

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К АССОЦИИИ В РАСТВОРЕ CDSi_2

Мегер Я.В.¹, Лантушенко А.О.¹, Мухина Ю.В.¹, Яковлева Ю.А.², Ельцов О.С.²

¹ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

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

² ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

г. Екатеринбург, РФ

Поступила в редакцию: 31.07.2019

Аннотация. Методом ^1H и ^{195}Pt ЯМР спектроскопии в растворе была изучена агрегация платиносодержащих комплексов SAF-33, SAF-31, SAF-20 и SAF-12. Рассматриваемые молекулы содержат одинаковый гетероциклический хромофор с атомом хлора, связанным с платиной, и отличаются структурой боковых цепей: SAF-12, SAF-20 и SAF-33 содержат линейные углеводородные цепи разной длины, в то время как SAF-31 в качестве радикала содержит ароматическое кольцо с прикрепленными к нему тремя линейными углеводородными цепями. Анализ экспериментальных данных проводился с помощью четырех моделей самоассоциации. У SAF-12, SAF-20 и SAF-33 константы самоассоциации совпадают в пределах погрешности их определения, в то время как у SAF-31 данный параметр существенно выше. Сделан вывод, что константа самоассоциации изученных соединений значительно зависит от структуры их боковых цепей, при этом агрегация носит антикооперативный характер.

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

ВВЕДЕНИЕ

Самоассемблирование молекул является одной из важнейших и активно изучаемых задач ряда смежных дисциплин: молекулярной биофизики, бионанотехнологии, молекулярной биологии и других. Как правило, в основе самосборки лежат слабые нековалентные взаимодействия, управляющие формированием вторичных и третичных структур биомолекул, образованием биомембран, рибосом, полимеров и многих других важнейших структурных и функциональных элементов клетки. В нанотехнологии понимание принципов самоассемблирования помогает получать новые функциональные материалы с управляемыми свойствами. Примером являются исследованные в данной работе люминесцентные Pt(II) комплексы, относящиеся к новому классу функциональных материалов. Было показано, что Pt(II) комплексы проявляют свою биологическую активность путем интеркаляционного взаимодействия с ДНК [1], с другой стороны эти соединения находят разнообразные применения при создании устройств с «управляемыми» оптическими свойствами [2]. У данных молекул наблюдается эффект модуляции поглощения или излучения света за счет образования агрегатов, стабилизированных металлофильными или стэкинг-взаимодействиями. Так как у рассматриваемых комплексов люминесценция зависит от агрегации, исследование термодинамических параметров важно для управления люминесцентными свойствами. В настоящей работе исследована самоассоциация четырех люминесцентных Pt(II) комплексов методом ЯМР-спектроскопии по ядрам платины и протонам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе исследованы специально синтезируемые соединения SAF-12, SAF-20, SAF-31, SAF-33 (рис. 1). Рассматриваемые молекулы содержат одинаковый гетероциклический хромофор с атомом хлора, связанным с платиной, и отличаются структурой боковых цепей: SAF-12, SAF-20 и SAF-33 содержат линейные углеводородные цепи разной длины $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (SAF-12), C_8H_{17} (SAF-20), $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (SAF-33), в то время как SAF-31 в качестве радикала содержит ароматическое кольцо с прикрепленными к нему тремя линейными углеводородными цепями. Экспериментальные данные были получены методами одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии по протонам и ядрам платины. В качестве примера на рисунке 2 представлены экспериментальные зависимости протонных химических сдвигов для соединений SAF-12 и SAF-31.

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. Обращает на себя внимание отличие концентрационных зависимостей SAF31 от других исследованных молекул: на рисунке 2 в области низких концентраций изгиб кривых больше, чем у SAF12, 20, и 33, что может свидетельствовать о более высоком сродстве SAF31 к агрегации. На рисунке 3 меньшие абсолютные значения химических сдвигов ядер платины соединения SAF31 могут быть обусловлены дезэкранирующим действием ароматического кольца в боковой цепи молекулы. Анализ экспериментальных данных проводился с использованием четырех моделей агрегации [3]:

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

$$K_2 = \dots = K_i$$

2) бесконечномерная кооперативная модель (КМ-модель), в которой предполагается, что, начиная с тримера, константа самоассоциации отличается от значения K_2 димера на коэффициент кооперативности σ :

