

УДК 546.92

СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ИЗОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II), ПРИВОДЯЩИЕ К ИЗМЕНЕНИЮ ИХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2024 г. Э. В. Антонова¹, М. А. Санджиева², М. А. Кинжалов¹, *

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 09.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Синтезированы циклометаллированные комплексы платины(II) с общей формулой $[Pt(Ppy)(CNR)_2]X$ (HPpy 2-фенилпиридин; R = ⁱPr, ^tBu, Cy, X = BF₄, OTf, PF₆), содержащие различные алкилизотиоцианидные лиганды и противоионы. Соединения исследованы методами элементного анализа, МСВР ЭРИ, ИК-спектроскопии и ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹⁵Pt{¹H}. Структура $[Pt(Ppy)(CN^tBu)_2]BF_4$ и $[Pt(Ppy)(CN^tBu)_2]BF_4$ установлена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2325595 и 2325527 соответственно). Для полученных соединений также изучены фотофизические свойства в растворе и в твердой фазе.

Ключевые слова: комплексы платины, нековалентные взаимодействия, люминесценция, изоцианидные лиганды

DOI: 10.31857/S0132344X24120068, **EDN:** LMCLII

Люминесцирующие при комнатной температуре соединения переходных металлов активно используются в изготовлении органических светоизлучающих диодов [1–4], а также применяются в качестве оптических сенсоров в аналитической химии [5, 6] и фотокатализаторов в органическом синтезе [7]. Фотофизические свойства, такие как цвет излучения и его эффективность, в первую очередь определяется выбором металлоцентра и донорными свойствами органического лиганда [8–10]; в твердой фазе фотофизические свойства также связаны с конформацией молекул и кристаллической упаковкой, определяемой, в частности, межмолекулярными нековалентными взаимодействиями [11–13]. Нековалентные взаимодействия обладают значительно меньшей энергией по сравнению с ковалентными связями, однако, несмотря на невысокую энергию, во многих случаях нековалентные взаимодействия действуют коллективно, поэтому сумма их действий может играть значимую роль в формировании кристаллической упаковки. В большинстве случаев формирование тех или иных нековалентных взаимодействий (водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные

связи, (внешняя неподеленная электронная пара)—π-система и ряд других взаимодействий) не вызывает значительного переноса заряда и, следовательно, оказывает незначительное влияние на энергию излучения, однако может изменять скорость безызлучательного рассеивания энергии вследствие изменения структурной жесткости молекул. В случае люминесцирующих комплексов платины(II) плоско-квадратная геометрия этих соединений может обеспечить их супрамолекулярную самосборку за счет взаимодействий металл–металл, которые влияют на фотофизические свойства [14–16].

В случае комплексов платины(II) с органическими лигандами в отсутствие межмолекулярных взаимодействий обычно излучение происходит из возбужденных состояний, центрированных на лиганде, или из возбужденных состояний с переносом заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ). Когда два плоско-квадратных комплекса платины(II) находятся в непосредственной близости, возможны межмолекулярные взаимодействия платина–платина и/или π–π-взаимодействия [14–17]. При нековалентном взаимодействии двух атомов платины в составе

комплексов происходит перекрывание аксиальных $5d_z^2$ -орбиталей металлоцентров с образованием соответствующей пары связывающей и разрыхляющей орбиталей. При фотовозбуждении супрамолекулярных агрегатов наиболее вероятным путем релаксации будет излучение из возбужденных состояний, образованных переносом заряда металл–металл–лиганд (ПЗММЛ) [14–17]. Величина энергетического зазора между ВЗМО и НСМО для супрамолекулярных агрегатов намного меньше по сравнению с мономерным соединением, что выражается в появлении сдвинутой в красную область люминесценции. Поскольку степень взаимодействия $Pt \cdots Pt$ может влиять на энергию ПЗММЛ, манипулирование взаимодействием $Pt \cdots Pt$ и управления сборкой супрамолекулярных агрегатов может являться эффективным способом настройки фотофизических свойств комплексов платины(II). Однако изменение самосборки не является тривиальной задачей, поскольку играют роль многие термодинамические и кинетические факторы вследствие неизбежного участия ансамбля различных нековалентных взаимодействий [13].

