

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) АРИЛБИПИРИДИНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИФФУЗИОННО-УПОРЯДОЧЕННОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Яковлева Ю.А.¹, Сулейманова А.Ф.¹, Ельцов О.С.¹, Бучельников А.С.², Евстигнеев М.П.³, Кожевников В.Н.⁴

¹ Уральский Федеральный университет имени Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, РФ

² Санкт-Петербургский государственный университет
Средний пр., 41, г. Санкт-Петербург, 199004, РФ

³ Севастопольский государственный университет
ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ

⁴ Университет Нортумбрии

Ньюкасл-апон-Тайн, NE1 8ST, Великобритания; e-mail: o.s.eltsov@urfu.ru

Поступила в редакцию: 31.08.2018.

Аннотация. В работе исследована агрегативная способность комплексов Pt(II) на основании данных эксперимента титрованием ¹H ЯМР и DOSY. Приведен вывод уравнений статистико-термодинамической модели, описывающей процесс агрегации. Рассчитаны количественные параметры самоассоциации металлокомплексов.

Ключевые слова: самоассоциация, спектроскопия ЯМР, диффузионно-упорядоченная спектроскопия (DOSY), циклометаллированные комплексы Pt(II), число агрегации.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов самоассоциации и перестройки супрамолекулярных структур является одним из наиболее перспективных направлений в химии и биохимии на сегодняшний день. Одними из интересных объектов, проявляющих свойство к самоассоциации, являются циклометаллированные комплексы Pt(II) арилбипиридинов. Они демонстрируют прямую взаимосвязь степени, или числа, агрегации с проявлением биологической активности и люминесцентных свойств.

Известно, что для некоторых производных Pt(II) комплексов можно добиться «управляемости» спектра люминесценции путем подбора концентрации. Было установлено, что процесс агрегации молекул сопровождается образованием концентрационно-зависимого распределения олигомеров молекул по длинам, причем каждый олигомер потенциально может характеризоваться собственными параметрами излучения.

На сегодняшний день с развитием методов ЯМР-спектроскопии стало возможным измерять коэффициенты самодиффузии различных веществ в условиях высокого спектрального разрешения. Диффузионно-упорядоченная спектроскопия (DOSY) позволяет связать спектральные характеристики (параметры) с коэффициентом самодиффузии, что является незаменимым инструментом при решении различных структурных задач в химии и биохимии. Оценив размер молекулярного объекта, можно сделать вывод о его упаковке, степени ассоциации и т.п. [1]. Метод ¹H ЯМР DOSY нашел широкое применение в исследовании ионных жидкостей [2], сложных систем [3-7], а также супрамолекулярных ансамблей [8-10].

В настоящей работе на примере платиновых комплексов арилбипиридинов проведен количественный анализ самоассоциации молекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальная часть.

Спектры ЯМР ¹H и DOSY были записаны на ЯМР-Фурье спектрометре Bruker AVANCE NEO (600 МГц) в растворе CDCl₃. Эксперименты были проведены для растворов комплексов в широком диапазоне концентраций. В качестве объектов исследований выступали синтезированные Pt(II) комплексы 6-арил-2,2'-бипиридинов **1-3** (рис. 1).

Необходимые арилбипиридины были синтезированы с использованием методологий химии 1,2,4-триазинов и кросс-сочетания [11-14] (рис. 2).

Платиновые комплексы **1-3** были получены из соответствующих 6-арил-2,2'-бипиридинов реакцией с тетрахлорплатинатом (II) калия в кипящей уксусной кислоте.

Статистико-термодинамическая модель самоассоциации.

Для нахождения значения равновесной константы самоассоциации каждого из трех исследуемых соединений необходимо использовать модель бесконечномерной самоассоциации, в которой в качестве экспериментально наблюдаемого параметра используется коэффициент самодиффузии. Специально для этих целей в работе [15] была построена так называемая SHIM-модель, в рамках которой отсутствует учет гидродинамического профиля агрегата. Здесь приведем кратко вывод уравнения для наблюдаемого коэффициента самодиффузии.

