\beta_{2,3,1} - \beta_{2,4,1} - \beta_{3,5,1}$	$\delta(NPtN)$	zginanie w płaszczyźnie N-Pt-N
$S_{38} = \beta_{2,4,1} - \beta_{3,5,1}$	$\delta(NPtO)$	zginanie w płaszczyźnie N-Pt-O
$S_{39} = \beta_{12,4,6} - \beta_{12,8,6}$ $S_{40} = \beta_{13,5,7} - \beta_{13,8,7}$	$\delta(C6=O12)$ $\delta(C7=O13)$	zginania w płaszczyźnie wiązań C=O
$S_{41} = \beta_{14,10,9} + \beta_{15,10,9} - \beta_{14,8,9} - \beta_{15,8,9}$ $S_{42} = \beta_{16,11,10} + \beta_{17,11,10} - \beta_{16,9,10} - \beta_{17,9,10}$ $S_{43} = \beta_{18,8,11} + \beta_{19,8,11} - \beta_{18,10,11} - \beta_{19,10,11}$	$\rho_w(C9H_2)$ $\rho_w(C10H_2)$ $\rho_w(C11H_2)$	drżania wachlarzowe grup CH_2
$S_{44} = \beta_{14,10,9} - \beta_{15,10,9} + \beta_{14,8,9} - \beta_{15,8,9}$ $S_{45} = \beta_{16,11,10} - \beta_{17,11,10} + \beta_{16,9,10} - \beta_{17,9,10}$ $S_{46} = \beta_{18,8,11} - \beta_{19,8,11} + \beta_{18,10,11} - \beta_{19,10,11}$	$\rho_r(C9H_2)$ $\rho_r(C10H_2)$ $\rho_r(C11H_2)$	drżania kołyszące grup CH_2
$S_{47} = \beta_{14,10,9} - \beta_{15,10,9} - \beta_{14,8,9} + \beta_{15,8,9}$ $S_{48} = \beta_{16,11,10} - \beta_{17,11,10} - \beta_{16,9,10} + \beta_{17,9,10}$ $S_{49} = \beta_{18,8,11} - \beta_{19,8,11} - \beta_{18,10,11} + \beta_{19,10,11}$	$\rho_t(C9H_2)$ $\rho_t(C10H_2)$ $\rho_t(C11H_2)$	drżania skręcające grup CH_2
$S_{50} = \beta_{14,15,9}$ $S_{51} = \beta_{16,17,10}$ $S_{52} = \beta_{18,19,11}$	$\delta_{sc}(C9H_2)$ $\delta_{sc}(C10H_2)$ $\delta_{sc}(C11H_2)$	drżania nożycowe grup CH_2
$S_{53} = \beta_{9,11,8} - \beta_{8,10,9} + \beta_{9,11,10} - \beta_{8,10,11}$	δ_B	deformacja pierścienia cyklobutanu
$S_{54} = \beta_{6,7,8} - \beta_{8,5,7} + \beta_{7,1,5} - \beta_{5,4,1} + \beta_{1,6,4} - \beta_{4,8,6}$ $S_{55} = 2\beta_{6,7,8} - \beta_{8,5,7} - \beta_{7,1,5} + 2\beta_{5,4,1} - \beta_{1,6,4} - \beta_{4,8,6}$ $S_{56} = \beta_{8,5,7} - \beta_{7,1,5} + \beta_{1,6,4} - \beta_{4,8,6}$	$\delta(R1)_C$ $\delta(R2)_C$ $\delta(R3)_C$	deformacje sześciocząłowego pierścienia koordynacyjnego
$S_{57} = \beta_{7,9,8} - \beta_{6,9,8} + \beta_{7,11,8} - \beta_{6,11,8}$	$\rho_r(C6C7C8)$	drżania deformacyjne atomów C6C7C8
$S_{58} = \beta_{7,9,8} + \beta_{6,9,8} - \beta_{7,11,8} - \beta_{6,11,8}$	$\rho_w(C6C7C8)$	
$S_{59} = \beta_{7,9,8} - \beta_{6,9,8} - \beta_{7,11,8} + \beta_{6,11,8}$	$\rho_t(C6C7C8)$	
$S_{60} = \tau_{8,9,10,11} - \tau_{9,10,11,8} + \tau_{10,11,8,9} - \tau_{11,8,9,10}$	τ_B	deformacja torsyjna pierścienia cyklobutanu
$S_{61} = \tau_{8,7,5,1} - \tau_{7,5,1,4} + \tau_{5,1,4,6} - \tau_{1,4,6,8} + \tau_{4,6,8,7} - \tau_{6,8,7,5}$ $S_{62} = \tau_{8,7,5,1} - \tau_{5,1,4,6} + \tau_{1,4,6,8} - \tau_{6,8,7,5}$ $S_{63} = 2\tau_{7,5,1,4} - \tau_{8,7,5,1} - \tau_{5,1,4,6} + 2\tau_{4,6,8,7} - \tau_{1,4,6,8} - \tau_{6,8,7,5}$	$\tau(R1)_C$ $\tau(R2)_C$ $\tau(R3)_C$	deformacje torsyjne sześciocząłowego pierścienia koordynacyjnego

$S_{64} = \tau_{20,2,1,3} + \tau_{20,2,1,4} + \tau_{22,2,1,3} + \tau_{22,2,1,4} + \tau_{21,2,1,3} + \tau_{21,2,1,4}$ $S_{65} = \tau_{23,3,1,2} - \tau_{23,3,1,5} - \tau_{25,3,1,2} - \tau_{25,3,1,5} - \tau_{24,3,1,2} - \tau_{24,3,1,5}$	$\tau(N_2H_3)$ $\tau(N_3H_3)$	drgania torsyjne grup NH_3
$S_{66} = \gamma_{12,8,6,4}$ $S_{67} = \gamma_{13,8,7,5}$	$\gamma(C_6=O_{12})$ $\gamma(C_7=O_{13})$	pozapłaszczyznowe wychylenia $C=O$
$S_{68} = \gamma_{4,2,1,3} + \gamma_{2,3,1,5} + \gamma_{3,5,1,4} + \gamma_{5,4,1,2}$	$\pi_b(Pt)$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów N_2PtCl_2 (typu „łódka”)
$S_{69} = \gamma_{4,2,1,3} - \gamma_{2,3,1,5} + \gamma_{3,5,1,4} - \gamma_{5,4,1,2}$	$\pi_s(Pt)$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów N_2PtCl_2 (typu „siodło”)

^a B – Drgania pierścienia cyklobutanu; C – Drgania sześciocząłowego pierścienia koordynacyjnego. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 10.

TABELA 19. Karboplatyna, częstości doświadczalne i teoretyczne ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczone metodą MP2 oraz funkcjonalami mPW1PW i B3LYP, z użyciem różnych baz funkcyjnych.

drżanie nr	Exp.		mPW1PW	B3LYP	MP2	mPW1PW	B3LYP	PED(%) ^d mPW1PW//LanL2DZ/d95v**	
	IR	R	LanL2DZ			LanL2DZ/d95v**			
Q ₁	70° w	65° w	42 [17, 1]	41 [17, 1]	49 [20, 0]	46 [16, 1]	40 [17, 1]	τ(R3) _C (72)	
Q ₂		92° w	56 [0, 0]	54 [0, 0]	54 [0, 0]	57 [0, 0]	56 [0, 0]	τ(R2) _C (56)	
Q ₃	89° w	109° w	78 [2, 1]	77 [3, 1]	80 [1, 1]	76 [2, 1]	75 [1, 1]	τ(R1) _C (93)	
Q ₄	137 m	135 s	96 [1, 1]	88 [1, 1]	126 [1, 1]	109 [1, 1]	100 [1, 1]	τ _B (55)	ρ _r (C6C7C8) (29)
Q ₅	146 m		156 [1, 0]	154 [1, 0]	150 [0, 0]	143 [0, 0]	139 [0, 0]	i. ph τ(NH ₃) (45)	π _S (Pt) (27)
Q ₆	ov	ov	193 [4, 0]	190 [6, 0]	163 [0, 0]	161 [0, 0]	158 [0, 0]	o. ph τ(NH ₃) (83)	
Q ₇	ov	ov	195 [1, 0]	193 [1, 0]	175 [3, 0]	167 [4, 0]	162 [3, 0]	i. ph τ(NH ₃) (36)	δ(NPtO) (15)
Q ₈	ov	ov	172 [17, 2]	170 [17, 2]	168 [14, 1]	175 [13, 1]	172 [14, 2]	δ(R2) _C (42)	π _b (Pt) (19)
Q ₉	ov	ov	186 [2, 0]	182 [2, 1]	193 [4, 0]	192 [4, 1]	186 [4, 1]	ρ _t (C6C7C8) (36)	δ(NPtO) (29)
Q ₁₀	195 vs	190 vs	205 [45, 2]	199 [39, 2]	199 [43, 1]	197 [39, 1]	191 [36, 1]	δ(NPtN) (89)	
Q ₁₁	225 br	236 m	217 [1, 1]	211 [1, 1]	203 [2, 1]	224 [1, 1]	209 [2, 0]	π _b (Pt) (44)	δ(R2) _C (24)
Q ₁₂	248 m	261 w	225 [0, 1]	222 [0, 1]	220 [1, 1]	216 [2, 0]	217 [1, 1]	π _S (Pt) (48)	δ(NPtO) (13)
Q ₁₃	292 w	293 m	274 [1, 2]	271 [2, 3]	270 [2, 2]	270 [1, 3]	268 [1, 4]	ρ _w (C6C7C8) (39)	δ(R1) _C (25)

Q ₁₄	320 w	318 w	324 [8, 1]	322 [9, 1]	328 [9, 1]
Q ₁₅	350 vs	347 w	352 [27, 2]	346 [25, 2]	342 [20, 2]
Q ₁₆	ov	ov	367 [7, 2]	359 [8, 2]	356 [8, 2]
Q ₁₇	475 s	471 vs	476 [4, 11]	460 [6, 8]	463 [6, 8]
Q ₁₈	490 sh	490 vw	492 [0, 6]	486 [1, 0]	486 [1, 1]
Q ₁₉	545 sh	545 vvs	495 [4, 15]	470 [3, 16]	473 [3, 17]
Q ₂₀	548 w		501 [2, 2]	471 [2, 12]	475 [3, 13]
Q ₂₁	574 m	570 m	572 [13, 2]	561 [14, 2]	562 [12, 3]
Q ₂₂	661 w	659 vw	684 [3, 1]	675 [2, 1]	654 [2, 1]
Q ₂₃	703 w		700 [3, 0]	689 [3, 1]	668 [3, 1]
Q ₂₄			796 [0, 1]	776 [0, 2]	775 [1, 1]
Q ₂₅	767 w		815 [25, 0]	795 [25, 0]	793 [21, 0]
Q ₂₆		767 w	761 [7, 2]	745 [7, 2]	741 [8, 2]
Q ₂₇	796 w		772 [29, 2]	759 [25, 3]	755 [30, 2]
Q ₂₈		834 w	866 [5, 7]	851 [5, 7]	850 [7, 6]
Q ₂₉			833 [3, 1]	825 [3, 1]	842 [3, 1]

323	321	$\rho_r(\text{C6C7C8})$ (43)	τ_B (13)	
[7, 1]	[9, 1]	$v(\text{PtO5})$ (35)	$\delta(\text{C7=O13})$ (27)	$v(\text{C7C8})$ (11)
354	348			
[23, 2]	[19, 2]	$v(\text{PtO4})$ (39)	$\delta(\text{C6=O12})$ (22)	$\rho_t(\text{C6C7C8})$ (10)
364	358			
[13, 2]	[15, 2]	$v_s(\text{PtO})$ (30)	$v_s(\text{C-C})_C$ (28)	
485	469			
[2, 21]	[2, 22]	$\delta(\text{R3})_C$ (44)		
502	493			
[0, 1]	[0, 2]	$v_s(\text{PtN})$ (87)		
462	440			
[9, 2]	[8, 4]	$v_a(\text{PtN})$ (98)		
466	442			
[1, 5]	[2, 6]	$\delta(\text{R1})_C$ (34)	$v(\text{C-C})_B$ (17)	$\rho_w(\text{C6C7C8})$
569	561			(12)
[8, 2]	[8, 2]	δ_B (27)	$\rho_r(\text{CH}_2)$ (26)	
672	668			
[2, 2]	[2, 2]	$\gamma_s(\text{C=O})$ (70)		
714	703			
[3, 0]	[3, 0]	o. ph $\rho_r^{\text{II}}(\text{NH}_3)$ (93)		
743	727			
[0, 1]	[0, 1]	i. ph $\rho_r^{\text{II}}(\text{NH}_3)$ (90)		
762	745			
[25, 0]	[25, 0]	$\gamma_a(\text{C=O})$ (23)	$\rho_r(\text{CH}_2)$ (20)	$v(\text{C-C})_B$ (16)
767	754			
[6, 1]	[4, 1]	o. ph $\rho_r^{\text{I}}(\text{NH}_3)$ (30)	$\gamma_a(\text{C=O})$ (27)	f
783	768			
[8, 1]	[9, 1]	o. ph $\rho_r^{\text{I}}(\text{NH}_3)$ (55)		
800	786			
[11, 7]	[8, 8]	$\rho_r(\text{CH}_2)$ (63)	$\rho_t(\text{CH}_2)$ (15)	
808	803			
[2, 0]	[2, 1]			

Q ₃₀	860 sh		884	867	914
			[40, 4]	[31, 4]	[11, 1]
Q ₃₁	875 m	872 w	898	882	882
			[123, 2]	[126, 2]	[144, 3]
Q ₃₂			847	830	819
			[5, 3]	[4, 4]	[14, 2]
Q ₃₃	903 m	904 w	924	901	887
			[26, 6]	[24, 8]	[28, 5]
Q ₃₄	939 w	943 vs	984	959	936
			[13, 11]	[12, 10]	[11, 11]
Q ₃₅	950 w	950 vs	993	968	948
			[5, 7]	[4, 7]	[9, 14]
Q ₃₆			1096	1082	1096
			[1, 4]	[3, 3]	[218, 2]
Q ₃₇	1048 w	1049 m	1059	1027	1026
			[4, 14]	[3, 16]	[7, 9]
Q ₃₈	1118 m	1116 w	1141	1110	1061
			[107, 8]	[123, 9]	[40, 5]
Q ₃₉		1150 vw	1159	1125	1099
			[30, 3]	[26, 4]	[20, 10]
Q ₄₀	1205 w		1239	1225	1227
			[2, 3]	[2, 3]	[19, 4]
Q ₄₁	1224 w	1221 m	1228	1209	1271
			[2, 4]	[1, 2]	[3, 4]
Q ₄₂	1256 w	1252 vw	1279	1296	1319
			[59, 1]	[122, 2]	[14, 1]
Q ₄₃	ov	ov	1300	1281	1289
			[40, 4]	[87, 5]	[18, 4]
Q ₄₄	1288 m	1292 w	1262	1243	1283
			[312, 2]	[311, 2]	[304, 6]
Q ₄₅	ov	ov	1267	1246	1287
			[18, 1]	[73, 1]	[177, 1]

868	854	δ_B (18)	$\delta(R1)_C$ (14)	$\rho_t(CH_2)$ (12)	
[23, 6]	[26, 7]				
819	805	i. ph $\rho_r^I(NH_3)$ (91)			
[112, 2]	[107, 2]				
890	872	$\delta_s(C=O)$ (23)	δ_B (16)	$\nu(C-C)_C$ (11)	g
[1, 1]	[1, 2]				
930	910	$\nu(C-C)_C$ (33)			
[26, 8]	[23, 10]				
976	953	$\nu(C-C)_B$ (74)			
[7, 9]	[6, 9]				
989	965	$\nu(C-C)_B$ (64)			
[7, 9]	[6, 9]				
1065	1068	$\rho_t(CH_2)$ (41)	$\nu(C-C)_B$ (27)		h
[2, 6]	[1, 4]				
1082	1041	$\rho_t(CH_2)$ (40)	$\nu(C-C)_B$ (22)		
[3, 6]	[4, 9]				
1154	1126	$\nu(C-C)_B$ (39)	$\nu_s(C-O)$ (18)		
[69, 9]	[87, 11]				
1179	1160	$\rho_r(CH_2)$ (42)	$\nu_a(C-O)$ (16)		
[3, 1]	[3, 1]				
1218	1210	$\rho_t(CH_2)$ (40)	$\rho_w(CH_2)$ (40)		
[1, 2]	[3, 2]				
1228	1208	$\rho_t(CH_2)$ (30)	$\nu_a(C-O)$ (24)		
[8, 4]	[3, 4]				
1250	1241	$\rho_w(CH_2)$ (41)	$\rho_t(CH_2)$ (25)		
[18, 2]	[18, 1]				
1281	1269	$\rho_w(CH_2)$ (71)			
[7, 1]	[14, 2]				
1288	1275	o. ph $\delta_s(NH_3)$ (71)	$\rho_t(CH_2)$ (10)		
[161, 2]	[97, 2]				
1294	1281	i. ph $\delta_s(NH_3)$ (85)			
[189, 1]	[186, 1]				

Q ₄₆	ov	ov	1324 [22, 1]	1309 [7, 0]	1328 [8, 0]
Q ₄₇	1347 s	1335 m	1306 [291, 5]	1275 [301, 5]	1233 [226, 7]
Q ₄₈	1380 vs	1368 m	1317 [522, 5]	1261 [308, 4]	1236 [431, 14]
Q ₄₉			1429 [18, 3]	1422 [17, 3]	1434 [3, 4]
Q ₅₀	1437 w	1436 m	1435 [5, 13]	1426 [4, 13]	1443 [19, 11]
Q ₅₁	1464 w	1463 w	1450 [11, 4]	1440 [13, 5]	1452 [23, 5]
Q ₅₂	1595 sh	1593 s	1582 [322, 20]	1543 [328, 24]	1488 [239, 25]
Q ₅₃	1612 vs	1610 s	1605 [148, 16]	1569 [315, 31]	1511 [325, 37]
Q ₅₄	ov	ov	1606 [89, 1]	1592 [49, 0]	1619 [33, 1]
Q ₅₅	ov	ov	1615 [290, 32]	1598 [87, 25]	1624 [48, 18]
Q ₅₆	ov	ov	1637 [1, 9]	1623 [1, 10]	1641 [0, 9]
Q ₅₇	1639 vs	ov	1640 [77, 0]	1625 [72, 0]	1644 [70, 0]
Q ₅₈	2861 w	2860 w	2943 [34, 26]	2911 [38, 24]	2890 [30, 34]
Q ₅₉	2957 m	2959 vs	2953 [49, 142]	2920 [48, 141]	2903 [49, 117]
Q ₆₀		2987 m	2978 [15, 110]	2950 [16, 99]	2924 [18, 94]
Q ₆₁			3006 [4, 48]	2969 [5, 52]	2958 [5, 40]

1297	1283	$\rho_w(\text{CH}_2)$ (48)	i. ph $\delta_s(\text{NH}_3)$	
[26, 1]	[63, 1]		(22)	
1320	1294	$\nu_a(\text{C-O})$ (24)	$\nu(\text{C-C})_c$ (24)	i
[17, 2]	[33, 1]			
1384	1343	$\nu_s(\text{C-O})$ (56)	$\nu(\text{C-C})_c$ (16)	j
[698, 3]	[665, 2]			
1474	1474	$\delta_{sc}(\text{CH}_2)$ (100)		
[6, 3]	[8, 3]			
1483	1480	$\delta_{sc}(\text{CH}_2)$ (100)		
[4, 9]	[3, 10]			
1511	1506	$\delta_{sc}(\text{CH}_2)$ (98)		
[6, 3]	[7, 3]			
1612	1573	$\nu_a(\text{C=O})$ (90)		
[399, 20]	[377, 25]			
1633	1594	$\nu_s(\text{C=O})$ (89)		
[485, 34]	[439, 41]			
1648	1641	o. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)$ (97)		
[20, 1]	[19, 1]			
1654	1647	i. ph $\delta_a^I(\text{NH}_3)$ (97)		
[24, 14]	[20, 15]			
1680	1673	o. ph $\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$ (100)		
[2, 7]	[3, 8]			
1685	1678	i. ph $\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$ (99)		
[50, 0]	[48, 1]			
2930	2902	$\nu(\text{CH})$ (95)		
[32, 37]	[31, 31]			
2945	2913	$\nu(\text{CH})$ (94)		
[46, 142]	[47, 141]			
2970	2944	$\nu(\text{CH})$ (98)		
[14, 100]	[14, 93]			
2988	2954	$\nu(\text{CH})$ (100)		
[4, 40]	[3, 42]			

Q ₆₂	2995 w		3024 [41, 50]	2988 [43, 47]	2974 [43, 44]	3007 [34, 51]	2973 [38, 49]	v(CH) (100)
Q ₆₃			3054 [8, 33]	3021 [10, 33]	3001 [12, 34]	3041 [6, 36]	3009 [7, 36]	v(CH) (97)
Q ₆₄	3145 s	3142 sh	3214 [40, 97]	3183 [34, 109]	3184 [30, 77]	3273 [23, 22]	3236 [21, 48]	i. ph v _s (NH ₃) (83)
Q ₆₅	3189 s	3185 m	3216 [42, 104]	3181 [36, 116]	3183 [30, 94]	3273 [24, 199]	3236 [21, 196]	o. ph v _s (NH ₃) (83)
Q ₆₆			3386 [10, 41]	3341 [16, 53]	3342 [15, 30]	3401 [5, 37]	3354 [5, 40]	o. ph v _a ^I (NH ₃) (83)
Q ₆₇	3268 vs	3264 br	3387 [82, 131]	3342 [68, 127]	3343 [83, 87]	3402 [99, 122]	3355 [89, 128]	i. ph v _a ^I (NH ₃) (83)
Q ₆₈			3447 [0, 16]	3396 [0, 17]	3396 [1, 11]	3448 [2, 19]	3396 [5, 25]	o. ph v _a ^{II} (NH ₃) (100)
Q ₆₉			3447 [72, 100]	3397 [61, 108]	3395 [66, 85]	3449 [79, 98]	3397 [63, 100]	i. ph v _a ^{II} (NH ₃) (100)

^a LanL2DZ: częstości: Q₄₉ do Q₆₉ skalowane przez 0,945; LanL2DZ/d95v^{**}: Q₅₂ i Q₅₃ skalowane przez 0,9 oraz Q₅₈ do Q₆₉ przez 0,945.

^b Intensywności IR: pierwsza wartość w nawiasach kwadratowych.

^c Aktywności rozproszenia ramanowskiego: druga wartość w nawiasach kwadratowych.

^d Podano elementy PED o wartości >10%. W przypadku drgań o dużym stopniu sprzężenia zsumowano poszczególne udziały; oznaczenia: C – pierścień koordynacyjny, B – pierścień cyklobutanu.

^e Możliwe również drgania sieciowe.

^f LanL2DZ (mPW1PW, B3LYP, MP2): δ_a(C=O) (32), ρ_r(CH₂) (16) – podano średnie wartości (%) PED.

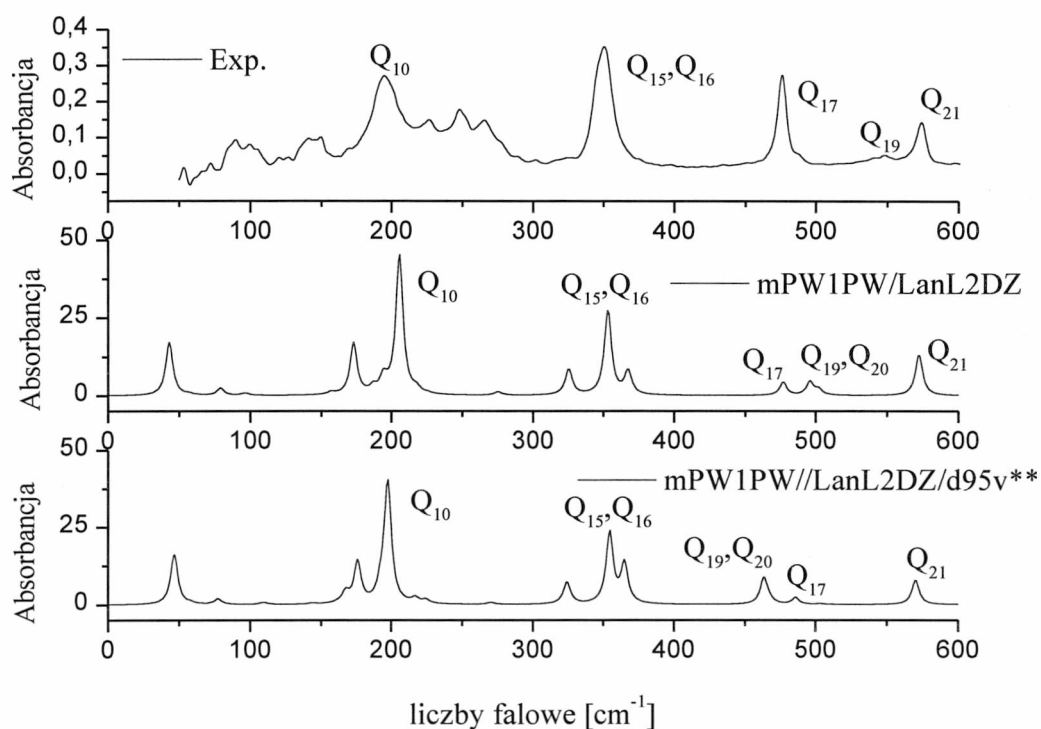
^g LanL2DZ (mPW1PW, B3LYP, MP2): δ_s(C=O) (28), v_s(Pt-O) (13) – podano średnie wartości (%) PED.

^h MP2 (LanL2DZ): v(C8C11) (27), v(C6O4) (24).

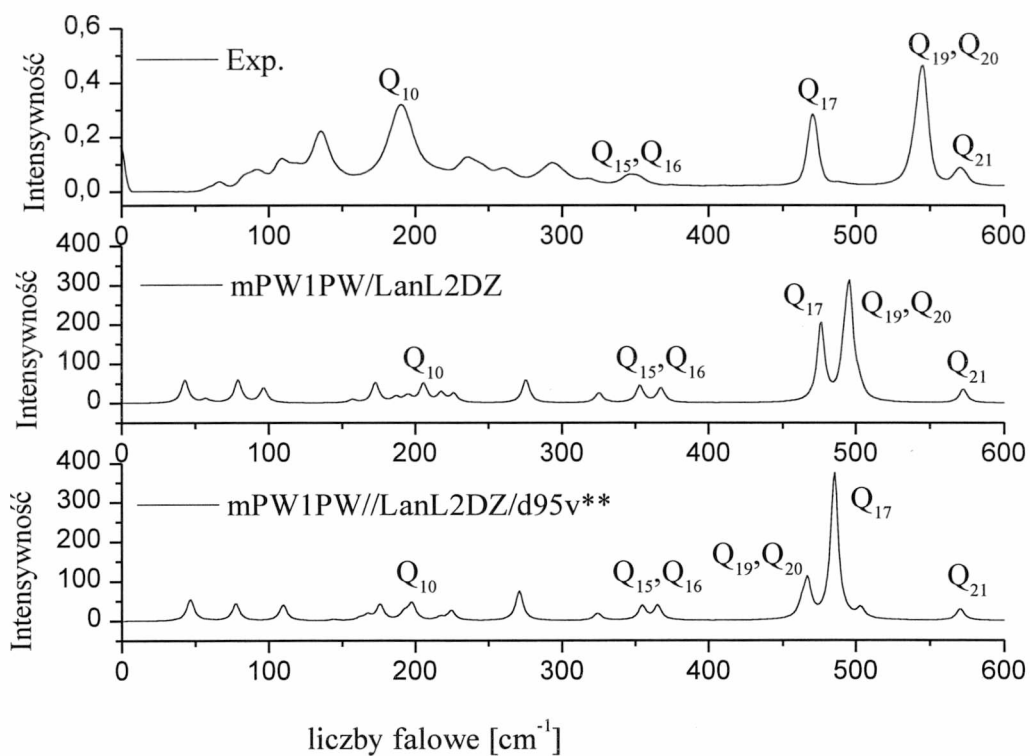
ⁱ MP2 (LanL2DZ): v(C-C)_B (27), v(C-O) (24).

