

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА АГРЕГАЦИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ NNC-ТИПА

Мегер Я.В.<sup>1</sup>, Лантушенко А.О.<sup>1</sup>, Яковлева Ю.А.<sup>2</sup>, Ельцов О.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ; e-mail: lantushenko@mail.ru

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

г. Екатеринбург, РФ

Поступила в редакцию: 15.06.2020

**Аннотация.** Методом  $^1\text{H}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  и DOSY - ЯМР спектроскопии в растворе была изучена агрегация платиносодержащих комплексов YAK-91 и SAF-23, содержащих хромофор NNC-типа. Рассматриваемые молекулы содержат одинаковый гетероциклический хромофор с атомом хлора, связанным с платиной, и отличаются положением ароматического радикала, содержащего углеводородные цепи разной длины. Анализ экспериментальных данных проводился с помощью бесконечномерной некооперативной и кооперативной моделей самоассоциации для протонных химических сдвигов и димерной модели для коэффициента диффузии. Полученные результаты указывают на хорошее соответствие величины  $K$ , полученной по данным различных методов – титрование протонных химических сдвигов и измерение диффузионных свойств системы. Сделан вывод, что из всех изученных в рамках проекта тридентатных платиносодержащих соединений исследованные в данной работе YAK-91 и SAF-23 обладают наиболее высокими значениями констант самоассоциации.

**Ключевые слова:** ЯМР спектроскопия, люминесцентные платиносодержащие комплексы, самоассоциация.

### ВВЕДЕНИЕ

Агрегация и самоассемблирование молекул является широко используемым инструментом в супрамолекулярной химии и молекулярной физике. Исследования самоассоциации являются важными, т.к. свойства агрегатов как правило отличаются от свойств входящих в них одиночных молекул. Например, фотофизические свойства существенно зависят от агрегации, проявляясь в сдвиге спектра излучения агрегатов в длинноволновую область по отношению к излучению одиночных молекул [1,2]. В некоторых случаях, не излучающие платиносодержащие молекулы могут образовывать агрегаты с интенсивной люминесценцией [3]. Варьирование структуры алифатических цепей является наиболее распространенным способом синтеза жидких кристаллов и других мягких материалов. Изучение межмолекулярных взаимодействий в растворе позволяет глубже понять физическую сущность процессов самоассоциации и тем самым унифицировать стратегию разработки материалов. Для установления связи между структурой молекул и их агрегацией необходимы количественные параметры их комплексообразования. Для этих целей широко применяется ЯМР-спектроскопия. В настоящей работе использованы различные экспериментальные методики ЯМР для изучения агрегации платиносодержащих комплексов YAK-91 и SAF-23, содержащих хромофор NNC-типа.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе исследованы специально синтезируемые тридентатные платиносодержащие соединения YAK-91 и SAF-23, содержащие хромофор NNC-типа (рис. 1). Рассматриваемые молекулы содержат одинаковый гетероциклический хромофор с атомом хлора, связанным с платиной, и отличаются положением ароматического радикала, содержащего углеводородные цепи разной длины. Экспериментальные данные были получены методами одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии по протонам, ядрам платины и коэффициенту диффузии. В качестве примера на рисунке 2 представлен одномерный ЯМР-спектр соединения SAF 23, а на рисунках 3 и 4 экспериментальные концентрационные зависимости для химических сдвигов платины, для коэффициента диффузии и для протонных химических сдвигов.

Из рисунка 4 видно, что с ростом концентрации химические сдвиги всех исследованных протонов смещаются в область более сильного поля, что свидетельствует об образовании стопочных ассоциатов. Данный вывод подтверждается характером изменения химических сдвигов ядер платины: при увеличении концентрации их абсолютные значения также уменьшаются. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии подтверждают это заключение. Анализ экспериментальных данных проводился с использованием описанных ранее моделей агрегации [4].

Для анализа протонных химических сдвигов использовались:

- 1) бесконечномерная некооперативная модель (НМ-модель), искомыми параметрами которой являются химические сдвиги в мономере ( $\delta_m$ ), димере ( $\delta_d$ ) и равновесная константа самоассоциации  $K$ :

$$\delta = \delta_m + 2(\delta_d - \delta_m) \frac{2K_x x_0 + 1 - \sqrt{4K_x x_0 + 1}}{2K_x x_0} \quad (1)$$

2) бесконечномерная кооперативная модель (КМ-модель):

$$x_0 = (1 - \sigma)x_1 + \frac{\sigma \cdot x_1}{(1 - Kx_1)^2} \quad (2)$$

$$\delta = \delta_m + 2(\delta_d - \delta_m) \left[ 1 - \frac{x_1}{x_0} - \frac{\sigma \cdot Kx_1^2}{x_0(1 - Kx_1)} \right] \quad (3)$$

дополнительно используя параметр кооперативности  $\sigma$ .

