

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ

Пронозин А.Ю.<sup>1</sup>, Скуратовская И.В.<sup>1</sup>, Ельцов О.С.<sup>2</sup>, Лантушенко А.О.<sup>1</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 «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

г. Екатеринбург, РФ

Поступила в редакцию: 14.08.2018.

**Аннотация.** Методом  $^1\text{H}$  и  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР спектроскопии в растворе  $\text{CDCl}_3$  была изучена агрегация платиносодержащих комплексов SAF-08, SAF-39 и SAF-40. Анализ экспериментальных данных проводился с помощью четырех моделей самоассоциации. Установлено, что константа самоассоциации незначительно зависит от типа атома галогена, связанного с платиной, при этом агрегация носит антикооперативный характер. Исследования показали, что  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР может использоваться для количественной оценки агрегации и как следствие применим для большинства платиносодержащих комплексов.

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

## ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные Pt(II) комплексы представляют собой чрезвычайно интересный класс функциональных материалов, активно изучаемых многими исследовательскими группами по всему миру, и нашедших разнообразные применения при создании устройств с «управляемыми» оптическими свойствами [1]. В зависимости от природы центра связывания металла, его окружения и ионных характеристик соединения, наблюдается эффект модуляции поглощения или излучения света за счет образования агрегатов, стабилизированных металлофильными или стэкинг-взаимодействиями [2]. Так как у рассматриваемых комплексов люминесценция зависит от агрегации, исследование термодинамических параметров важно для управления люминесцентными свойствами. В настоящей работе исследована самоассоциация трех люминесцентных Pt(II) комплексов методом ЯМР-спектроскопии по ядрам платины и протонам.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для данного исследования были синтезированы соединения SAF-08, SAF-39 и SAF-40, представленные на рисунке 1. Синтез основан на описанных ранее методах и описывается в [3]. Экспериментальные данные были получены методами одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии по протонам и ядрам платины. В качестве примера на рисунке 2 представлены экспериментальные концентрационные зависимости химических сдвигов протонов и ядер платины для соединения SAF-08. Видно, что с ростом концентрации химические сдвиги протонов смещаются в область более сильного поля, что свидетельствует об образовании стопочных ассоциатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных проводился с использованием четырех моделей агрегации [4]:

1) бесконечномерная некооперативная модель (НМ-модель), в которой предполагается, что на каждом этапе агрегации константа равновесия  $K$  не зависит от числа молекул в агрегате;