^j MP2 (LanL2DZ): v(C-C)_C (20), v(C-O) (16).

ov – pasma przykryte przez sąsiednie silniejsze pasma. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 10.



Rysunek 17. Doświadczalne i obliczone widmo w podczerwieni (50-600 cm^{-1}) karboplatyny. Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. 3 cm^{-1} .



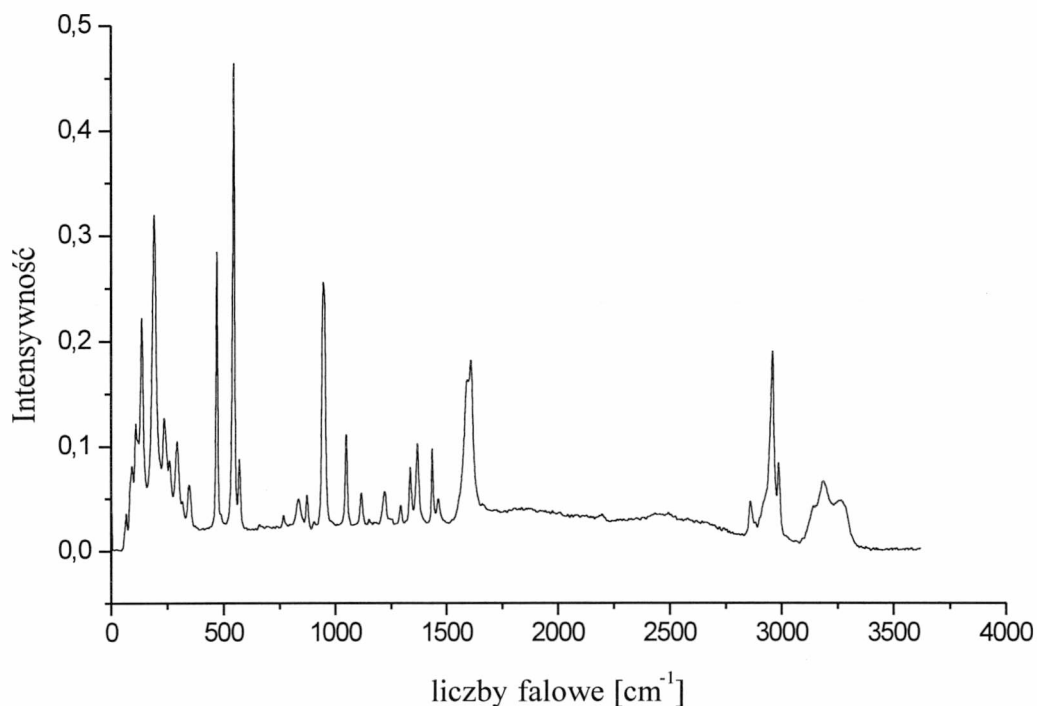
Rysunek 18. Doświadczalne i obliczone widmo ramanowskie (50-600 cm^{-1}) karboplatyny. Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. 3 cm^{-1} .

Rozkład energii potencjalnej pokazuje, iż Q_{17} można opisać jako drganie rozciągające $\nu_s(\text{Pt-O})$ sprzężone z symetrycznym rozciąganiem wiązań C7-C8 oraz C6-C8 ($\nu_s(\text{C-C})_C$) w obrębie pierścienia koordynacyjnego. Należy jednak zaznaczyć, że w obliczeniach za pomocą obu metod DFT (mPW1PW i B3LYP) w bazie podwójnej (LanL2DZ/d95v**) otrzymano dla Q_{17} zaniżoną intensywność w podczerwieni (rys. 17) i bardzo przeszacowaną intensywność w widmie ramanowskim (rys. 18). Rezultaty uzyskane na poziomie mPW1PW/LanL2DZ wykazują lepszą zgodność z danymi doświadczalnymi.

Jak wykazano wcześniej, drgania rozciągające platyna-azot generują pasma o małej intensywności w widmie w podczerwieni oraz silne pasma w widmie ramanowskim. W doświadczalnym widmie podczerwieni karboplatyny obserwujemy dwa słabe pasma leżące przy liczbach falowych 545 i 548 cm^{-1} , natomiast w widmie ramanowskim (rys. 18), widoczne jest pasmo o największym natężeniu przy 546 cm^{-1} . Obliczona metodą mPW1PW/LanL2DZ częstość symetrycznego drgania rozciągającego Pt-N (Q_{19}) wynosi 495 cm^{-1} . Funkcjonał ten przewiduje dla Q_{19} małą intensywność w podczerwieni oraz dość dużą wartość aktywności rozproszenia ramanowskiego.

Obliczenia na tym samym poziomie teorii wykazują, że drganie Q_{20} ma bardzo podobną częstość (501 cm^{-1}) i odpowiada antysymetrycznemu drganiu rozciągającemu Pt-N. Na podstawie uzyskanych wyników można zatem wysnuć wniosek, iż najsilniejsze pasmo w doświadczalnym widmie ramanowskim przy 546 cm^{-1} powstaje wskutek nałożenia się dwóch pasm pochodzących od drgań Q_{19} i Q_{20} , jak pokazano na rysunku 18. Należy podkreślić, że zastosowanie bazy „podwójnej” z funkcjonałem mPW1PW powoduje znaczne pogorszenie wyników dla tych drgań. Uzyskane częstości są niższe, o około 30 cm^{-1} , w porównaniu do obliczeń z użyciem wyłącznie bazy LanL2DZ. Ponadto, uzyskane aktywności rozproszenia ramanowskiego są ogromnie zaniżone dla Q_{19} i Q_{20} . Podobny efekt zaobserwowano dla metody B3LYP w bazie „podwójnej” (tab. 19).

Otrzymane wyniki wykazują, iż funkcjonal mPW1PW/LanL2DZ najlepiej odtwarza częstości drgań rozciągających platyna-azot.



Rysunek 19. Doświadczalne widmo ramanowskie (50-4000 cm^{-1}) karboplatyny.

Przypisanie pozostałych pasm w tym zakresie widma pokazano w tabeli 19.

W tabeli 20 przedstawiono obliczone długości wiązań Pt-N oraz Pt-O, a także rozciągające stałe siłowe tych wiązań. Obliczenia funkcjałem mPW1PW/LanL2DZ wykazały, że wiązanie platyna-azot w karboplatynie jest krótsze niż w cisplatynie oraz dłuższe niż w transplatynie: obliczone długości wiązania Pt-N wynoszą odpowiednio 2,085 Å (cisplatyna), 2,050 Å (transplatyna) i 2,082 Å (karboplatyna). Wartości te wskazują, że wiązanie platyna-azot w karboplatynie jest nieco mocniejsze niż w cisplatynie i słabsze niż w transplatynie. Potwierdzają to obliczone stałe siłowe, które w szeregu transplatyna, karboplatyna i cisplatyna wynoszą odpowiednio: 2,75; 2,37 i 2,36 $\text{mdyna}/\text{\AA}$ (mPW1PW/LanL2DZ).

TABELA 20. Karboplatyna, obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) platyna-ligand.

stała siłowa długość wiązania	MP2	B3LYP		mPW1PW	
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ/d95v**	LanL2DZ	LanL2DZ/d95v**
f(Pt – N)	2,16	2,14	1,87	2,37	2,07
r(Pt – N)	2,122	2,106	2,112	2,082	2,086
f(Pt – O)	3,10	2,97	2,93	3,22	3,17
r(Pt – O)	2,019	2,010	1,996	1,993	1,979

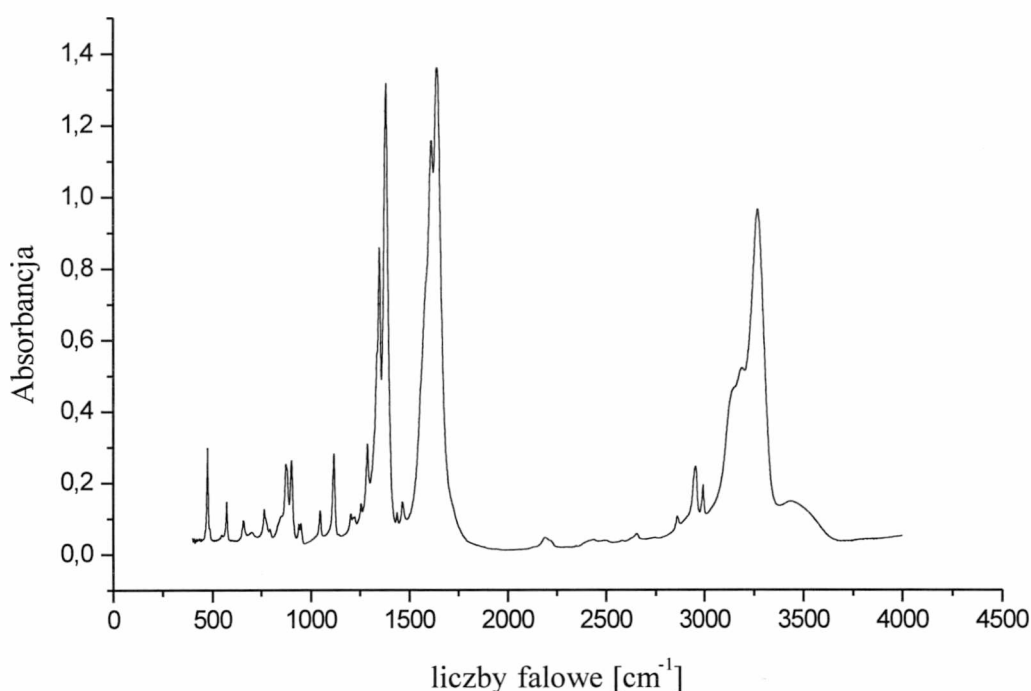
6.4.2.2. Drgania ligandów

Na rysunku 20 przedstawiono doświadczalne widmo w podczerwieni karboplatyny, w zakresie $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Drgania rozciągające N-H w karboplatynie generują silne pasma w podczerwieni w zakresie $3145\text{-}3268\text{ cm}^{-1}$ oraz pasma o średnim natężeniu w tym zakresie widma ramanowskiego – tabela 19.

Pasma w podczerwieni (2995 , 2957 i 2861 cm^{-1}) oraz ramanowskie (2987 , 2959 i 2860 cm^{-1}) przypisano drganiom rozciągającym C-H grup metylenowych.

W doświadczalnym widmie podczerwieni karboplatyny obserwujemy silne, złożone pasmo leżące przy około 1600 cm^{-1} . Pasma to składa się z co najmniej trzech składowych o maksimach przy 1639 , 1612 i 1595 cm^{-1} . Na podstawie obliczonych częstości oraz rozkładu energii potencjalnej, pasmo z maksimum przy 1639 cm^{-1} można przypisać drganiu Q_{57} (antysymetrycznej (II) deformacji w fazie grup NH_3).



Rysunek 20. Doświadczalne widmo w podczerwieni ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) karboplatyny.

Zebrane w tabeli 19 wyniki pokazują, iż drgania rozciągające $\nu(\text{C}=\text{O})$ generują pasma o dużym natężeniu, w okolicy 1600 cm^{-1} , w widmach podczerwieni i ramanowskim karboplatyny. Na podstawie rozkładu energii potencjalnej można przypisać silne pasma (1612 cm^{-1} IR, 1610 cm^{-1} Raman) symetrycznemu rozciąganiu wiązań $\text{C}=\text{O}$ (Q_{53}). Antysymetrycznemu rozciąganiu $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ (Q_{52}) przyporządkowano pasma przy 1595 cm^{-1} (IR) oraz 1593 cm^{-1} (Raman). Należy podkreślić, iż częstotści obliczone na poziomie mPW1PW/LanL2DZ są najbliższe wartościom doświadczalnym, natomiast częstotści obliczone metodami DFT w bazie LanL2DZ/d95v** wymagały zastosowania innego czynnika skalującego dla uzyskania zgodności z wartościami doświadczalnymi. Jak widać na rysunku 20, obecność silnych pasm pochodzących od drgań $\nu(\text{C}=\text{O})$ w zakresie $1520\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, wyklucza możliwość obserwowania rezonansu Fermiego (jak w przypadku cisplatyn i transplatyny), w tym zakresie częstotści.

Drgania nożycowe grup metylenowych przyporządkowano słabym pasmom w podczerwieni (1464 i 1437 cm^{-1}) oraz pasmom o średnim natężeniu w widmie ramanowskim (1463 i 1436 cm^{-1}).

Jak pokazują obliczenia, drgania rozciągające $\text{C}-\text{O}$ generują pasma o wysokiej intensywności w podczerwieni oraz średnim natężeniu w widmie ramanowskim. Na podstawie uzyskanych danych, bardzo silne pasma przy 1380 i 1347 cm^{-1} w widmie podczerwieni przypisano, odpowiednio, drganiom Q_{48} i Q_{47} , czyli symetrycznemu i antysymetrycznemu rozciąganiu wiązań $\text{C}-\text{O}$. Drganiom tym odpowiadają pasma o średnim natężeniu w widmie ramanowskim (1368 i 1335 cm^{-1}). W obu przypadkach ($\nu_s(\text{C}-\text{O})$ i $\nu_a(\text{C}-\text{O})$) rozkład energii potencjalnej wykazał sprzężenie tych drgań z rozciąganiem wiązań węgiel-węgiel w pierścieniu koordynacyjnym. Udział drgań rozciągających $\nu(\text{C}-\text{O})$ zaobserwowano ponadto w drganiach Q_{41} , Q_{39} , Q_{38} . Wartości najbliższe danym eksperymentalnym uzyskano stosując funkcjonal mPW1PW oraz bazę funkcyjną LanL2DZ/d95v**. Zdecydowanie największe rozbieżności pomiędzy wynikami teoretycznymi a doświadczalnymi otrzymano w obliczeniach metodą MP2/LanL2DZ; obliczone częstotści drgań Q_{48} i Q_{47} są zaniżone o około 144 i 114 cm^{-1} względem częstotści obserwowanych w widmie podczerwieni (tab. 19).

Pasmo o średnim natężeniu w widmie ramanowskim (1288 cm^{-1}) (rys. 19) przypisano symetrycznej deformacji w przeciwfazie grup amoniaków (Q_{44}).

Drgania deformacyjne grup metylenowych generują w widmach podczerwieni i ramanowskim pasma o małym i średnim natężeniu w zakresie $1050\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$.

W widmie ramanowskim karboplatyny obserwujemy bardzo silne (rozszczone) pasmo przy $943/950\text{ cm}^{-1}$, które przypisano drganiom rozciągającym C-C pierścienia cyklobutanu (Q_{34} i Q_{35}).

Pasmo przy 875 cm^{-1} , o średnim natężeniu w podczerwieni przypisano drganiu kołyszącemu (I) w fazie grupy NH_3 (Q_{31}).

Dokonana w niniejszej pracy analiza widm oscylacyjnych karboplatyny zmienia, dla wielu pasm, wcześniejszą interpretację [151].

6.5. Cis-diamina(orotano)platyna(II); cis-[Pt(oro)(NH₃)₂]

Kwas orotowy (witamina B₁₃) stanowi kluczowy substrat w biosyntezie pirymidynowych zasad azotowych [152,153]. W procesie tym istotną rolę odgrywają jony metali, szczególnie Mg(II) [154]. Związki kompleksowe kwasu orotowego z jonami metali wzbudzają szczególne zainteresowanie również w medycynie [155,156]. Kompleksy z platyną(II), palladem(II) i niklem(II) były badane pod względem ich ewentualnej aktywności przeciwnowotworowej [157,158]. Z tych powodów właściwości koordynacyjne kwasu orotowego są ostatnio przedmiotem wielu publikacji [159-175].

6.5.1. Preparatyka.

Związek cis-diamina(orotano)platyna(II) otrzymano modyfikując syntezę opisaną przez T. Solina i współpracowników [157] (zamiast trudnorozpuszczalnego kwasu orotowego użyto soli amonowej tego kwasu).

Syntezę soli amonowej kwasu orotowego przeprowadzono według procedury opisanej w literaturze [176].

Synteza kompleksu

Zmieszano w niewielkiej ilości wody (około 4-5 cm³) 0,5 mmol cisplatyny oraz 1 mmol AgNO₃. Otrzymaną zawiesinę mieszano przez 24 godziny (mieszadło magnetyczne) w temperaturze pokojowej, chroniąc od światła. Powstały osad AgCl odsączono. Sól amonową kwasu orotowego (0,5 mmol) rozpuszczono w 10 cm³ wody. Oba roztwory zmieszano ze sobą i pozostawiono na 24 godz. (chroniąc od światła). Otrzymano żółty osad.

Dla potwierdzenia składu kompleksu wykonano analizę elementarną.

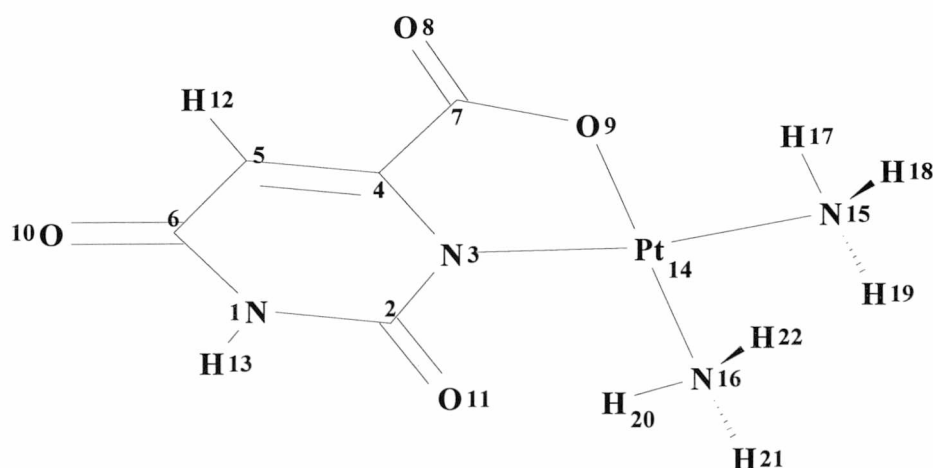
Wyniki analizy elementarnej dla związku o wzorze [Pt(C₅H₂N₂O₄)(NH₃)₂]:

Wartości doświadczalne [%]: C, 16,08; H, 2,17; N, 14,06.

Wartości teoretyczne [%]: C, 15,67; H, 2,11; N, 14,62; Pt, 50,90; O, 16,70.

6.5.2. Struktura molekularna cis-diamina(orotano)platyny(II)

W pracy podjęto badania teoretyczne nad strukturą molekularną cis-diamina(orotano)platyny(II). Optymalizację geometrii przeprowadzono z nałożeniem na molekułę elementów symetrii właściwych grupie punktowej C_s . Rysunek 21 przedstawia strukturę kompleksu i numerację atomów. W tabeli 21 porównano doświadczalne oraz obliczone parametry geometryczne badanego związku.



Rysunek 21. Schemat struktury molekularnej cis-diamina(orotano)platyny(II) wraz z numeracją atomów.

W strukturze molekularnej cis-[Pt(oro)(NH₃)₂] można wyróżnić dwa sprzężone pierścienie: pięcioczłonowy pierścień koordynacyjny oraz sześcioczłonowy pierścień uracylu. Kation Pt(NH₃)₂²⁺ przyłączony jest do zdeprotonowanego atomu tlenu grupy karboksylowej i zdeprotonowanego atomu N₃ uracylu. W kompleksie została zachowana konformacja cis dla dwóch grup NH₃. Ułożenie atomów wodoru w amoniakach jest analogiczne jak w przypadku cisplatyny. Dwa atomy H obu grup NH₃ leżą w płaszczyźnie cząsteczki, jeden atom H jest skierowany do atomu tlenu O₉, natomiast drugi H jest skierowany do atomu tlenu O₁₁. Umożliwia to powstawanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N₁₆-H₂₀...O₁₁ – rysunek 21.

Porównując obliczone parametry geometryczne i wartości doświadczalne (tab. 21) należy zwrócić uwagę na małą dokładność tych ostatnich (duże wartości odchyłeń standardowych).

Zebrane w tabeli 21 wyniki pokazują różne długości wiązania Pt-N skoordynowanych cząsteczek amoniaku. Efekt ten jest spowodowany wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym w którym uczestniczy atom azotu N16. Jak wynika z tabeli 21, funkcjonały DFT przewidują zdecydowanie krótsze odległości O11...N16 w porównaniu do danych doświadczalnych, ponieważ przeszacowują moc wiązania wodorowego. Najbardziej zbliżona do danych eksperymentalnych jest odległość O11...N16 uzyskana metodą MP2/LanL2DZ: 2,714 Å (exp. 2,733(42) Å). Generalnie, zastosowane w pracy funkcjonały dobrze odtwarzają długości wiązań platyna-ligand. Obliczone funkcjonałem mPW1PW/LanL2DZ długości wiązań Pt-N15 i Pt-N16 wynoszą 2,085 oraz 2,079 Å. Dla porównania należy zaznaczyć, że podobne wartości (2,082 i 2,085 Å) uzyskano, odpowiednio, dla wiązania Pt-N w karboplatynie i cisplatynie, na tym samym poziomie teorii. Wiązanie Pt-NH₃ jest krótsze w transplatynie: 2,050 Å (mPW1PW/LanL2DZ). Wszystkie zastosowane metody przewidują, iż wiązanie Pt-N3 (pierścień uracylu) jest najkrótsze w cis-[Pt(oro)(NH₃)₂] i wynosi 2,000 Å (mPW1PW/LanL2DZ). Obliczone długości wiązania platyna-tlen w badanym związku są nieznacznie krótsze od analogicznych w karboplatynie.

W cząsteczce badanego związku występują trzy grupy C=O. Wszystkie metody zgodnie przewidują jako najdłuższe (1,247 Å, mPW1PW//LanL2DZ/d95v**) wiązanie C2=O11, co jest spowodowane wiązaniem wodorowym (w obliczeniach izolowanej molekuly uwzględniono wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N16-H20...O11, a pominięto międzycząsteczkowe wiązania wodorowe). Wiązania C7=O8 oraz C2=O10 są krótsze, a ich długości wynoszą odpowiednio: 1,213 i 1,222 Å (mPW1PW w bazie LanL2DZ/d95v**). Uzyskane wyniki obliczeń są w bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Eksperymentalna długość wiązania

TABELA 21. Cis-[Pt(oro)(NH₃)₂]. Długości wiązań (Å) i wartości kątów (°).

	Exp. [157]	MP2	B3LYP	mPW1PW	B3LYP	mPW1PW
		LanL2DZ			LanL2DZ/d95v**	
r(Pt-N15)	2,039(31)	2,125	2,108	2,085	2,113	2,089
r(Pt-N16)	2,049(16)	2,118	2,102	2,079	2,100	2,076
r(Pt-N3)	2,012(28)	2,034	2,026	2,008	2,019	2,000
r(Pt-O9)	2,055(14)	2,022	2,021	2,004	2,006	1,989
r(C7-O9)	1,328(24)	1,380	1,358	1,349	1,329	1,321
r(C7-O8)	1,228(19)	1,262	1,243	1,237	1,218	1,213
r(C4-C7)	1,499(30)	1,533	1,520	1,513	1,523	1,517
r(C4-C5)	1,349(28)	1,385	1,368	1,362	1,361	1,356
r(C5-C6)	1,430(31)	1,472	1,457	1,451	1,455	1,450
r(C6-N1)	1,405(21)	1,435	1,424	1,415	1,414	1,406
r(N1-C2)	1,397(27)	1,407	1,389	1,381	1,381	1,373
r(C2-N3)	1,329(27)	1,388	1,375	1,367	1,368	1,361
r(N3-C4)	1,402(21)	1,420	1,399	1,392	1,386	1,379
r(C6-O10)	1,226(27)	1,273	1,255	1,249	1,227	1,222
r(C2-O11)	1,255(20)	1,292	1,279	1,274	1,252	1,247
∠ (N15-Pt-N16)	88,4(5)	96,8	97,3	97,0	96,7	96,5
∠ (N15-Pt-O9)	92,8(15)	83,4	84,2	84,3	85,2	85,3
∠ (N16-Pt-N3)	96,5(5)	96,7	96,1	96,1	95,4	95,2
∠ (Pt-O9-C7)	113,2(10)	115,5	115,6	115,7	115,5	115,5
∠ (O9-C7-C4)	117,0(13)	113,6	113,7	113,6	114,2	114,1
∠ (C7-C4-N3)	114,1(14)	115,1	115,3	115,2	115,2	115,1
∠ (C4-N3-Pt)	113,3(10)	112,7	112,9	113,0	112,4	112,3
∠ (N3-Pt-O9)	82,3(5)	83,1	82,4	82,5	82,7	82,9
∠ (O8-C7-O9)	120,9(15)	123,7	123,7	123,9	123,6	123,9
∠ (O8-C7-C4)	122,1(15)	122,7	122,6	122,5	122,1	122,0
∠ (O10-C6-C5)	127,2(15)	126,8	126,9	126,8	127,3	127,3
∠ (O10-C6-N1)	118,6(15)	120,2	119,9	119,9	120,1	120,1
∠ (O11-C2-N1)	116,0(15)	119,7	120,0	120,0	119,8	119,8
∠ (O11-C2-N3)	124,3(16)	123,9	123,3	123,2	124,0	124,0
∠ (N3-C4-C5)	124,4(15)	123,3	123,2	123,3	123,8	123,9
∠ (C4-C5-C6)	119,6(16)	119,9	119,9	119,7	119,6	119,4
∠ (C5-C6-N1)	114,4(15)	113,0	113,2	113,2	112,6	112,6
∠ (C6-N1-C2)	124,4(14)	127,4	126,9	126,9	127,8	127,9
∠ (N1-C2-N3)	119,7(14)	116,4	116,7	116,8	116,2	116,2
∠ (C2-N3-C4)	117,5(14)	120,0	120,1	120,1	120,1	120,0
∠ (C5-C4-C7)	121,4(15)	121,6	121,5	121,5	121,0	121,0
∠ (C2-N3-Pt)	129,1(11)	127,3	126,9	126,9	127,5	127,6
r(H20...O11)		1,718	1,634	1,608	1,648	1,622
r(O11...N16)	2,733(42)	2,714	2,651	2,627	2,659	2,635
∠ (O11...H20-N16)		155,8	158,6	158,8	158,5	159,0

C6-N1 to 1,405(21) Å, natomiast obliczona funkcjonałem mPW1PW (LanL2DZ/d95v**) wynosi 1,406 Å.

Zastosowanie bazy LanL2DZ/d95v** do przewidywania długości wiązań dla liganda organicznego prowadzi do zdecydowanej poprawy uzyskiwanych wyników i jest niezbędne dla prawidłowego odtwarzania struktur molekularnych badanych układów.

6.5.3. Widma oscylacyjne cis-diamina(orotano)platyny(II)

6.5.3.1. Drgania platyna-ligand

W ramach niniejszej pracy zmierzono po raz pierwszy widma w podczerwieni (FT-IR) oraz ramanowskie (FT-Raman) dla cis-[Pt(oro)(NH₃)₂].