Хотя универсальный подход отсутствует, несколько стратегий направленного управления упаковкой и свойствами комплексов платины(II) оказались успешными для разных классов соединений. Например, самосборку супрамолекулярной архитектуры можно направленно переключать, изменяя условия кристаллизации. В нашей недавней работе описана система на основе изоцианидных комплексов платины(II), которая позволяет получать кристаллы с зеленым и оранжевым цветом люминесценции путем варьирования органического растворителя при кристаллизации [18]. Оба люминофора имеют одинаковый состав и молекулярную структуру, а различие в цвете излучения обусловлено взаимным расположением молекул в кристаллах и их взаимодействием между собой. Изучение серии комплексов платины(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, замещенными различными алкильными группами [19] показало, что стерические свойства лигандов оказывают влияние на кристаллическую упаковку и изменение цвета излучения от синего до красного. Кроме того, ионные соединения могут подвергаться влиянию противоионов, что в ряде случаев способствует формированию контактов металл–металл [20–24].

В данном исследовании мы изучили серию из восьми катионных моноядерных комплексов платины(II) $[Pt(ppy)(CNR)_2]X$ ($Hppy$ 2-фенилпиридин; $R = ^iPr$, $X = BF_4$ (I); $R = ^iPr$, $X = OTf$ (II);

$R = ^tBu$, $X = BF_4$ (III); $R = ^tBu$, $X = OTf$ (IV); $R = ^tBu$, $X = PF_6$ (V); $R = Cy$, $X = BF_4$ (VI); $R = Cy$, $X = OTf$ (VII); $R = Cy$, $X = PF_6$ (VIII)), где CNR представляют различные алкилизотиоцианидные лиганды, X – анионы кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Неорганические реагенты и органические растворители, кроме CH_2Cl_2 и Et_2O , получали из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. CH_2Cl_2 предварительно перегоняли над P_2O_5 , Et_2O – над натрием в присутствии бензофенона. $[Pt(ppy)(\mu-Cl)]_2$ синтезировали из $K_2[PtCl_4]$ и 2-фенилпиридина по ранее опубликованной методике [25].

Масс-спектры регистрировали на спектрометре Bruker micrOTOF, оборудованном электрораспылительным ионизатором. В качестве образцов использовали растворы комплексов в MeOH. Прибор измерял отношение m/z в диапазоне 50–1500. Капиллярное напряжение источника ионизации –4500 В (ESI^+), капиллярный выход $\pm(70–150)$ В. Представлен наиболее интенсивный пик в изотопном распределении. ИК-спектры регистрировали в таблетках KBr на приборе Shimadzu FTIR8400S в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и $^{195}Pt\{^1H\}$ регистрировали при 25°C на приборе Bruker Avance 400. Представлены химические сдвиги (м.д.) относительно сигнала тетраметилсилана (1H , $^{13}C\{^1H\}$). Спектры поглощения в УФ и видимой области регистрировали на спектрофотометре СФ-2000. Растворы концентрации 1×10^{-4} М готовили последовательным их разбавлением в CH_2Cl_2 . Спектры люминесценции регистрировали на приборе Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Квантовые выходы люминесценции определялись на том же приборе прямым измерением с помощью интегрирующей сферы. В качестве источника возбуждения для проведения измерений времени жизни люминесценции использовался NanoLED (длительность импульса 1.1 нс, частота следования 50 кГц). Длина волны возбуждения (400 и 420 нм) была выбрана исходя из спектров возбуждения исследуемых образцов в твердой фазе.

Синтез $[Pt(ppy)(CN^iPr)_2]BF_4$ (I). К суспензии $[Pt(ppy)(\mu-Cl)]_2$ (50 мг, 0.13 ммоль) и $NaBF_4$ (14 мг, 0.26 ммоль) в $C_2H_4Cl_2$ (2 мл) по каплям добавляли раствор CNR (0.52 ммоль) в $C_2H_4Cl_2$ (2 мл). Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 48 ч. Образовавшуюся суспензию отфильтровывали, к фильтрату

добавляли Et₂O (2 мл) и *n*-гексан (6 мл) до выпадения осадка. Осадок отделяли центрифугированием, после чего промывали смесью Et₂O (2 мл) и *n*-гексана (8 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 32 мг (63%). Монокристаллы I · ½CHCl₃, пригодные для РСА, получены медленным упариванием раствора комплекса I в 1,2-дихлорэтано.

Найдено, %:	C 38.16;	H 3.70;	N 6.91.
Для C ₁₉ H ₂₂ N ₃ BF ₄ Pt			
вычислено, %:	C 39.74;	H 3.86;	N 7.32.