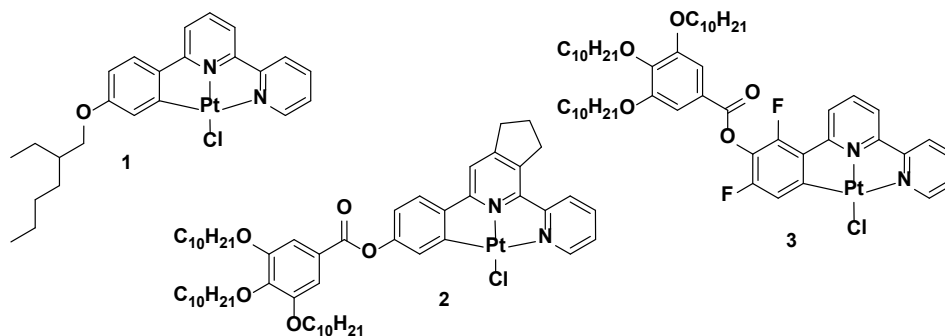


Рисунок 1. Структуры комплексов 1-3

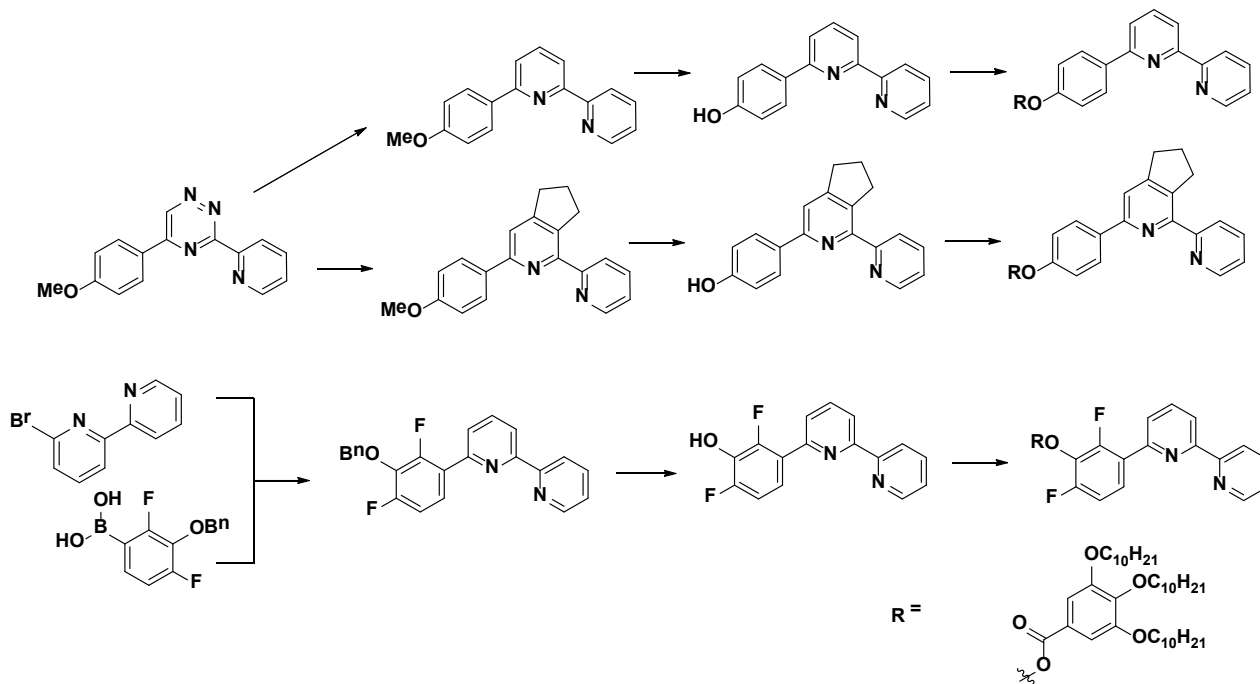


Рисунок 2. Синтез лигандов, использованных для получения комплексов Pt(II)

Каждая молекула, участвующая в процессе комплексообразования, может быть охарактеризована гидродинамическим коэффициентом сопротивления r , который выражается через силу F посредством формулы $r = -\frac{F}{v}$, где v – скорость движения молекулы. Поскольку сила есть величина аддитивная, то и r – аддитивная величина, следовательно,

$$r_i = r_1 + \Delta r (i-1), \quad (1)$$

где i – число молекул в агрегате; Δr – разность между коэффициентами сопротивления.