W tabeli 22 przedstawiono współrzędne wewnętrzne dla badanego kompleksu. Uwzględniono fakt, że atom H20 bierze udział w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym i rozciąganie wiązania N16-H20 opisano odrębną współrzędną (S₂₃, tab. 22).

W tabeli 23 porównano wyniki doświadczalne oraz obliczone częstości, intensywności pasm w podczerwieni i aktywności rozproszenia ramanowskiego dla cis-[Pt(oro)(NH₃)₂].

Widma oscylacyjne w zakresie poniżej 600 cm⁻¹ są szczególnie interesujące, dostarczają bowiem bezpośredniej informacji o drganiach metal-ligand. Na rysunkach 22 i 23 przedstawiono doświadczalne i obliczone widmo ramanowskie i w podczerwieni tego kompleksu, w zakresie (50-650 cm⁻¹).

W widmie ramanowskim (rys. 22) występuje bardzo silne pasmo przy 604 cm⁻¹. Zarówno częstość, jak i intensywność tego pasma jest bardzo dobrze

TABELA 22. Współrzędne wewnętrzne dla cis-[Pt(oro)(NH₃)₂].

$S_1 = r_{14,15}$	$\nu(\text{Pt-N15})$	rozciąganie wiązania
$S_2 = r_{14,16}$	$\nu(\text{Pt-N16})$	
$S_3 = r_{14,3}$	$\nu(\text{Pt-N3})$	
$S_4 = r_{14,9}$	$\nu(\text{Pt-O})$	
$S_5 = r_{7,9}$	$\nu(\text{C-O9})$	
$S_6 = r_{7,8}$	$\nu(\text{C7=O8})$	
$S_7 = r_{7,4}$	$\nu(\text{C7-C4})$	
$S_8 = r_{4,3}$	$\nu(\text{C4-N3})$	
$S_9 = r_{4,5}$	$\nu(\text{C4=C5})$	
$S_{10} = r_{6,5}$	$\nu(\text{C6-C5})$	
$S_{11} = r_{6,1}$	$\nu(\text{C6-N1})$	
$S_{12} = r_{2,1}$	$\nu(\text{N1-C2})$	
$S_{13} = r_{2,3}$	$\nu(\text{C2-N3})$	
$S_{14} = r_{5,12}$	$\nu(\text{C5-H12})$	
$S_{15} = r_{6,10}$	$\nu(\text{C6=O10})$	
$S_{16} = r_{1,13}$	$\nu(\text{N1-H13})$	
$S_{17} = r_{2,11}$	$\nu(\text{C2=O11})$	
$S_{18} = r_{15,17} + r_{15,18} + r_{15,19}$	$\nu_s(\text{N15H}_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań N15-H
$S_{19} = 2r_{15,17} - r_{15,18} - r_{15,19}$	$\nu_a^I(\text{N15H}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań N15-H
$S_{20} = r_{15,18} - r_{15,19}$	$\nu_a^{II}(\text{N15H}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań N15-H
$S_{21} = r_{16,21} + r_{16,22}$	$\nu_s(\text{N16H}_2)$	symetryczne rozciąganie wiązań N16-H21 i N16-H22
$S_{22} = r_{16,21} - r_{16,22}$	$\nu_a(\text{N16H}_2)$	antysymetryczne rozciąganie wiązań N16-H21 i N16-H22
$S_{23} = r_{16,22}$	$\nu(\text{N16H20})$	rozciąganie wiązania N16-H20
$S_{24} = \beta_{17,19,15} + \beta_{17,18,15} + \beta_{19,18,15} - \beta_{14,17,15} - \beta_{14,18,15} - \beta_{14,19,15}$	$\delta_s(\text{N15H}_3)$	symetryczna deformacja grupy N15H ₃
$S_{25} = 2\beta_{19,18,15} - \beta_{17,19,15} + \beta_{17,18,15} +$	$\delta_a^I(\text{N15H}_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy N15H ₃
$S_{26} = 2\beta_{14,17,15} - \beta_{14,19,15} - \beta_{14,18,15}$	$\rho_r^I(\text{N15H}_3)$	kołysanie (I) grupy N15H ₃
$S_{27} = \beta_{17,19,15} - \beta_{17,18,15}$	$\delta_a^{II}(\text{N15H}_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy N15H ₃
$S_{28} = \beta_{14,19,15} - \beta_{14,18,15}$	$\rho_r^{II}(\text{N15H}_3)$	kołysanie (II) grupy N15H ₃
$S_{29} = \beta_{20,21,16} + \beta_{20,22,16} + \beta_{21,22,16} - \beta_{14,20,16} - \beta_{14,22,16} - \beta_{14,21,16}$	$\delta_s(\text{N16H}_3)$	symetryczna deformacja grupy N16H ₃

$S_{30} = 2\beta_{21,22,16} - \beta_{20,21,16} - \beta_{20,22,16}$	$\delta_a^I(\text{N16H}_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy N16H ₃
$S_{31} = 2\beta_{14,20,16} - \beta_{14,21,16} - \beta_{14,22,16}$	$\rho_r^I(\text{N16H}_3)$	kołysanie (I) grupy N16H ₃
$S_{32} = \beta_{20,21,16} - \beta_{20,22,16}$	$\delta_a^{II}(\text{N16H}_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy N16H ₃
$S_{33} = \beta_{14,21,16} - \beta_{14,22,16}$	$\rho_r^{II}(\text{N16H}_3)$	kołysanie (II) grupy N16H ₃
$S_{34} = 2\beta_{15,16,14} - \beta_{15,9,14} - \beta_{16,3,14}$	$\delta(\text{N15-Pt-N16})$	zginanie w płaszczyźnie N15-Pt-N16
$S_{35} = \beta_{15,9,14} - \beta_{16,3,14}$	$\delta(\text{O9-Pt-N15})$	zginanie w płaszczyźnie O9-Pt-N15
$S_{36} = \beta_{8,4,7} - \beta_{8,9,7}$	$\delta(\text{C7=O8})$	zginania w płaszczyźnie wiązań C=O i C-H
$S_{37} = \beta_{11,1,2} - \beta_{11,3,2}$	$\delta(\text{C2=O11})$	
$S_{38} = \beta_{12,4,5} - \beta_{12,6,5}$	$\delta(\text{C5-H12})$	
$S_{39} = \beta_{13,6,1} - \beta_{13,2,1}$	$\delta(\text{N1-H13})$	
$S_{40} = \beta_{10,5,6} - \beta_{10,1,6}$	$\delta(\text{C6=O10})$	
$S_{41} = \gamma_{8,9,7,4}$	$\gamma(\text{C7=O8})$	pozapłaszczyznowe wychylenia atomów
$S_{42} = \gamma_{11,3,2,1}$	$\gamma(\text{C2=O11})$	
$S_{43} = \gamma_{12,5,6,4}$	$\gamma(\text{C5-H12})$	
$S_{44} = \gamma_{13,2,1,6}$	$\gamma(\text{N1-H13})$	
$S_{45} = \gamma_{10,1,6,5}$	$\gamma(\text{C6=O10})$	
$S_{46} = \beta_{2,6,1} - \beta_{3,1,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{5,3,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6}$	$\delta(\text{R1})_U$	deformacje pierścienia uracylu
$S_{47} = 2\beta_{2,6,1} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{5,3,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6}$	$\delta(\text{R2})_U$	
$S_{48} = \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6}$	$\delta(\text{R3})_U$	
$S_{49} = \tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3}$	$\tau(\text{R1})_U$	deformacje torsyjne pierścienia uracylu
$S_{50} = \tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3}$	$\tau(\text{R2})_U$	
$S_{51} = -\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3}$	$\tau(\text{R3})_U$	
$S_{52} = \beta_{3,9,14} - 0.81\beta_{4,14,3} - 0.81\beta_{7,14,9} + 0.31\beta_{3,7,4} + 0.31\beta_{4,9,7}$	$\delta(\text{R1})_C$	deformacje pięciocząłowego pierścienia koordynacyjnego
$S_{53} = -1.12\beta_{4,14,3} + 1.12\beta_{7,14,9} - 1.81\beta_{3,7,4} + 1.81\beta_{4,9,7}$	$\delta(\text{R2})_C$	
$S_{54} = \tau_{3,4,7,9} + 0.31\tau_{9,14,3,4} + 0.31\tau_{7,9,14,3} - 0.81\tau_{14,3,4,7} - 0.81\tau_{4,7,9,14}$	$\tau(\text{R1})_C$	deformacje torsyjne pięciocząłowego pierścienia koordynacyjnego
$S_{55} = -1.12\tau_{4,7,9,14} + 1.12\tau_{14,3,4,7} - 1.81\tau_{7,9,14,3} + 1.81\tau_{9,14,3,4}$	$\tau(\text{R2})_C$	
$S_{56} = \tau_{5,4,3,14} + \tau_{7,4,3,2}$	$\tau(\text{U/C})$	deformacja torsyjna pierścienia uracylu względem pierścienia koordynacyjnego

$S_{57} = \gamma_{15,16,14,3}$	$\gamma(N15)$	pozapłaszczyznowe wychylenia atomów
$S_{58} = \gamma_{16,3,14,9}$	$\gamma(N16)$	
$S_{59} = \tau_{17,15,14,16} + \tau_{17,15,14,9} + \tau_{19,15,14,16}$ $+ \tau_{19,15,14,9} + \tau_{18,15,14,16} + \tau_{18,15,14,9}$	$\tau(N15H_3)$	drgania torsyjne grup NH_3
$S_{60} = \tau_{20,16,14,15} + \tau_{20,16,14,3} + \tau_{21,16,14,15}$ $+ \tau_{21,16,14,3} + \tau_{22,16,14,15} + \tau_{22,16,14,3}$	$\tau(N16H_3)$	

Oznaczenia jak w tabeli 10.

TABELA 23. Cis-diamina(ototano)platyna(II), częstości doświadczalne i teoretyczne ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu).

drganie nr	sym.	Exp.		mPW1PW	B3LYP	MP2	mPW1PW	B3LYP	PED(%)				
		IR	Raman	LanL2DZ			LanL2DZ/d95v**		mPW1PW(LanL2DZ/d95v**)				
Q ₁	A''			60 [6, 1]	58 [6, 1]	57 [6, 1]	54 [6, 1]	53 [6, 1]	τ _C (47)	τ _U (21)	τ _{U/C} (19)		
Q ₂	A''	72 w 83 w		78 [3, 0]	77 [3, 0]	72 [4, 1]	74 [2, 0]	73 [2, 0]	τ _C (66)	τ _{U/C} (18)			
Q ₃	A''	90 w		135 [0, 0]	134 [0, 0]	138 [0, 0]	105 [1, 0]	112 [1, 0]	τ(N15H ₃) (65)				
Q ₄	A''	115 w 130 w		114 [4, 0]	111 [5, 0]	109 [6, 0]	111 [3, 0]	105 [3, 0]	τ(N15H ₃) (32)	γ(N15) (23)	τ _{U/C} (18)		
Q ₅	A'	164 sh	165 w	155 [14, 1]	150 [13, 1]	157 [12, 1]	152 [13, 1]	146 [13, 1]	δ(N15-Pt-N16) (44)	δ(O9-Pt-N15) (38)			
Q ₆	A''	178 m	180 w	166 [23, 0]	164 [23, 0]	157 [20, 0]	154 [17, 0]	153 [17, 0]	τ _U (57)	τ(N15H ₃) (14)			
Q ₇	A''	197 w	194 w	200 [3, 0]	194 [2, 0]	184 [1, 0]	184 [0, 0]	181 [0, 0]	τ _U (93)				
Q ₈	A''	208 w	212 w	214 [3, 0]	209 [3, 0]	199 [3, 0]	211 [4, 0]	206 [4, 0]	γ(N16) (66)	τ _C (11)			
Q ₉	A'	235 m		216 [11, 0]	212 [11, 0]	211 [11, 0]	214 [7, 0]	210 [7, 0]	δ(O9-Pt-N15) (29)	ν(Pt-N3) (24)	δ(R1) _C (11)	δ(R3) _U (10)	
Q ₁₀	A''		240 sh	282 [0, 2]	275 [0, 2]	264 [0, 1]	259 [1, 1]	254 [1, 1]	γ(N15) (37)	τ(U/C) (25)	τ(R2) _U (14)		
Q ₁₁	A'	247 m 264 w	252 m	265 [10, 8]	260 [9, 9]	260 [17, 9]	262 [19, 8]	257 [17, 9]	δ(R1) _C (35)	ν(Pt-N3) (29)			
Q ₁₂	A''	287 vw	279 m	280 [26, 4]	274 [26, 4]	268 [20, 3]	277 [25, 3]	272 [25, 2]	δ(N15-Pt-N16) (32)	δ _C (22)	δ(O9-Pt-N15) (12)	δ(C6=O10) (10)	
Q ₁₃	A'	307 m	302 m	324 [11, 1]	316 [9, 1]	314 [7, 2]	323 [10, 1]	316 [8, 1]	ν(Pt-O) (30)	δ(C7=O8) (18)	ν(Pt-N3) (13)	δ(N15-Pt-N16) (10)	
Q ₁₄	A'	320 sh	324 w	345 [0, 1]	333 [0, 1]	294 [1, 1]	321 [0, 1]	312 [0, 1]	τ(N16H ₃) (83)	γ(N16) (13)			
Q ₁₅	A'	437 m	430 sh	428 [52, 0]	422 [47, 0]	410 [39, 1]	434 [44, 0]	429 [36, 0]	δ(C6=O10) (42)	δ(R2) _U (25)	δ(C2=O11) (11)		

Q ₁₆	A'	457 s	440 s	452 [17, 9]	442 [15, 11]	437 [15, 10]	452 [17, 8]	505 [2, 4]	$\delta(R2)_C$ (31)	$\nu(C4-N3)$ (13)	$\delta(C2=O11)$ (12)	$\nu(Pt-N15)$ (11)	
Q ₁₇	A'	500 vw	494 w	490 [8, 1]	467 [5, 3]	469 [6, 3]	464 [11, 3]	438 [9, 7]	$\nu(Pt-N15)$ (86)				
Q ₁₈	A'	516 w	513 s	498 [6, 8]	479 [10, 9]	479 [7, 9]	485 [11, 8]	464 [10, 10]	$\nu(Pt-N16)$ (77)				
Q ₁₉	A'		524 s	518 [0, 8]	501 [0, 6]	499 [1, 9]	516 [1, 4]	445 [21, 5]	δ_C (23)	$\nu(Pt-N16)$ (20)	$\nu(Pt-O)$ (12)	$\delta(C7=O8)$ (10)	
Q ₂₀	A''	543 vw		523 [8, 2]	515 [8, 2]	477 [6, 2]	515 [8, 2]	509 [8, 2]	$\tau(R1)_U$ (44)	$\gamma(C7=O8)$ (25)			
Q ₂₁	A'	608 w	604 vs	597 [23, 14]	587 [22, 15]	573 [22, 25]	602 [21, 14]	592 [20, 14]	$\delta(R3)_U$ (20)	$\delta(C2=O11)$ (17)	$\nu(C6-N1)$ (16)		
Q ₂₂	A'	618 w		623 [3, 2]	613 [4, 2]	608 [2, 1]	619 [3, 1]	610 [3, 1]	δ_U (58)	$\nu(Pt-N3)$ (18)			
Q ₂₃	A'	683 w	681 vw	674 [5, 1]	666 [5, 1]	656 [5, 1]	680 [4, 1]	674 [4, 1]	$\delta(C2=O11)$ (25)	$\delta(R2)_C$ (24)	$\delta(C6=O10)$ (20)		
Q ₂₄	A''	885 ^d ov		831 [106, 2]	809 [102, 2]	785 [134, 3]	681 [68, 2]	672 [68, 2]	$\gamma(N1-H13)$ (91)	$\tau(R1)_U$ (15)			
Q ₂₅	A''	ov		789 [17, 1]	771 [14, 1]	770 [4, 1]	739 [5, 1]	724 [7, 0]	$\rho_r^{II}(N15H_3)$ (59)	$\gamma(C6=O10)$ (16)			
Q ₂₆	A''	711 m		718 [19, 2]	707 [20, 2]	678 [10, 1]	778 [35, 1]	765 [30, 1]	$\gamma(C6=O10)$ (33)	$\rho_r^{II}(N15H_3)$ (32)			
Q ₂₇	A''			743 [1, 0]	730 [2, 0]	707 [0, 0]	740 [2, 0]	729 [0, 0]	$\gamma(C2=O11)$ (77)	$\gamma(C6=O10)$ (12)			
Q ₂₈	A'	761 m		797 [36, 3]	782 [32, 4]	773 [41, 3]	819 [35, 5]	804 [30, 6]	$\delta(C7=O8)$ (34)	$\nu(Pt-O)$ (29)			
Q ₂₉	A'	789 m	783 w	849 [30, 5]	834 [29, 5]	837 [26, 4]	786 [23, 2]	773 [23, 2]	$\rho_r^I(N15H_3)$ (87)				
Q ₃₀	A''	808 m	809 w	801 [13, 0]	784 [15, 0]	740 [9, 0]	802 [21, 0]	790 [21, 0]	$\gamma(C7=O8)$ (53)	$\gamma(C6=O10)$ (12)	$\gamma(C5-H12)$ (10)		
Q ₃₁	A''	833 m	834 w	850 [29, 1]	831 [26, 1]	827 [19, 1]	808 [18, 1]	791 [16, 1]	$\rho_r^{II}(N16H_3)$ (90)				
Q ₃₂	A''	ov		924 [39, 4]	913 [37, 4]	821 [36, 3]	875 [19, 3]	867 [20, 3]	$\gamma(C5-H12)$ (83)	$\gamma(C6=O10)$ (13)	$\gamma(C7=O8)$ (11)		

Q ₃₃	A'	905 br		979 [101, 1]	963 [95, 1]	948 [102, 2]	919 [73, 0]	906 [70, 0]	$\rho_r^I(\text{N16H}_3)$ (77)				
Q ₃₄	A'	954 m	958 w	949 [4, 3]	930 [4, 3]	911 [13, 2]	957 [22, 3]	939 [23, 4]	$\nu(\text{C6-C5})$ (29)	$\nu(\text{C6-N1})$ (17)	$\nu(\text{C7-C4})$ (13)		
Q ₃₅	A'	1038 m	1042 w	1041 [19, 4]	1022 [20, 4]	1005 [43, 9]	1048 [11, 7]	1031 [12, 7]	$\delta(\text{R1})_{\text{U}}$ (33)	$\nu(\text{C7-C4})$ (16)			
Q ₃₆	A'	1067 w	1065 m	1095 [32, 8]	1070 [34, 6]	1059 [30, 2]	1092 [24, 5]	1070 [25, 3]	$\delta(\text{R1})_{\text{U}}$ (18)	$\nu(\text{N1-C2})$ (17)	$\nu(\text{Pt-N3})$ (16)	$\nu(\text{C4-N3})$ (12)	
Q ₃₇	A'	1147 vw	1144 vw	1274 [120, 69]	1249 [162, 74]	1239 [185, 129]	1173 [0, 0]	1157 [2, 0]	$\delta(\text{C5-H12})$ (36)	$\nu(\text{C-O9})$ (12)	$\nu(\text{C4-N3})$ (10)		e
Q ₃₈	A'	1218 w	1218 vvs	1262 [155, 9]	1223 [110, 11]	1210 [81, 26]	1248 [12, 39]	1216 [6, 42]	$\nu(\text{C6-N1})$ (27)	$\nu(\text{C6-C5})$ (18)	$\nu(\text{C2-N3})$ (13)	$\delta(\text{C5-H12})$ (11)	f
Q ₃₉	A'	1296 s 1310 s	1295 w 1313 w	1339 [228, 1]	1319 [224, 1]	1364 [278, 4]	1295 [275, 3]	1293 [20, 2]	$\delta_s(\text{N15H}_3)$ (78)	$\nu(\text{C-O9})$ (11)			
Q ₄₀	A'	1336 s	1336 w	1166 [34, 5]	1139 [47, 8]	1103 [95, 24]	1316 [17, 5]	1274 [320, 9]	$\nu(\text{C-O9})$ (38)	$\delta_s(\text{N15H}_3)$ (23)			
Q ₄₁	A'	1358 sh 1373 vs	1360 sh 1370 m	1448 [191, 2]	1425 [141, 3]	1434 [367, 1]	1366 [467, 5]	1350 [427, 4]	$\delta_s(\text{N16H}_3)$ (77)				g
Q ₄₂	A'	1395 sh	ov	1391 [339, 3]	1370 [347, 2]	1381 [252, 50]	1393 [16, 6]	1377 [11, 5]	$\delta(\text{N1-H13})$ (55)				
Q ₄₃	A'	1420 s	1425 br	1416 [231, 71]	1382 [169, 58]	1361 [310, 20]	1436 [251, 54]	1400 [215, 46]	$\nu(\text{N1-C2})$ (30)	$\nu(\text{C2-N3})$ (12)	$\nu(\text{C4-N3})$ (11)		
Q ₄₄	A'	1472 m	1466 m	1485 [214, 12]	1447 [253, 9]	1418 [33, 44]	1505 [176, 10]	1466 [166, 9]	$\nu(\text{C4-N3})$ (24)	$\nu(\text{C2-N3})$ (17)	$\nu(\text{C6-C5})$ (10)	$\nu(\text{C6-N1})$ (10)	
Q ₄₅	A'	1573 sh	1570 w	1605 [25, 2]	1587 [23, 3]	1614 [41, 19]	1534 [69, 10]	1526 [101, 12]	$\delta_a^I(\text{N16H}_3)$ (86)				
Q ₄₆	A'		1589 w	1614 [7, 16]	1602 [106, 13]	1627 [51, 16]	1568 [14, 9]	1560 [9, 11]	$\delta_a^I(\text{N15H}_3)$ (97)				
Q ₄₇	A''			1638 [36, 6]	1623 [35, 6]	1643 [32, 5]	1589 [23, 5]	1581 [23, 5]	$\delta_a^{II}(\text{N15H}_3)$ (98)				
Q ₄₈	A'	1625 sh	1626 vs	1578 [35, 11]	1544 [45, 11]	1498 [15, 16]	1600 [29, 52]	1565 [26, 48]	$\nu(\text{C4=C5})$ (61)				
Q ₄₉	A''	ov	ov	1671 [47, 2]	1657 [45, 2]	1674 [45, 2]	1615 [31, 1]	1607 [29, 1]	$\delta_a^{II}(\text{N16H}_3)$ (98)				

Q ₅₀	A'	ov	ov	1552 [336, 18]	1521 [317, 20]	1520 [687, 3]	1637 [568, 4]	1603 [493, 6]	v(C2=O11) (54)				h
Q ₅₁	A'	1657 vvs	1646 vs	1644 [720, 159]	1609 [660, 156]	1585 [465, 205]	1637 [823, 113]	1601 [801, 118]	v(C6=O10) (75)				i
Q ₅₂	A'	1680 sh	1674 m	1624 [550, 45]	1583 [397, 52]	1505 [109, 63]	1650 [464, 29]	1611 [412, 28]	v(C7=O8) (87)				
Q ₅₃	A'	2815 m 2962 m		2689 [773, 69]	2706 [716, 70]	2880 [537, 86]	2755 [794, 61]	2768 [728, 62]	v(N16-H20) (97)				j
Q ₅₄	A'		3111 w	3130 [8, 62]	3097 [8, 62]	3061 [4, 54]	3116 [10, 65]	3084 [10, 65]	v(C5-H12) (100)				
Q ₅₅	A'	3157 ^d s	3155 ^d m	3459 [76, 87]	3413 [68, 95]	3387 [68, 84]	3472 [82, 95]	3425 [74, 102]	v(N1-H13) (100)				
Q ₅₆	A'	3175 s	3175 w	33263 [16, 131]	3223 [14, 142]	3210 [19, 103]	3304 [16, 145]	3263 [15, 154]	v _s (N15H ₃) (94)				
Q ₅₇	A'		3223 w	3345 [24, 153]	3399 [22, 164]	3298 [44, 112]	3367 [33, 152]	3320 [29, 163]	v _s (N16H ₂) (100)				
Q ₅₈	A'	3238 s	ov	3398 [49, 67]	3353 [43, 70]	3350 [47, 52]	3413 [51, 63]	3365 [45, 66]	v _a ^I (N15H ₃) (94)				
Q ₅₉	A''	3291 s	ov	3444 [46, 64]	3393 [37, 67]	3394 [40, 52]	3445 [27, 35]	3394 [48, 101]	v _a ^{II} (N15H ₃) (94)				
Q ₆₀	A''		3300 w	3437 [21, 57]	3480 [18, 62]	3385 [23, 51]	3447 [49, 86]	3393 [16, 27]	v _a (N16H ₂) (94)				

^a częstości od Q₄₅ do Q₆₀ skalowane przez: 0,945; wyjątek dla bazy LanL2DZ/d95v** częstości drgań Q₅₁ i Q₅₂ skalowane przez 0,9 (grupy C6=O10 oraz C7=O8 uczestniczą w międzycząsteczkowym wiązaniu wodorowym).

^d różnica częstości (doświadczalnej i teoretycznej) spowodowana międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym w ciele stałym.

e LanL2DZ (mPW1PW, B3LYP, MP2): δ(C5-H12) (42), v(C6-N1) (15) – podano średnie wartości (%) PED.

f LanL2DZ (mPW1PW, B3LYP, MP2): v(C-O9) (26), v(C6-C5) (19), v(C7-C4) (14), v(C6-N1) (13) – podano średnie wartości (%) PED.

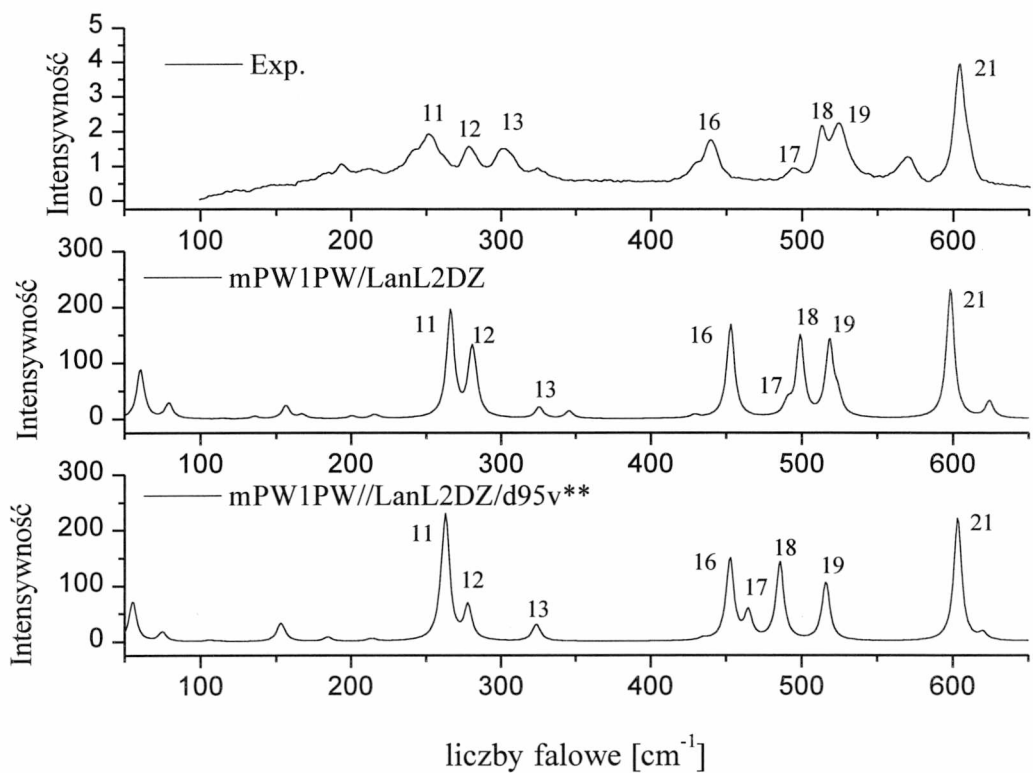
g LanL2DZ (mPW1PW, B3LYP, MP2): δ(N1-H13) (46), v(C2=O11) (21), v(C6=O10) (11), δ_s(N16H₃) (11) – podano średnie wartości (%) PED.

h LanL2DZ (mPW1PW, B3LYP, MP2): v(C2=O11) (34), δ_a^I(N16H₃) (27), δ(N1-H13) (14) – podano średnie wartości (%) PED.