Масс-спектр (ESI⁺). *m/z* рассчитано/найденно: [C₁₉H₂₂N₃Pt]⁺ 487.1462/487.1447. Масс-спектр (ESI⁻). *m/z* рассчитано/найденно: [BF₄]⁻ 87.0035/87.0030.

ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3050, 2988, 2938, 2875 ν(C—H), 2236, 2210 ν(CN), 1610 ν(C=C) и ν(C=N). Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.62 (д., *J* = 5.3 Гц, 6H, ^{*i*}Pr), 1.66 (д., *J* = 5.3 Гц, 6H, ^{*i*}Pr), 4.47 (с., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 4.62 (с., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 7.22–7.23 (м., 2H, H³, H⁴), 7.42–7.44 (м., 1H, H¹⁰), 7.55–7.57 (м., 2H, H², H⁵), 7.75 (д., ³*J*_{H,H} = 7.9 Гц, 1H, H⁸), 7.96–8.00 (м., 1H, H⁹), 8.88–8.89 (м., 1H, H¹¹). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 22.53 (Me, ^{*i*}Pr), 22.76 (Me, ^{*i*}Pr), 50.38 (C(Me), ^{*i*}Pr), 50.53 (C(Me), ^{*i*}Pr), 119.67 (C⁸), 124.44 (C¹⁰), 125.65 (C⁵), 126.61 (C⁴), 131.31 (C³), 136.81 (C²), 141.29 (C⁹), 146.79 (C¹), 149.82 (C⁶), 154.14 (C¹¹), 166.52 (C⁷); сигналы C^{CN} не были обнаружены. Спектр ¹⁹⁵Pt{¹H} ЯМР (86.015 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –4204.

Синтез [Pt(Ppy)(CN^{*i*}Pr)₂]OTf (II). К суспензии [Pt(Ppy)(μ-Cl)₂] (50 мг, 0.13 ммоль) и AgOTf (34 мг, 0.26 ммоль) в CH₂Cl₂ (2 мл) по каплям добавили раствор CN^{*i*}Pr (0.52 ммоль) в CH₂Cl₂ (2 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 15 мин до образования желтого раствора и бесцветного осадка AgCl. Полученную суспензию отфильтровали, к полученному раствору добавляли Et₂O (2 мл) и *n*-гексан (6 мл), что привело к выпадению осадка. Осадок отделяли центрифугированием, после чего промывали смесью Et₂O (2 мл) и *n*-гексана (8 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 27 мг (54%).

Найдено, %:	C 36.86;	H 4.03;	N 5.86.
Для C ₂₀ H ₂₂ N ₃ O ₃ SF ₃ Pt			
вычислено, %:	C 37.74;	H 3.48;	N 6.60.

Масс-спектр (ESI⁺). *m/z* рассчитано/найденно: [C₁₉H₂₂N₃Pt]⁺ 487.1462/487.1449. Масс-спектр (ESI⁻). *m/z* рассчитано/найденно: [CF₃O₃S]⁻ 148.9526/148.9518. ИК-спектр (KBr, избранные полосы, см⁻¹): 3053, 2990, 2943 ν(C—H), 2239, 2210 ν(CN), 1610 ν(C=C) и ν(C=N). Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.61–1.68 (м., 12H, ^{*i*}Pr), 4.45–4.48 (м., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 4.68–4.72 (м., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 7.24–7.26 (м., 2H, H³, H⁴), 7.46–7.49 (м., 1H, H¹⁰), 7.58–7.62 (м., 2H, H², H⁵), 7.8 (д., ³*J*_{H,H} = 7.9 Гц, 1H, H⁸), 8.00–8.04 (м., 1H, H⁹), 8.97 (д. с сателлитами ¹⁹⁵Pt, ³*J*_{Pt,H} = 36.3 Гц, ³*J*_{H,H} = 5.5 Гц, 1H, H¹¹). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 22.53 (Me, ^{*i*}Pr), 22.76 (Me, ^{*i*}Pr), 50.41 (C(Me), ^{*i*}Pr), 50.54 (C(Me), ^{*i*}Pr), 119.62 (C⁸), 124.44 (C¹⁰), 125.66 (C⁵), 126.72 (C⁴), 131.38 (C³), 136.81 (C²), 141.36 (C⁹), 146.81 (C¹), 154.16 (C¹¹), 166.63 (C⁷); сигналы C⁶ и C^{CN} не были обнаружены. Спектр ¹⁹⁵Pt{¹H} ЯМР (86.015 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –4210.

