

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.

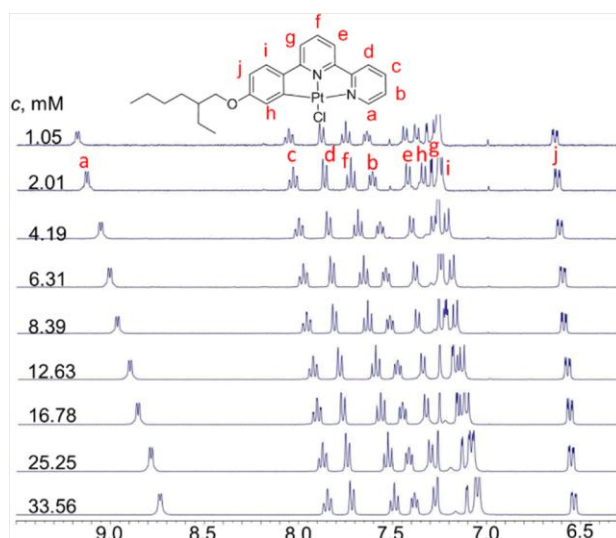


Рисунок 1 – Экспериментальные спектры ^1H ЯМР комплекса 1 раствора CDCl_3 при различных концентрациях

Материалы и методы. Для данного исследования был подготовлен комплекс 1, представленный на рисунке 1. Синтез основан на описанных ранее методах и описывается в [1]. Комплекс включает разветвленные алифатические цепи с целью улучшения растворимости в CDCl_3 , который был выбран растворителем в данном исследовании. Сольвофобные взаимодействия в CDCl_3 заведомо слабы из-за относительно небольших значений дипольных моментов, хромофора молекулы, а также из-за отсутствия взаимодействия с слабыми полярными растворами, такими как хлороформ.

Результаты и обсуждение. Вначале, была использована классическая модель ^1H ЯМР для изучения самоассоциации. Сигналы алифатических протонов претерпевают незначительные изменения при изменении концентрации, тогда как ароматические протоны испытывают существенные сдвиги в область сильного поля при увеличении концентрации. Диамагнитное экранирование считается основным показателем агрегации, данный эффект вызван делокализацией ароматических π -электронов, циркулирующих вокруг ароматической молекулы. Полученные средние значения экранирования $\Delta\delta$, соответствуют эффекту ароматического тока для ориентированных молекул в агрегате (см. рис. 2). Действительно, протоны a, b, c, d являются более экранированными, чем протоны i, j, h бензольного кольца. Это наблюдение может быть объяснено с помощью антипараллельной структуры димера, в которой пиримидиновые электронно-дефицитные кольца располагаются над бензольными электронно-насыщенными кольцами, а Pt-Cl фрагменты парных молекул димера являются также антипараллельными относительно друг друга.

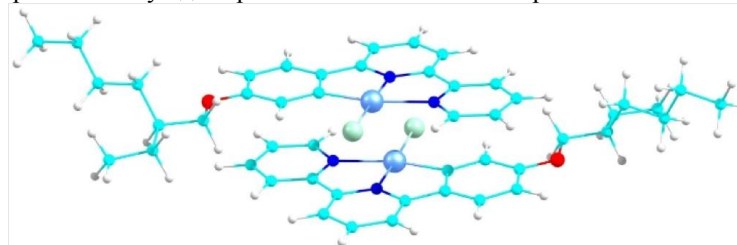


Рисунок 2 Схематическое изображение димера

Такая структура также исключает стерические несоответствия алифатической боковой цепи в димере, что играет решающую роль в стабильности агрегата. Однако данная система не статична, на рисунке 2 показано лишь схематическое представление усредненной структуры димера. Опираясь на последние представления о природе пистэкинга в растворе, описанные в [1] и беря в рассмотрение наблюдаемые химические сдвиги в ^1H NMR димера, можно сделать заключение, что Ван-дер-Ваальсовы дисперсионные взаимодействия между перекрывающимися ароматическими кольцами в димере являются главным фактором стабилизации агрегатов.

Расчет параметров агрегации был произведен с использованием стандартной процедуры, заключающейся в минимизации суммы квадратичных отклонений теоретически рассчитанных значений химического сдвига от значений по экспериментальной кривой титрования. Экспериментальные данные (приложение) были получены в широком диапазоне концентраций, которого достаточно для описания формирования агрегатов выше чем димеры. Таким образом, для оценки теоретического значения δ были использованы три обобщенные модели агрегации: (1) бесконечномерная некооперативная модель (НМ-модель), в которой предполагается, что на каждом этапе агрегации константа равновесия K не зависит от числа молекул в агрегате; (2) бесконечномерная кооперативная модель (КМ), в которой предполагается, что начиная с тримера, константа самоассоциации K отличается от значения K димера на коэффициент кооперативности σ ; (3) бесконечномерная модель с затуханием (ЗТ - модель), в которой предполагается незначительное уменьшение K с ростом агрегата вследствие потери степеней свободы (см. табл. 1).