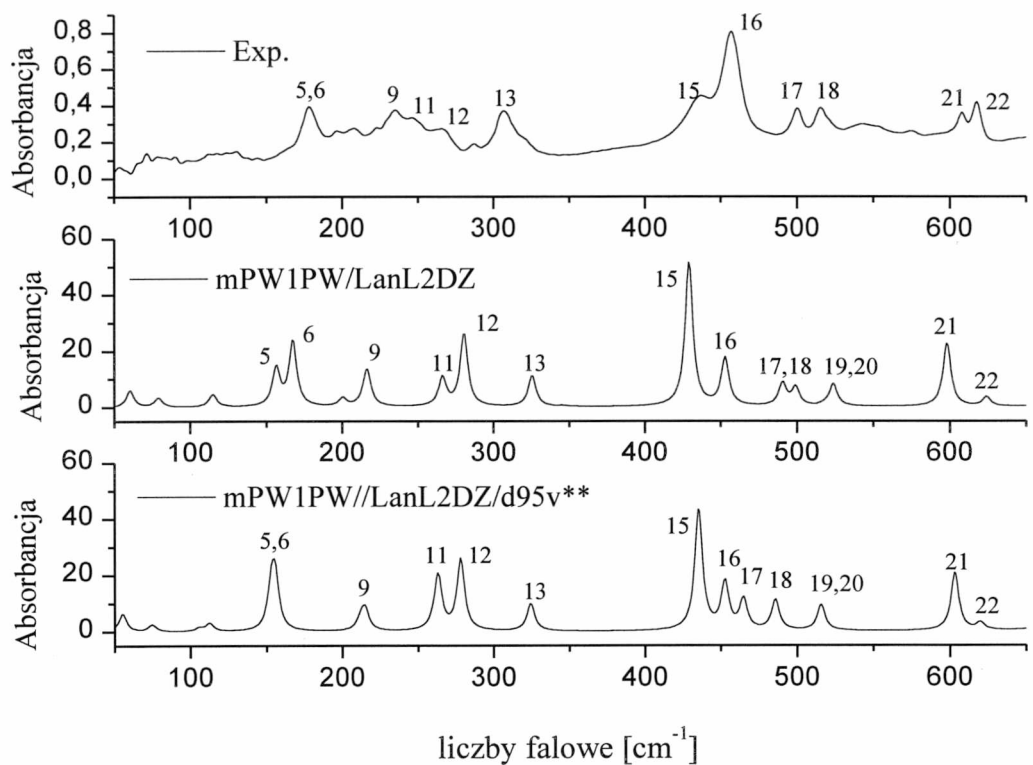
i LanL2DZ (mPW1PW, B3LYP, MP2): v(C6=O10) (35), v(C4=C5) (21), v(C6-C5) (13).

j dwa pasma mogą być wynikiem rezonansu Fermiego między Q₅₃ i nadtonem Q₄₃ lub nadtonem Q₄₄.

ov, pasma przykryte przez sąsiednie pasma. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 11.



Rysunek 22. Doświadczalne i obliczone widmo ramanowskie ($50\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{oro})(\text{NH}_3)_2]$. Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1} .



Rysunek 23. Doświadczalne i obliczone widmo w podczerwieni ($50\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{oro})(\text{NH}_3)_2]$. Szerokość połówkowa pasm w widmie teor. = 3 cm^{-1} .

odtworzana funkcjonalem mPW1PW w bazie LanL2DZ i w bazie LanL2DZ/d95v**. Jak wynika z rozkładu energii potencjalnej, pasmo to pochodzi od drgania Q_{21} , które odpowiada deformacji pierścienia uracylu, $\delta(R3)_U$, sprzężonej ze zginaniem $\delta(C2=O11)$ i rozciąganiem $\nu(C6-N1)$ (tab. 23). Następne dwa pasma, o dużym natężeniu w widmie ramanowskim, są obserwowane przy 524 i 513 cm^{-1} . Na podstawie wyników teoretycznych można stwierdzić, że pasmo przy 524 cm^{-1} pochodzi od drgania Q_{19} , które zawiera znaczny udział rozciągania wiązania Pt-N16. W tym złożonym drganiu uczestniczą ponadto: deformacja pierścienia koordynacyjnego, δ_C (23%), rozciąganie wiązania Pt-O (12%) oraz zginanie w płaszczyźnie $\delta(C7=O8)$ (10%). Silne pasmo przy 513 cm^{-1} w widmie ramanowskim (i słabe pasmo przy 516 cm^{-1} IR) można przypisać drganiu Q_{18} , które zawiera prawie 80% rozciągania wiązania Pt-N16. W widmie podczerwieni (rys. 23) obserwujemy ponadto pasmo o małym natężeniu położone przy 500 cm^{-1} . Rozkład energii potencjalnej wykazuje, że pasmo to pochodzi od drgania Q_{17} , które jest izolowanym drganiem rozciągającym $\nu(\text{Pt-N15})$. W widmie ramanowskim drganie Q_{17} generuje pasmo o małej intensywności.

Rozciąganie wiązania Pt-N3 (azot pierścienia uracylu) nie jest drganiem izolowanym. Znaczące udziały $\nu(\text{Pt-N3})$ zaobserwowano w drganiach: Q_9 , Q_{11} , Q_{13} oraz Q_{22} . Te złożone drgania generują pasma o średnim natężeniu w widmie podczerwieni (235, 247, 307 i 618 cm^{-1}). W widmie ramanowskim pasma przy 252 i 302 cm^{-1} przypisano odpowiednio drganiom Q_{11} i Q_{13} .

Podobnie jak w przypadku $\nu(\text{Pt-N3})$, również rozciąganie wiązania platyna-tlen jest rozproszone i uczestniczy w kilku drganiach normalnych. Największy udział $\nu(\text{Pt-O})$ zaobserwowano dla wspomnianego wcześniej drgania Q_{13} (30%) (307 cm^{-1} IR; 302 cm^{-1} Raman). Rozciąganie Pt-O wnosi też pewien udział do drgań Q_{19} oraz Q_{28} . Jak wykazały obliczenia, drganie Q_{19} generuje silne pasmo ramanowskie przy 524 cm^{-1} , natomiast drganiu Q_{28} przyporządkowano pasmo o średnim natężeniu w widmie podczerwieni (761 cm^{-1}).

W tabeli 24 porównano długości wiązań platyna-ligand oraz odpowiednie stałe siłowe dla cis-dimina(orotano)platyny(II) obliczone różnymi metodami. Jak

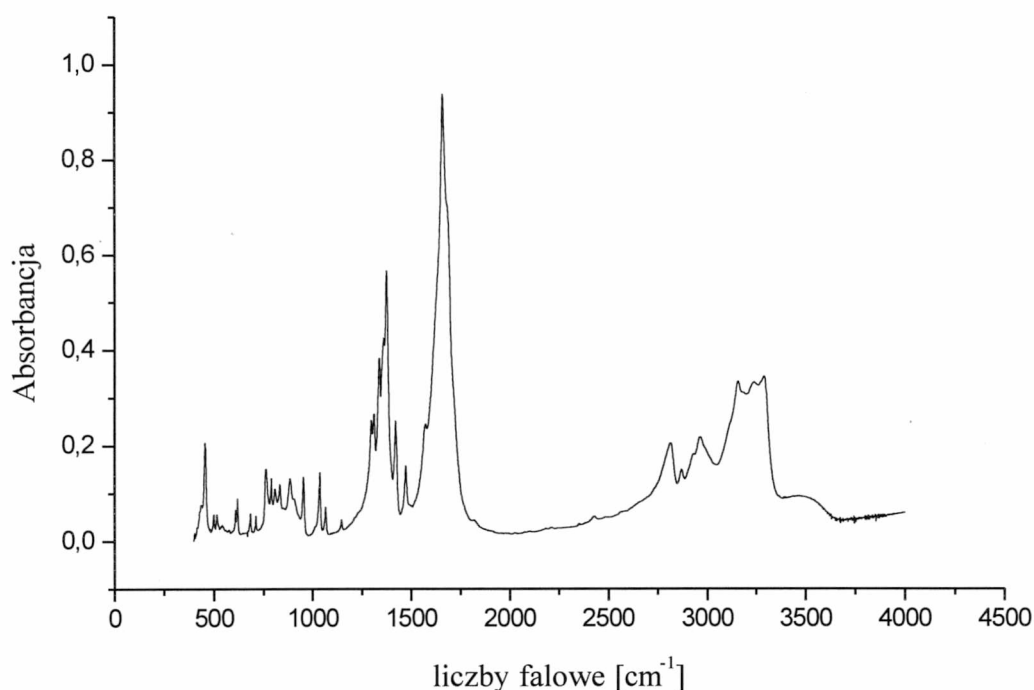
TABELA 24. Cis-diamina(orotano)platyna(II), obliczone stałe siłowe (mdyna/Å) oraz długości wiązań.

stała siłowa długość wiązania	MP2	B3LYP	mPW1PW	B3LYP	mPW1PW
	LanL2DZ			LanL2DZ/d95v**	
f(Pt-N15)	2,11	2,08	2,31	1,84	2,04
r(Pt-N15)	2,125	2,108	2,085	2,113	2,089
f(Pt-N16)	2,35	2,38	2,62	2,18	2,41
r(Pt-N16)	2,118	2,102	2,079	2,100	2,076
f(Pt-N3)	6,14	6,31	6,80	6,10	6,53
r(Pt-N3)	2,034	2,026	2,008	2,019	2,000
f(Pt-O9)	3,48	3,37	3,60	3,35	3,58
r(Pt-O9)	2,022	2,021	2,004	2,006	1,989

Eksperymentalne długości wiązań wynoszą [157]: Pt-N15: 2,039(31) Å; Pt-N16: 2,049(16) Å; Pt-N3: 2,012(28) Å; Pt-O9: 2,055(14) Å.

widać z porównania odpowiednich stałych siłowych dla cisplatyny (tab. 12), karboplatyny (tab. 20) i cis-[Pt(oro)(NH₃)₂] (tab. 24), siła wiązania Pt-N15 jest porównywalna z siłą wiązań Pt-N w tych związkach. Uzyskane (mPW1PW/LanL2DZ) wartości stałych siłowych wynoszą odpowiednio: 2,36; 2,33 i 2,31 mdyna/Å. Silniejszym (i krótszym) wiązaniem jest Pt-N16. W tym przypadku stała siłowa wynosi 2,62 mdyna/Å.

6.5.3.2. Drgania ligandów

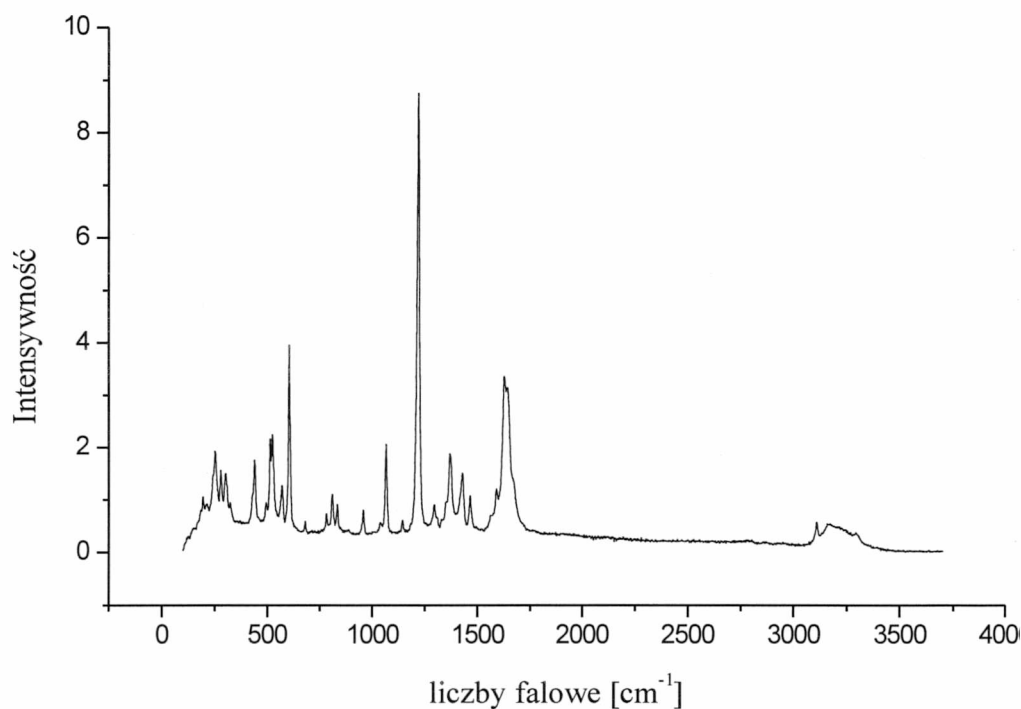


Rysunek 24. Doświadczalne widmo w podczerwieni (400–4000 cm⁻¹) cis-[Pt(oro)(NH₃)₂].

Na rysunkach 24 oraz 25 przedstawiono widmo w podczerwieni oraz ramanowskie cis-diamina(oro)tano)platyny(II).

Silne pasma w podczerwieni leżące w zakresie 3175-3300 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym N-H amoniaków. Dla grupy NH₃ (N15) współrzędne wewnętrzne opisujące drgania rozciągające zdefiniowano zgodnie z wcześniejszym schematem uzyskując trzy kombinacje: $\nu_s(\text{N15H}_3)$, $\nu_a^I(\text{N15H}_3)$,

$\nu_a^{\text{II}}(\text{N15H}_3)$. Wewnętrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N16-H20...O11 (rys. 21) wymusiło zmianę opisu drgań rozciągających N16H₃. Drgania atomów wodoru leżących poza płaszczyzną molekuly zdefiniowano jako symetryczne i antysymetryczne, natomiast osobno opisano rozciąganie wiązania N16-H20.



Rysunek 25. Doświadczalne widmo ramanowskie (50–4000 cm⁻¹) cis-[Pt(oro)(NH₃)₂].

Na podstawie obliczonego rozkładu energii potencjalnej słabe pasma ramanowskie przy 3300 i 3223 cm⁻¹ przypisano odpowiednio $\nu_a(\text{N16H}_2)$ (Q₆₀) oraz $\nu_s(\text{N16H}_2)$ (Q₅₇).

Fakt, że atom H20 uczestniczy w wiązaniu wodorowym spowodował przesunięcie pasma pochodzącego od drgania rozciągającego N16-H20 do niższych wartości liczb falowych (Q₅₃). Odpowiednie pasmo trudno jest jednak przypisać w doświadczalnym widmie w podczerwieni, ponieważ częstotści $\nu(\text{N16-H20})$ obliczone metodami DFT są znacznie za niskie. Jest to spowodowane przeszacowaniem przez te metody siły wiązań wodorowych, jak wykazano wcześniej w obliczeniach odległości N16...O11.

Prawdopodobnie rezonans Fermiego pomiędzy drganiem Q_{53} a nadtonem Q_{43} lub nadtonem Q_{44} powoduje pojawienie się w widmie podczerwieni dwóch pasm, o średnim natężeniu, przy 2815 i 2962 cm^{-1} .

Silne pasmo w podczerwieni (3157 cm^{-1}) i słabe pasmo w widmie ramanowskim (3155 cm^{-1}) przypisano drganiu rozciągającemu N1-H13. Analogiczne pasmo występuje w widmach ramanowskich: 1-metylouracylu [177] (3130 cm^{-1}) oraz $[\text{Ni}(\text{orotano})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3186 cm^{-1}) [175]. W tych związkach, w ciele stałym, grupa N1-H bierze udział w międzycząsteczkowym wiązaniu wodorowym, podobnie jak w przypadku badanego kompleksu [157].

Ostre pasmo o niewielkim natężeniu w widmie ramanowskim przy 3111 cm^{-1} przypisano $\nu(\text{C5-H12})$. Należy podkreślić, że częstość ta jest bardzo dobrze odtwarzana funkcjonalem mPW1PW w bazie LanL2DZ/d95v**.

W widmie ramanowskim badanego związku obserwujemy silne pasmo o złożonym charakterze, z maksimami przy 1674 , 1646 i 1626 cm^{-1} . Obliczenia na wszystkich poziomach przewidują największe wartości rozproszenia ramanowskiego dla pasm odpowiadających drganiom rozciągającym C=O oraz C=C (drgania Q_{52} , Q_{51} , Q_{50} i Q_{48}). Pasmo o liczbie falowej 1674 cm^{-1} przypisano $\nu(\text{C7=O8})$. Dla podobnego kompleksu kwasu orotowego z Ni(II) drganie to obserwowane jest przy 1661 cm^{-1} [175]. Jak widać w tabeli 23, wyniki uzyskane funkcjonalem mPW1PW są najbliższe wartościom eksperymentalnym. Pasmo o bardzo dużym natężeniu w widmie ramanowskim przypisano drganiu rozciągającemu $\nu(\text{C4=C5})$.

Wpływ wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego na drgania deformacyjne grup NH_3 jest dobrze widoczny w przypadku $\delta_s(\text{NH}_3)$. Zgodnie z oczekiwaniem, drganie $\delta_s(\text{N16H}_3)$, (Q_{41}) ma wyższą częstość (1373 cm^{-1}) niż drganie $\delta_s(\text{N15H}_3)$ (Q_{39}) ($1296/1310\text{ cm}^{-1}$).

Szczególną uwagę należy zwrócić na drgania Q_{40} , Q_{38} oraz Q_{37} . Rozkład energii potencjalnej wykazał dla Q_{40} przeważający udział drgania rozciągającego C-O. Jak widać w tabeli 23, zastosowane metody teoretyczne z bazą LanL2DZ całkowicie zawodzą w przewidywaniu częstości tego drgania. Obliczone w tej bazie częstości są za niskie o około $170\text{-}230\text{ cm}^{-1}$.

Drganie normalne Q_{38} generuje w widmie podczerwieni pasmo o małej intensywności przy 1218 cm^{-1} (odpowiednie pasmo w widmie ramanowskim ma największe natężenie). Obliczenia w bazie LanL2DZ w tym przypadku przeszacowują intensywności w podczerwieni.

Drganie Q_{37} odpowiada pasmom o bardzo małej intensywności w podczerwieni i widmie ramanowskim. Jednak obliczenia w bazie LanL2DZ znacznie przeszacowują zarówno częstotliwości Q_{37} , jak i intensywności w podczerwieni oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego dla tego drgania. Zastosowanie w obliczeniach tylko bazy LanL2DZ może doprowadzić do niewłaściwej interpretacji pasm odpowiadających drganiom ligandów. Zdecydowanie bardziej wiarygodne częstotliwości oraz intensywności odpowiednich pasm i rozkład energii potencjalnej można uzyskać stosując połączone bazy LanL2DZ (atom Pt) oraz d95v** (pozostałe atomy). Nasuwa się wniosek, iż niezbędne jest zastosowanie funkcji polaryzacyjnych (szczególnie na atomach tlenu) w celu poprawnego przewidywania widm oscylacyjnych związków kompleksowych metali z ligandami organicznymi.

6.6. Związki kompleksowe platyny(II) z pirydyną i jej metylowymi pochodnymi (2- i 3-pikoliną).

Mimo blisko czterdziestoletnich, intensywnych badań na związkami platyny(II) pod względem ich aktywności antynowotworowej, tylko cisplatyna i karboplatyna są szeroko wykorzystywane w chemioterapii. Ostatnio otrzymano kilka nowych związków o obiecujących właściwościach przeciwnowotworowych, wśród których uwagę przyciągnęły kompleksy pirydynowe [178-180]. Do badań klinicznych wszedł, między innymi, związek cis-[PtCl₂(NH₃)(2-metylopirydyna)], (AMD473) [181,182].

6.6.1. Struktury molekularne

W pracy zbadano trzy związki kompleksowe platyny(II) zawierające cząsteczkę pirydyny lub jej metylową pochodną.

Rysunek 26 przedstawia struktury molekularne oraz numerację atomów następujących związków:

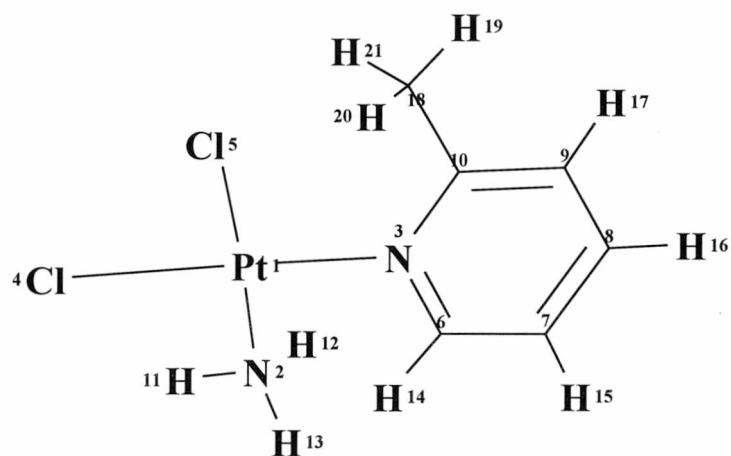
V; cis-aminadichloro-2-metylopirydyna-platyna(II),
cis-aminadichloro-2-pikolina-platyna(II).

VI; cis-aminadichloro-3-metylopirydyna-platyna(II),
cis-aminadichloro-3-pikolina-platyna(II).

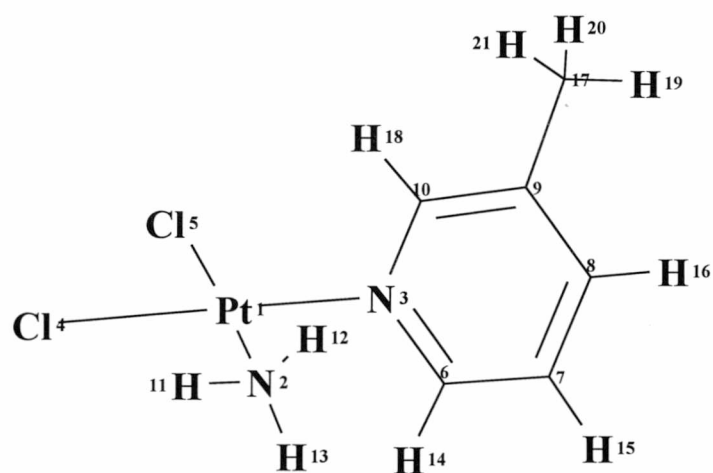
VII; cis-aminadichloro-pirydyna-platyna(II).

Tabele 25, 26 i 27 przedstawiają porównanie parametrów geometrycznych badanych związków obliczonych funkcjonalami mPW1PW i B3LYP oraz metodą MP2 w bazie LanL2DZ.

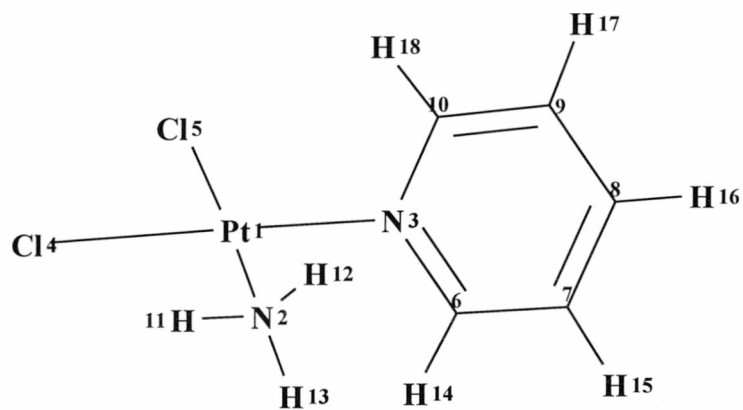
Optymalizację geometrii wykonano bez nakładania na molekuly elementów symetrii.



V; cis-aminadichloro-2-metylopyrydyna-platyna(II)



VI; cis-aminadichloro-3-metylopyrydyna-platyna(II)



VII; cis-aminadichloro-pyrydyna-platyna(II)

Rysunek 26. Schemat struktur molekularnych oraz numeracja atomów dla związków V, VI, VII.

TABELA 25. Parametry geometryczne związków **V**, **VI**, **VII**^a obliczone funkcjonalem mPW1PW w bazie LanL2DZ. Długości wiązań (Å), wartości kątów (°).

	związek V	związek VI	związek VII
r(Pt-N2)	2,089	2,089	2,089
r(Pt-N3)	2,034	2,028	2,027
r(Pt-Cl4)	2,391	2,392	2,390
r(Pt-Cl5)	2,380	2,376	2,375
r(N3-C6)	1,360	1,359	1,359
r(C6-C7)	1,391	1,392	1,394
r(C7-C8)	1,402	1,402	1,402
r(C8-C9)	1,397	1,403	1,400
r(C9-C10)	1,405	1,403	1,396
r(N3-C10)	1,367	1,357	1,360
r(C9-CH ₃)		1,506	
r(C10-CH ₃)	1,498		
∠ (N-Pt-N)	95,9	95,6	95,9
∠ (Cl-Pt-Cl)	94,8	94,4	94,4
∠ (Cl5-Pt-N3)	86,6	87,4	87,2
∠ (Cl4-Pt-N2)	82,7	82,6	82,5
∠ (C10-N3-C6)	120,2	119,4	119,2
∠ (N3-C6-C7)	122,3	121,4	122,0
∠ (C6-C7-C8)	118,6	119,3	119,1
∠ (C7-C8-C9)	118,6	119,7	118,7
∠ (C8-C9-C10)	120,7	117,6	119,5
∠ (C9-C10-N3)	119,5	122,6	121,5
∠ (C17-C9-C10)		119,8	
∠ (C17-C9-C8)		122,5	
∠ (C18-C10-N3)	118,8		
∠ (C18-C10-C9)	121,7		
∠ (C10-N3-Pt-Cl5)	76,5	53,4	53,9
∠ (C6-N3-Pt-N2)	81,3	57,9	58,7
∠ (C10-N3-Pt-N2)	-103,8	-125,2	-124,7
∠ (C6-N3-Pt-Cl5)	-98,4	-123,4	-122,7
r(H21...Pt)	3,034		
∠ (Pt...H21-C18)	87,9		
r(H20...Pt)	2,998		
∠ (Pt...H20-C18)	89,8		
r(H19...Pt)	4,280		
∠ (H19-C18-C10-C9)	-4,2		

^a **V**; cis-aminadichloro-2-metylopirydyna-platyna(II),
VI; cis-aminadichloro-3-metylopirydyna-platyna(II),
VII; cis-aminadichloro-pirydyna-platyna(II).

