

[Tverdislov V.A., Yakovenko L.V., Ivlieva A.A., Tverdislova I.L. Ionic and chiral asymmetries as physical factors of biogenesis and ontogenesis. *Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 3: Fizika, astronomiya*, 2011, no. 2, pp. 3-13 (In Russ.)]

3. Твердислов В.А., Малышко Е.В., Ильченко С.А., Жулябина О.А., Яковенко Л.В. Периодическая система хиральных структур в молекулярной биологии. *Биофизика*, 2017, т. 62, вып. 3, с. 421-434. [Tverdislov V.A., Yakovenko L.V., Ivlieva A.A., Tverdislova I.L. Ionic and chiral asymmetries as physical factors of biogenesis and ontogenesis. *Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 3: Fizika, astronomiya*, 2011, no. 2, pp. 3-13 (In Russ.)]

4. Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D. Continuous symmetry measures, IV: chirality. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, no. 1, pp. 462-473.

5. Petitjean M. Chirality and symmetry measures: a transdisciplinary review. *Entropy*, 2003, vol. 5, pp. 271-312.

6. Osipov M.A., Pickup B.T., Fehervari M., Dunmur D.A. Chirality measure and chiral order parameter for a two-dimensional system. *Molecular Physics*, 1998, vol. 94, no. 2, pp. 283-287.

7. Luzanov A.V., Nerukh D. Simple one-electron invariants of molecular chirality. *J. Math. Chem*, 2007, vol. 41, no. 4, pp. 417-435.

8. Neidigh J.W., Fesinmeyer R.M., Andersen N.H. Designing a 20-residue protein. *Nature Struct. Mol. Biol.*, 2002, vol. 9, pp. 425-430.

9. Chowdhury S., Lee M.C., Xiong G., Duan Y. Ab initio folding simulation of the Trp-cage mini-protein approaches NMR resolution. *J. Mol. Biol.*, 2003, vol. 327, pp. 711-717.

10. Lin S.-K. Correlation of entropy with similarity and symmetry. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, vol. 36, pp. 367-376.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ БИОГЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЯХ.

Юртаева С.В.¹, Ефимов В.Н.², Сальников В.В.³

¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН
ул. Сибирский тракт, 10/7, г. Казань, 420029, РФ
e-mail: s.yurtaeva@kfti.knc.ru

² ИФМБ, Казанский федеральный университет
ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008, РФ
e-mail: vefimov.51@mail.ru

³ Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН
ул. Лобачевского, 2/31, г. Казань, 420011, РФ
e-mail: salnikov_russ@yahoo.com

Аннотация. Изучено поведение сигналов ЭМР в биологических тканях различного происхождения (ткани крыс с моделями различных патологий, ткани злокачественных опухолей, ткани нервного ганглия и ткани сердца виноградной улитки) в широком диапазоне температур. Проанализированы характеристики сигналов ЭМР в перечисленных тканях. Установлены общие характеристики сигналов ЭМР, которые в большинстве случаев свидетельствуют об образовании кристаллов магнетита в тканях: характерное немонотонное температурное поведение резонансного поля, ширины линии и интегральной интенсивности, наличие аксиальной и кубической компонент в анизотропии резонансного поля. Обнаружен Фазовый переход Вервея. При температурах выше температуры фазового перехода Вервея обнаруживается корреляция величин ширины линии и резонансного поля с параметром магнетокристаллической анизотропии магнетита. Обнаружены различные типы анизотропного поведения резонансного поля, характеризующие различную геометрию кристаллических включений. Описанные сигналы ЭМР в биологических тканях и крови могут быть использованы для детектирования аномального накопления железа в кристаллической форме.

Ключевые слова: Биоминерализация железа, ЭПР-спектроскопия, сигналы ЭМР, ферритин, ферригидрит, магнетит.