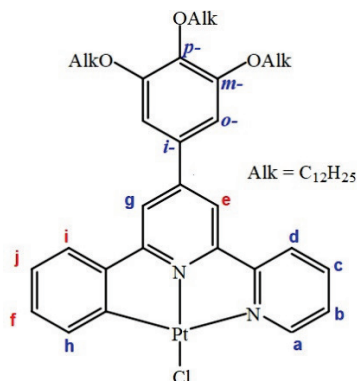


Рисунок 1. Структурная формула платиносодержащих соединений: YAK-91

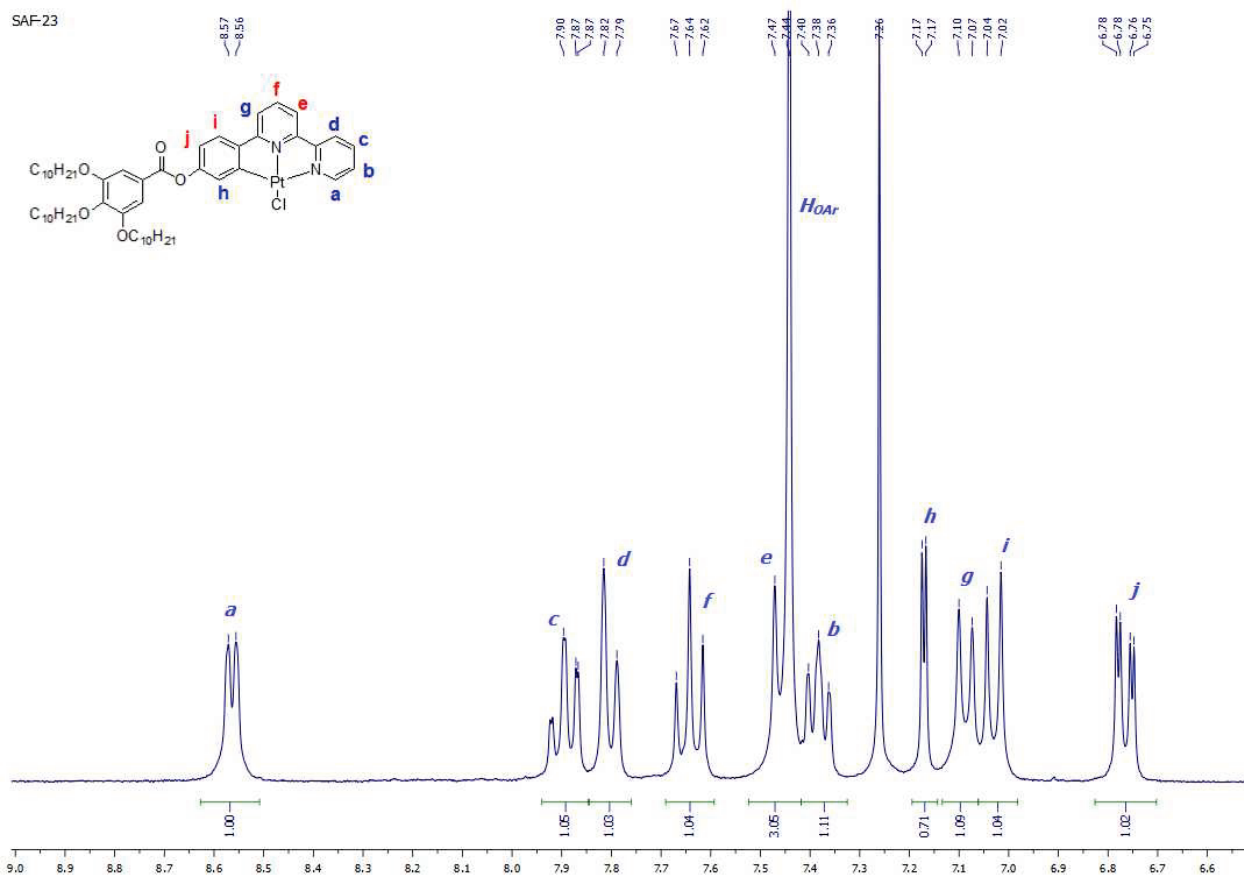
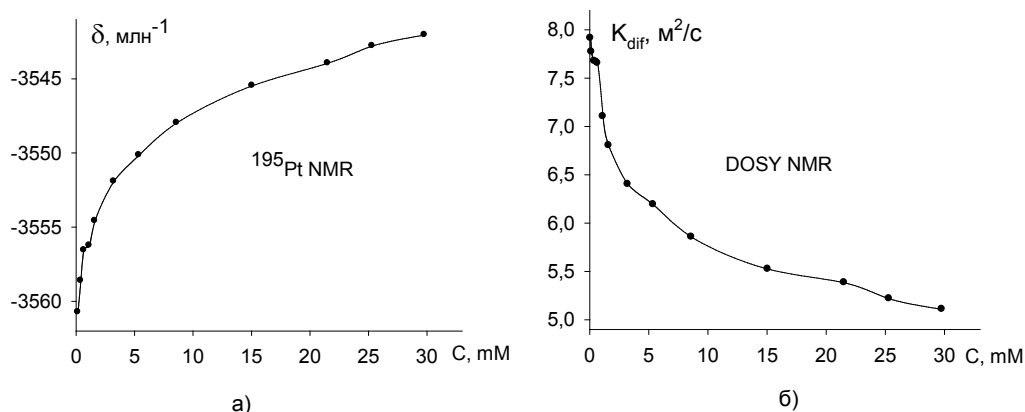
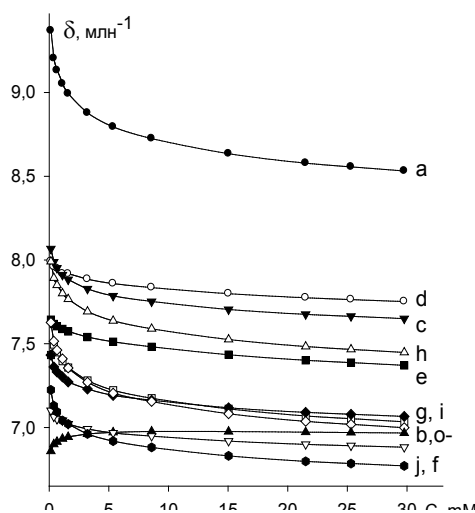