Таблица 1 Расчетные значения константы агрегации, M^{-1}

Ядра	НМ-модель	КМ	ЗТ-модель
1H	44	19(1.8)	30
^{195}Pt	41	17(1.9)	29

Имея начальные представления об агрегации 1H NMR, нами был выполнен эксперимент по титрованию ^{195}Pt NMR. Хотя метод позволяет непосредственно контролировать ядра платины, для данного метода требуется достаточно длинный промежуток времени накопления сигнала, и для прибора с рабочей частотой 400MHz требуется концентрация примерно 3мМ. Однако, если имеются протоны, взаимодействующие с платиной через несколько связей, для улучшения чувствительности может быть использован двумерный НМВС 1H - ^{195}Pt эксперимент (см. рис. 3). В нашем случае с помощью 2М НМВС 1H - ^{195}Pt эксперимента есть возможность контролировать концентрации вплоть до 1 мМ. Несмотря на продолжительное время накопления, техника ^{195}Pt эксперимента проще, так как контролируется лишь один атом, тогда как в 1H NMR необходимо отслеживать 10 протонов. Однако по анализу химических сдвигов только одного атома невозможно получить информацию о расположении молекул в структуре димера, может быть оценена только константа взаимодействия. В данной работе представлен первый пример применения Pt ЯМР для определения параметров самоассоциации.

Еще одно интересное наблюдение заключается в том, что в отличие от экранирования ароматических протонов при повышении концентрации, ядра платины дезэкранированы. Внутримолекулярное влияние при присоединении галогена на химический сдвиг атомов платины достаточно хорошо изучены, тогда как межмолекулярное влияние на химический сдвиг атомов ^{195}Pt в парных молекулах димера в данном состоянии не может быть интерпретировано. Предполагается что эффект дезэкранирования является следствием делокализации небольшого заряда атома платины из-за действия большого дипольного момента группы платина - галоген на соседнюю молекулу в агрегате, расположенную непосредственно над ней (см. рис. 2). Похожий эффект дезэкранирования ядер ^{195}Pt был ранее описан для стэкинг взаимодействия платиносодержащих гетероциклических соединений с нуклеотидами, которые также объясняются делокализацией заряда в атоме платины. Другой возможностью является наличие металлофильных взаимодействий, которым соответствует «короткое» расстояние между Pt..Pt примерно 3.45 Å. Данная характеристическая особенность платиносодержащих комплексов, способных образовывать вертикальные стопочные агрегаты и в жидком, и в твердом состоянии лежит в основе создания оптических чувствительных к стимуляции материалов.

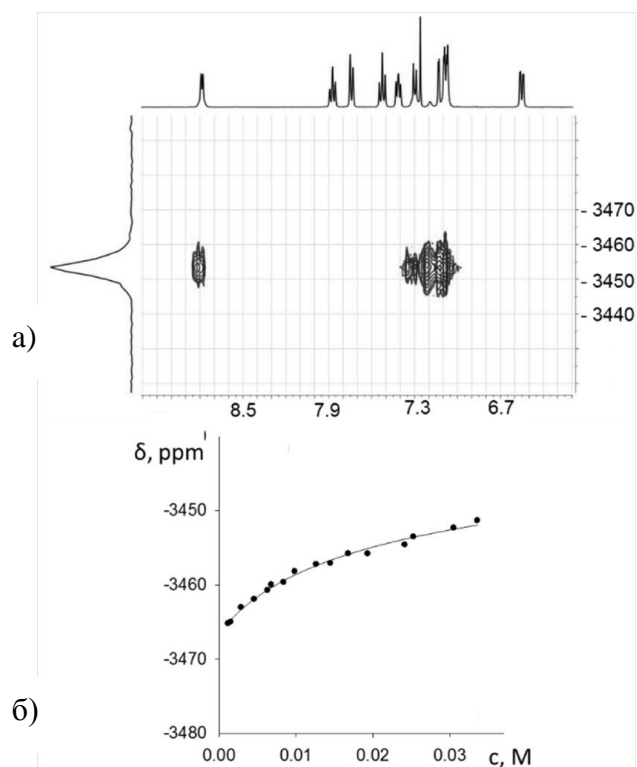


Рисунок 3 – Экспериментальный спектр 2D НМВС 1H - ^{195}Pt (а) и значение химического сдвига ^{195}Pt (б) комплекса 1 в диапазоне концентраций

С помощью и 1H и ^{195}Pt экспериментов было получено значение параметра кооперативности σ по кооперативной модели, немного меньшее единицы, которое указывает на антикооперативный тип агрегации (см. 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. Другой антикооперативный вклад в σ возникает из-за потери степени свободы (присущее константе К при росте агрегата) при формировании агрегата. Учитывая данный фактор, параметры агрегации были

рассчитаны с использованием бесконечномерной модели с затуханием, было получено несколько лучшее значение функции невязки по сравнению с бесконечномерной некооперативной моделью, что подтверждает данный вывод. По данным, полученным из таблицы 1, можно сделать вывод, что для всех трех моделей данные полученные для ядер ^{195}Pt совпадают с полученными данными для ^1H ЯМР.

Таким образом, метод ^{195}Pt ЯМР может быть использован для определения агрегации платиносодержащих комплексов, а также может применяться для других платиносодержащих комплексов и рассматриваться как универсальная оценка интенсивности самоассоциации.

Список литературы / References:

1. Suleymanova A.F., Eltsov O.S., Kozhevnikov D.N., Lantushenko A.O., Evstigneev M.P., Kozhevnikov V.N. *ChemistrySelect*, 2017, vol. 2, p. 3353.