**EPR-SPECTROSCOPY OF BIOGENIC CRYSTALLINE IRON OXIDES
IN BIOLOGICAL TISSUES**Yurtaeva S.V.¹, Efimov V.N.², Salnikov V.V.³¹ Kazan Physical technical Institute of Russian Academy of Sciences
Sibirsky trakt St., 10/7, Kazan, 420029, Russia
*e-mail: s.yurtaeva@kfti.knc.ru*² Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan Federal University
Kremlevskaya St., 18, Kazan, 420008, Russia
*e-mail: vefimov.51@mail.ru*³ Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics of Russian Academy of Sciences
Lobachevsky St., 2/31, Kazan, 420011, Russia
e-mail: salnikov_russ@yahoo.com

Abstract. The characteristics of EMR signals in different biological tissues (tissues of laboratory rats with biological models of different pathologies, cancer tumor tissues, rat tissues after effect of hypogravitation, nerve tissue of snail *Helix Luccorum*) were investigated. The general characteristics of EMR signals were determined: characteristic non-monotonic temperature behavior of resonance field (H_{res}), linewidth (ΔH) and integral intensity, the existence of axial and cubic components in H_{res} anisotropy. Verwey phase transition, character for magnetite was detected. The characteristics indicate that there are magnetite crystals in tissues. At the temperatures higher the Verwey transition the correlation of resonance field and linewidth with magnetic crystalline anisotropy parameter K_1 was detected. The different types of anisotropic behavior of signals were detected. It was determined, that they characterize the different types of geometry of crystalline inclusions. Magnetic resonance investigation of EMR signals in biological tissues and blood is suggested to use as the method of detection of anomalous accumulation of tissue iron in the forms of iron oxide nanocrystals (magnetite and ferritin).

Key words: Iron biomineralization, EPR-Spectroscopy, EMR-signals, ferritin, ferrihydrite, magnetite.

К настоящему времени известно о существовании в живых организмах процессов спонтанной биоминерализации железа [1]. Результатом этих процессов является накопление в тканях различных кристаллических оксидов и гидроксидов железа, наиболее распространенными из которых являются ферригидрит ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) и магнетит (Fe_3O_4). Кристаллические наночастицы оксидов железа биогенного происхождения вызывают большой интерес исследователей в самых различных областях биологии, медицины, техники и технологии. С одной стороны, интенсивно изучается их роль в живой материи, в различных организмах, с другой стороны, ведется работа по созданию их аналогов не только для биомедицинского применения (средств доставки лекарств, средств для гипертермии, контрастных веществ для ЯМР-томографии и т.п.) но и для технического применения в различных наноразмерных устройствах, элементах спинтроники.

В биомедицинских работах последнего 10-летия отмечается активное участие ионов Fe во многих биологических процессах. Установлено, что нарушение обмена железа при ряде патологических процессов играет существенную роль, в некоторых случаях приводя к угрозе жизни. При подобных нарушениях возможно существенное увеличение пула свободного железа, которое приводит к интенсификации процессов свободнорадикального окисления, и, как следствие, биоминерализации, т.е. образованию в тканях и крови повышенного количества нанокристаллитов оксидов железа.

Объектом, который, прежде всего, участвует в образовании таких частиц, считается белок ферритин, в кристаллическом ядре которого может синтезироваться не только основной компонент ферригидрит, но и, в определенных условиях, магнетит. Ферритин принимает участие во множестве физиологических процессов, нарушение в его функционировании приводит ко многим патологиям, что может отражаться в изменении структуры кристаллического ядра. Исследования ферритина, экстрагированного из здоровых и патологических тканей [2, 3], свидетельствуют о том, что количественное соотношение между ферригидритом и магнетитом в условиях патологий может изменяться, увеличивая долю магнетита. В частности, магнетит обнаружен в тканях мозга [4] и опухолей [5]. Также было установлено, что в тканях мозга при нейродегенеративных заболеваниях (болезни Паркинсона, Альцгеймера и др.) [6] и в опухолях [7] может наблюдаться увеличение количества кристаллических оксидов железа.

Кроме того, к настоящему времени накоплена информация о важной роли частиц магнетита в функционировании некоторых живых систем, в развитии патологических состояний. Установлена роль биомангнетитов в навигации магнетотактических бактерий, насекомых и птиц [8], выдвинута гипотеза о новых механизмах памяти на наночастицах магнетита [9-10], гипотеза о возникновении онкомутаций вблизи таких частиц [11]. Известно о высоком содержании магнетита в патологических нервных тканях, в тканях злокачественных опухолей; получены изображения этих частиц и их агрегатов [4]. Показано, что наночастицы магнетита могут быть синтезированы также с участием ДНК [12]. Однако, механизм образования наночастиц магнетита, их свойства и функции в тканях млекопитающих и человека не до конца понятны и поэтому являются предметом пристального изучения.

