

Abstrakt

Lanthanoidy mají několik specifických vlastností, kterými se liší od ostatních prvků periodické soustavy, s čímž souvisí jejich použití. Jedním z důležitých využití těchto specifických vlastností lanthanoidů je použití komplexů Ln^{III} v medicíně např. jako kontrastních látek, lumiscenčních sond či radiofarmak. Tyto komplexy musí být kineticky inertní, aby se zamezilo uvolnění vysoce toxických „volných“ iontů Ln^{III} . Kinetickou inertnost lze dosáhnout komplexací iontů Ln^{III} preorganizovanými ligandy, např. analogy H_4dota (kyselina 1,4,7,10-tetraazacyklododekan-1,4,7,10-tetraoctová). Mnohé vlastnosti komplexů Ln^{III} s H_4dota , např. relaxivita a fluxionalita, závisejí na roztokové dynamice těchto komplexů.

Avšak, roztoková dynamika komplexů derivátů H_4dota s fosfonátovou či fosfinátovou skupinou na pendantních ramenech je jen málo prozkoumána. Nedávno byl metodou DFT navržen nový dynamický jev v roztocích těchto komplexů, kde se atomy kyslíku fosfonátové skupiny vyměňují přes intermediát s bidentátní fosfonátovou skupinou („fosfonátová rotace“), ale tento jev nebyl potvrzen experimentálně. Za účelem experimentálního potvrzení tohoto mechanismu byla sledována roztoková dynamika komplexů Ln^{III} s monofosfonátovým a monofosfinátovým derivátem H_4dota . Spolu s běžnými technikami NMR byla ke studiu „P-rotace“ použita spektroskopie ^{17}O NMR.

Nejprve jsem připravil komplexy Ln^{III} s monofosfonátovým a monofosfinátovým derivátem H_4dota obohaceným o ^{17}O na monoethyl-fosfonátové či methylfosfinátové skupině. Následně jsem studoval „P-rotaci“ komplexů celé série Ln^{III} metodou ^{17}O NMR při různé teplotě a získal kinetické parametry pro tento pohyb, což potvrdilo nezastupitelný význam metody ^{17}O NMR při studiu „P-rotace“. Dále jsem spektroskopii ^1H - ^1H EXSY a 1D ^1H EXSY získal informace o mechanismu „P-rotace“ u komplexů Eu^{III} s monofosfonátovým/monofosfinátovým analogem H_4dota a také jsem těmito metodami získal kinetické parametry pro různé dynamické jevy v roztoku studovaných komplexů. Výsledky experimentů (rychlostní konstanty, aktivační parametry) byly hodnoceny vzhledem k velikosti iontů Ln^{III} a vzhledem ke konkrétnímu izomeru komplexů.

Na základě výsledků experimentů NMR u komplexů Ln^{III} s monofosfonátovým/monofosfinátovým derivátem H_4dota dochází kromě dynamických jevů známých pro komplexy Ln^{III} s H_4dota (rotace pendantních ramen, inverze makrocyclu a karboxylátová rotace) i k fosfonátové/fosfinátové rotaci. Nicméně, k této rotaci dochází pouze za specifických podmínek. V případě komplexů obou studovaných ligandů dochází k „P-rotaci“ pouze mezi izomery geometrie zkříženého čtvercového antiprizmatu (TSA). Navíc, v případě komplexů obou ligandů rychlost této rotace klesá s poklesem iontového poloměru koordinovaného Ln^{III} . Z těchto důvodů nebyl tento pohyb pozorován u komplexů Ln^{III} menších než Tb^{III} .

Získané výsledky experimentálně potvrdily rotaci fosfonátové/fosfinátové skupiny u komplexů Ln^{III} ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$) s fosfonátovými/fosfinátovými deriváty H_4dota pro izomery geometrie TSA. Na základě těchto výsledků lze vysvětlit vlastnosti analogických komplexů. Tyto výsledky pomohou také v návrhu nových kontrastních látek pro MRI, nových radiofarmak, případně posunových činidel pro studium struktury proteinů pomocí NMR. Provedené experimenty navíc poukazují na užitečnost metody ^{17}O NMR při studiu dynamických jevů a mohou inspirovat k použití této metody ke sledování dynamických jevů v jiných oblastech chemie.

Klíčová slova: komplexy kovů, deriváty azamakrocyclů, příprava ligandů, spektrální metody, NMR