Рисунок 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр соединения SAF-23



**Рисунок 3.** Концентрационные кривые соединения YAK-91: а) для химических сдвигов платины, б) для коэффициента диффузии



**Рисунок 4.** Экспериментальные концентрационные зависимости протонных химических сдвигов для соединения YAK-91

В расчетах также использовали данные измерения поступательного коэффициента диффузии  $D_{obs}$  при различных концентрациях  $x_0$ , определяемого по измерению скорости спада намагниченности в области химических сдвигов протонов ароматической области в методике диффузионно-упорядоченной ЯМР-спектроскопии. Применение бесконечномерных моделей для моделирования агрегации по данным DOSY является неоднозначным, поскольку зависимость формы агрегатов от числа молекул заранее неизвестна. Вместе с тем для несильно агрегирующих соединений возможно применение стандартной димерной модели агрегации [4]

$$D_{obs} = D_d + \frac{2(D_m - D_d)}{1 + \sqrt{1 + 8Kx_0}} \quad (4)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблицах 1 и 2 представлены значения протонных химических сдвигов соединений YAK-91 и SAF-23, полученных по БМ модели (1). Относительно большие значения индуцированных химических сдвигов  $\Delta\delta$  свидетельствуют о сильном экранировании молекул в ассоциатах и высоком сродстве к агрегации. Как и для изученных ранее соединений типа SAF, расчетное значение параметра кооперативности  $\sigma$ , полученное по КМ-модели, лежит в диапазоне от 1 до 2, свидетельствуя об антикооперативном характере агрегации YAK-91 и SAF-23.

Таблица 1. Расчетные значения параметров агрегации YAK -91

| протон                             | a         | d    | c    | h    | e    | g    | i    | b    | j    | f    | Pt   |
|------------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\delta_m$ , МЛН <sup>-1</sup>     | 9.45      | 7.99 | 8.10 | 8.02 | 7.64 | 7.50 | 7.45 | 7.67 | 7.10 | 7.26 | 3561 |
| $\delta_d$ , МЛН <sup>-1</sup>     | 8.89      | 7.81 | 7.83 | 7.66 | 7.41 | 7.14 | 7.21 | 7.25 | 6.95 | 6.97 | 3547 |
| $\Delta\delta$ , МЛН <sup>-1</sup> | 0.56      | 0.18 | 0.27 | 0.36 | 0.23 | 0.36 | 0.24 | 0.42 | 0.15 | 0.29 | 14   |
| K, М <sup>-1</sup>                 | 450 ± 210 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

Таблица 2. Расчетные значения параметров агрегации SAF-23

| протон                             | a          | d     | f     | e     | b     | h     | e     |
|------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta_m$ , МЛН <sup>-1</sup>     | 9,453      | 8,009 | 8,086 | 8,155 | 7,845 | 7,513 | 7,185 |
| $\delta_d$ , МЛН <sup>-1</sup>     | 8,477      | 7,784 | 7,617 | 7,353 | 7,344 | 7,123 | 6,733 |
| $\Delta\delta$ , МЛН <sup>-1</sup> | 0,976      | 0,225 | 0,469 | 0,802 | 0,501 | 0,39  | 0,452 |
| K, М <sup>-1</sup>                 | 1760 ± 600 |       |       |       |       |       |       |

Важно отметить, что полученные по БМ модели значения констант самоассоциации YAK -91 и SAF-23 значительно превышают полученные ранее для синтезированных в рамках данного проекта платиносодержащих соединений [5].