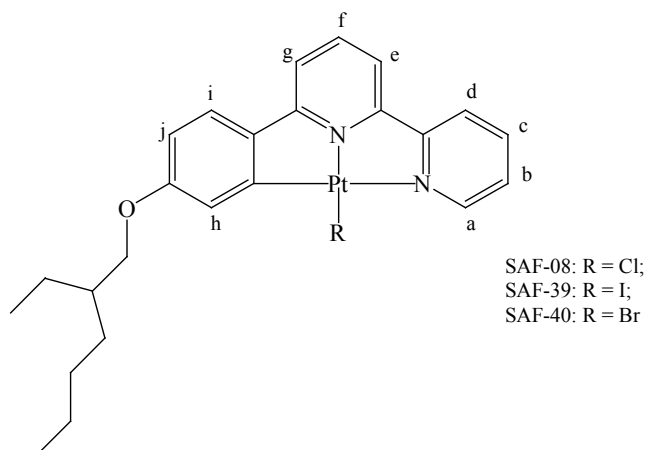
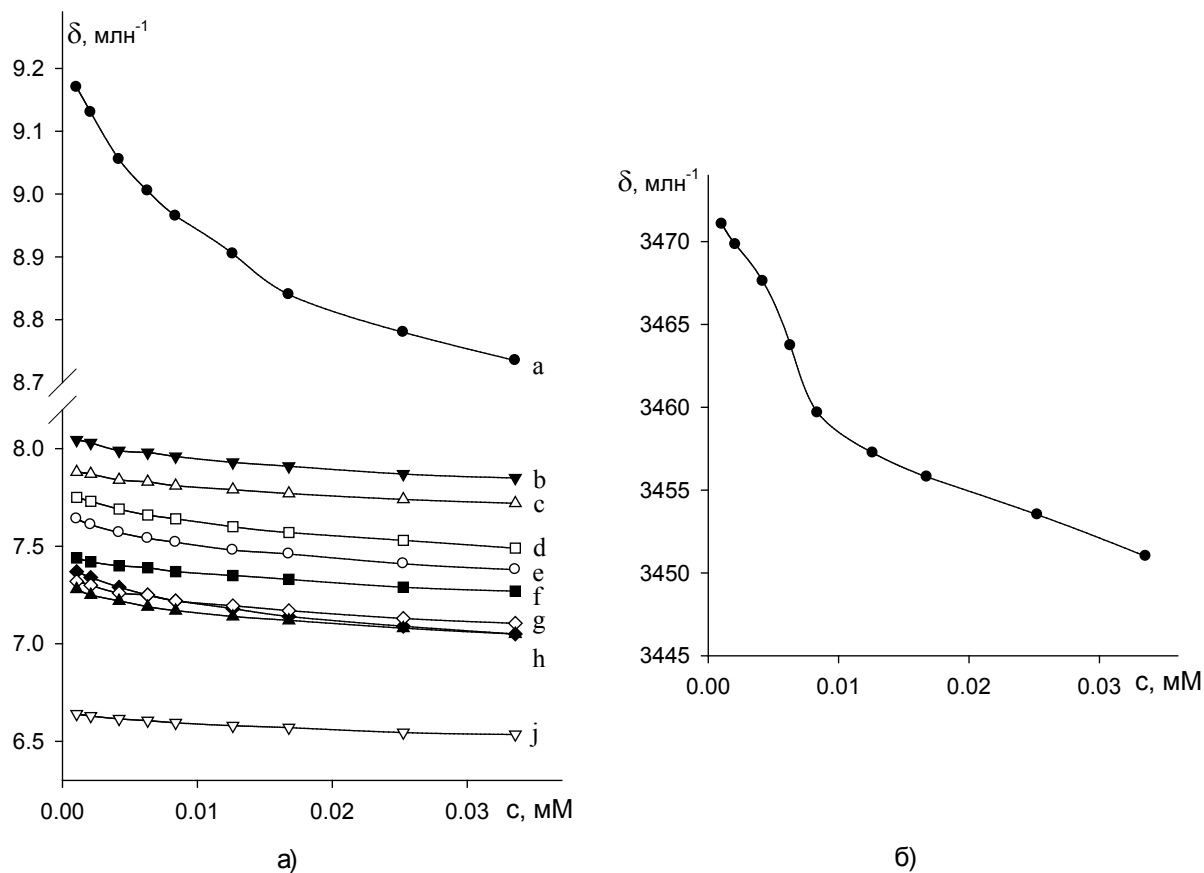


Рисунок 1. Структурная формула платиносодержащих соединений



**Рисунок 2.** Экспериментальные концентрационные зависимости химических сдвигов соединения SAF-08: а) для протонов; б) для ядер платины

$$\delta = \delta_m + (\delta_i - \delta_m) \frac{2K x_0 + 1 - \sqrt{4Kx_0 + 1}}{2K x_0} \quad (1)$$

2) бесконечномерная кооперативная модель (КМ-модель), в которой предполагается, что начиная с тримера, константа самоассоциации отличается от значения К димера на коэффициент кооперативности  $\sigma$ ,

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

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

3) бесконечномерная модель с затуханием (ЗТ-модель), в которой предполагается незначительное уменьшение К с ростом агрегата вследствие потери степеней свободы

$$K_i = \frac{K_D}{4} \frac{i^2}{(i-1)^3} \quad (4)$$

4) бесконечномерная модель с возрастанием (ВЗ-модель) в которой зависимость константы от длины агрегата задается выражением  $K_i = K(i-1)/i$

Таблица 1. Расчетные значения параметров агрегации

Модель	Параметр	SAF-08		SAF-39		SAF-40	
		<sup>1</sup> H	<sup>195</sup> Pt	<sup>1</sup> H	<sup>195</sup> Pt	<sup>1</sup> H	<sup>195</sup> Pt
HM	$K, M^{-1}$	44 ± 11	39	35 ± 9	45	25 ± 9	28
	$\Delta^2$	9.5E-05	0.2	5.4E-04	1.3	7.3E-04	0.6
KM	$K, M^{-1}$	19 ± 5	17	17 ± 3	19	14 ± 5	13
	$\sigma$	1.8 ± 0.3	1.6	1.7 ± 0.3	1.7	1.4 ± 0.4	1.8
	$\Delta^2$	7.5E-05	0.1	5.1E-04	1.7	6.2E-04	0.7
3T	$K, M^{-1}$	30 ± 8	26	23 ± 7	26	16 ± 6	19
	$\Delta^2$	8.1E-05	0.2	5.1E-04	1.7	7.6E-04	0.7

$$x_0 = \frac{x_1}{1 - Kx_1} \quad (5)$$

$$\delta = \delta_m + 2(\delta_d - \delta_m) \left[ 1 + \frac{\ln(1 - Kx_1)}{Kx_0} \right] \quad (6)$$

Расчет параметров самоассоциации был произведен по всем четырем моделям, однако значение функции невязки было наименьшим для бесконечномерной модели (HM) и модели с затуханием (3T). Значения констант самоассоциации, полученные по этим моделям, а также параметр кооперативности, представлены в таблице 1.