Одним из методов, позволяющих изучать магнитные наночастицы биогенного происхождения, является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Методом ЭПР можно выделить наночастицы оксидов железа, в частности биомангнетита среди других Fe-содержащих молекул. Сигналы от наночастиц по своей природе обусловлены совокупным магнитным моментом кристаллической частицы, и по отношению к ним используется термин электронный магнитный резонанс (ЭМР). Сигналы ЭМР несут информацию о структуре, размерах и магнитных свойствах железосодержащих кристаллических наночастиц. Несмотря на все достоинства метода ЭПР,

работ по исследованию биогенных наночастиц этим методом не много, в то время как накоплен большой мировой опыт в изучении методом ЭПР наночастиц оксидов железа в химических и физических исследованиях. Детального ЭПР-исследования наночастиц оксидов железа биогенного происхождения в тканях человека и млекопитающих ранее не проводилось.

Изучение магнитных характеристик кристаллических наночастиц биогенного происхождения в патологических и здоровых тканях и крови методом ЭПР представляет интерес, как для фундаментальных биомедицинских исследований, так и для разработки методики их обнаружения и идентификации в целях медицинской диагностики для оценки количества депонированного железа. Оценка тканевых запасов железа в организме является важным вопросом в диагностике патологических состояний, сопровождающихся нарушениями обмена железа.

Целью данного исследования было изучение магниторезонансных характеристик биогенных кристаллических оксидов железа в различных патологических и здоровых тканях и крови методом ЭПР-спектроскопии и разработка методики их обнаружения по спектрам ЭМР. Представляло интерес также установление связи между магнитно резонансными характеристиками и патологическими состояниями.

Исследования проводились на ЭПР спектрометрах X-диапазона Bruker-EMX, Bruker-200, оснащенных гелиевыми криостатами, в интервале температур 4К-300К. Образцы тканей после извлечения помещались в специальные контейнеры и сразу замораживались в жидком азоте. Образцы сохранялись при температуре 77 К до измерений. В ходе исследования нами были изучены образцы тканей облученных и необлученных опухолей (материал тканей, удаляемых в процессе хирургических операций) [13], ткани спинного мозга крыс после экспериментального моделирования спинальных травм, различные ткани крыс после моделирования физиологических последствий гипогравитационного воздействия [14], ткани нервного ганглия и сердца виноградной улитки [15].

При исследовании патологических и некоторых здоровых тканей были обнаружены интенсивные сигналы ферритмагнитной природы, обусловленные кристаллами оксидов железа. Было установлено несколько типов сигналов с несколько различающимися резонансными характеристиками, которые описаны нами в работе [14]. Чаще всего регистрировались анизотропные сигналы лоренцевой формы с g-фактором порядка $2.1 \div 3$, состоящие из одной линии, реже из двух (см. рис. 1).

Следует отметить, что обычно такие сигналы в физиологических условиях в тканях млекопитающих и человека не наблюдаются (кроме тканей мозга, печени, селезенки) или имеют очень слабую интенсивность. Наличие этих сигналов свидетельствует об интенсивных процессах биоминерализации и аномальном накоплении железа в патологических тканях. Сигналы этого типа в крови патологических крыс с моделями гипогравитации (модель антиортостатического вывешивания) и экспериментальной травмы спинного мозга были обнаружены и охарактеризованы нами впервые.

С целью установления природы возникающих сигналов, нами были проведены детальные исследования температурного и ориентационного поведения сигналов и определены их параметры.

Первой характерной особенностью таких сигналов ЭМР, отличающихся от любых других сигналов ЭПР в биологических тканях было наличие ориентационной зависимости сигналов (см. рис. 2), что является проявлением упорядочения этих наночастиц. Второй особенностью было характерное немонокотное температурное поведение, прежде всего, резонансного поля ($H_{рез}$) (см. рис. 3), а также ширины линии (ΔH) и интегральной интенсивности в температурном интервале 4-300К. Важно отметить, что данные характеристики сигналов ЭМР существенно отличаются от других сигналов ЭПР ионов железа в составе белков, таких как трансферрин, метгемоглобин и других железосодержащих белков, которые можно зарегистрировать в биологических тканях. В диапазоне 100-125 К перечисленные выше параметры демонстрировали аномалии в виде максимумов $H_{рез}$ и интегральной интенсивности и локального минимума ширины линии, которые являлись проявлением фазового перехода. Температуры фазового перехода были близки к температуре фазового перехода Вервея, известного в монокристаллах магнетита (~124 К). Таким образом, температурные зависимости спектров ЭМР, позволили обнаружить характерный для магнетита фазовый переход Вервея.