TABELA 26. Parametry geometryczne związków **V**, **VI**, **VII**^a obliczone funkcją B3LYP w bazie LanL2DZ. Długości wiązań (Å), wartości kątów (°).

	związek V	związek VI	związek VII
r(Pt-N2)	2,115	2,114	2,115
r(Pt-N3)	2,060	2,052	2,051
r(Pt-Cl4)	2,416	2,417	2,416
r(Pt-Cl5)	2,405	2,400	2,399
r(N3-C6)	1,366	1,365	1,365
r(C6-C7)	1,397	1,398	1,400
r(C7-C8)	1,407	1,408	1,408
r(C8-C9)	1,403	1,409	1,406
r(C9-C10)	1,411	1,409	1,402
r(N3-C10)	1,374	1,364	1,366
r(C9-CH ₃)		1,514	
r(C10-CH ₃)	1,506		
∠ (N-Pt-N)	95,9	95,5	95,8
∠ (Cl-Pt-Cl)	95,1	94,7	94,7
∠ (Cl5-Pt-N3)	86,6	87,6	87,3
∠ (Cl4-Pt-N2)	82,4	82,2	82,2
∠ (C10-N3-C6)	120,0	119,2	119,1
∠ (N3-C6-C7)	122,4	121,4	122,0
∠ (C6-C7-C8)	118,6	119,3	119,2
∠ (C7-C8-C9)	118,8	119,7	118,6
∠ (C8-C9-C10)	120,7	117,7	119,5
∠ (C9-C10-N3)	119,5	122,6	121,6
∠ (C17-C9-C10)		119,9	
∠ (C17-C9-C8)		122,5	
∠ (C18-C10-N3)	119,1		
∠ (C18-C10-C9)	121,5		
∠ (C10-N3-Pt-Cl5)	75,4	52,9	53,8
∠ (C6-N3-Pt-N2)	81,0	57,0	58,3
∠ (C10-N3-Pt-N2)	-103,9	-125,8	-124,8
∠ (C6-N3-Pt-Cl5)	-98,7	-124,3	-123,1
r(H21...Pt)	3,068		
∠ (Pt...H21-C18)	88,5		
r(H20...Pt)	3,054		
∠ (Pt...H20-C1)8	89,2		
r(H19...Pt)	4,326		
∠ (H19-C18-C10-C9)	-3,3		

^a **V**; cis-aminadichloro-2-metylopirydyna-platyna(II);
VI; cis-aminadichloro-3-metylopirydyna-platyna(II),
VII; cis-aminadichloro-pirydyna-platyna(II).

TABELA 27. Parametry geometryczne związków **V**, **VI**, **VII**^a obliczone metodą MP2 w bazie LanL2DZ. Długości wiązań (Å), wartości kątów (°).

	związek V	związek VI	związek VII
r(Pt-N2)	2,118	2,119	2,120
r(Pt-N3)	2,064	2,060	2,061
r(Pt-Cl4)	2,408	2,409	2,408
r(Pt-Cl5)	2,397	2,395	2,394
r(N3-C6)	1,383	1,381	1,382
r(C6-C7)	1,414	1,418	1,418
r(C7-C8)	1,422	1,421	1,423
r(C8-C9)	1,420	1,429	1,423
r(C9-C10)	1,425	1,422	1,417
r(N3-C10)	1,388	1,382	1,382
r(C9-CH ₃)		1,531	
r(C10-CH ₃)	1,525		
∠ (N-Pt-N)	94,6	94,4	94,6
∠ (Cl-Pt-Cl)	95,3	95,1	95,0
∠ (Cl5-Pt-N3)	86,2	86,8	86,6
∠ (Cl4-Pt-N2)	83,9	83,8	83,7
∠ (C10-N3-C6)	120,5	119,7	119,6
∠ (N3-C6-C7)	121,8	121,1	121,5
∠ (C6-C7-C8)	119,0	119,5	119,4
∠ (C7-C8-C9)	118,7	119,6	118,6
∠ (C8-C9-C10)	120,8	118,0	119,7
∠ (C9-C10-N3)	119,3	122,2	121,2
∠ (C17-C9-C10)		120,3	
∠ (C17-C9-C8)		121,7	
∠ (C18-C10-N3)	118,4		
∠ (C18-C10-C9)	122,3		
∠ (C10-N3-Pt-Cl5)	80,1	61,3	62,5
∠ (C6-N3-Pt-N2)	85,0	66,3	67,8
∠ (C10-N3-Pt-N2)	-100,0	-117,4	-116,2
∠ (C6-N3-Pt-Cl5)	-94,9	-115,0	-113,5
r(H21...Pt)	3,073		
∠ (Pt...H21-C18)	87,5		
r(H20...Pt)	3,033		
∠ (Pt...H20-C18)	89,6		
r(H19...Pt)	4,324		
∠ (H19-C18-C10-C9)	-2,3		

^a **V**; cis-aminadichloro-2-metylopirydyna-platyna(II);
VI; cis-aminadichloro-3-metylopirydyna-platyna(II),
VII; cis-aminadichloro-pirydyna-platyna(II).

Jak widać w tabelach, położenie grupy metylowej w pierścieniu pirydyny nie wpływa znacząco na długość wiązania Pt-N2. Dla trzech badanych związków przewidywana długość wiązania platyna-azot (grupa NH₃) wynosi 2,089 Å (mPW1PW/LanL2DZ). Zauważono natomiast wpływ grupy CH₃ na długość wiązania Pt-N3 (pierścień pirydyny). Dla związków **VI** i **VII** funkcjonal mPW1PW/LanL2DZ przewiduje podobne wartości (2,027 i 2,028 Å), natomiast wiązanie Pt-N3 jest nieco dłuższe w związku **V** (2,034 Å). Podobne różnice zaobserwowano w długościach wiązań platyna-chlor. Długość wiązania Pt-Cl4 dla związków **V**, **VI**, **VII** wynosi 2,391±0,001 Å, natomiast długość wiązania Pt-Cl5 jest zbliżona w związkach **VI** i **VII** (2,375 i 2,376 Å), ale jest większa w związku **V** (2,380 Å). Generalnie, w trzech badanych związkach, funkcjonal mPW1PW/LanL2DZ przewiduje, że wiązanie Pt-Cl5 jest krótsze niż Pt-Cl4.

Doświadczalne badania strukturalne dla związków **V** i **VI** [183] wykazały różne ułożenie pierścienia pirydyny względem płaszczyzny tworzonej przez atomy PtN₂Cl₂. Ligand 2-metylopirydyny jest ułożony niemal prostopadle (102,7⁰) względem szkieletu PtN₂Cl₂, natomiast pierścień 3-metylopirydyny nachylony jest pod kątem 48,9⁰. Należy podkreślić, że zastosowane w pracy metody teoretyczne bardzo dobrze odtwarzają nachylenie pierścienia ligandów względem szkieletu PtN₂Cl₂. Autorzy pracy [183] stwierdzili, iż grupa metylowa w związku **V** leży nad płaszczyzną PtN₂Cl₂. To sugeruje możliwość występowania sterycznego oddziaływania pomiędzy grupą CH₃ a atomem platyny. W obliczeniach metodą mPW1PW/LanL2DZ odległości H21...Pt oraz H20...Pt wynoszą odpowiednio: 3,034 oraz 2,998 Å, a przewidywane wartości kątów Pt...H21-C18 i Pt...H20-C18 wynoszą: 87,9⁰ i 89,8⁰. Wartości te potwierdzają hipotezę o możliwych oddziaływaniach między atomem platyny a atomem H20 (nad platyną).

Wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy przewidują, z bardzo dobrą dokładnością, strukturę badanych związków, wykazując jednocześnie możliwość występowania wspomnianych oddziaływań przestrzennych dla związku **V**. Można zatem stwierdzić, iż zastosowane w pracy funkcjonały DFT stanowią

wiarygodne narzędzie do badania struktur molekularnych związków kompleksowych platyny(II).

6.6.2. Widma oscylacyjne związków kompleksowych platyny(II) z pirydyną i jej pochodnymi.

Widmom oscylacyjnym pirydyny [184-189] oraz jej pochodnym metylowym [190-195] poświęcono wiele prac. Podobne zainteresowanie wzbudzają związki kompleksowe z pirydyną i jej pochodnymi [196-208].

W tabelach 28, 29 i 30 przedstawiono współrzędne wewnętrzne zastosowane do analizy drgań normalnych. Tabele 31, 32 i 33 zawierają częstości teoretyczne oraz obliczone intensywności pasm w podczerwieni oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego odpowiednio dla związków **V**, **VI** i **VII**. W obliczeniach wykorzystano metodę MP2 i dwa funkcjonały DFT (mPW1PW i B3LYP). W trzech przypadkach zastosowano bazę LanL2DZ. Obliczone częstości porównano z wartościami doświadczalnymi (IR i Raman) zmierzonymi dla ligandów [208]. W przypadku związku **VII** (tabela 33) podano również fazy poszczególnych drgań (+ lub -) dla zobrazowania ich sprzężeń. Porównanie takie jest możliwe, gdyż jak wykazano wcześniej, koordynacja pirydyny ma niewielki wpływ na charakter widma w zakresie powyżej 650 cm^{-1} [196].

Na rysunkach 27 i 28 przedstawiono obliczone widma w podczerwieni oraz ramanowskie ($100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) badanych związków.

TABELA 28. Współrzędne wewnętrzne dla cis-aminadichloro-2-metylopirydyna-platyny(II) (V).

$S_1 = r_{1,2}$	$v(\text{Pt-N2})$	rozciąganie wiązania
$S_2 = r_{1,3}$	$v(\text{Pt-N3})$	
$S_3 = r_{1,4}$	$v(\text{Pt-Cl4})$	
$S_4 = r_{1,5}$	$v(\text{Pt-Cl5})$	
$S_5 = r_{3,6}$	$v(\text{N3-C6})$	
$S_6 = r_{6,7}$	$v(\text{C6-C7})$	
$S_7 = r_{7,8}$	$v(\text{C7-C8})$	
$S_8 = r_{8,9}$	$v(\text{C8-C9})$	
$S_9 = r_{9,10}$	$v(\text{C9-C10})$	
$S_{10} = r_{10,3}$	$v(\text{C10-N3})$	
$S_{11} = r_{6,14}$	$v(\text{C6-H})$	
$S_{12} = r_{7,15}$	$v(\text{C7-H})$	
$S_{13} = r_{8,16}$	$v(\text{C8-H})$	
$S_{14} = r_{9,17}$	$v(\text{C9-H})$	
$S_{15} = r_{10,18}$	$v(\text{C10-C18})$	
$S_{16} = r_{2,11} + r_{2,12} + r_{2,13}$	$v_s(\text{NH}_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań N2-H
$S_{17} = 2r_{2,11} - r_{2,12} - r_{2,13}$	$v_a^I(\text{NH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań N2-H
$S_{18} = r_{2,12} - r_{2,13}$	$v_a^{II}(\text{NH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań N2-H
$S_{19} = \beta_{11,13,2} + \beta_{11,12,2} + \beta_{13,12,2} - \beta_{1,11,2} - \beta_{1,12,2} - \beta_{1,13,2}$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	symetryczna deformacja grupy NH_3
$S_{20} = 2\beta_{13,12,2} - \beta_{11,13,2} + \beta_{11,12,2}$	$\delta_a^I(\text{NH}_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy NH_3
$S_{21} = 2\beta_{1,11,2} - \beta_{1,13,2} - \beta_{1,12,2}$	$\rho_r^I(\text{NH}_3)$	kołysanie (I) grupy NH_3
$S_{22} = \beta_{11,13,2} - \beta_{11,12,2}$	$\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy NH_3
$S_{23} = \beta_{1,13,2} - \beta_{1,12,2}$	$\rho_r^{II}(\text{NH}_3)$	kołysanie (II) grupy NH_3
$S_{24} = \beta_{6,10,3} - \beta_{3,7,6} + \beta_{8,6,7} - \beta_{9,7,8} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R1})$	deformacje pierścienia pirydyny w płaszczyźnie
$S_{25} = 2\beta_{6,10,3} - \beta_{3,7,6} - \beta_{8,6,7} + 2\beta_{9,7,8} - \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R2})$	
$S_{26} = \beta_{3,7,6} - \beta_{8,6,7} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R3})$	
$S_{27} = \tau_{3,6,7,8} - \tau_{6,7,8,9} + \tau_{7,8,9,10} - \tau_{8,9,10,3} + \tau_{9,10,3,6} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R1})$	deformacje torsyjne pierścienia pirydyny
$S_{28} = \tau_{3,6,7,8} - \tau_{7,8,9,10} + \tau_{8,9,10,3} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R2})$	
$S_{29} = -\tau_{3,6,7,8} + 2\tau_{6,7,8,9} - \tau_{7,8,9,10} - \tau_{8,9,10,3} + 2\tau_{9,10,3,6} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R3})$	
$S_{30} = \beta_{14,3,6} - \beta_{14,7,6}$	$\delta(\text{C6-H})$	zginanie wiązań w płaszczyźnie pirydyny
$S_{31} = \beta_{15,6,7} - \beta_{15,8,7}$	$\delta(\text{C7-H})$	
$S_{32} = \beta_{16,7,8} - \beta_{16,9,8}$	$\delta(\text{C8-H})$	
$S_{33} = \beta_{17,8,9} - \beta_{17,10,9}$	$\delta(\text{C9-H})$	
$S_{34} = \beta_{18,9,10} - \beta_{18,3,10}$	$\delta(\text{C10-C18})$	
$S_{35} = \beta_{4,5,1}$	$\delta(\text{Cl-Pt-Cl})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-Cl
$S_{36} = \beta_{2,3,1}$	$\delta(\text{Pt-N2})$	zginanie wiązania Pt-N2 w płaszczyźnie PtN_2Cl_2
$S_{37} = \beta_{4,2,1} - \beta_{5,3,1}$	$\delta(\text{Cl-Pt-N})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-N
$S_{38} = \beta_{6,1,3} - \beta_{10,1,3}$	$\delta(\text{Pt-N3})$	zginanie wiązania Pt-N3 w płaszczyźnie pirydyny
$S_{39} = \tau_{10,3,1,2} + \tau_{10,3,1,5} + \tau_{6,3,1,2} + \tau_{6,3,1,5}$	$\tau(\text{ring})/\text{Pt}$	torsja pierścienia względem PtN_2Cl_2
$S_{40} = \gamma_{14,3,6,7}$	$\gamma(\text{C6-H})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów
$S_{41} = \gamma_{15,6,7,8}$	$\gamma(\text{C7-H})$	
$S_{42} = \gamma_{16,7,8,9}$	$\gamma(\text{C8-H})$	
$S_{43} = \gamma_{17,8,9,10}$	$\gamma(\text{C9-H})$	
$S_{44} = \gamma_{18,9,10,3}$	$\gamma(\text{C10-C18})$	
$S_{45} = \gamma_{3,6,1,10}$	$\gamma(\text{N3})$	wychylenie N3 poza płaszczyznę pirydyny

$S_{46} = \tau_{11,2,1,3} + \tau_{11,2,1,4} + \tau_{13,2,1,3} + \tau_{13,2,1,4} + \tau_{12,2,1,3} + \tau_{12,2,1,4}$	$\tau(\text{NH}_3)$	torsja grupy NH_3
$S_{47} = \tau_{4,5,1,3} + \tau_{3,2,1,4} + \tau_{2,3,1,5} + \tau_{5,4,1,2}$	$\pi_b(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 (typu „łódka”)
$S_{48} = \tau_{4,5,1,3} - \tau_{3,2,1,4} + \tau_{2,3,1,5} - \tau_{5,4,1,2}$	$\pi_s(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 (typu „siodło”)
$S_{49} = r_{18,19} + r_{18,20} + r_{18,21}$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań C10-H
$S_{50} = 2r_{18,19} - r_{18,20} - r_{18,21}$	$\nu_a^I(\text{CH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań C10-H
$S_{51} = r_{18,20} - r_{18,21}$	$\nu_a^{II}(\text{CH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań C10-H
$S_{52} = \beta_{19,21,18} + \beta_{19,20,18} + \beta_{21,20,18} - \beta_{10,19,18} - \beta_{10,20,18} - \beta_{10,21,18}$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	symetryczna deformacja grupy CH_3
$S_{53} = 2\beta_{21,20,18} - \beta_{19,21,18} + \beta_{19,20,18}$	$\delta_a^I(\text{CH}_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy CH_3
$S_{54} = 2\beta_{10,19,18} - \beta_{10,21,18} - \beta_{10,20,18}$	$\rho_r^I(\text{CH}_3)$	kołysanie (I) grupy CH_3
$S_{55} = \beta_{19,21,18} - \beta_{19,20,18}$	$\delta_a^{II}(\text{CH}_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy CH_3
$S_{56} = \beta_{10,21,18} - \beta_{10,20,18}$	$\rho_r^{II}(\text{CH}_3)$	kołysanie (II) grupy CH_3
$S_{57} = \tau_{19,18,10,3} + \tau_{19,18,10,9} + \tau_{21,18,10,3} + \tau_{21,18,10,9} + \tau_{20,18,10,3} + \tau_{20,18,10,9}$	$\tau(\text{CH}_3)$	torsja grupy CH_3

TABELA 29. Współrzędne wewnętrzne dla cis-aminadichloro-3-metylopirydyna-platyny(II) (V

$S_1 = r_{1,2}$	$v(\text{Pt-N2})$	rozciąganie wiązania
$S_2 = r_{1,3}$	$v(\text{Pt-N3})$	
$S_3 = r_{1,4}$	$v(\text{Pt-Cl4})$	
$S_4 = r_{1,5}$	$v(\text{Pt-Cl5})$	
$S_5 = r_{3,6}$	$v(\text{N3-C6})$	
$S_6 = r_{6,7}$	$v(\text{C6-C7})$	
$S_7 = r_{7,8}$	$v(\text{C7-C8})$	
$S_8 = r_{8,9}$	$v(\text{C8-C9})$	
$S_9 = r_{9,10}$	$v(\text{C9-C10})$	
$S_{10} = r_{10,3}$	$v(\text{C10-N3})$	
$S_{11} = r_{6,14}$	$v(\text{C6-H})$	
$S_{12} = r_{7,15}$	$v(\text{C7-H})$	
$S_{13} = r_{8,16}$	$v(\text{C8-H})$	
$S_{14} = r_{9,17}$	$v(\text{C9-C17})$	
$S_{15} = r_{10,18}$	$v(\text{C10-H})$	
$S_{16} = r_{2,11} + r_{2,12} + r_{2,13}$	$v_s(\text{NH}_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań N2-H
$S_{17} = 2r_{2,11} - r_{2,12} - r_{2,13}$	$v_a^I(\text{NH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań N2-H
$S_{18} = r_{2,12} - r_{2,13}$	$v_a^{II}(\text{NH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań N2-H
$S_{19} = \beta_{11,13,2} + \beta_{11,12,2} + \beta_{13,12,2} - \beta_{1,11,2} - \beta_{1,12,2} - \beta_{1,13,2}$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	symetryczna deformacja grupy NH_3
$S_{20} = 2\beta_{13,12,2} - \beta_{11,13,2} + \beta_{11,12,2}$	$\delta_a^I(\text{NH}_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy NH_3
$S_{21} = 2\beta_{1,11,2} - \beta_{1,13,2} - \beta_{1,12,2}$	$\rho_r^I(\text{NH}_3)$	kołysanie (I) grupy NH_3
$S_{22} = \beta_{11,13,2} - \beta_{11,12,2}$	$\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy NH_3
$S_{23} = \beta_{1,13,2} - \beta_{1,12,2}$	$\rho_r^{II}(\text{NH}_3)$	kołysanie (II) grupy NH_3
$S_{24} = \beta_{6,10,3} - \beta_{3,7,6} + \beta_{8,6,7} - \beta_{9,7,8} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R1})$	deformacje pierścienia pirydyny w płaszczyźnie
$S_{25} = 2\beta_{6,10,3} - \beta_{3,7,6} - \beta_{8,6,7} + 2\beta_{9,7,8} - \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R2})$	
$S_{26} = \beta_{3,7,6} - \beta_{8,6,7} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R3})$	
$S_{27} = \tau_{3,6,7,8} - \tau_{6,7,8,9} + \tau_{7,8,9,10} - \tau_{8,9,10,3} + \tau_{9,10,3,6} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R1})$	
$S_{28} = \tau_{3,6,7,8} - \tau_{7,8,9,10} + \tau_{8,9,10,3} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R2})$	deformacje torsyjne pierścienia pirydyny
$S_{29} = -\tau_{3,6,7,8} + 2\tau_{6,7,8,9} - \tau_{7,8,9,10} - \tau_{8,9,10,3} + 2\tau_{9,10,3,6} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R3})$	
$S_{30} = \beta_{14,3,6} - \beta_{14,7,6}$	$\delta(\text{C6-H})$	
$S_{31} = \beta_{15,6,7} - \beta_{15,8,7}$	$\delta(\text{C7-H})$	zginanie wiązań w płaszczyźnie pirydyny
$S_{32} = \beta_{16,7,8} - \beta_{16,9,8}$	$\delta(\text{C8-H})$	
$S_{33} = \beta_{17,8,9} - \beta_{17,10,9}$	$\delta(\text{C9-C17})$	
$S_{34} = \beta_{18,9,10} - \beta_{18,3,10}$	$\delta(\text{C10-H})$	
$S_{35} = \beta_{4,5,1}$	$\delta(\text{Cl-Pt-Cl})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-Cl
$S_{36} = \beta_{2,3,1}$	$\delta(\text{Pt-N2})$	zginanie wiązania Pt-N2 w płaszczyźnie PtN_2Cl_2
$S_{37} = \beta_{4,2,1} - \beta_{5,3,1}$	$\delta(\text{Cl-Pt-N})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-N
$S_{38} = \beta_{6,1,3} - \beta_{10,1,3}$	$\delta(\text{Pt-N3})$	zginanie wiązania Pt-N3 w płaszczyźnie pirydyny
$S_{39} = \tau_{10,3,1,2} + \tau_{10,3,1,5} + \tau_{6,3,1,2} + \tau_{6,3,1,5}$	$\tau(\text{ring})/\text{Pt}$	torsja pierścienia względem PtN_2Cl_2
$S_{40} = \gamma_{14,3,6,7}$	$\gamma(\text{C6-H})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów
$S_{41} = \gamma_{15,6,7,8}$	$\gamma(\text{C7-H})$	
$S_{42} = \gamma_{16,7,8,9}$	$\gamma(\text{C8-H})$	
$S_{43} = \gamma_{17,8,9,10}$	$\gamma(\text{C9-C17})$	
$S_{44} = \gamma_{18,9,10,3}$	$\gamma(\text{C10-H})$	

$S_{45} = \gamma_{3,6,1,10}$	$\gamma(N3)$	wychylenie N3 poza płaszczyznę pirydyny
$S_{46} = \tau_{11,2,1,3} + \tau_{11,2,1,4} + \tau_{13,2,1,3} + \tau_{13,2,1,4} + \tau_{12,2,1,3} + \tau_{12,2,1,4}$	$\tau(NH_3)$	torsja grupy NH_3
$S_{47} = \tau_{4,5,1,3} + \tau_{3,2,1,4} + \tau_{2,3,1,5} + \tau_{5,4,1,2}$	$\pi_b(Pt)$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 (typu „łódka”)
$S_{48} = \tau_{4,5,1,3} - \tau_{3,2,1,4} + \tau_{2,3,1,5} - \tau_{5,4,1,2}$	$\pi_s(Pt)$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 (typu „siodło”)
$S_{49} = r_{17,19} + r_{17,20} + r_{17,21}$	$v_s(CH_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań C10-H
$S_{50} = 2r_{17,19} - r_{17,20} - r_{17,21}$	$v_a^I(CH_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań C10-H
$S_{51} = r_{17,20} - r_{17,21}$	$v_a^{II}(CH_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań C10-H
$S_{52} = \beta_{19,21,17} + \beta_{19,20,17} + \beta_{21,20,17} - \beta_{9,19,17} - \beta_{9,20,17} - \beta_{9,21,17}$	$\delta_s(CH_3)$	symetryczna deformacja grupy CH_3
$S_{53} = 2\beta_{21,20,17} - \beta_{19,21,17} + \beta_{19,20,17}$	$\delta_a^I(CH_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy CH_3
$S_{54} = 2\beta_{9,19,17} - \beta_{9,21,17} - \beta_{9,20,17}$	$\rho_r^I(CH_3)$	kołysanie (I) grupy CH_3
$S_{55} = \beta_{19,21,17} - \beta_{19,20,17}$	$\delta_a^{II}(CH_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy CH_3
$S_{56} = \beta_{9,21,17} - \beta_{9,20,17}$	$\rho_r^{II}(CH_3)$	kołysanie (II) grupy CH_3
$S_{57} = \tau_{19,17,9,10} + \tau_{19,17,9,8} + \tau_{21,17,9,10} + \tau_{21,17,9,8} + \tau_{20,17,9,10} + \tau_{20,17,9,8}$	$\tau(CH_3)$	torsja grupy CH_3

TABELA 30. Współrzędne wewnętrzne dla cis-aminadichloro-pirydyna-platyny(II) (VII).