Коэффициенты диффузии D_i и сопротивления r_i связаны известной формулой:

$$D_i = \frac{kT}{r_i}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. При $i = 2$ формулы (1) и (2) приводят к соотношению

$$\Delta r = r_2 - r_1 = \frac{kT}{D_2} - \frac{kT}{D_1},$$

т.е. выражение (1) можно переписать в виде

$$r_i = \frac{kT}{D_1} + \left(\frac{kT}{D_2} - \frac{kT}{D_1} \right) (i-1).$$

В свою очередь, r_i выразим из (2) и сократим полученное выражение на kT , тогда

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_1} + \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) (i-1). \quad (3)$$

Наблюдаемый коэффициент диффузии равен в общем случае

$$D_{\text{obs}} = \sum_{i=1}^{\infty} D_i \frac{x_i}{x_0} = \frac{x_1}{x_0} \sum_{i=1}^{\infty} i D_i (Kx_1)^{i-1},$$

где K – равновесная константа самоассоциации; x_1 – мономерная концентрация агрегирующих молекул, которая рассчитывается аналитически из закона сохранения массы при бесконечномерной самоассоциации:

$$x_1 = \frac{1 + 2Kx_0 - \sqrt{1 + 4Kx_0}}{2K^2x_0}. \quad (4)$$

С учетом формулы (4) получим

$$D_{\text{obs}} = \frac{x_1}{x_0} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(i+1) D_1 D_2 (Kx_1)^i}{D_2 + i(D_1 - D_2)},$$

где D_1 , D_2 – значения коэффициентов самодиффузии мономера и димера соответственно.

Вводя обозначение $\alpha = \frac{D_2}{D_1 - D_2}$, получим после несложных преобразований выражение, описывающее наблюдаемый коэффициент самодиффузии в стандартном эксперименте титрованием:

$$D_{\text{obs}} = \alpha D_1 \frac{x_1}{x_0} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{i+1}{i+\alpha} (Kx_1)^i. \quad (5)$$

SHIM-модель представляет собой совокупность уравнений (4) и (5).

Среднее число молекул в агрегате

Для того чтобы найти среднее число молекул в самоассоциате при данной общей концентрации x_0 , необходимо использовать формализм статистических сумм [16]. Статистической суммой Z в случае агрегации однотипных молекул (самоассоциации) является выражение

$$Z = x_1 + Kx_1^2 + K^2x_1^3 + K^3x_1^4 + \dots = x_1 \sum_{i=0}^{\infty} (Kx_1)^i = \frac{x_1}{1 - Kx_1}. \quad (6)$$

Среднее число молекул в агрегате $\langle n \rangle$ в этом случае дается как производная логарифма статистической суммы (6) по логарифму мономерной концентрации [17]:

$$\langle n \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_1} = \frac{1}{1 - Kx_1} = \frac{1 + \sqrt{4Kx_0 + 1}}{2}. \quad (7)$$

Из выражения (7) видно, что среднее число молекул в агрегате, называемое также числом агрегации (aggregation number), зависит только от общей концентрации молекул и равновесной константы агрегации, которая, в свою очередь, находится путем аппроксимации экспериментальной концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии уравнением (5).

Расчет количественных параметров самоассоциации

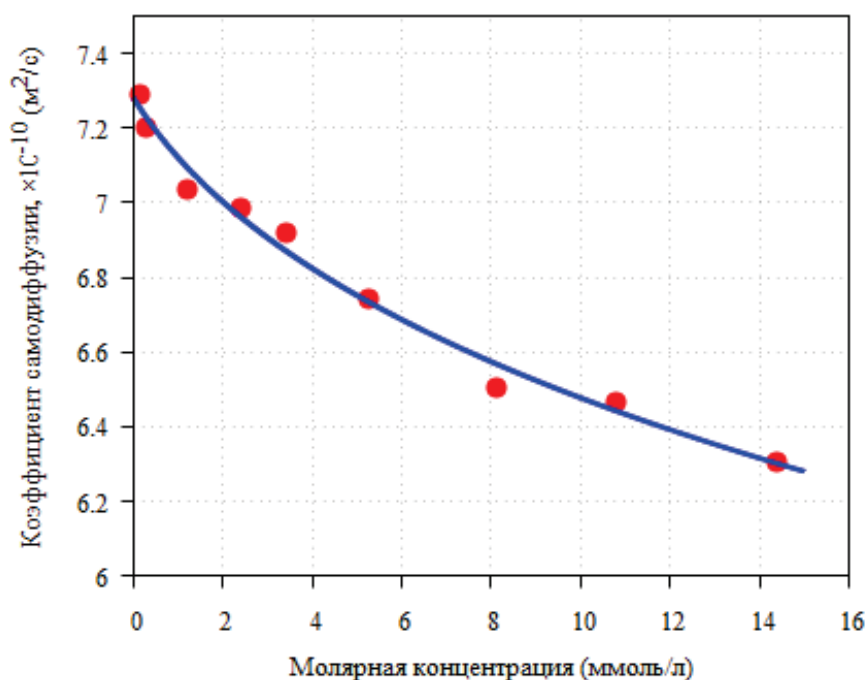
Расчет равновесной константы ассоциации K , коэффициентов самодиффузии мономера (D_1) и димера (D_2), а также чисел агрегации $\langle n \rangle$ в каждой точке титрования, производился путем подгонки теоретической кривой (5) к экспериментальным данным. Все вычислительные процедуры производились в среде MATLAB 9.2.0. Результаты расчета сведены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные параметры самоассоциации соединений 1-3