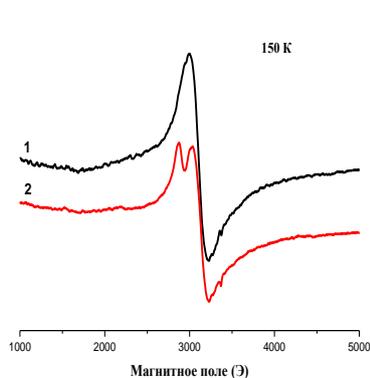


Рисунок 1 - Типичный вид сигнала ЭМР: 1- однокомпонентный сигнал, 2- двухкомпонентный сигнал

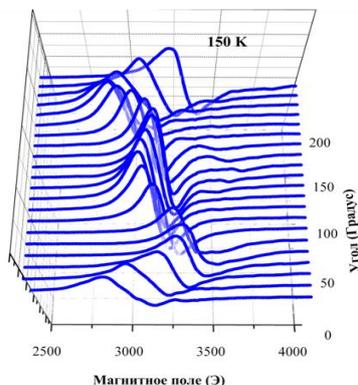


Рисунок 2 - Пример угловой зависимости сигнала ЭМР в магнитном поле спектрометра

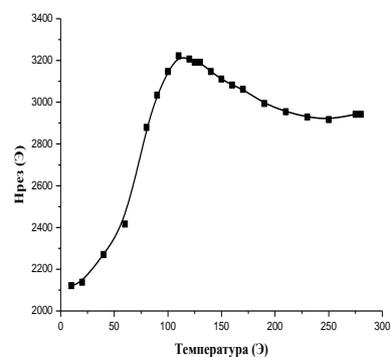


Рисунок 3 - Температурное поведение резонансного магнитного поля анизотропного сигнала ЭМР

Зависимости $H_{\text{рез}}$ сигналов ЭМР от ориентации хорошо аппроксимировались уравнением для суспензий ферромагнитных наночастиц [16]:

$$H_{\text{рез}}(\theta) = \frac{\omega}{\gamma} - H_{\text{акс}} P_2(\cos\theta) - H_{\text{куб}} \left[1 - \frac{5}{4} \sin^2(2\theta) - \frac{5}{4} \sin^4\theta \sin^2(2\varphi) \right],$$

где $H_{\text{акс}}$ и $H_{\text{куб}}$ – параметры аксиальной и кубической анизотропии, θ и φ – полярный и азимутальный углы между осями легкого намагничивания и направлением приложенного магнитного поля спектрометра. Такая зависимость сигналов от ориентации характерна для ферромагнитного резонанса. Анизотропия резонансного поля имела два вклада: аксиальный, обусловленный анизотропией формы кристаллических объектов (частиц или агрегатов), и кубический, обусловленный магнетокристаллической анизотропией самого магнетита.

Соотношение кубического и аксиального вкладов в анизотропию сигналов было индивидуальным для каждого образца. Параметры анизотропии варьировали от 100 Э до нескольких сотен Э. Анизотропия сигнала исчезала вблизи температуры 130 К, что соответствует изотропной точке для магнетита. Аксиальный и кубический вклады в анизотропию изменялись с температурой.

Также анализ температурных зависимостей $H_{\text{рез}}(T)$ и $\Delta H(T)$ позволил установить их высокую корреляцию с температурной зависимостью параметра магнетокристаллической анизотропии K_1 магнетита при температурах выше фазового перехода Вервея. Коэффициент корреляции составлял ~ 0.98 .

Анализ температурного поведения $H_{\text{рез}}$ показал, что оно полностью соответствовало поведению этого параметра для синтетических порошков магнетита, измеренному в работе [16].