$$K_i = \sigma K$$

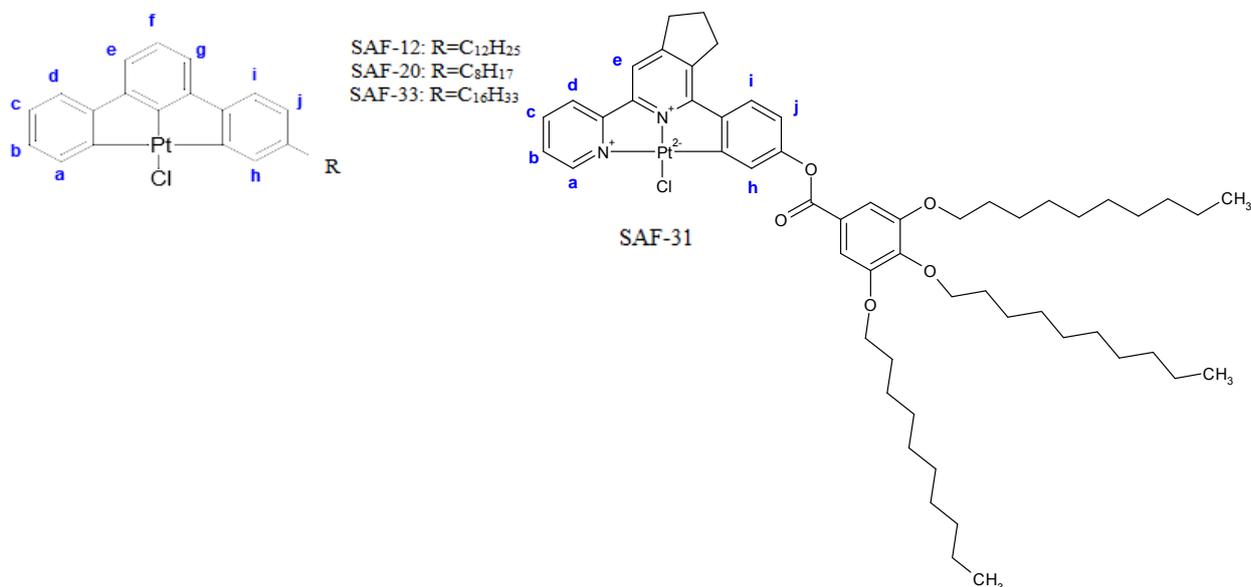


Рисунок 1. Структурная формула платиносодержащих соединений

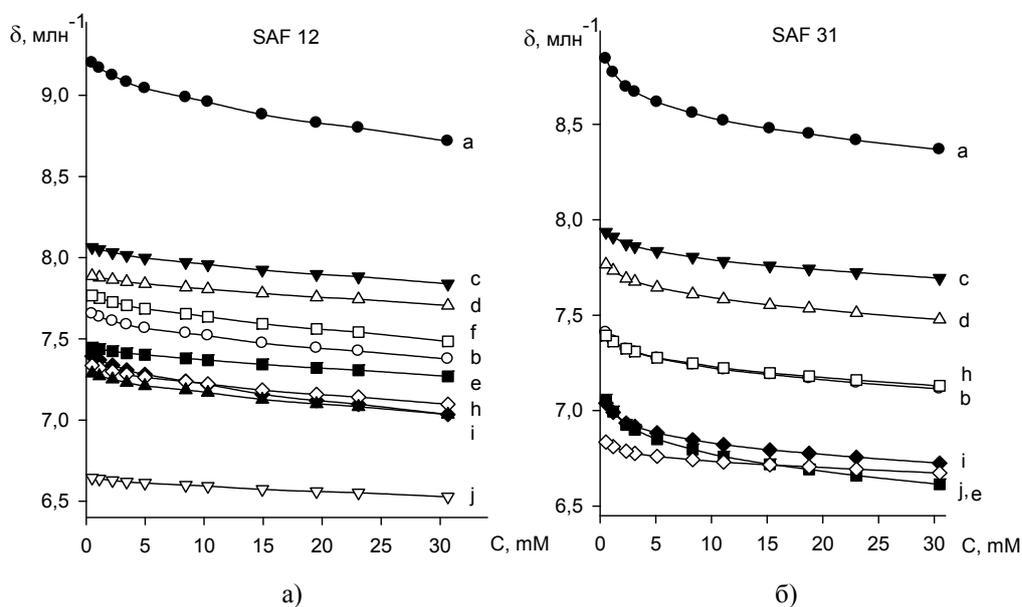


Рисунок 2. Экспериментальные концентрационные зависимости протонных химических сдвигов: а) для соединения SAF 12 и б) для соединения SAF 31

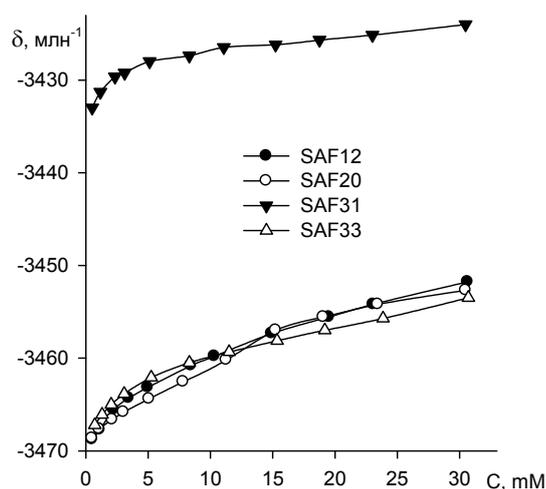


Рисунок 3. Зависимости химических сдвигов ядер платины от концентрации

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

$$K_i = \frac{K_2 i^2}{4(i-1)^3}$$

4) бесконечномерная модель с возрастанием (ВЗ-модель) в которой зависимость константы от длины агрегата задается выражением

$$K_i = \frac{K_2(i-1)}{i}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены значения констант, функций невязок и параметров кооперативности, полученные по четырем моделям агрегации.