Соединение	Равновесная константа самоассоциации, K , л/моль	Коэффициент самодиффузии мономера, D_1 , $\times 10^{-10}$, м ² /с	Коэффициент самодиффузии димера, D_2 , $\times 10^{-10}$, м ² /с	Коэффициент детерминации R^2
1	225	7,28	6,84	0,9855
2	30992	5,64	5,46	0,8786
3	7138	5,28	5,05	0,9259

Близкие к единице значения коэффициента детерминации свидетельствует о достаточно хорошем описании экспериментальных кривых, что указывает на надежность полученных значений K , D_1 и D_2 .

На рисунках 3-5 представлены экспериментальные кривые титрования точками и соответствующие аппроксимирующие кривые, рассчитанные по SHIM-модели. В таблицах 2-4 представлены исходные данные, а также среднее число молекул в агрегате (число агрегации) в каждой точке титрования.

**Рисунок 3.** Зависимость коэффициента самодиффузии от концентрации для комплекса соединений 1**Таблица 2.** Исходные экспериментальные данные и числа агрегации в каждой точке титрования комплекса соединений 1

№ п/п	Концентрация x_0 , ммоль/л	Коэффициент самодиффузии, D_{obs} , $\times 10^{-10}$, м ² /с	Число агрегации $\langle n \rangle$
1	14,40	6,308	2,37
2	10,80	6,463	2,14
3	8,10	6,503	1,94
4	5,27	6,743	1,70
5	3,42	6,920	1,51
6	2,40	6,987	1,39
7	1,20	7,037	1,22
8	0,29	7,199	1,06
9	0,15	7,292	1,03

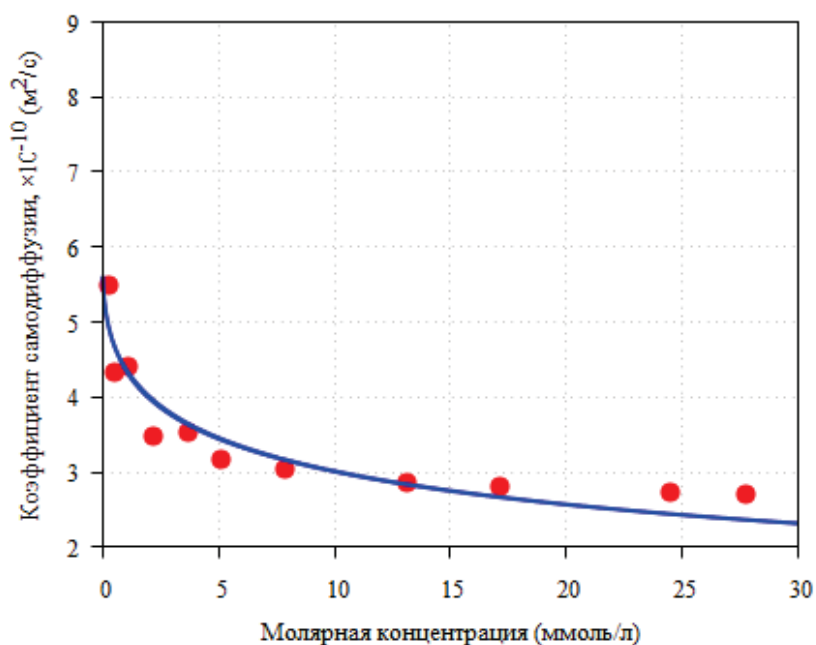


Рисунок 4. Зависимость коэффициента самодиффузии от концентрации для комплекса соединений 2