Таким образом, на основании перечисленных выше экспериментальных фактов было установлено, что характеристики обнаруженных сигналов ЭМР, соответствуют характеристикам наночастиц магнетита. Эти характеристики имеют некоторый разброс, естественный для биологических систем, но общие закономерности сохраняются. Наличие анизотропии $H_{\text{рез}}$ свидетельствует об упорядочении нанокристаллов магнетита. Известно, что наночастицы способны самоорганизовываться в ансамбли.

Предполагается, что сигналы данного типа соответствуют самоорганизованным массивам наночастиц магнетита. Ранее такие массивы были обнаружены в опухолевых клетках методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) [18].

Это было подтверждено и микроскопическими исследованиями наших образцов (опухоль и ткани нервного ганглия улитки) методом ТЭМ, в которых были обнаружены кластеры, цепочки и замкнутые круговые структуры из нанокристаллов; примеры приведены на Рисунках 4,5. Обнаружение больших скоплений наночастиц в тканях, в которых регистрировались интенсивные сигналы ЭМР, подтверждают возможность их наблюдения методом электронного парамагнитного резонанса.

Изучение особенностей параметров анизотропии этих сигналов в различных образцах позволило охарактеризовать различные пространственные формы накопления биогенного магнетита в виде цепочек из кристаллических частиц, пленок, пространственных массивов и отдельных кристаллических частиц, [14].

Кроме того, в некоторых случаях, вместо анизотропных сигналов регистрировались более широкие изотропные сигналы с g -фактором более 2.1. Такие сигналы при изменении температуры имели суперпарамагнитное поведение, при низких температурах линии смещались в сторону более низких полей. Такие сигналы могут принадлежать ферритинус ферригидритным ядром, характеристики которого приведены в работе [19].

Результаты данной работы показали, что изучение биогенных наночастиц методом ЭМР может быть перспективным и информативным для получения информации о возникновении и роли наночастиц в живых системах. Данный метод совместно с методом трансмиссионной электронной спектроскопии (ТЭМ) может дать уникальную информацию о химической структуре и свойствах этих частиц в живых системах. Знание химической структуры биогенных наночастиц может помочь пониманию их роли в возникновении и развитии различных патологий, способствовать совершенствованию уже существующих и развитию новых молекулярных методов медицинской диагностики.

В настоящее время ни один из существующих клинических диагностических методов не может обнаружить и оценить количество Fe, накопленного в форме наноразмерных кристаллических образований. Существующие иммунохимические методы анализа Ft оценивают количество белковых молекул без учета их наполнения железом, которое сильно варьирует от 0 до 2500 атомов Fe на молекулу, а именно оно может быть связано с интенсивностью протекания патологических процессов. Прямое детектирование методом ЭПР кристаллических форм оксидов железа в тканях и крови может дать абсолютно новую биохимическую информацию и новый инструмент в исследовании патологических процессов.

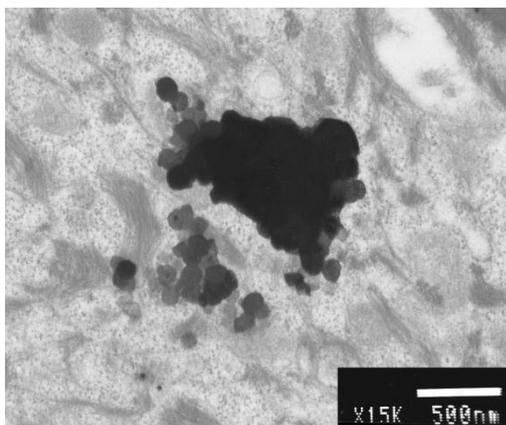


Рисунок 4 - Микроскопическое изображение кристаллических частиц в опухоли матки

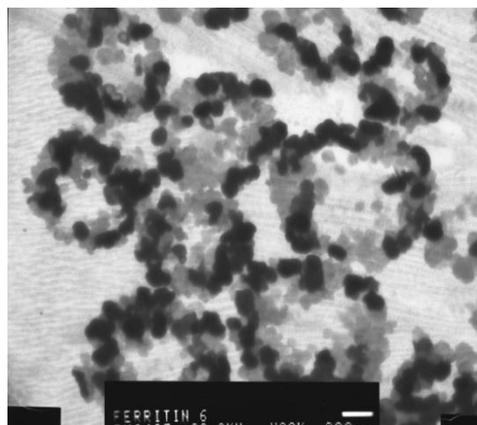


Рисунок 5- Микроскопическое изображение кристаллических частиц в нервном ганглии виноградной улитки

Наши дальнейшие исследования направлены на выяснение природы происхождения магнетита, который регистрируется методом ЭМР, а также механизмов, приводящих к упорядочению наноразмерных кристаллов магнетита.