Значения констант самоассоциации соединения YAK -91, полученные для разных экспериментальных методик, составили  $K(^1\text{H}) = 450 \pm 210 \text{ М}^{-1}$ ,  $K(^{195}\text{Pt}) = 220 \text{ М}^{-1}$ ,  $K(\text{DOSY}) = 170 \text{ М}^{-1}$ .

Из проведенных расчетов вытекает примерно двукратное различие  $K$  по бесконечномерной модели (по данным <sup>1</sup>H) и димерной модели (по данным DOSY). Это вполне ожидаемо, поскольку формальное различие между димерной и бесконечномерной моделями агрегации проявляется именно в двукратном различии константы агрегации [6]. Полученный результат указывает на хорошее соответствие величины  $K$ , полученной по данным различных методов – титрование протонных химических сдвигов и измерение диффузионных свойств системы.

Таким образом, рассмотренные в данной работе соединения YAK-91 и SAF-23 обладают самым высоким сродством к агрегации среди всех синтезированных в рамках проекта платиносодержащих производных, что по-видимому обусловлено структурой N-N-C хромофора.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00232 А.*

#### Список литературы/ References:

- Lin C.-J., Liu Y.-H., Peng S.-M., Shinmyozu T., Yang J.-S. Excimer–monomer photoluminescence mechanochromism and vapochromism of pentiptycene-containing cyclometalated platinum(II) complexes. *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, pp. 4978-4989.
- Aia Y., Chanb M., Chanb A. K.-W., Ng M., Lia Y., Yama V. W.-W. A platinum(II) molecular hinge with motions visualized by phosphorescence changes. *PNAS*, 2019, vol. 116 (28), pp. 13856-13861.
- Aliprandi A., Mauro M., Cola L. De Synthetic self-assembled homogeneous network hydrogels with high mechanical and recoverable properties for tissue replacement. *Nat. Chem*, 2016, vol. 8, pp. 10-15.
- Hernandez Santiago A.A., Buchelnikov A.S., Rubinson M.A., Yesylevskyy S.O., Parkinson J.A., Evstigneev M.P. Shape-independent model (SHIM) approach for studying aggregation by NMR diffusometry. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, vol. 142, p. 104202.
- Evstigneev M.P., Lantushenko A.O., Yakovleva Y.A., Suleymanova A.F., Eltsov O.S., Kozhevnikov V.N. Tuning the aggregation of NNC Pt(II) complexes by varying the aliphatic side chain and auxiliary side chain and auxiliary halide ligand: <sup>1</sup>H and <sup>195</sup>Pt NMR investigation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 38, pp. 4122-4128.
- Evstigneev M.P., Buchelnikov A.S., Kostjukov V.V., Pashkova I. S., Evstigneev V.P. Indistinguishability of the models of molecular self-assembly. *Supramolecular Chemistry*, 2013, vol. 25(4), pp. 199-203.

**ANALYSIS OF THE AGGREGATION OF PLATINUM-CONTAINING NNC-TYPE COMPLEXES BY USING VARIOUS EXPERIMENTAL METHODS OF NMR SPECTROSCOPY****Meger Y.V.<sup>1</sup>, Lantushenko A.O.<sup>1</sup>, Yakovleva Yu.A.<sup>2</sup>, Eltcov O.S.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Sevastopol State University*Universitetskaya St., 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: lantushenko@mail.ru*<sup>2</sup> Ural Federal University*Ekaterinburg, Russia*

**Abstract.** Aggregation of platinum-containing complexes YAK91 and SAF-23 containing NNC-type chromophore was studied using <sup>1</sup>H, <sup>195</sup>Pt and DOSY - NMR spectroscopy in solution. The molecules under study contain the same heterocyclic chromophore with a chlorine atom bound to platinum, and differ in the position of aromatic radical containing hydrocarbon chains of different lengths. The experimental data were analyzed using indefinite non-cooperative and cooperative self-association models for proton chemical shifts and a dimer model for the diffusion coefficient. The obtained results indicate a good correspondence of the K value obtained from various methods: titration of proton chemical shifts and measurement of the diffusion properties of the system. It is concluded that of all the tridentate platinum-containing compounds studied in the project, the YAK-91 and SAF-23 studied in this work have the highest values of self-association constants.

**Key words:** *NMR spectroscopy, luminescent platinum-containing complexes, self-association.*