Таблица 3. Исходные экспериментальные данные и числа агрегации в каждой точке титрования комплекса соединений 2

№ п/п	Концентрация x_0 , ммоль/л	Коэффициент самодиффузии, D_{obs} , $\times 10^{-10}$, м ² /с	Число агрегации $\langle n \rangle$
1	27,75	2,691	29,83
2	24,48	2,732	28,05
3	17,14	2,797	23,55
4	13,11	2,853	20,66
5	7,87	3,028	16,13
6	5,11	3,175	13,09
7	3,67	3,528	11,18
8	2,14	3,484	8,66
9	1,07	4,398	6,28
10	0,54	4,340	4,62
11	0,27	5,499	3,44

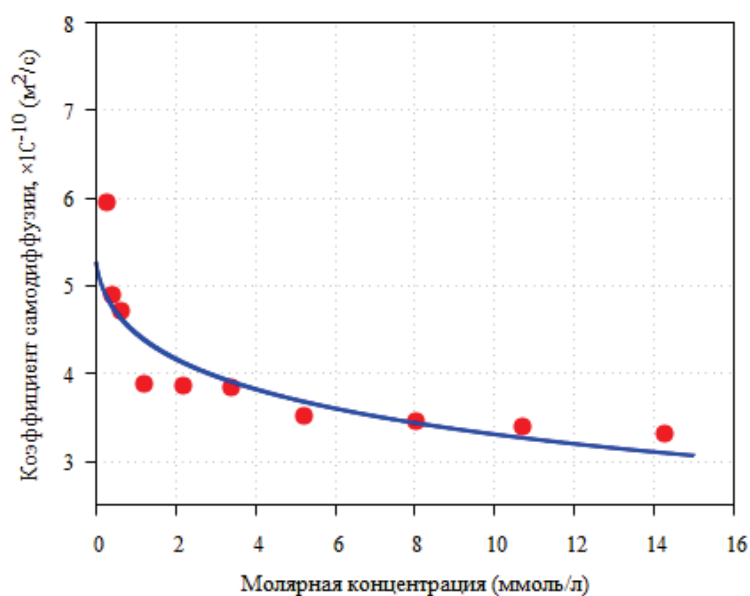


Рисунок 5. Зависимость коэффициента самодиффузии от концентрации для комплекса соединений 3

Таблица 4. Исходные экспериментальные данные и числа агрегации в каждой точке титрования комплекса соединений **3**

№ п/п	Концентрация x_0 , ммоль/л	Коэффициент самодиффузии, $D_{obs} \cdot 10^{-10}$, м ² /с	Число агрегации $\langle n \rangle$
1	14,26	3,315	10,60
2	10,70	3,389	9,25
3	8,02	3,452	8,08
4	5,22	3,513	6,62
5	3,39	3,838	5,44
6	2,20	3,855	4,49
7	1,21	3,883	3,48
8	0,61	4,720	2,65
9	0,42	4,898	2,30
10	0,25	5,953	1,93

Из таблицы 1 видно, что молекулы соединения **2** обладает наибольшим сродством друг к другу, а молекулы соединения **1** – наименьшим сродством. Такие выводы можно сделать на основании анализа значений равновесных констант самоассоциации. Дополнительным подтверждением тому является диапазон изменения среднего количества молекул в агрегатах (табл. 2-4): он тем шире, чем больше значение константы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе был проведен синтез и осуществлен анализ методом DOSY количественных характеристик самоассоциации молекул циклометаллированных комплексов Pt(II).