Авторы глубоко признательны сотрудникам Казанского федерального университета проф. Х.Л.Гайнутдинову, асс. Г.Г.Яфаровой и н.с. Л.Н.Мурановой за предоставление образцов для исследования.

Работа проводится при частичной поддержке Программы президиума РАН 1.26 П «Электронный спиновый резонанс, спин-зависящие электронные эффекты и спиновые технологии».

Список литературы / References:

1. Kirschvink J.L. Magnetite biomineralization and geomagnetic sensitivity in higher animals: An update and recommendations for future study. *Bioelectromagnetics.*, 1989, vol. 10, pp. 239-260.
2. Quintana C., Cowley J.M., Marhic C. Electron nanodiffraction and high resolution electron microscopy studies of the structure and composition of physiological and pathological ferritin. *Journal of structural biology.*, 2004, vol.147, pp. 166-178.
3. Galvez N., Fernandez B., Sanchez P., et al. Comparative Structural and Chemical Studies of Ferritin Cores with Gradual Removal of their Iron Contents. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, pp. 8062-8068.
4. Schultheiss-Grassi P., Wessiken R., Dobson J. TEM investigations of biogenic magnetite extracted from the human hippocampus. *Biochimica et Biophysica Acta.*, 1999, vol. 1426, pp. 212-216.
5. Kobayashi A., Yamamoto N., Kirschvink J. Studies of Inorganic Crystals in Biological Tissue: Magnetite in Human Tumor. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy.*, 1997, vol. 44, pp. 294-300.
6. Rouault T. A. Iron metabolism in the CNS: implications for neurodegenerative diseases. *Nature Reviews Neuroscience.*, 2013, vol.14, pp. 551-564.
7. Alkhateeb A.A., Connor J.R. The significance of ferritin in cancer: anti-oxidation, inflammation and tumorigenesis. *Biochim Biophys Acta.*, 2013, vol. 1836, pp. 245-254.
8. Kirschvink J.L. et al. *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms*. New York: Plenum press, 1985, 670 p.
9. Banaclocha M.A.M., Bokkon I., Banaclocha H.M. Long-term memory in brain magnetite. *Medical Hypotheses*, 2010, vol.74, pp.254-257.
10. Stormer F., Mysterud I., Slagsvold T. Evolution and possible storage of information in a magnetite system of significance for brain development. *Medical Hypotheses.*, 2011, vol.76, pp. 901-904.
11. Binhi V. Do naturally occurring magnetic nanoparticles in the human body mediate increased risk of childhood leukaemia with EMF exposure? *Int.Journal of Radiat.Biology.*, 2008, vol. 84, pp. 569-579.
12. Chernichko D.I., Khomutov G.B. Synthesis of Ordered Iron Oxide Nanoparticle Arrays in Planar DNA Complexes. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, pp.1283-1288.
13. Yurtaeva S.V., Efimov V.N., Silkin N.I., et al. Magnetic Resonance of Ferritin in Tumor Tissue. *Appl. Magn. Res.*, 2012, vol. 42, pp. 299-311.
14. Yurtaeva S.V., Efimov V.N., Yafarova G.G., et al. EPR Detection of Iron Storage in Rat Tissues after Simulated Microgravity Model. *Appl. Magn. Res.*, 2016, vol. 47, pp. 555-565.
15. Yurtaeva S.V., Efimov V.N., Iyudin V.S., Fachrutdinov A.R., Gainutdinov Kh.L., Yafarova G.G., Muranova L.N. Magnetic characteristics of magnetite crystalline nanoparticles in nervous tissue. EMR study. *Zavoisky Physical Technical Institute - 2012, Annual*, Kazan: Fiztechpress., 2013, pp. 122-126 (In Russ.).
16. Li H., Klem M.T., Seby K.B., Singel D.J., Young M., Douglas T., Idzerda Y.U. Determination of anisotropy constants of protein encapsulated iron oxide nanoparticles by electron magnetic resonance. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, vol. 321, pp. 175-180.