По данным, полученным из таблицы 1, можно сделать вывод, что для всех трех соединений последовательность значений констант самоассоциации, полученных для ядер <sup>195</sup>Pt, совпадает с таковой для <sup>1</sup>H ЯМР. Таким образом, метод <sup>195</sup>Pt может быть использован для определения константы агрегации платиносодержащих комплексов наряду с <sup>1</sup>H ЯМР, а также может применяться для других платиносодержащих комплексов.

Из таблицы 1 видно, что для констант самоассоциации, полученных по бесконечномерной модели (HM) и для <sup>1</sup>H и для <sup>195</sup>Pt, выполняется соотношение  $K(\text{SAF-08}) > K(\text{SAF-39}) > K(\text{SAF-40})$ , при этом абсолютные значения  $K$  лежат в узком диапазоне 25...44  $M^{-1}$ . Таким образом, сродство к агрегации для платиносодержащих производных в  $CDCl_3$  слабо зависит от типа атома галогена, связанного с платиной, т.е. специфические донорно-акцепторные межмолекулярные взаимодействия с участием атома галогена наиболее вероятно не являются главной причиной стабилизации агрегатов исследуемых в данной работе молекул.

С помощью <sup>1</sup>H и <sup>195</sup>Pt экспериментов было получено значение параметра кооперативности  $\sigma$  по кооперативной модели, большее единицы, которое указывает на антикооперативный тип агрегации (табл. 1). Данный результат обусловлен вкладом боковых алифатических цепей молекулы, которые препятствуют формированию агрегатов высокого порядка и были ранее описаны для разнообразных ароматических молекул с разветвленными боковыми цепями [5]. Другой антикооперативный вклад в  $\sigma$  возникает из-за потери степени свободы при формировании агрегата. Вывод об антикооперативном характере агрегации подтверждается тем, что при использовании модели с затуханием было получено несколько лучшее значение функции невязки по сравнению с бесконечномерной некооперативной моделью.

Учитывая структурные особенности молекул SAF, а именно наличие плоских ароматических колец, можно предположить, что один из основных вкладов в стабилизацию агрегатов будут обеспечивать дисперсионные стеклинг-взаимодействия, а для получения исчерпывающей информации о природе сил, стабилизирующих ассоциаты, необходим структурный анализ, результаты которого будут описаны в последующих работах.

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

#### Список литературы / References

1. Kotze I.A., Gerber W.J., Wu Y.-S., Koch K.R. Cation-[small pi] induced aggregation of water-soluble [PtII(diimine)(Ln-S<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> complexes studied by 1H DOSY NMR and TEM: from 'dimer aggregates' in acetonitrile to nano-aggregates ('metallogeles') in water. *Dalton Transactions*, 2013, vol. 42 (11), p. 3791.
2. Mauro M., Aliprandi A., Cebrian C., Wang D., Kubel C., De Cola L. Self-assembly of a neutral platinum(ii) complex into highly emitting microcrystalline fibers through metallophilic interactions. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50 (55), p. 7269.
3. Kozhevnikov V.N., Donnio B., Heinrich B., Bruce D.W. Morphology-driven absorption and emission colour changes in liquid-crystalline, cyclometallated platinum(ii) complexes. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50 (91), p. 14191.
4. Beshnova D.A., Lantushenko A.O., Davies D.B., Evstigneev M.P. *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 130, p. 165105.

5. Evstigneev M.P., Davies D.B., Veselkov A.N. Stochastic models (cooperative and non-cooperative) for NMR analysis of the hetero-association of aromatic molecules in aqueous solution. *Chemical physics*, 2006, vol. 321 (1), pp. 25-33.

#### MODELING OF THE AGGREGATION OF PLATINUM-CONTAINING MOLECULES

Pronozin A.U.<sup>1</sup>, Skuratovskaya I.V.<sup>1</sup>, Eltcov O.S.<sup>2</sup>, Lantushenko A.O.<sup>1</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 SAF-08, SAF-39 and SAF-40 was studied by <sup>1</sup>H and <sup>195</sup>Pt NMR spectroscopy in CDCl<sub>3</sub> solution. The analysis of experimental data was carried out using four models of self-Association. It is found that the self-association constants slightly depend on the type of halogen atom associated with platinum, while the aggregation is anti-cooperative in nature. Studies have shown that <sup>195</sup>Pt NMR can be used to quantify aggregation and is therefore applicable to most platinum-containing complexes.

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