$S_1 = r_{1,2}$	$\nu(\text{Pt-N2})$	rozciąganie wiązania
$S_2 = r_{1,3}$	$\nu(\text{Pt-N3})$	
$S_3 = r_{1,4}$	$\nu(\text{Pt-Cl4})$	
$S_4 = r_{1,5}$	$\nu(\text{Pt-Cl5})$	
$S_5 = r_{3,6}$	$\nu(\text{N3-C6})$	
$S_6 = r_{6,7}$	$\nu(\text{C6-C7})$	
$S_7 = r_{7,8}$	$\nu(\text{C7-C8})$	
$S_8 = r_{8,9}$	$\nu(\text{C8-C9})$	
$S_9 = r_{9,10}$	$\nu(\text{C9-C10})$	
$S_{10} = r_{10,3}$	$\nu(\text{C10-N3})$	
$S_{11} = r_{6,14}$	$\nu(\text{C6-H})$	
$S_{12} = r_{7,15}$	$\nu(\text{C7-H})$	
$S_{13} = r_{8,16}$	$\nu(\text{C8-H})$	
$S_{14} = r_{9,17}$	$\nu(\text{C9-H})$	
$S_{15} = r_{10,18}$	$\nu(\text{C10-H})$	
$S_{16} = r_{2,11} + r_{2,12} + r_{2,13}$	$\nu_s(\text{NH}_3)$	symetryczne rozciąganie wiązań N2-H
$S_{17} = 2r_{2,11} - r_{2,12} - r_{2,13}$	$\nu_a^I(\text{NH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (I) wiązań N2-H
$S_{18} = r_{2,12} - r_{2,13}$	$\nu_a^{II}(\text{NH}_3)$	antysymetryczne rozciąganie (II) wiązań N2-H
$S_{19} = \beta_{11,13,2} + \beta_{11,12,2} + \beta_{13,12,2} - \beta_{1,11,2} - \beta_{1,12,2} - \beta_{1,13,2}$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	symetryczna deformacja grupy NH_3
$S_{20} = 2\beta_{13,12,2} - \beta_{11,13,2} + \beta_{11,12,2}$	$\delta_a^I(\text{NH}_3)$	antysymetryczna deformacja (I) grupy NH_3
$S_{21} = 2\beta_{1,11,2} - \beta_{1,13,2} - \beta_{1,12,2}$	$\rho_r^I(\text{NH}_3)$	kołysanie (I) grupy NH_3
$S_{22} = \beta_{11,13,2} - \beta_{11,12,2}$	$\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$	antysymetryczna deformacja (II) grupy NH_3
$S_{23} = \beta_{1,13,2} - \beta_{1,12,2}$	$\rho_r^{II}(\text{NH}_3)$	kołysanie (II) grupy NH_3
$S_{24} = \beta_{6,10,3} - \beta_{3,7,6} + \beta_{8,6,7} - \beta_{9,7,8} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R1})$	deformacje pierścienia pirydyny w płaszczyźnie
$S_{25} = 2\beta_{6,10,3} - \beta_{3,7,6} - \beta_{8,6,7} + 2\beta_{9,7,8} - \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R2})$	
$S_{26} = \beta_{3,7,6} - \beta_{8,6,7} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,3,10}$	$\delta(\text{R3})$	
$S_{27} = \tau_{3,6,7,8} - \tau_{6,7,8,9} + \tau_{7,8,9,10} - \tau_{8,9,10,3} + \tau_{9,10,3,6} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R1})$	deformacje torsyjne pierścienia pirydyny
$S_{28} = \tau_{3,6,7,8} - \tau_{7,8,9,10} + \tau_{8,9,10,3} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R2})$	
$S_{29} = -\tau_{3,6,7,8} + 2\tau_{6,7,8,9} - \tau_{7,8,9,10} - \tau_{8,9,10,3} + 2\tau_{9,10,3,6} - \tau_{10,3,6,7}$	$\tau(\text{R3})$	
$S_{30} = \beta_{14,3,6} - \beta_{14,7,6}$	$\delta(\text{C6-H})$	zginanie wiązań w płaszczyźnie pirydyny
$S_{31} = \beta_{15,6,7} - \beta_{15,8,7}$	$\delta(\text{C7-H})$	
$S_{32} = \beta_{16,7,8} - \beta_{16,9,8}$	$\delta(\text{C8-H})$	
$S_{33} = \beta_{17,8,9} - \beta_{17,10,9}$	$\delta(\text{C9-H})$	
$S_{34} = \beta_{18,9,10} - \beta_{18,3,10}$	$\delta(\text{C10-H})$	
$S_{35} = \beta_{4,5,1}$	$\delta(\text{Cl-Pt-Cl})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-Cl
$S_{36} = \beta_{2,3,1}$	$\delta(\text{Pt-N2})$	zginanie wiązania Pt-N2 w płaszczyźnie PtN_2Cl_2
$S_{37} = \beta_{4,2,1} - \beta_{5,3,1}$	$\delta(\text{Cl-Pt-N})$	zginanie w płaszczyźnie Cl-Pt-N
$S_{38} = \beta_{6,1,3} - \beta_{10,1,3}$	$\delta(\text{Pt-N3})$	zginanie wiązania Pt-N3 w płaszczyźnie pirydyny
$S_{39} = \tau_{10,3,1,2} + \tau_{10,3,1,5} + \tau_{6,3,1,2} + \tau_{6,3,1,5}$	$\tau(\text{ring})/\text{Pt}$	torsja pierścienia względem PtN_2Cl_2
$S_{40} = \gamma_{14,3,6,7}$	$\gamma(\text{C6-H})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów
$S_{41} = \gamma_{15,6,7,8}$	$\gamma(\text{C7-H})$	
$S_{42} = \gamma_{16,7,8,9}$	$\gamma(\text{C8-H})$	
$S_{43} = \gamma_{17,8,9,10}$	$\gamma(\text{C9-H})$	
$S_{44} = \gamma_{18,9,10,3}$	$\gamma(\text{C10-H})$	

$S_{45} = \gamma_{3,6,1,10}$	$\gamma(\text{N3})$	wychylenie N3 poza płaszczyznę pirydyny
$S_{46} = \tau_{11,2,1,3} + \tau_{11,2,1,4} + \tau_{13,2,1,3} + \tau_{13,2,1,4} + \tau_{12,2,1,3} + \tau_{12,2,1,4}$	$\tau(\text{NH}_3)$	torsja grupy NH_3
$S_{47} = \tau_{4,5,1,3} + \tau_{3,2,1,4} + \tau_{2,3,1,5} + \tau_{5,4,1,2}$	$\pi_b(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 (typu „łódka”)
$S_{48} = \tau_{4,5,1,3} - \tau_{3,2,1,4} + \tau_{2,3,1,5} - \tau_{5,4,1,2}$	$\pi_s(\text{Pt})$	pozapłaszczyznowe wychylenie atomów PtN_2Cl_2 (typu „siodło”)

TABELA 31. Cis-aminadichloro-2-pikolina-platyna(II) (V), częstości teoretyczne ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczone funkcjonalami mPW1PW i B3LYP oraz metodą MP2 (baza funkcyjna LanL2DZ). Porównanie z częstościami doświadczalnymi dla liganda [208].

drganie nr	IR	Raman	mPW1PW	B3LYP	MP2	PED (%) mPW1PW				
Q ₁			50 [3, 7]	48 [3, 7]	46 [3, 7]	τ(ring)/Pt (84)				
Q ₂			61 [3, 4]	60 [3, 4]	59 [3, 3]	γ(N3) (36)	δ(Cl-Pt-N) (25)	τ(ring)/Pt (13)	π _b (Pt) (13)	
Q ₃			69 [5, 2]	69 [5, 2]	62 [4, 2]	π _b (Pt) (43)	δ(Pt-N3) (16)	τ(NH ₃) (11)		
Q ₄			113 [0, 1]	121 [0, 1]	87 [1, 1]	τ(NH ₃) (85)				
Q ₅			135 [1, 3]	132 [1, 3]	135 [1, 1]	δ(Cl-Pt-Cl) (94)				
Q ₆			144 [4, 0]	140 [4, 0]	141 [3, 1]	π _s (Pt) (60)				
Q ₇			156 [2, 1]	149 [2, 1]	160 [3, 2]	τ(R3) (45)	δ(Cl-Pt-N) (21)	τ(CH ₃) (14)	γ(C10-C18) (13)	
Q ₈			175 [1, 1]	164 [2, 1]	141 [2, 3]	τ(CH ₃) (80)	δ(Cl-Pt-N) (16)			
Q ₉			202 [1, 1]	196 [1, 1]	199 [3, 3]	δ(Pt-N3) (25)	ν(Pt-N3) (23)	δ(Pt-N2) (18)		
Q ₁₀			218 [6, 1]	212 [5, 1]	213 [7, 1]	δ(Pt-N2) (59)	δ(Pt-N3) (26)			
Q ₁₁			241 [6, 1]	232 [5, 1]	236 [4, 2]	ν(Pt-N3) (36)	δ(Pt-N2) (35)	δ(R2) (10)		
Q ₁₂			258 [1, 2]	253 [1, 2]	249 [1, 3]	τ(R2) (40)	γ(C10-C18) (25)	δ(Cl-Pt-N) (22)		
Q ₁₃			334 [34, 10]	320 [34, 12]	343 [38, 12]	ν(Pt-Cl4) (77)	ν(Pt-Cl5) (20)			
Q ₁₄			343 [22, 12]	329 [22, 14]	350 [22, 15]	ν(Pt-Cl5) (78)	ν(Pt-Cl4) (18)			

Q ₁₅	403	405	410 [2, 0]	406 [2, 0]	403 [2, 1]	δ(C10-C18) (75)				
Q ₁₆	472	471	465 [3, 1]	456 [0, 5]	445 [3, 1]	τ(R2) (62)	γ(C10-C18) (15)	γ(N3) (13)		
Q ₁₇			492 [14, 7]	470 [15, 4]	474 [15, 8]	ν(Pt-N2) (89)				
Q ₁₈			514 [1, 1]	509 [2, 1]	487 [2, 2]	τ(R3) (44)	τ(R1) (20)	γ(C10-C18) (20)	γ(N3) (14)	
Q ₁₉	549	547	541 [0, 9]	535 [0, 10]	526 [1, 11]	δ(R3) (57)	ν(C10-C18) (19)			
Q ₂₀	630	628	645 [0, 8]	638 [0, 9]	635 [1, 5]	δ(R2) (61)	δ(R3) (14)	ν(Pt-N3) (10)		
Q ₂₁			720 [11, 1]	712 [9, 2]	679 [13, 0]	τ(R1) (70)	γ(C10-C18) (11)			
Q ₂₂			749 [8, 1]	731 [7, 1]	730 [7, 1]	ρ _r ^{II} (NH ₃) (96)				
Q ₂₃	754	749	763 [72, 0]	756 [73, 0]	708 [66, 0]	γ(C7-H) (28)	γ(C8-H) (26)	γ(C9-H) (18)	τ(R1) (15)	
Q ₂₄	799	800	782 [1, 29]	770 [1, 33]	755 [2, 19]	ν(C10-C18) (29)	δ(R3) (17)	ν(C9-C10) (16)	δ(R1) (16)	ν(C10-N3) (13)
Q ₂₅			801 [34, 19]	787 [32, 21]	787 [33, 17]	ρ _r ^I (NH ₃) (94)				
Q ₂₆	889	885	881 [0, 0]	873 [0, 0]	798 [1, 0]	γ(C9-H) (49)	γ(C6-H) (23)	γ(C7-H) (22)		
Q ₂₇			960 [0, 0]	952 [0, 0]	833 [1, 0]	γ(C6-H) (63)	γ(C7-H) (21)	γ(C8-H) (13)	γ(C9-H) (12)	
Q ₂₈	978	977	980 [1, 2]	1024 [3, 4]	978 [0, 23]	ρ _r ^I (CH ₃) (67)				
Q ₂₉			997 [0, 0]	989 [0, 8]	858 [0, 0]	γ(C8-H) (60)	γ(C7-H) (32)	γ(C9-H) (20)		
Q ₃₀	1000	999	1010 [1, 66]	971 [0, 6]	982 [2, 29]	δ(R1) (36)	ν(C7-C8) (17)	ν(C6-C7) (11)		
Q ₃₁	1050	1051	1039 [4, 3]	992 [0, 58]	1020 [7, 1]	ν(C7-C8) (26)	δ(R1) (23)	ν(C6-C7) (11)		
Q ₃₂	1040		1040 [12, 2]	1034 [12, 2]	1041 [4, 3]	ρ _r ^{II} (CH ₃) (70)	γ(C10-C18) (14)			

Q ₃₃	1102	1101	1097 [7, 7]	1083 [7, 6]	1076 [8, 5]	δ(C7-H) (28)	ν(C8-C9) (14)	ν(C6-C7) (12)	δ(C9-H) (12)	ν(N3-C6) (11)
Q ₃₄	1149	1147	1150 [4, 5]	1140 [4, 5]	1136 [2, 4]	δ(C8-H) (41)	δ(C7-H) (25)	δ(C9-H) (17)		
Q ₃₅	1238	1237	1229 [5, 27]	1209 [5, 30]	1193 [1, 15]	ν(C10-C18) (34)	δ(R1) (15)	ν(N3-C6) (12)	δ(C6-H) (10)	
Q ₃₆			1239 [267, 6]	1218 [254, 6]	1266 [242, 9]	δ _s (NH ₃) (100)				
Q ₃₇			1263 [1, 6]	1232 [1, 8]	1221 [0, 5]	ν(N3-C6) (32)	ν(C10-N3) (20)	ν(C6-C7) (12)	ν(C8-C9) (10)	δ(C9-H) (10)
Q ₃₈	1294	1296	1277 [8, 4]	1264 [9, 2]	1260 [18, 2]	δ(C6-H) (25)	δ(C9-H) (21)	ν(C9-C10) (18)		
Q ₃₉			1379 [26, 11]	1372 [27, 9]	1393 [20, 6]	δ _s (CH ₃) (86)				
Q ₄₀			1395 [0, 1]	1380 [1, 3]	1370 [2, 1]	δ(C7-H) (29)	δ(C8-H) (15)	δ _a ^I (CH ₃) (11)	δ(C6-H) (10)	
Q ₄₁	1434	1428	1424 [20, 11]	1415 [19, 11]	1432 [15, 12]	δ _a ^{II} (CH ₃) (86)				
Q ₄₂	1452	1460	1443 [36, 6]	1436 [55, 3]	1454 [35, 5]	δ _a ^I (CH ₃) (60)				
Q ₄₃	1478	1475	1452 [61, 3]	1431 [33, 6]	1415 [24, 4]	δ(C6-H) (20)	ν(C6-C7) (15)	δ(C9-H) (14)	δ(C8-H) (10)	
Q ₄₄	1571	1571	1550 [11, 15]	1519 [8, 15]	1487 [1, 9]	ν(C7-C8) (34)	ν(C8-C9) (16)	ν(C10-N3) (14)		
Q ₄₅	1595	1593	1592 [22, 59]	1561 [17, 65]	1533 [8, 25]	ν(C6-C7) (22)	ν(C9-C10) (22)	ν(C8-C9) (17)		
Q ₄₆			1602 [39, 9]	1588 [38, 10]	1616 [38, 8]	δ _a ^I (NH ₃) (98)				
Q ₄₇			1624 [39, 7]	1610 [37, 7]	1637 [39, 6]	δ _a ^{II} (NH ₃) (99)				
Q ₄₈	2924	2926	2907 [13, 168]	2881 [12, 163]	2862 [15, 144]	ν _s (CH ₃) (98)				
Q ₄₉	2957		2990 [5, 34]	2957 [7, 34]	2952 [19, 40]	ν _a ^{II} (CH ₃) (99)				
Q ₅₀	3012	3017	3021 [24, 54]	2983 [25, 51]	2967 [15, 38]	ν _a ^I (CH ₃) (99)				

Q ₅₁			3080 [2, 47]	3041 [2, 48]	3016 [2, 44]	v(C8-H) (65)	v(C9-H) (21)	v(C7-H) (12)		
Q ₅₂	3046	3049	3095 [4, 75]	3059 [6, 79]	3033 [9, 76]	v(C7-H) (42)	v(C9-H) (36)	v(C6-H) (22)		
Q ₅₃	3066	3064	3101 [6, 89]	3067 [8, 121]	3046 [12, 124]	v(C9-H) (39)	v(C6-H) (30)	v(C8-H) (26)		
Q ₅₄	3084	3070	3111 [5, 188]	3083 [5, 158]	3063 [5, 133]	v(C6-H) (46)	v(C7-H) (43)			
Q ₅₅			3214 [44, 95]	3179 [40, 101]	3201 [24, 83]	v _s (NH ₃) (100)				
Q ₅₆			3386 [38, 43]	3341 [35, 45]	3349 [42, 26]	v _a ^I (NH ₃) (100)				
Q ₅₇			3448 [32, 36]	3399 [27, 39]	3393 [28, 30]	v _a ^{II} (NH ₃) (100)				

^a częstości Q₁₉ do Q₅₇ skalowane przez 0,945. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 11.

TABELA 32. Cis-aminadichloro-3-pikolina-platyna(II) (VI), częstości teoretyczne ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczone funkcjami mPW1PW i B3LYP oraz metodą MP2 (baza funkcyjna LanL2DZ). Porównanie z częstościami doświadczalnymi dla liganda [208].

drżanie nr	IR	Raman	mPW1PW	B3LYP	MP2	PED (%) mPW1PW			
Q ₁			38 [4, 5]	35 [3, 6]	31 [3, 6]	τ(ring)/Pt (88)			
Q ₂			46 [0, 1]	41 [0, 1]	35 [1, 0]	τ(CH ₃) (92)			
Q ₃			59 [2, 2]	57 [2, 2]	55 [1, 1]	γ(N3) (42)	π _b (Pt) (28)	δ(Cl-Pt-N) (13)	
Q ₄			72 [6, 1]	71 [6, 1]	62 [6, 2]	π _b (Pt) (31)	δ(Cl-Pt-N) (29)	δ(Pt-N3) (25)	γ(N3) (10)
Q ₅			125 [1, 1]	126 [2, 1]	83 [1, 1]	τ(NH ₃) (60)	π _s (Pt) (22)		
Q ₆			143 [1, 3]	140 [1, 3]	141 [0, 4]	δ(Cl-Pt-Cl) (93)			
Q ₇			149 [4, 0]	147 [3, 0]	138 [6, 1]	π _s (Pt) (35)	τ(NH ₃) (31)	π _b (Pt) (29)	
Q ₈			191 [1, 2]	186 [1, 2]	187 [1, 3]	δ(Pt-N3) (28)	π _s (Pt) (24)	δ(C9-C17) (15)	ν(Pt-N3) (11)
Q ₉			203 [4, 1]	197 [3, 1]	199 [5, 2]	δ(Cl-Pt-N) (43)	τ(R3) (17)	γ(C9-C17) (11)	
Q ₁₀			221 [1, 3]	223 [2, 1]	209 [1, 3]	δ(Pt-N2) (40)	τ(R2) (27)		
Q ₁₁			227 [3, 1]	216 [2, 2]	214 [6, 2]	δ(Pt-N2) (35)	τ(R2) (32)	γ(C9-C17) (17)	
Q ₁₂			249 [7, 1]	238 [6, 0]	241 [4, 1]	ν(Pt-N3) (45)	δ(Pt-N2) (27)	δ(R2) (10)	
Q ₁₃			334 [33, 12]	320 [33, 14]	341 [38, 14]	ν(Pt-Cl4) (78)	ν(Pt-Cl5) (18)		
Q ₁₄			345 [23, 10]	331 [22, 12]	350 [22, 14]	ν(Pt-Cl5) (79)	ν(Pt-Cl4) (17)		

Q ₁₅			376 [0, 0]	374 [0, 0]	369 [1, 1]	δ(C9-C17) (64)	δ(Pt-N3) (18)		
Q ₁₆	402	401	446 [4, 2]	442 [3, 2]	425 [3, 2]	τ(R3) (61)	τ(R2) (21)	γ(C9-C17) (13)	
Q ₁₇			490 [9, 7]	464 [10, 7]	473 [13, 9]	ν(Pt-N2) (97)			
Q ₁₈			507 [2, 1]	500 [2, 1]	479 [1, 1]	γ(C9-C17) (31)	γ(N3) (22)	τ(R2) (21)	τ(R3) (14)
Q ₁₉	538	535	521 [1, 6]	515 [1, 6]	507 [0, 8]	δ(R3) (47)	ν(C9-C17) (19)	δ(R2) (16)	
Q ₂₀	636	630	651 [0, 11]	644 [0, 12]	641 [2, 5]	δ(R2) (47)	δ(R3) (28)	ν(Pt-N3) (10)	
Q ₂₁			692 [33, 1]	683 [30, 1]	662 [31, 1]	τ(R1) (86)			
Q ₂₂			753 [8, 0]	735 [8, 0]	732 [11, 0]	ρ _r ^{II} (NH ₃) (96)			
Q ₂₃	791	796	793 [35, 0]	784 [24, 3]	726 [37, 0]	γ(C7-H) (35)	γ(C6-H) (20)	γ(C8-H) (19)	τ(R1) (12)
Q ₂₄			802 [45, 19]	788 [54, 20]	784 [24, 9]	ρ _r ^I (NH ₃) (93)			
Q ₂₅		806	817 [0, 59]	802 [0, 63]	792 [12, 40]	ν(C9-C17) (27)	ν(C8-C9) (17)	ν(C9-C10) (12)	δ(R3) (12)
Q ₂₆	926	926	902 [1, 2]	893 [1, 2]	809 [2, 0]	γ(C10-H) (74)	γ(C6-H) (11)		
Q ₂₇	943	939	929 [1, 1]	919 [1, 1]	820 [2, 0]	γ(C6-H) (52)	γ(C8-H) (32)	γ(C10-H) (17)	
Q ₂₈			979 [4, 10]	966 [4, 14]	1034 [5, 3]	ρ _r ^I (CH ₃) (70)	ν(C9-C10) (10)		
Q ₂₉	990	991	982 [0, 2]	974 [0, 2]	851 [0, 1]	γ(C7-H) (56)	γ(C8-H) (36)	γ(C6-H) (17)	
Q ₃₀	1031	1029	1007 [0, 60]	995 [0, 73]	974 [4, 61]	δ(R1) (56)	ν(C7-C8) (11)		
Q ₃₁			1042 [9, 4]	1035 [9, 3]	977 [0, 4]	ρ _r ^{II} (CH ₃) (68)	γ(C9-C17) (13)		
Q ₃₂	1045	1041	1048 [5, 31]	1030 [5, 27]	1022 [6, 2]	ν(C6-C7) (21)	ν(N3-C6) (18)	δ(R1) (13)	

Q ₃₃	1126	1125	1100 [12, 14]	1086 [11, 16]	1074 [16, 4]	$\nu(\text{C7-C8})$ (23)	$\delta(\text{C8-H})$ (22)	$\nu(\text{C10-N3})$ (13)	$\delta(\text{C7-H})$ (12)
Q ₃₄	1192	1189	1172 [2, 21]	1159 [2, 26]	1152 [2, 6]	$\delta(\text{C7-H})$ (33)	$\delta(\text{C6-H})$ (25)	$\nu(\text{C10-N3})$ (12)	
Q ₃₅		1227	1220 [1, 13]	1202 [1, 9]	1189 [0, 7]	$\nu(\text{C9-C17})$ (36)	$\delta(\text{C8-H})$ (15)	$\delta(\text{R1})$ (14)	$\delta(\text{C10-H})$ (12)
Q ₃₆			1244 [272, 6]	1223 [259, 6]	1267 [255, 9]	$\delta_s(\text{NH}_3)$ (100)			
Q ₃₇	1249	1248	1281 [1, 5]	1248 [1, 5]	1246 [2, 1]	$\nu(\text{C10-N3})$ (31)	$\nu(\text{N3-C6})$ (25)	$\nu(\text{C6-C7})$ (13)	$\nu(\text{C9-C10})$ (12)
Q ₃₈	1363		1312 [2, 1]	1305 [1, 1]	1301 [0, 1]	$\delta(\text{C10-H})$ (44)	$\delta(\text{C8-H})$ (22)	$\delta(\text{C6-H})$ (15)	$\delta(\text{C7-H})$ (11)
Q ₃₉	1377	1378	1382 [8, 14]	1370 [3, 12]	1361 [17, 3]	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (80)			
Q ₄₀	1416	1412	1392 [25, 6]	1376 [29, 8]	1390 [9, 9]	$\delta(\text{C6-H})$ (27)	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (16)	$\nu(\text{C9-C10})$ (13)	$\nu(\text{C10-N3})$ (10)
Q ₄₁			1442 [17, 14]	1431 [18, 12]	1451 [15, 5]	$\delta_a^{\text{II}}(\text{CH}_3)$ (90)			
Q ₄₂	1450		1449 [28, 2]	1429 [22, 4]	1412 [12, 2]	$\delta(\text{C7-H})$ (23)	$\delta(\text{C10-H})$ (20)	$\nu(\text{N3-C6})$ (10)	
Q ₄₃	1480	1480	1452 [25, 5]	1439 [23, 6]	1440 [11, 12]	$\delta_a^{\text{I}}(\text{CH}_3)$ (71)			
Q ₄₄	1579	1576	1565 [10, 18]	1534 [10, 18]	1495 [8, 13]	$\nu(\text{C8-C9})$ (35)	$\nu(\text{N3-C6})$ (13)	$\nu(\text{C7-C8})$ (11)	$\delta(\text{C8-H})$ (11)
Q ₄₅	1598	1597	1585 [4, 95]	1553 [4, 107]	1522 [4, 35]	$\nu(\text{C6-C7})$ (22)	$\nu(\text{C9-C10})$ (22)	$\nu(\text{C7-C8})$ (14)	$\nu(\text{C10-N3})$ (10)
Q ₄₆			1600 [44, 9]	1586 [43, 9]	1615 [42, 8]	$\delta_a^{\text{I}}(\text{NH}_3)$ (98)			
Q ₄₇			1627 [42, 7]	1614 [40, 7]	1637 [41, 6]	$\delta_a^{\text{II}}(\text{NH}_3)$ (99)			
Q ₄₈	2924	2924	2912 [18, 209]	2880 [18, 205]	2861 [22, 180]	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (99)			
Q ₄₉	2957	2948	2996 [11, 63]	2954 [14, 64]	2966 [14, 43]	$\nu_a^{\text{II}}(\text{CH}_3)$ (97)			
Q ₅₀	3001	2980	3017 [16, 58]	2978 [18, 57]	2950 [15, 67]	$\nu_a^{\text{I}}(\text{CH}_3)$ (97)			

Q ₅₁	3032		3073 [6, 67]	3036 [6, 65]	3008 [7, 64]	v(C8-H) (86)	v(C7-H) (13)		
Q ₅₂		3037	3095 [4, 84]	3059 [6, 103]	3035 [8, 95]	v(C7-H) (56)	v(C6-H) (32)	v(C8-H) (11)	
Q ₅₃	3060	3057	3109 [1, 3]	3084 [6, 96]	3069 [3, 93]	v(C10-H) (89)			
Q ₅₄		3089	3117 [7, 143]	3080 [3, 36]	3057 [3, 39]	v(C6-H) (60)	v(C7-H) (27)	v(C10-H) (11)	
Q ₅₅			3211 [44, 92]	3177 [41, 97]	3200 [25, 84]	v _s (NH ₃) (100)			
Q ₅₆			3383 [36, 45]	3338 [33, 47]	3348 [40, 27]	v _a ^I (NH ₃) (100)			
Q ₅₇			3447 [33, 38]	3398 [28, 40]	3393 [29, 31]	v _a ^{II} (NH ₃) (100)			

^a częstości Q₁₈ do Q₅₇ skalowane przez 0,945. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 11.