17. Hagiwara M., Nagata K., Nagata K. Magnetism and Magnetic Interaction in a Complex Oxide Glass System Containing Deposited Clusters of Magnetite at the Superparamagnetic State. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1998, vol. 67, pp. 3590-3600.

18. Iancu Th.C. Iron and Neoplasia: Ferritin and Hemosiderin in Tumor Cells. *Ultrastructural Pathology*, 1989, vol.13, pp. 573-584.

19. Mosiniewicz-Szablewska E., Slawska-Waniewska A., Świątec K., Nedelko N., Galazka-Friedman J., Friedman A. Electron paramagnetic resonance studies of human liver tissues. *Applied Magnetic Resonance*, 2003, vol. 24, pp. 429-435.

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Яковлев Д.А.², Баранов Д.Ю.², Пронозин А.Ю.², Лантушенко А.О.², Кожевников Д.Н.³, Ельцов О.С.¹

¹Уральский федеральный университет

г. Екатеринбург, РФ

²Севастопольский государственный университет

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ

³Нортумбрийский университет

г. Ньюкасл-на-Тайне, ВБ

Аннотация. Методом ЯМР спектроскопии в растворе CDCl₃ была изучена агрегация нейтрального циклометаллированного платиносодержащего комплекса типа CNN. Исследования показывают, что ¹⁹⁵Pt NMR может использоваться для количественной оценки агрегации и как следствие применим для большинства платиносодержащих комплексов. Техника двумерной гетероядерной корреляции ¹H-¹⁹⁵Pt повышает чувствительность эксперимента и позволяет измерять химические сдвиги ¹⁹⁵Pt при концентрациях до 1мМ. Было обнаружено, что с повышением концентрации ароматические протоны испытывают экранирование, тогда как ядра платины напротив деэкранируются.

Ключевые слова: ЯМР спектроскопия, Pt комплекс, самоассоциация.

MEASURING SELF-ASSOCIATION OF Pt-COMPLEXES BY ¹⁹⁵Pt NMR

Yacovlev D.A.², Baranov D.U.², Pronozin A.U.², Lantushenko A.O.², Kogevnikov D.N.³, Eltsov O.S.¹

¹Ural Federal University

Ekaterinburg, Russia

²Sevastopol State University

Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia

³Northumbria University

Newcastle-upon-Tiene, UK

Abstract. Neutral cyclometallated Pt complex of CNN type was prepared and its self-aggregation in CDCl₃ solution was studied by NMR dilution method. It was shown that ¹⁹⁵Pt NMR can be used to quantify aggregation and therefore be potentially applied to many other Pt complexes. Two-dimensional HMBC ¹H-¹⁹⁵Pt technique increases sensitivity of experiment and allowed recording ¹⁹⁵Pt chemical shift values at concentration as low as 1mM and it was observed that opposite to shielding of aromatic protons, Pt nucleus is deshielded upon increase of concentration.

Key words: Pt complex, ¹⁹⁵Pt NMR self-aggregation.

Введение. Одна из основных причин широкого применения плоских Pt(II) комплексов в супрамолекулярной химии - это их способность к самоассоциации. Агрегация - это сложный процесс, обусловленный действием различных межмолекулярных сил, таких как: лиганд - основание, раствор - основание, а также металлофильное Pt-Pt взаимодействие. Для поиска новых самоассоциирующих систем желательно иметь информацию о величине и геометрии взаимодействий. Поэтому наиболее подходящей методикой является экспериментальное ЯМР титрование, при котором определяется изменение химических сдвигов сигнала для растворов различной концентрации. Изначально метод применялся только для плоских органических молекул, но со временем был успешно адаптирован для платиносодержащих комплексов. Анализ литературных данных показывает, что наиболее распространенными для экспериментов по титрованию являются ядра водорода. Для платиносодержащих комплексов может применяться метод ¹⁹⁵Pt NMR, и в данной работе впервые представлено исследование самоассоциации нейтрального циклометаллированного платиносодержащего комплекса методом ¹⁹⁵Pt ЯМР.