Наилучшие значения функции невязки были получены при использовании НМ и ВЗ моделей. Для значений констант самоассоциации, полученных по бесконечномерной модели и для ^1H , и для ^{195}Pt выполняется соотношение $K(\text{SAF-31}) > K(\text{SAF-33}) > K(\text{SAF-20}) > K(\text{SAF-12})$.

При этом абсолютные значения K для SAF-33, SAF-20 и SAF-12 лежат в узком диапазоне 18...52 M^{-1} . Значения K для SAF-31 существенно отличаются от значений вышеперечисленных комплексов.

Таким образом, сродство к агрегации для платиносодержащих производных SAF-33, SAF-20 и SAF-12 в CDCl_3 слабо зависит от длины представленных алифатических боковых цепей, т.е. наиболее вероятно главной причиной стабилизации этих агрегатов являются дисперсионные стекинг-взаимодействия ароматических хромофоров. Данный вид взаимодействий также обуславливает, по-видимому, более высокую константу самоассоциации у соединения SAF-31, содержащего ароматическое кольцо в разветвленной боковой цепи.

С помощью ^1H и ^{195}Pt экспериментов было получено значение параметра кооперативности σ по кооперативной модели, большее единицы, при этом с возрастанием длины боковой цепи параметр

Таблица 1. Расчетные значения параметров агрегации

Модель	Параметр	SAF-33		SAF-20		SAF-12		SAF-31	
		^1H	^{195}Pt	^1H	^{195}Pt	^1H	^{195}Pt	^1H	^{195}Pt
НМ	K, M^{-1}	33,4	51	20	23	17	38	152	587
	Δ^2	1,73E-04	1,46	5,37E-04	2,26	3,63E-04	1,04	7,58E-04	1,37
КМ	K, M^{-1}	14	12	15	34	9	18	17	40
	σ	1,7	1,97	1,1	1,35	1,25	1,38	1,899	1,98
	Δ^2	3,43E-04	1,89	8,48E-04	3,79	3,71 E-04	1,03	9,04E-04	3,48
ЗТ	K, M^{-1}	84	37	30	40	22,4	50	63	152
	Δ^2	2,85E-04	1,38	9,81E-04	4,38	4,76E-04	1,21	9,98E-04	3,55
ВЗ	K, M^{-1}	88	110	64	60	52	18	282	775
	Δ^2	1,82E-04	1,71	3,53E-04	2,16	3,36E-04	1,38	1,03E-03	1,76

кооперативности возрастает. Данный результат вероятно обусловлен вкладом боковых алифатических цепей молекулы, которые препятствуют формированию агрегатов высокого порядка и были ранее описаны для разнообразных ароматических молекул с разветвленными боковыми цепями [4]. Другой антикооперативный вклад в σ возникает из-за потери степени свободы при формировании агрегата.

Важно отметить, что для получения исчерпывающей информации о природе сил, стабилизирующих ассоциаты, необходим структурный анализ, проведение которого планируется в последующих работах.

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

Список литературы/References:

1. Shahabadi N., Mohammadi S., Alizadeh R. DNA Interaction Studies of a New Platinum(II) Complex Containing Different Aromatic Dinitrogen Ligands Bioinorganic. *Chemistry and Applications*, 2011. DOI: 10.1155/2011/429241.
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, no. 55, pp. 69-72.
3. Beshnova D.A., Lantushenko A.O., Davies D. B., Evstigneev M.P. *Chem. Phys.*, 2009, vol. 130, pp. 90-105.
4. 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, no. 1, pp. 25-33.

EFFECT OF SIDE CHAIN STRUCTURE OF PLATINUM-CONTAINING COMPLEXES ON THEIR ASSOCIATION ABILITY IN CDCl₃ SOLUTION

Meger Y.V.¹, Lantushenko A.O.¹, Mukhina Yu.V.¹, Yakovleva Yu.A.², Eltcov O.S.²

¹ Sevastopol State University,
Universitetskaya St., 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: lantushenko@mail.ru

² Ural Federal University
Yekaterinburg, Russia

Abstract. Aggregation of platinum-containing complexes SAF-33, SAF-31, SAF-20 and SAF-12 was studied by ¹H and ¹⁹⁵Pt NMR spectroscopy in CDCl₃ solution. The considered molecules contain the same heterocyclic chromophore with a chlorine atom bound to platinum and differ in the structure of the side chains: SAF-12, SAF-20 and SAF-33 contain linear hydrocarbon chains of different lengths, while SAF-31 contains an aromatic ring with three linear hydrocarbon chains attached to it. The analysis of experimental data was carried out using four models of self-association. In SAF-12, SAF-20 and SAF-33, the self-association constants coincide within the error of their determination, while in SAF-31 this parameter is significantly higher. It is concluded that the self-association constant of the studied compounds significantly depends on the structure of their side chains, while the aggregation is anticooperative.

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