TABELA 33. Cis-aminadichloro-pirydyna-platyna(II) (**VII**), częstości teoretyczne ^a (cm⁻¹), intensywności pasm w podczerwieni ^b (km/mol) oraz aktywności rozproszenia ramanowskiego ^c (Å⁴/amu) obliczone funkcjami mPW1PW i B3LYP oraz metodą MP2 (baza funkcyjna LanL2DZ). Porównanie z częstościami doświadczalnymi dla liganda [208].

drganie nr	IR	Raman	mPW1PW	B3LYP	MP2	PED (%) mPW1PW					
Q ₁			48 [2, 7]	45 [2, 7]	34 [2, 8]	τ(ring)/Pt (80)	γ(N3) (10)				
Q ₂			63 [2, 2]	61 [2, 2]	59 [1, 1]	γ(N3) (31)	π _b (Pt) (30)	τ(ring)/Pt (13)			
Q ₃			79 [6, 2]	77 [5, 2]	67 [5, 3]	π _b (Pt) 33	δ(N-Pt-Cl) (29)	δ(Pt-N3) (20)			
Q ₄			137 [2, 2]	136 [3, 3]	87 [1, 1]	τ(NH ₃) (52)	δ(Cl-Pt-Cl) (20)	π _s (Pt) (18)			
Q ₅			144 [1, 2]	141 [2, 2]	143 [2, 3]	δ(Cl-Pt-Cl) (76)	τ(NH ₃) (19)				
Q ₆			149 [4, 0]	145 [2, 0]	140 [5, 2]	π _s (Pt) (48)	τ(NH ₃) (26)	π _b (Pt) (22)			
Q ₇			205 [2, 3]	200 [2, 2]	202 [3, 3]	δ(N-Pt-Cl) (40)	τ(R3) (26)	γ(N3) (10)	π _s (Pt) (10)		
Q ₈			220 [5, 2]	213 [4, 2]	211 [7, 3]	δ(Pt-N2) (87)	ν(Pt-N3) (16)				
Q ₉			249 [7, 1]	238 [7, 1]	241 [4, 1]	ν(Pt-N3) (30)	δ(Pt-N3) (24)	δ(Pt-N2) (18)			
Q ₁₀			251 [1, 1]	245 [1, 1]	243 [1, 1]	δ(Pt-N3) (39)	ν(Pt-N3) (24)				
Q ₁₁			334 [33, 12]	320 [32, 14]	342 [38, 14]	ν(Pt-Cl4) (85)	ν(Pt-Cl5) (11)				
Q ₁₂			347 [21, 10]	333 [21, 12]	351 [22, 15]	ν(Pt-Cl5) (87)	ν(Pt-Cl4) (10)				
Q ₁₃		377	409 [0, 1]	407 [0, 1]	389 [0, 1]	τ(R2) (87)	τ(R3) (13)				
Q ₁₄	406	407	481 [1, 4]	484 [5, 2]	460 [1, 5]	τ(R3) (91)					

Q ₁₅			496 [9, 5]	460 [6, 7]	479 [13, 6]	$\nu(\text{Pt-N2})$ (56)	$\tau(\text{R3})$ (20)	$\gamma(\text{N3})$ (13)			
Q ₁₆			631 [0, 6]	627 [0, 7]	620 [0, 7]	$\delta(\text{R3})$ (87)					
Q ₁₇	603	604	643 [0, 14]	634 [0, 16]	631 [1, 5]	$\delta(\text{R2})$ (72)	$\nu(\text{Pt-N3})$ (15)				
Q ₁₈	654	654	685 [67, 1]	679 [60, 1]	653 [70, 0]	$\tau(\text{R1})$ (66)					
Q ₁₉			750 [12, 1]	731 [9, 1]	730 [6, 0]	$\rho_r^{\text{II}}(\text{NH}_3)$ (93)					
Q ₂₀	704	710	759 [47, 1]	750 [53, 1]	709 [40, 0]	$\tau(\text{R1})$ (38)	$\gamma(\text{C8-H})$ (17)	$\gamma(\text{C7-H})$ (13) {+}	$\gamma(\text{C9-H})$ (13) {+}		
Q ₂₁			802 [36, 24]	787 [34, 27]	783 [17, 12]	$\rho_r^{\text{I}}(\text{NH}_3)$ (94)					
Q ₂₂		882	859 [1, 2]	850 [1, 2]	790 [19, 7]	$\gamma(\text{C7-H})$ (27) {+}	$\gamma(\text{C9-H})$ (25) {-}	$\gamma(\text{C10-H})$ (24) {-}	$\gamma(\text{C6-H})$ (23) {+}		
Q ₂₃	940	942	932 [1, 0]	921 [1, 0]	822 [2, 0]	$\gamma(\text{C6-H})$ (39) {+}	$\gamma(\text{C10-H})$ (39) {+}	$\gamma(\text{C8-H})$ (22)			
Q ₂₄		983	967 [0, 2]	960 [0, 3]	837 [0, 1]	$\gamma(\text{C6-H})$ (25) {+}	$\gamma(\text{C7-H})$ (24) {-}	$\gamma(\text{C10-H})$ (25) {-}	$\gamma(\text{C9-H})$ (26) {+}		
Q ₂₅	990	993	990 [1, 166]	971 [1, 190]	943 [3, 106]	$\nu(\text{C7-C8})$ (20) {-}	$\nu(\text{C8-C9})$ (20) {-}	$\nu(\text{C9-C10})$ (16) {-}	$\nu(\text{C6-C7})$ (14) {-}	$\nu(\text{N3-C6})$ (11) {-}	$\nu(\text{C10-N3})$ (11) {-}
Q ₂₆	1007		999 [0, 2]	991 [0, 0]	858 [0, 0]	$\gamma(\text{C8-H})$ (56)	$\gamma(\text{C9-H})$ (22) {+}	$\gamma(\text{C7-H})$ (21) {+}			
Q ₂₇			1025 [0, 4]	1014 [0, 2]	1023 [5, 2]	$\delta(\text{R1})$ (89)					
Q ₂₈	1031	1033	1046 [8, 23]	1027 [7, 17]	1011 [13, 4]	$\nu(\text{C10-N3})$ (21) {+}	$\nu(\text{C7-C8})$ (19) {-}	$\delta(\text{C9-H})$ (16)	$\nu(\text{N3-C6})$ (12) {+}		
Q ₂₉	1068	1069	1054 [6, 1]	1038 [5, 1]	1017 [3, 0]	$\nu(\text{C6-C7})$ (19) {-}	$\nu(\text{C8-C9})$ (14) {+}	$\nu(\text{C9-C10})$ (14){+}	$\delta(\text{C8-H})$ (12)		
Q ₃₀	1146	1149	1145 [2, 4]	1136 [2, 4]	1131 [1, 4]	$\delta(\text{C8-H})$ (39)	$\delta(\text{C7-H})$ (23) {+}	$\delta(\text{C9-H})$ (21) {+}			
Q ₃₁	1216	1217	1193 [4, 15]	1180 [4, 19]	1175 [3, 5]	$\delta(\text{C6-H})$ (22) {+}	$\delta(\text{C10-H})$ (20) {-}	$\delta(\text{C9-H})$ (17) {+}	$\delta(\text{C7-H})$ (13) {-}		

Q ₃₂			1243 [268, 6]	1222 [255, 6]	1268 [253, 10]	$\delta_s(\text{NH}_3)$ (100)					
Q ₃₃		1230	1277 [1, 2]	1244 [1, 2]	1232 [1, 0]	$\nu(\text{N3-C6})$ (29) {+}	$\nu(\text{C10-N3})$ (29) {-}	$\nu(\text{C6-C7})$ (12) {-}	$\nu(\text{C9-C10})$ (12) {+}		
Q ₃₄	1355	1358	1324 [3, 0]	1316 [2, 0]	1314 [3, 0]	$\delta(\text{C10-H})$ (32) {-}	$\delta(\text{C6-H})$ (31) {-}	$\delta(\text{C8-H})$ (13) {-}	$\delta(\text{C7-H})$ (12) {-}	$\delta(\text{C9-H})$ (10) {-}	
Q ₃₅	1439	1438	1419 [39, 2]	1402 [37, 2]	1388 [27, 1]	$\delta(\text{C8-H})$ (19) {+}	$\nu(\text{C6-C7})$ (18) {-}	$\nu(\text{C9-C10})$ (17) {+}	$\delta(\text{C9-H})$ (13) {+}		
Q ₃₆	1483	1484	1441 [18, 4]	1425 [18, 4]	1400 [7, 4]	$\delta(\text{C10-H})$ (23) {-}	$\delta(\text{C6-H})$ (17) {+}	$\delta(\text{C7-H})$ (16) {+}	$\delta(\text{C9-H})$ (14) {-}		
Q ₃₇	1581	1574	1551 [1, 11]	1520 [1, 11]	1486 [1, 6]	$\nu(\text{C7-C8})$ (27) {-}	$\nu(\text{C8-C9})$ (25) {+}	$\nu(\text{C10-N3})$ (11) {-}	$\delta(\text{C8-H})$ (11)	$\nu(\text{N3-C6})$ (10) {+}	
Q ₃₈	1598	1582	1588 [5, 109]	1556 [3, 120]	1523 [3, 35]	$\nu(\text{C6-C7})$ (25) {-}	$\nu(\text{C9-C10})$ (24) {-}				
Q ₃₉			1601 [42, 9]	1587 [42, 10]	1615 [42, 8]	$\delta_a^I(\text{NH}_3)$ (97)					
Q ₄₀			1627 [42, 7]	1613 [39, 8]	1638 [40, 6]	$\delta_a^{II}(\text{NH}_3)$ (98)					
Q ₄₁			3083 [1, 42]	3044 [1, 43]	3020 [1, 41]	$\nu(\text{C8-H})$ (62)	$\nu(\text{C7-H})$ (22) {+}	$\nu(\text{C9-H})$ (12) {+}			
Q ₄₂	3024	3025	3096 [3, 77]	3058 [4, 85]	3036 [6, 79]	$\nu(\text{C7-H})$ (39) {-}	$\nu(\text{C6-H})$ (30) {+}	$\nu(\text{C9-H})$ (21) {+}			
Q ₄₃	3051	3061	3105 [7, 82]	3068 [8, 109]	3048 [11, 93]	$\nu(\text{C9-H})$ (54) {-}	$\nu(\text{C8-H})$ (20){-}	$\nu(\text{C6-H})$ (19) {+}			
Q ₄₄		3065	3115 [4, 132]	3081 [5, 133]	3060 [5, 120]	$\nu(\text{C6-H})$ (46) {+}	$\nu(\text{C7-H})$ (37) {+}				
Q ₄₅	3077	3079	3130 [4, 105]	3100 [3, 75]	3080 [2, 85]	$\nu(\text{C10-H})$ (83)	$\nu(\text{C9-H})$ (11)				
Q ₄₆			3210 [44, 91]	3175 [41, 97]	3200 [25, 84]	$\nu_s(\text{NH}_3)$ (100)					
Q ₄₇			3382 [36, 47]	3337 [32, 49]	3347 [41, 28]	$\nu_a^I(\text{NH}_3)$ (100)					
Q ₄₈			3446 [34, 38]	3397 [28, 41]	3393 [30, 32]	$\nu_a^{II}(\text{NH}_3)$ (100)					

^a częstotliwości Q₁₆ do Q₄₈ skalowane przez 0,945. pozostałe oznaczenia jak w tabeli 11.

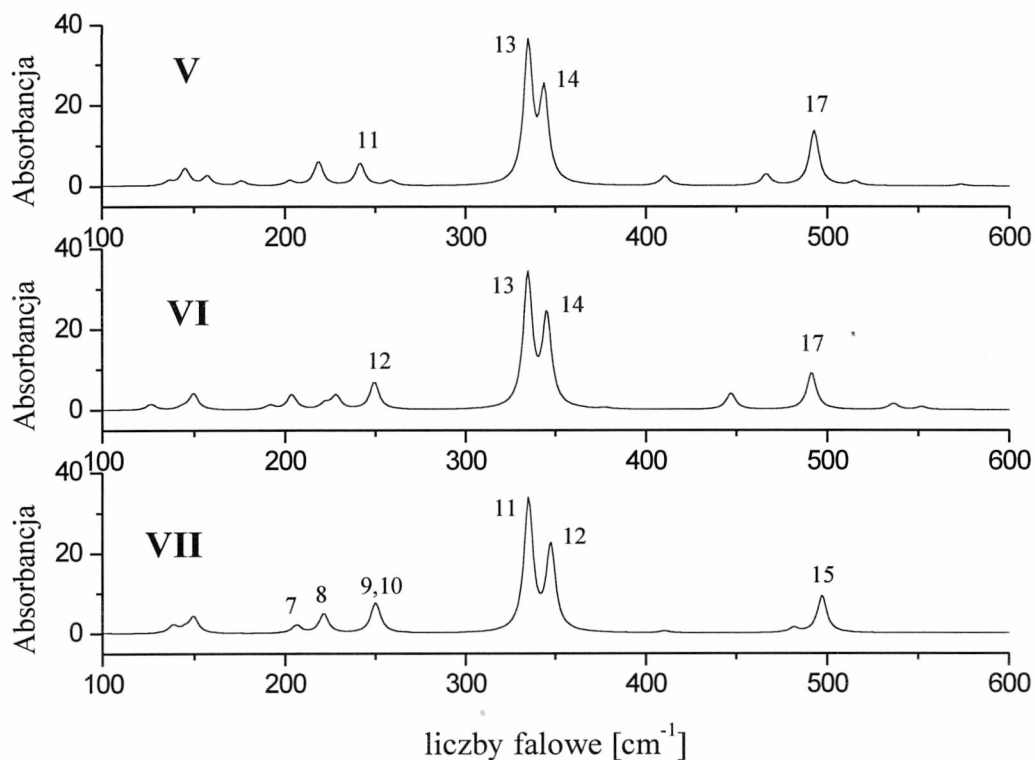
6.6.2.1. Drgania platyna-ligand

Obliczenia (mPW1PW/LanL2DZ) widm oscylacyjnych badanych związków przewidują częstość drgania rozciągającego Pt-N2 odpowiednio: 492, 490 i 496 cm^{-1} dla **V**, **VI** i **VII**. Obrazuje to znikomy wpływ położenia grupy metylowej na częstość rozciągania $\nu(\text{Pt-N2})$. Podobne częstości uzyskano (mPW1PW/LanL2DZ) dla odpowiednich drgań $\nu(\text{Pt-N})$ w cisplatynie: 490 oraz 495 cm^{-1} (tabela 11).

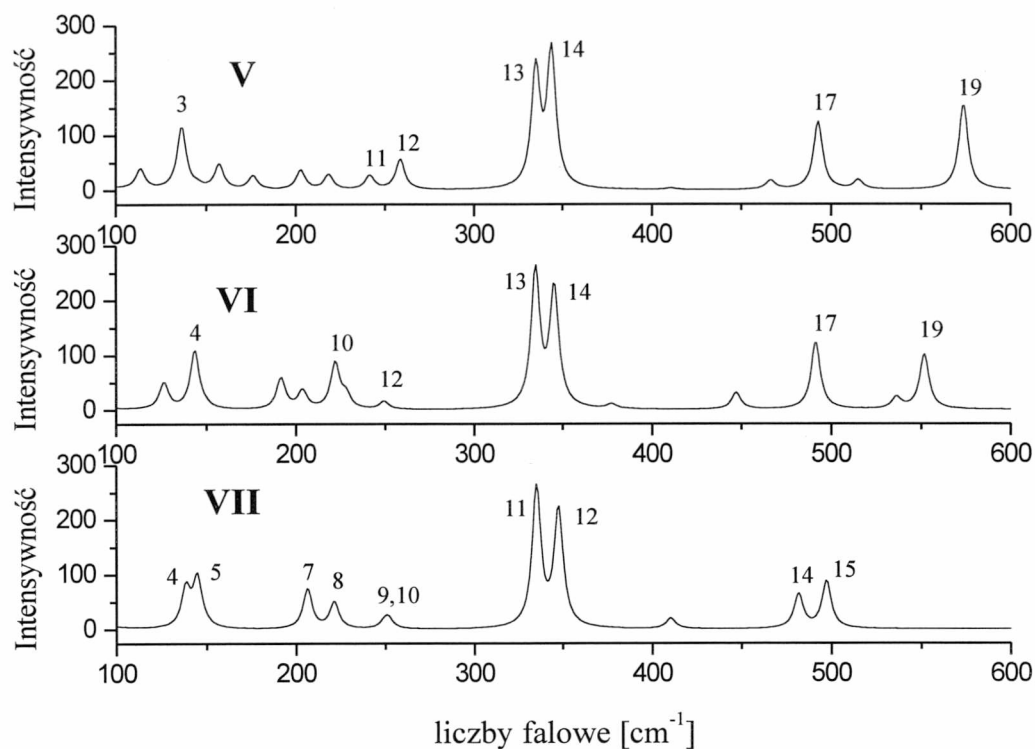
Drganie $\nu(\text{Pt-N3})$ nie jest drganiem izolowanym. W trzech badanych związkach zaobserwowano sprzężenie rozciągania wiązania Pt-N3 głównie z deformacjami pierścienia pirydyny oraz zginaniem w płaszczyźnie $\delta(\text{Pt-N2})$. Drgania normalne zawierające rozciąganie Pt-N3 mają częstości w zakresie 200-650 cm^{-1} .

Zastosowane w pracy metody przewidują położenie pasm odpowiadających drganiom $\nu(\text{Pt-Cl})$, w zakresie 300-350 cm^{-1} . W obliczeniach metodą mPW1PW/LanL2DZ uzyskano wartości: 334 i 343 cm^{-1} (**V**); 334 i 345 cm^{-1} (**VI**) oraz 334 i 347 cm^{-1} (**VII**), co obrazuje niewielki wpływ położenia grupy metylowej na drgania rozciągające platyna-chlor. W przypadku cisplatyny, obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) częstości odpowiednich drgań $\nu(\text{Pt-Cl})$ wynoszą 334 i 344 cm^{-1} (tabela 11). Warto również podkreślić, że dla związków **V**, **VI** i **VII** zaobserwowano znikome sprzężenie obu drgań rozciągających platyna-chlor. Rozkład energii potencjalnej wykazuje dla badanych związków przesunięcie $\nu(\text{Pt-Cl4})$ (atom chloru w pozycji trans względem pierścienia) ku niższym wartościom częstości w stosunku do drgania $\nu(\text{Pt-Cl5})$. Rozdzielenie drgań $\nu(\text{Pt-Cl})$, spowodowane obecnością skoordynowanej pirydyny, różnicuje wiązania platyna-chlor.

W tabeli 34 przedstawiono długości wiązań platyna-ligand oraz odpowiednie wartości rozciągających stałych siłowych. Obliczenia nie wykazały istotnego wpływu obecności grupy metylowej na siłę wiązania Pt-N2. Obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) wartości stałych siłowych wynoszą: 2,28 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ (związki **V** i **VII**) oraz 2,29 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ (związek **VI**). Odpowiednia wartość stałej



Rysunek 27. Obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) widma w podczerwieni związków V, VI i VII ($100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$). Szerokość połowkowa pasm w widmach 3 cm^{-1} .



Rysunek 28. Obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) widma ramanowskie związków V, VI i VII ($100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$). Szerokość połowkowa pasm w widmach 3 cm^{-1} .

siłowej dla cisplatyny wynosi: 2,36 mdyna/Å. Obliczone funkcjonalem mPW1PW/LanL2DZ długości wiązań Pt-N3 wynoszą: 2,028 i 2,027 Å (związki **VI** i **VII**) oraz 2,034 Å (związek **V**). Jak widać, wiązanie Pt-N3 w związku **V** jest zdecydowanie dłuższe niż w dwóch pozostałych. Dłuższemu i jednocześnie słabszemu wiązaniu odpowiada mniejsza wartość stałej siłowej, która dla związku **V** wynosi 2,55 mdyna/Å, natomiast dla **VI** i **VII** wynosi 2,60 i 2,59 mdyna/Å. Zastosowane w pracy metody przewidują podobne długości wiązania Pt-Cl4 w trzech analizowanych związkach. Obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) wartości $r(\text{Pt-Cl4})$ wynoszą odpowiednio: 2,391, 2,392 i 2,390 Å dla związków **V**, **VI**, **VII**. Uzyskane wartości stałych siłowych $f(\text{Pt-Cl})$ są też podobne i wynoszą: 1,97 mdyna/Å (związki **VI** i **VII**) oraz 1,98 mdyna/Å (związek **V**). Obliczona dla cisplatyny długość wiązania Pt-Cl oraz wartość odpowiedniej stałej siłowej wynoszą 2,386 Å i 2,03 mdyna/Å.

Z danych zebranych w tabeli 34 wynika, że w kompleksie **V** (z 2-pikoliną) wartość stałej siłowej Pt-Cl4, 1,98 mdyna/Å (mPW1PW/LanL2DZ), jest mniejsza od stałej siłowej Pt-Cl5 (2,05 mdyna/Å). Równocześnie wiązanie Pt-Cl4 (2,391 Å) jest dłuższe od wiązania Pt-Cl5 (2,380 Å). Podobne rezultaty uzyskano w obliczeniach metodami B3LYP i MP2. Z przytoczonych wartości wynika, że wiązanie Pt-Cl5 jest silniejsze od Pt-Cl4 w związku **V**. Te rezultaty wykazują zgodną korelację ze zmierzonymi stałymi szybkości hydrolizy. Jak wynika z badań doświadczalnych procesów hydrolizy dla kompleksu **V** (z 2-pikoliną) [183], hydroliza jonu Cl5 (w pozycji cis do 2-pikoliny) jest wolniejsza ($k_{1b}=2,2\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) niż hydroliza jonu Cl4 ($k_{1a}=3,2\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Wydaje się zatem, iż w przypadku tego związku decydujące znaczenie dla szybkości hydrolizy jonów chlorkowych może mieć położenie grupy metylowej w pierścieniu pirydyny.

TABELA 34. Porównanie obliczonych (LanL2DZ) stałych siłowych (mdyna/Å) oraz długości wiązań (Å) dla związków **V**, **VI** i **VII**.

stała siłowa długość wiązania	mPW1PW		
	V	VI	VII
f(Pt-N2)	2,28	2,29	2,28
r(Pt-N2)	2,089	2,089	2,089
f(Pt-N3)	2,55	2,60	2,59
r(Pt-N3)	2,034	2,028	2,027
f(Pt-Cl4)	1,98	1,97	1,97
r(Pt-Cl4)	2,391	2,392	2,390
f(Pt-Cl5)	2,05	2,08	2,10
r(Pt-Cl5)	2,380	2,376	2,375
	B3LYP		
	V	VI	VII
f(Pt-N2)	2,04	2,05	2,03
r(Pt-N2)	2,115	2,114	2,115
f(Pt-N3)	2,24	2,30	2,31
r(Pt-N3)	2,060	2,052	2,051
f(Pt-Cl4)	1,81	1,81	1,81
r(Pt-Cl4)	2,416	2,417	2,416
f(Pt-Cl5)	1,88	1,91	1,93
r(Pt-Cl5)	2,405	2,400	2,399
	MP2		
	V	VI	VII
f(Pt-N2)	2,13	2,12	2,12
r(Pt-N2)	2,118	2,119	2,120
f(Pt-N3)	2,49	2,48	2,46
r(Pt-N3)	2,064	2,060	2,061
f(Pt-Cl4)	2,08	2,06	2,07
r(Pt-Cl4)	2,408	2,409	2,408
f(Pt-Cl5)	2,15	2,16	2,17
r(Pt-Cl5)	2,397	2,395	2,394

6.6.2.2. Drgania ligandów

Wyniki zebrane w tabelach 31, 32 oraz 33 zdają się potwierdzać niewielki wpływ koordynacji na drgania pierścienia pirydyny. Obecność grupy metylowej w pierścieniu pirydyny powoduje jednak zmianę w obserwowanym położeniu niektórych pasm odpowiadających drganiom rozciągającym oraz zginającym C-H [207,208]. Warto podkreślić, iż dla związku **VII** zaobserwowano także sprzężenie drgań rozciągających $\nu(\text{C-H})$ albo drgań zginających $\delta(\text{C-H})$, które jest zgodne z lokalną symetrią pierścienia pirydyny (C_{2v}). Przytoczone w tabeli 33 fazy drgań dokładnie obrazują te sprzężenia. Pozwalają one opisać drgania $\nu(\text{C-N})$ oraz $\nu(\text{C-C})$, a także drgania $\delta(\text{C-H})$ jako symetryczne lub antysymetryczne względem osi dwukrotnej pierścienia pirydyny. W ostatnich pracach dotyczących widm oscylacyjnych pirydyny nie podano tak dokładnej charakterystyki tych pasm [207,208].

Obliczone funkcjonalem mPW1PW/LanL2DZ częstości antysymetrycznych drgań deformacyjnych amoniaku wynoszą dla związku **V**: 1600 i 1624 cm^{-1} . Uzyskane wyniki pokazują bardzo podobne wartości częstości $\delta_a(\text{NH}_3)$ dla dwóch pozostałych związków z tej grupy. Można zatem stwierdzić, że położenie grupy metylowej nie wpływa na częstości tych drgań. Podobnie nie zaobserwowano wpływu grupy CH_3 na drgania $\delta_s(\text{NH}_3)$. Metoda mPW1PW/LanL2DZ przewiduje położenie odpowiednich pasm przy 1240 cm^{-1} . Obliczone (mPW1PW/LanL2DZ) częstości $\delta_s(\text{NH}_3)$ dla cisplatyny wynoszą: 1250 i 1256 cm^{-1} . Zgromadzone wyniki pozwalają wyciągnąć wniosek, iż obecność skoordynowanej pirydyny lub pikoliny, w pozycji cis względem grupy NH_3 , nie wpływa znacząco na położenie pasm odpowiadających drganiom NH_3 .

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Metody DFT stały się bardzo popularnym narzędziem badawczym, o szerokim zastosowaniu w wielu obszarach chemii. Jednak wykorzystanie tych metod do przewidywania i interpretacji widm oscylacyjnych oraz ustalania struktur molekularnych dużych związków kompleksowych zawierających metale d-elektronowe, np. platynę, jest nowym wyzwaniem. Niezbędne jest zatem sprawdzenie przydatności tych metod w uzyskiwaniu wiarygodnych rezultatów. W pracy zastosowano osiem metod teorii funkcjonałów gęstości (cztery tzw. „czyste” funkcjonały korelacyjno-wymienne i cztery metody hybrydowe) oraz różne bazy funkcyjne do przewidywania struktur molekularnych i widm oscylacyjnych związków kompleksowych platyny(II). Otrzymane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Najlepsze rezultaty w odtwarzaniu parametrów strukturalnych sfery koordynacyjnej kompleksów platyny uzyskano za pomocą funkcjonału hybrydowego mPW1PW (ze zmodyfikowanym funkcjonałem wymiennym Perdew-Wanga). Również częstości drgań platyna-ligand, obliczone tą metodą, wykazują bardzo dobrą zgodność z wartościami doświadczalnymi. Stwierdzono, że poprawne wyniki dla cisplatyny można otrzymać już w bazie LanL2DZ. Rozszerzenie tej bazy o funkcje polaryzacyjne na wszystkich atomach (Pt, N, Cl) nie polepsza wyników dla wiązań platyna-azot (nieznacznie poprawia rezultaty dla wiązań platyna-chlor), ale znacznie wydłuża czas obliczeń.
2. Metoda HF oraz funkcjonał korelacyjno-wymienny G96LYP nie dają poprawnych wyników w przewidywaniu długości wiązań oraz częstości drgań platyna-ligand w cisplatynie. Metoda HF zawodzi, pomimo stosowania poszerzonych baz funkcyjnych i różnych potencjałów rdzenia.
3. Metoda MP2/LanL2DZ znacznie przeszacowuje długości wiązań Pt-N i Pt-Cl w cisplatynie, a obliczone częstości drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-N})$ są wyraźnie za

niskie. Użycie bazy SDD powoduje zwiększenie rozbieżności pomiędzy danymi doświadczalnymi a teoretycznymi dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-Cl})$, natomiast poprawia wyniki dla drgań $\nu(\text{Pt-N})$. Jednak zastosowanie bazy SDD w obliczeniach metodą MP2 wydłuża czas obliczeń prawie 7-krotnie względem bazy LanL2DZ.

4. Metody hybrydowe DFT zawierające ten sam funkcjonal korelacyjny (PW lub LYP) dają podobne wartości częstości drgań rozciągających platyna-ligand. Funkcjonały hybrydowe z członem korelacyjnym Lee-Yanga-Parra (B3LYP, mPW1LYP) lepiej odtwarzają drgania $\nu(\text{Pt-Cl})$, natomiast te z członem korelacyjnym Perdew-Wanga (B3PW i mPW1PW) lepiej przewidują częstości $\nu(\text{Pt-N})$.

5. Obliczenia struktur molekularnych i widm oscylacyjnych za pomocą funkcjonu mPW1PW w bazie LanL2DZ są bardzo ekonomiczne, a równocześnie dają wiarygodne rezultaty dla sfery koordynacyjnej związków kompleksowych platyny(II).

6. Należy jednak podkreślić, że w obliczeniach struktur molekularnych związków kompleksowych platyny z dużymi ligandami organicznymi, zawierającymi grupy C-O oraz C=O (np. karboplatyna), znacznie lepsze wyniki można uzyskać stosując połączoną bazę: LanL2DZ dla atomu Pt i d95v** dla atomów: O, N, C i H. W obliczeniach widm oscylacyjnych tych związków niezbędne jest zastosowanie funkcji polaryzacyjnych na atomach tlenu, w celu poprawnego odtwarzania częstości i intensywności pasm odpowiadających drganiom C-O.

7. Opracowano zbiory 3N-6 ortogonalnych i znormalizowanych współrzędnych wewnętrznych (gdzie N-liczba atomów w cząsteczce) dla następujących kompleksów platyny(II):

a) cisplatyny, $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

- b) transplatyny, $\text{trans-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
- c) karboplatyny, $\text{cis-[Pt(C}_6\text{H}_6\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2]$
- d) $\text{cis-[Pt(orotano)(NH}_3)_2]$, $\text{cis-[Pt(C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2]$
- e) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{pirydyna})]$
- f) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)(2\text{-metylopirydyna})]$
- g) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)(3\text{-metylopirydyna})]$

Zbiory tych współrzędnych można będzie zastosować w analizie współrzędnych normalnych kompleksów z innymi metalami.