Синтез [Pt(Ppy)(CN^{*i*}Bu)₂]BF₄ (III) выполняли по методике, аналогичной для соединения I, но с использованием CH₂Cl₂ вместо C₂H₄Cl₂ и при комнатной температуре. Выход 27 мг (54%).

Найдено, %:	C 40.96;	H 5.02;	N 6.23.
Для C ₂₁ H ₂₆ N ₃ F ₄ Pt			
вычислено, %:	C 41.87;	H 4.35;	N 6.98.

Масс-спектр (ESI⁺). *m/z* рассчитано/найденно: [C₂₁H₂₇N₃Pt]⁺ 515.1774/515.1756. Масс-спектр (ESI⁻). *m/z* рассчитано/найденно: [BF₄]⁻ 87.0035/87.0028. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3048, 2976, 2934 ν(C—H), 2240, 2213 ν(CN), 1612, 1586 ν(C=C) и ν(C=N). Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.75 (с., 18H, ^{*i*}Bu), 7.23–7.26 (м., 2H, H³, H⁴), 7.44–7.46 (м., 1H, H¹⁰), 7.61 (дд., ³*J*_{H,H} = 7.5, 1.7 Гц, 1H, H⁵), 7.68 (д., ³*J*_{H,H} = 1.4 Гц, 1H, H²), 7.79 (д., ³*J*_{H,H} = 7.9 Гц, 1H, H⁸), 8.02 (дд., ³*J*_{H,H} = 7.9, 1.3 Гц, 1H, H⁹), 8.88 (д. с сателлитами ¹⁹⁵Pt, ³*J*_{Pt,H} = 34.7 Гц, ³*J*_{H,H} = 5.8, 0.8 Гц, 1H, H¹¹). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 29.80, 30.09 (Me, ^{*i*}Bu), 60.29 (C(Me), ^{*i*}Bu), 119.66 (C⁸), 122.47 (C¹⁰), 126.14 (C⁵), 126.74 (C⁴), 131.26 (C³), 136.65 (C²), 141.58 (C⁹), 146.97 (C¹), 149.62 (C⁶), 154.19 (C¹¹), 166.29 (C⁷). Спектр ¹⁹⁵Pt{¹H} ЯМР (86.015 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –4201.

Монокристаллы III, пригодные для РСА, получены медленным упариванием раствора комплекса III в 1,2-дихлорэтано.

Синтез [Pt(Ppy)(CN^{*i*}Bu)₂]PF₆ (V) выполняли по методике, аналогичной для соединения III, но с использованием KPF₆ вместо NaBF₄. Выход 28 мг (56%).

Найдено, %: С 38.00; Н 4.12; N 5.91.
Для $C_{21}H_{26}F_6N_3Pt$
вычислено, %: С 38.19; Н 3.97; N 6.36.

Найдено, %: С 40.34; Н 4.68; N 5.84.
Для $C_{25}H_{30}N_3F_6Pt$
вычислено, %: С 41.14; Н 4.24; N 5.90.

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/най-
дено: $[C_{21}H_{27}N_3Pt]^+$ 515.1774/515.1758. Масс-
спектр (ESI^-). m/z рассчитано/най-
дено: $[PF_6]^-$ 144.9647/144.9643. ИК-спектр (KBr, избранные
полосы, cm^{-1}): 2984, 2941 $\nu(C-H)$, 2984, 2941
 $\nu(C-H)$, 2241, 2216 $\nu(CN)$, 1613 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$.
Спектр ЯМР 1H (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.72
(с., 18H, tBu), 7.23–7.27 (м., 2H, H^3 , H^4), 7.43–
7.51 (м., 1H, H^{10}), 7.60–7.63 (м., 2H, H^2 , H^5), 7.81
(д., $^3J_{H,H} = 7.9$ Гц, 1H, H^8), 8.01 (д., $^3J_{H,H} = 7$ Гц,
1H, H^9), 8.8 (д., $^3J_{H,H} = 4.9$ Гц, 1H, H^{11}). Спектр
 $^{195}Pt\{^1H\}$ ЯМР (86.015 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.):
–4201. Спектр $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР не зарегистрирован
вследствие низкой растворимости соединения
в $CDCl_3$.

Синтез $[Pt(ppy)(CNCy)_2]PF_6$ (VIII) выполняли
по методике, аналогичной для соединения I, но
с использованием KPF_6 вместо $NaBF_4$ и $CNCy$
вместо CN^tPr . Выход 35 мг (70%).