Список литературы / References

1. Харламов С.В. [и др.] Современная диффузионно-упорядоченная спектроскопия ЯМР в химии супрамолекулярных систем: возможности и ограничения. *Успехи химии*, 2010, № 8, с. 699-716. [Harlamov S.V. Sovremennaya diffuzionno-uporyadochennaya spektroskopiya YAMR v himii supramolekulyarnykh sistem: vozmozhnosti i ogranicheniya. *Uspekhi himii*, 2010, no. 8, pp. 699-716. (In Russ.)]
2. Hayamizu K. [et al.] Molecular motions and ion diffusions of the room-temperature ionic liquid 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide (DMPImTfSA) studied by ¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR. *J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 112, pp. 12027-12036.
3. Hoffman R.E. [et al.] High-resolution NMR “chromatography” using a liquids spectrometer. *J. Magn. Reson.*, 2008, vol. 194, pp. 295-299.
4. Carrara C. [et al.] Chromatographic NMR in NMR solvents. *J. Magn. Reson.*, 2008, vol. 194, pp. 303-306.
5. Evans R. [et al.] Isomer resolution by micelle-assisted diffusion-ordered spectroscopy. *Anal. Chem.*, 2009, vol. 81, pp. 4548-4550.
6. Marchione A.A. [et al.] Spectral separation of gaseous fluorocarbon mixtures and measurement of diffusion constants by ¹⁹F gas phase DOSY NMR. *J. Magn. Reson.*, 2009, vol. 201, pp. 34-38.
7. Durand E. [et al.] ¹H diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) nuclear magnetic resonance (NMR) as a powerful tool for the analysis of hydrocarbon mixtures and asphaltenes. *Energy Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 2604-2610.
8. Cohen Y. [et al.] Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: an old parameter-new insights. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, vol. 44, pp. 520-524.
9. Cohen Y., Avram L., Evan T. [et al.] Diffusion NMR in Supramolecular Chemistry. In *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, 2007, pp. 163-219.
10. Pastor A. [et al.] NMR spectroscopy in coordination supramolecular chemistry: A unique and powerful methodology. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, vol. 252, pp. 2314-2345.
11. Kozhevnikov V.N. [et al.] A versatile strategy for the synthesis of functionalized 2,2'-bi- and 2,2':6',2''-terpyridines via their 1,2,4-triazine analogues. *J. Org. Chem.*, 2003, vol. 68, pp. 2882-2888.
12. Kozhevnikov V.N. [et al.] From 1,2,4-triazines towards substituted pyridines and their cyclometallated Pt complexes. *Tetrahedron Lett.*, 2008, vol. 49, pp. 4096-4098.
13. Boger D.L. Diels-Alder reactions of heterocyclic aza dienes. Scope and applications. *Chem. Rev.*, 1986, vol. 86, pp. 781-793.
14. Kozhevnikov V.N. [et al.] Mesomorphic 1,2,4-triazine-4-oxides in the synthesis of new heterocyclic liquid crystals. *J. Mat. Chem.*, 2008, vol. 18, pp. 1703-1710.
15. Hernandez Santiago A.A. [et al.] Shape-independent model (SHIM) approach for studying aggregation by NMR diffusometry. *J. Chem. Phys.*, 2015, vol. 142, Art. No. 104202.
16. Buchelnikov A.S. [et al.] General statistical-thermodynamical treatment of one-dimensional multicomponent molecular hetero-assembly in solution. *Chem. Phys.*, 2013, vol. 421, pp. 77-83.
17. Scheraga H.A. [et al.] *Theory of helix-coil transitions*. Academic Press, 1970.

STUDY OF SELF-ASSOCIATION OF Pt(II) CYCLOMETALLATED COMPLEXES OF
ARYL-BIPYRIDINES BY MEANS OF DIFFUSION-ORDERED NMR SPECTROSCOPY

Yakovleva Yu.A.¹, Suleymanova A.F.¹, Eltsov O.S.¹, Buchelnikov A.S.², Evstigneev M.P.³, Kozhevnikov V.N.⁴

¹ Boris Eltsin Ural Federal University

Mira str., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia

² Saint Petersburg State University

Sredniy av., 41, Saint Petersburg, 199004, Russia

³ Sevastopol State University

Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia

⁴ Northumbria University

Newcastle-Upon-Tyne, NE1 8ST, UK; e-mail: o.s.eltsov@urfu.ru

Abstract. Using experimental titration ¹H NMR and DOSY data the ability of Pt (II) complexes to aggregate was investigated. The equations of statistical-thermodynamic model describing aggregation process were derived. Quantitative parameters of self-association of metal complexes were evaluated.

Key words: *self-association, NMR spectroscopy, diffusion-ordered spectroscopy (DOSY), cyclometallated complexes Pt(II), aggregation number.*