8. Obliczono widma w podczerwieni i ramanowskie cisplatyny. Wyjaśniono szereg kontrowersji w dotychczasowej interpretacji widm doświadczalnych tego związku. Wykazano, że w literaturze niewłaściwie przypisano pasmo odpowiadające drganiu platyna-chlor, w widmie ramanowskim. Prawidłowe przypisanie tego pasma jest niezbędne w badaniach, za pomocą metod spektroskopii ramanowskiej, układów molekularnych zawierających cisplatynę (np. procesów hydrolizy jonów chlorkowych).

a) wykazano, że drgania rozciągające platyna-chlor w cisplatynie generują silne pasmo ramanowskie (322 cm^{-1}) oraz szerokie rozszczepione pasmo przy $326/318\text{ cm}^{-1}$ w podczerwieni. A zatem, wcześniejsze przypisanie tego drgania przy 253 cm^{-1} było błędne.

b) pasmo przy 253 cm^{-1} (obserwowane w widmie IR i Ramana) odpowiada drganiu zginającemu $\delta(\text{N-Pt-N})$, co również zmienia interpretację widma w tym zakresie (we wcześniejszych pracach błędnie przypisano temu drganiu pasmo w podczerwieni o częstotliwości 210 cm^{-1}).

c) wykazano, iż drganiom rozciągającym platyna-azot odpowiadają pasma przy 506 i 522 cm^{-1} , o bardzo dużym natężeniu w widmie ramanowskim

d) wyjaśniono przyczynę zagadkowego efektu rozszczepienia pasm w zakresie $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, który obserwowany jest w widmach oscylacyjnych cisplatyny oraz innych związków kompleksowych platyny(II) zawierających grupy NH_3 , a nie występuje w analogicznych kompleksach palladu(II). Jak dotąd, nie wyjaśniono w pełni natury tego zjawiska. W niniejszej pracy wykazano, iż

przyczyną tego zagadkowego rozszczepienia pasm w kompleksach platyny(II) jest rezonans Fermiego pomiędzy drganiem deformacyjnym NH_3 a nadtonem (lub tonem kombinacyjnym) drgań kołyszących dwóch grup NH_3 . Stwierdzono też, że efekt ten nie występuje w kompleksach palladu z powodu znacznie słabszego wiązania Pd-N (w porównaniu do Pt-N), co obniża częstość drgania kołyszącego NH_3 oraz jego nadtonu i wyklucza możliwość powstawania rezonansu Fermiego.

9. Obliczono widma w podczerwieni i ramanowskie transplatyny i karboplatyny oraz dokonano pełnej charakterystyki pasm, na podstawie obliczonych rozkładów energii potencjalnej. Wykazano, że również w przypadku transplatyny przyczyną anomalnego rozszczepienia pasm w zakresie $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ jest rezonans Fermiego. W przypadku karboplatyny zmieniono, dla wielu pasm, wcześniejszą interpretację.

10. Dla nowego kompleksu cis-[Pt(oro tano)(NH_3) $_2$] wykonano obliczenia struktury molekularnej metodami DFT i MP2, i wykazano bardzo dobrą zgodność wyników teoretycznych, otrzymanych metodą mPW1PW, z zastosowaniem połączonej bazy funkcyjnej (LanL2DZ/d95v**) z danymi doświadczalnymi.

11. Przeprowadzono syntezę cis-[Pt(oro tano)(NH_3) $_2$] i zmierzono po raz pierwszy widma oscylacyjne (FT-IR i FT-Ramana) tego kompleksu.

12 Obliczono widma w podczerwieni i ramanowskie cis-[Pt(oro tano)(NH_3) $_2$] za pomocą metod DFT (mPW1PW i B3LYP) oraz metody MP2. Wykonano analizy współrzędnych normalnych i obliczono rozkłady energii potencjalnej. Wykazano bardzo dobrą zgodność widm teoretycznych, obliczonych metodą mPW1PW, z widmami doświadczalnymi. Na podstawie uzyskanych rezultatów przeprowadzono pełną charakterystykę pasm w widmach doświadczalnych cis-[Pt(oro tano)(NH_3) $_2$].

13. Obliczono struktury molekularne oraz widma w podczerwieni i ramanowskie kompleksów platyny(II) z pirydyną i jej metylowymi pochodnymi (2- i 3-pikoliną), za pomocą metod DFT (mPW1PW i B3LYP) oraz MP2.

14. Dla kompleksu Pt(II) z 2-pikoliną uzyskano ciekawą zależność pomiędzy teoretycznymi długościami wiązań Pt-Cl oraz wartościami obliczonych stałych siłowych $f(\text{Pt-Cl})$, a stałymi szybkości hydrolizy jonów chlorkowych, wyznaczonymi doświadczalnie. Jak wynika z obliczeń, wiązanie Pt-Cl5 (w pozycji cis do pierścienia 2-pikoliny) jest mocniejsze niż wiązanie trans, Pt-Cl4. Wyniki te wykazują zgodną korelację z danymi doświadczalnymi, hydroliza jonu Cl5 jest wolniejsza niż jonu Cl4.

15. Dla wszystkich badanych związków obliczono rozciągające stałe siłowe wiązań platyna-ligand. Wykazano, iż wiązanie Pt-NH₃ w cisplatynie, karboplatynie oraz w kompleksie cis-[Pt(ototano)(NH₃)₂] ma bardzo podobne stałe siłowe, natomiast wiązanie Pt-NH₃ w transplatynie jest znacznie silniejsze.

16. W podsumowaniu należy stwierdzić, że jednoparametrowy funkcjonal hybrydowy mPW1PW jest wiarygodną metodą do przewidywania zarówno struktur molekularnych, jak i widm oscylacyjnych związków kompleksowych platyny(II).

17. W celu jednoznacznej interpretacji widm oscylacyjnych tych kompleksów niezbędne jest wykonanie obliczeń nie tylko częstości drgań, ale również intensywności pasm w widmie podczerwieni i w widmie ramanowskim.

8. STRESZCZENIE

Od chwili wykazania właściwości antynowotworowych cisplatyny trwają nieprzerwane badania nad jej analogami o polepszonych właściwościach terapeutycznych i obniżonych efektach ubocznych. Do chwili obecnej, praktycznie tylko jeden nowy związek platyny(II) (karboplatyna) trafił do powszechnego użycia w chemioterapii. Nie mniej prowadzone badania pozwoliły wyselekcjonować kilka kolejnych związków o bardzo obiecujących właściwościach, i niektóre z nich weszły do badań klinicznych (np. kompleks z 2-pikoliną, I faza badań klinicznych).

Wykorzystanie funkcjonałów DFT do badania struktur i widm oscylacyjnych związków kompleksowych metali d-elektronowych stanowi stosunkowo nową dziedzinę. Zatem, dla wiarygodności uzyskiwanych rezultatów, konieczne jest sprawdzenie przydatności stosowanych metod.

We wstępnej części niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości biologiczne cisplatyny, a także kierunki badań nad jej analogami. Omówiono również stosowane w pracy metody obliczeniowe ze szczególnym uwzględnieniem funkcjonałów DFT. Opisano, między innymi, sposoby obliczania intensywności pasm w podczerwieni oraz w widmie ramanowskim.

W kolejnym rozdziale przedstawiono cele pracy: pierwszym celem była szczegółowa ocena przydatności stosowanych metod DFT do badania związków kompleksowych platyny(II). Dominującym celem były badania struktur molekularnych, częstości drgań, intensywności pasm w widmach podczerwieni i ramanowskich, a także szczegółowa interpretacja widm oscylacyjnych siedmiu związków kompleksowych platyny(II).

W rozdziale zatytułowanym „Wyniki i dyskusja” przedstawiono wyniki uzyskane w tej pracy. Na zakończenie pracy przedstawiono główne wnioski wynikające z rezultatów przeprowadzonych badań.

Niniejsza praca, jakkolwiek stanowi zamkniętą całość, obejmuje zagadnienia, które wymagają dalszych badań w celu szukania korelacji między aktywnością biologiczną a strukturą molekularną i elektronową leków platynowych.

9. BIBLIOGRAFIA

-
- [1] Cisplatin, Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug:, Ed. B. Lippert, Wiley-VCH, 1999, i lit. tam cytowana.
- [2] Metallopharmaceuticals I, DNA Interactions, Ed. M. J. Clarke, P. J. Sadler, Springer-Verlag, 1999, i lit. tam cytowana.
- [3] S. J. Lippard, J. M. Berg, Podstawy chemii bionieorganicznej, PWN, Warszawa 1998.
- [4] J. Kuduk-Jaworska, Przeciwnowotworowo aktywne kompleksy platyny, Wyd. UWr., Wrocław 1992, i lit. tam cytowana.
- [5] J. Kuduk-Jaworska, Poszukiwania cytostatycznych związków koordynacyjnych platyny, Wyd. UWr., Wrocław 1993 i lit. tam cytowana.
- [6] E. Matczak-Jon, Wiad. Chem., 1994, 48, 3.
- [7] R. Wysokiński, Wiad. Chem., 52 (7-8), 1998, 530 i lit. tam cytowana.
- [8] R. B. Weiss, M. C. Christian, Drugs, 43, 1993, 360.
- [9] Platinum complexes with specific activity against hormone dependent tumours, w: Metal complexes in chemotherapy, ed: B. K. Keppler, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1993. i lit. tam cytowana.
- [10] E. Wong, Ch. M. Giandomenico, Chem. Rev., 99, 1999, 2451.
- [11] G. Hill, R. W. Gora, S. Roszak, J. Leszczyński, Int. J. Quant. Chem., 83, 2001, 213.
- [12] R. Wysokiński, D. Michalska, J. Comput. Chem., 22, 2001, 901.
- [13] A. Pelmeshnikov, I. Zilberberg, J. Leszczynski, A. Famulari, m. Sironi, M. Raimondi, Chem. Phys. Lett., 314, 1999, 496.
- [14] P. Carloni, W. Andreoni, J. Hutter, A. Curioni, P. Giannozzi, M. Parrinello, Chem., Phys. Lett., 234, 1995, 50.
- [15] P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc., 121, 1999, 117.
- [16] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, Chem. Rev., 100, 2000, 421.
- [17] R. G. Parr, W. Yang, w: Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Nowy Jork, 1989.
- [18] R. G. Parr, W. Yang, Annu. Rev. Phys. Chem., 46, 1995, 701.

-
- [19] T. Ziegler, Chem. Rev., 91, 1991, 651.
- [20] D. R. Salahub, w: D. R. Salahub, N. Russo (red:), Metal Ligand Interactions: from Atoms to Clusters, to Surfaces, Kluwer, Dordrecht 1992.
- [21] R. E. Nalewajski, Wiad. Chem., 54, 1-2, 2000, 1.
- [22] H. Chojnacki, Wiad. Chem., 48, 11-12, 1994.
- [23] W. Yang, Phys. Rev. Lett., A 44, 1991, 7823.
- [24] P. D. York, J. Ping Lu, W. Yang, Rev. Lett., A 49, 1994, 8526.
- [25] R. Pis Diez, M. P. Iñiguez, Int. J. Quantum Chem., 56, 1995, 689.
- [26] W. Kohn, Chem. Phys. Lett., 208, 1993, 167.
- [27] W. Kohn, Int. Quantum Chem., 56, 1995, 229.
- [28] G. Galli, M. Parinello, Phys. Rev. Lett., 69, 1992, 1077.
- [29] L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc., 23, 1927, 542.
- [30] E. Fermi, Ren. Accad. Lincei, 6, 1927, 602.
- [31] E. Fermi, Ren. Accad. Lincei, 7, 1928, 342.
- [32] E. Fermi, Z. Phys., 48, 1927, 73.
- [33] E. Fermi, E. Amaldi, Accad. Ital. Rome, 6, 1934, 117.
- [34] P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc., 26, 1930, 376.
- [35] N. H. March, Self-Consistent Fields in Atoms, Pergamon, Oxford 1975.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, 1964, B864.
- [37] J. C. Slater, Phys. Rev., 81, 1951, 385.
- [38] J. C. Slater, Adv. Quantum Chem., 6, 1972, 1.
- [39] J. C. Slater, The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw Hill, New York 1974; Vol. 4.
- [40] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140, 1965, A1133.
- [41] R. F. Nalewajski, (red.), Density Functional Theory: I – functionals and Effective Potentials; II – Relativistic and Time Dependent Extensions; III – Interpretation, Atoms, Molecules and Clusters; IV – Theory of Chemical reactivity, Topics in Current Chemistry, Vols. 180-183, Springer-Verlag, Heidelberg 1996.
- [42] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 84, 1986, 4524.

-
- [43] R. Neumann, R. H. Nobes, N. C. Handy, *Mol. Phys.* 87, 1996, 1.
- [44] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 85, 1986, 7184.
- [45] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, B33, 1986, 8800.
- [46] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38, 1988, 3098.
- [47] J. P. Perdew, w Proceedings of the 21st Annual International Symposium on the Electronic Structure of Solids, ed. P. Ziesche I H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin 1991).
- [48] D. J. Lacks, R. G. Gordon, *Phys. Rev.*, A47, 1993, 4681.
- [49] G. J. Laming, V. Termath, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 99, 1993, 8765.
- [50] P. M. W. Gill, J. A. Pople, *Phys. Rev.*, A47, 1993, 2383.
- [51] A. Lembarki, H. Chermette, *Phys. Rev.*, A50, 1994, 5328.
- [52] P. M. Gill, *Mol. Phys.*, 89, 1996, 433.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1996, 3865.
- [54] D. C. Patton, D. V. Porezag, M. R. Pederson, *Phys. Rev.*, B55, 1997, 7454.
- [55] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 108(2), 1998, 664.
- [56] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, , J. A Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 209, 1993, 506.
- [57] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72, 1980, 650.
- [58] A. D. McLean,, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 72, 1980, 5639.
- [59] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, B45, 1992, 13244.
- [60] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, 1980, 1200.
- [61] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B37, 1988, 785.
- [62] R. Colle, D. Salvetti, *J. Chem. Phys.*, 79, 1983, 1404.
- [63] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 1993, 1372.
- [64] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 1993, 5648.
- [65] J. Baker, J. Andzelm, M. Muir, P. R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, 237, 1995, 53.
- [66] C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys. Lett.*, 246, 1995, 50.
- [67] V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 101, 1994, 6834.

-
- [68] V. Barone, w: *Recent Advances in Density Functional Methods (part 1)*, ed.: D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995).
- [69] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104, 1996, 1040.
- [70] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, A38, 1988, 3098.
- [71] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. A. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, K. D. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. Wong, J. L. Anders, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98 (Revision A1)*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- [72] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, w: *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. Dobson, J. F; Vignale, G.; Das, M.P. Plenum: 1998.
- [73] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev.*, B54, 1996, 16533.
- [74] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 1934, 618.
- [75] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, w: *Modern Theoretical Chemistry*, ed: H. F. Schaefer, III (Plenum, New York, 1976), vol. 3, 1.
- [76] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, 1985, 270.
- [77] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 82, 1985, 284.
- [78] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, 1985, 299.
- [79] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, L. v. Szentpaly, *Chem. Phys. Lett.*, 89, 1989, 418.
- [80] L. v. Szentpaly, P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.*, 93, 1982, 555.

-
- [81] P. Fuentealba, H. Stoll, L. v. Szentpaly, P. Schwerdtfeger, H. Preuss, J. Phys. B16, 1983, 1323.
- [82] H. Stoll, P. Fuentealba, P. Schwerdtfeger, J. Flad, L. v. Szentpaly, H. Preuss, J. Chem. Phys., 81, 1984, 2732.
- [83] P. Fuentealba, L. v. Szentpaly, H. Preuss, H. Stoll, J. Phys. B18, 1985, 1287.
- [84] U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry, Ed.: A. Veillard, Reidel and Dordrecht 1986, 79.
- [85] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys., 86, 1987, 866.
- [86] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys., 65, 1988, 1321.
- [87] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys., 90, 1989, 1730.
- [88] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, J. Chem. Phys., 91, 1989, 1762.
- [89] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 75, 1989, 173.
- [90] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 77, 1990, 123.
- [91] M. Kaupp, P. v. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys., 94, 1991, 1360.
- [92] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys., 74, 1991, 1245.
- [93] M. Dolg, P. Fulde, W. Kuechle, C. S. Neumann, H. Stoll, J. Chem. Phys., 94, 1991, 3011.
- [94] M. Dolg, H. Stoll, H. J. Flad, H. Preuss, J. Chem. Phys., 97, 1992, 1162.
- [95] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys., 80, 1993, 1431.
- [96] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 85, 1993, 441.
- [97] U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys., 78, 1993, 1211.
- [98] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys., 100, 1994, 7535.
- [99] A. Nicklass, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys., 102, 1995, 8942.
- [100] T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, P. Schwerdtfeger, J. Chem. Phys., 105, 1996, 1052.

-
- [101] W. Stevens, H. Basch, J. Krauss, J. Chem. Phys., 81, 1984, 6026.
- [102] W. J. Stevens, J. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, Can. J. Chem., 70, 1992, 612.
- [103] T. R. Cundari, W. J. Stevens, J. Chem. Phys., 98, 1993, 5555.
- [104] I. N. Levine, Quantum Chemistry, ed. 5, Upper Saddle River, Prentice Hall, 2000.
- [105] Z. Kęcki, Podstawy Spektroskopii Molekularnej, PWN, Warszawa 1992.
- [106] E. B. Wilson, J. c. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Grave-Hill, New York 1955.
- [107] M. H. Brooker, O. Faursukov Nielsen, E. Praestgaard, J. Raman Spectrosc., 19, 1988, 71.
- [108] D. A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [109] T. Nakabayashi, K. Kosugi, N. Nishi, J. Phys. Chem., A103, 1999, 8595.
- [110] A. G. Ozkabak, S. N. Thakur, L. Goodman, Intern. J. Quant. Chem., 39, 1991, 411.
- [111] L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur, J. Phys. Chem., 95, 1991, 9044.
- [112] R. D. Amos, Chem. Phys. Lett., 124, 1986, 376.
- [113] M. J. Frisch, Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, H. F. Schaefer III, J. S. Binkley, J. Chem. Phys., 84, 1986, 531.
- [114] L. Lapiński, M. J. Nowak, „Balga” - program własny.
- [115] G. H. W. Milburn, M. R. Truter, J. Chem. Soc., A 1966, 1609.
- [116] R. Shandles, E. O. Schlemper, R. K. Murmann, Inorg. Chem., 10, 1971, 2785.
- [117] M. Atoji, J. W. Richardson, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 3017.
- [118] P. N. V. Pavankumar, P. Seetharamulu, S. Yao, J. D. Saxe, D. G. Reddy, F. H. J. Hausheer, Comput. Chem., 20, 1999, 3888.
- [119] K. Nakamoto, P. J. McCarthy, J. Fujita, R. A. Condrate, G. T. Behnke, Inorg. Chem., 4, 1965, 36.

-
- [120] J. Hiraishi, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 24A, 1968, 819.
- [121] G. Raudaschl, B. Lippert, J. D. Hoeschele, H. E. Howard-Lock, C. J. L. Lock, P. Pilon, *Inorg. Chim. Acta*, 106, 1985, 14.
- [122] I. A. Degen, A. J. Rowlands, *Spectrochim. Acta*, 47A, 1991, 1263.
- [123] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley: New York, 1997, part B, Chapt.III.
- [124] H. Barańska, J. Kuduk-Jaworska, S. Cacciari, *J. Raman Spectrosc.*, 28, 1997, 1.
- [125] Wartości uzyskano za pomocą oprogramowania spektrofotometru Perkin-Elmer 2000 FT-IR.
- [126] D. P. Bancroft, C. A. Lepre, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 6860.
- [127] C. H. Perry, D. P. Athans, E. F. Young, J. R. Durig, B. R. Mitchell, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1967, 1137.
- [128] J. Chatt, L. Duncanson, L. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4461.
- [129] J. Chatt, L. Duncanson, B. Shaw, L. Venanzi, *Disc. Faraday Trans.*, 26, 1958, 131.
- [130] J. Chatt, L. Duncanson, R. Guy, *Nature*, 184, 1959, 526.
- [131] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley: New York, 1976.
- [132] P. J. Hendra, N. Sadasivan, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, 1271.
- [133] P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1967, 1275.
- [134] A. Almenningen, O. Bastiansen, P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, 711.
- [135] T. N. Margulis, M. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, 223.
- [136] E. Adman, T. N. Margulis, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1968, 4517.
- [137] L. Soltzberg, T. N. Margulis, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, 4907.
- [138] S. Meiboom, L. C. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1967, 1038.
- [139] S. Meiboom, L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, 3857.

-
- [140] G. W. Rathjens, Jr., N. K. Freeman, W. D. Gwinn, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, 5634.
- [141] D. A. Dows, N. Rich, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, 333.
- [142] F. A. Miller, R. J. Capwell, R. C. Lord, D. G. Rea, *Spectrochim. Acta*, A28, 1972, 603.
- [143] R. C. Lord, B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, 40, 1962, 725.
- [144] R. C. Lord, I. Nakagawa, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, 2951.
- [145] G. Banhegyi, G. Fogarasi, P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, 89, 1982, 1.
- [146] V. T. Aleksanyan, B. G. Antipov, *J. Mol. Struct.*, 89, 1982, 15.
- [147] S. Neidle, I. M. Ismail, P. J. Sadler, *J. Inorg. Biochem.*, 13, 1980, 205.
- [148] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, A. M. Zaki, R. L. Beddoes, R. J. Cernik, O. S. Mills, *J. Mol. Struct.*, 130, 1985, 97.
- [149] E. Tornaghi, W. Andreoni, P. Carloni, J. Hutter, M. Parinello, *Chem. Phys. Lett.*, 246, 1995, 469.
- [150] Autor dziękuje pani prof. Janinie Kuduk-Jaworskiej za udostępnienie widma ramanowskiego karboplatyny.
- [151] H. Barańska, J. Kuduk-Jaworska, J. Baran, *Asian J. of Phys.*, 7, 1998, 265.
- [152] J. Lieberman, A. Kornberg, E. S. Simms, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, 403.
- [153] J. Victor, L. B. Greenberg, D. L. Sloan, *J. Biol. Chem.*, 254, 1979, 2647.
- [154] E. G. Sander, L. D. Wright, D. B. McCormick, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, 3628.
- [155] H. Jellinek, E. Takacs, *Arzneim.-Forsch* 836 (1995) 836.
- [156] F. L. Rosenfeldt, *Cardiovasc. Drugs and Therapy*, 12, 1998, 147.
- [157] T. Solin, K. Matsumoto, K. Fuwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1981, 3731.
- [158] K. Matsumoto, *Inorg. Chim. Acta*, 151, 1988, 9.
- [159] S. L. James, D. M. P. Mingos, X. Xu, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1335.
- [160] P. Castan, E. Colazio-Rodriguez, A. L. Beauchamp, S. Cros, S. Wimmer, *J. Inorg. Biochem.*, 38, 1990, 225.

-
- [161] P. Castan, T. Ha, F. Nepveu, G. Bernardinelli, *Inorg. Chim. Acta*, 221, 1994, 173.
- [162] F. Nepveu, N. Gaultier, N. Korber, J. Jaud, P. Castan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 4005.
- [163] T. T. B. Ha, A. M. Larssonneur-Galibert, P. Castan, J. Jaud, *J. Chem. Crystall.*, 29, 1999, 565.
- [164] D. J. Darensbourg, D. L. Larkins, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 6125.
- [165] D. J. Darensbourg, J. D. Draper, D. L. Larkins, B. J. Frost, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 2538.
- [166] M. Sabat, D. Zglinska, B. Jeżowska-Trzebiatowska, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36, 1980, 1187.
- [167] A. Karipides, B. Thomas, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42, 1986, 1705.
- [168] I. Mutikainen, R. Hämäläinen, M. Klinga, O. Orama, U. Turpeinen, *Acta Crystallogr. Sect. C* 52, 1996, 2480.
- [169] I. Mutikainen, *Inorg. Chim. Acta*, 155, 1987, 155.
- [170] I. Mutikainen, P. Lumme, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36, 1980, 2233.
- [171] P. Arrizabalaga, P. Castan, J. P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta*, 92, 1984 203.
- [172] P. Arrizabalaga, P. Castan, J. P. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1984, 4814.
- [173] O. Kumberger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B* 48, 1993, 961.
- [174] G. Maistralis, A. Koutsodimou, N. Katsaros, *Trans. Met. Chem.*, 25, 2000, 166.
- [175] R. Wysokiński, B. Morzyk-Ociepa, T. Głowiak, D. Michalska, *J. Mol. Struct.*, (przyjęta do druku).
- [176] J. Solbakk, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, 3006.
- [177] T. P. Lewis, H. T. Miles, E. D. Becker, *J. Phys. Chem.*, 88, 1984, 3253.
- [178] M. Vanbeusichem, N. Farrell, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 634.

-
- [179] M. Cusumano, M. L. Di Pietro, A. Giannetto, *Chem. Commun.*, 1996, 2527.
- [180] L. S. Hollis, W. I. Sundquist, J. N. Burstyn, W. J. Heigerbernays, S. F. Bellon, K. J. Ahmed, A. R. Amundsen, E. W. Stern, S. J. Lippard, *Cancer Res.*, 51, 1991, 1866.
- [181] B. A. Murrer, *Eur. Patent Appl. EP 0727430A1*, Bulletin 34, 1996.
- [182] F. Raynaud, F. Boxall, P. Goddard, M. Valenti, M. Jones, B. Murrer, C. Giandomenico, L. Kelland, *Proc. 88th Annual Meeting American Assos. Cancer Res.*, 12-16 kwietnia 1997, San Diego, CA, vol. 8, nr 2085, 311.
- [183] Yu Chen, Z. Guo, S. Parsons, P. J. Sadler, *Chem. Eur. J.*, 4, 1998, 672.
- [184] G. Pongor, P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1984, 2765.
- [185] H. D. Stidham, D. P. Dilella, *J. Raman Spectrosc.*, 8, 1979, 180.
- [186] H. D. Stidham, D. P. Dilella, *J. Raman Spectrosc.*, 9, 1980, 247.
- [187] D. P. Dilella, *J. Raman Spectrosc.*, 9, 1980, 239.
- [188] G. Zerbi, B. Crawford, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, 127.
- [189] K. B. Wiberg, V. A. Walters, K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.*, 88, 1984, 6067.
- [190] D. A. Long, W. O. George, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, 1777.
- [191] J. H. S. Green, W. Kynaston, H. M. Paisley, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, 549.
- [192] D. Gandolfo, J. Zarembowitch, *Spectrochim. Acta*, 33A, 1977, 615.
- [193] E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3860.
- [194] M. Pfeffer, P. Braunstein, J. Dehand, *Spectrochim. Acta*, 30A, 1973, 331.
- [195] J. A. Draeger, *Spectrochim. Acta*, 39A, 1983, 809.
- [196] N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife, D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 1961, 79.
- [197] R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Inorg. Chem.*, 5, 1965, 350.
- [198] C. Postmus, J. R. Ferraro, A. Quattrochi, K. Shobatake, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, 1851.

-
- [199] J. R. Allan, D. H. Brown, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, 1305.
- [200] N. S. Gill, H. J. Kingdon, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, 2197.
- [201] S. Buffagni, L. M. Vallarino, J. V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, 480.
- [202] W. R. McWhinnie, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, 2573.
- [203] F. Farha, R. T. Iwamoto, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, 844.
- [204] D. G. Brewer, P. T. T. Wong, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, 1407.
- [205] D. Cook, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, 741.
- [206] M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson, H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, 105.
- [207] I. Lopez Tocon, M. S. Woolley, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Mol. Struct.*, 470, 1998, 241.
- [208] J. F. Arenas, I. Lopez Tocon, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Mol. Struct.*, 476, 1999, 139.