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/най-
дено: $[C_{25}H_{30}N_3Pt]^+$ 567.2088/567.2065. Масс-
спектр (ESI^-). m/z рассчитано/най-
дено: $[PF_6]^-$ 144.9647/144.9639. ИК-спектр (KBr, избранные
полосы, cm^{-1}): 2933, 2859 $\nu(C-H)$, 2246, 2223
 $\nu(CN)$, 1610 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$. Спектр ЯМР 1H
(400.13 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д.): 1.50 (м., 8H, CH_2
из Cy), 1.66 (с., 4H, CH_2 из Cy), 1.89 (с., 4H, CH_2
из Cy), 2.04 (с., 4H, CH_2 из Cy), 4.40 (с., 1H, CH
из Cy), 4.53 (с., 1H, CH из Cy), 7.25–7.34 (м.,
2H, H^3 , H^4), 7.50–7.69 (м, 2H, H^5 , H^{10}), 7.89–7.97
(м., 1H, H^2), 8.24–8.33 (д., 2H, H^8 , H^9), 8.90 (д.,
 $^3J_{H,H} = 5.7$ Гц, 1H, H^{11}). Спектр $^{195}Pt\{^1H\}$ ЯМР
(86.015 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д.): –4203. Спектр
 $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР не зарегистрирован вследствие низ-
кой растворимости соединения в $DMSO-d_6$.

Соединения $[Pt(Ppy)(CN^tBu)_2]OTf$ (IV)
[26], $[Pt(Ppy)(CNCy)_2]BF_4$ (VI) [27] и $[Pt(Ppy)$
 $(CNCy)_2]OTf$ (VII) [27] получены по описанным
методам, их строение установлено на основе

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур $I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$ и III

Параметр	Значение	
	$I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$	III
Брутто-формула	$C_{19.5}H_{22.5}BN_3F_4Cl_{1.5}Pt$	$C_{21}H_{26}BN_3F_4Pt$
<i>M</i>	633.98	602.35
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	7.2735(3)	6.87545(12)
<i>b</i> , Å	12.5651(5)	20.6864(4)
<i>c</i> , Å	13.9448(5)	15.8284(2)
α , град	64.762(4)	90
β , град	81.924(3)	91.6308(16)
γ , град	73.753(3)	90
<i>V</i> , Å ³	1106.43(8)	2250.35(7)
<i>Z</i>	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1.903	1.778
μ , мм ^{–1}	13.933	12.062
<i>F</i> (000)	610.0	1168.0
Размеры кристалла, мм	$0.18 \times 0.14 \times 0.04$	$0.05 \times 0.04 \times 0.03$
Область 2θ , град	7.01–129.91	7.034–134.98
Число измеренных/независимых	10553, 3683	29570, 29570
R_{int}	0.0684	0.0407
Заполнение, %	1.041	1.039
R_1, wR_2 ($I \geq \sigma(I)$)	0.0423, 0.1092	0.0407, 0.1032
R_1, wR_2 (по всему массиву)	0.0440, 0.1119	0.0461, 0.1062
$\Delta\rho_{max}/\rho_{min}$, e Å ^{–3}	2.93/–2.33	1.77/–1.71
CCDC	2325595	2325527

сравнения ИК-спектров и спектров ЯМР¹H с ранее опубликованными.

РСА монокристаллов $I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$ и III проведен на дифрактометре Bruker КаппаAPEXDUO (мономатическое $Cu K_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 1.54184$ для $I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$ нм и $Mo K_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0.71073$ нм для III) при $T = 100$ К. Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [28] встроенной в комплекс OLEX2 [29]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [30–32]. Кристаллографические параметры комплексов $I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$ и III приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2325595 ($I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$) и 2325527 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

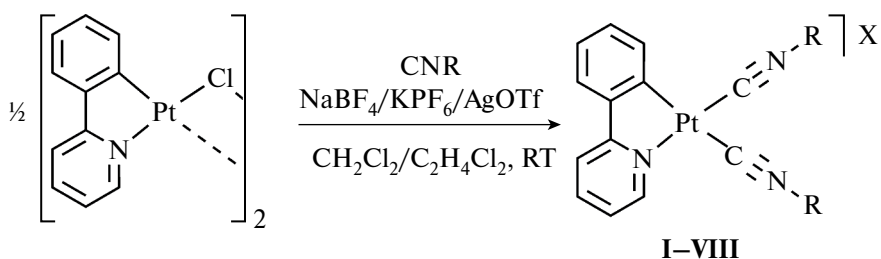
Синтез I–VIII проводили взаимодействием хлормостикового димера $[Pt(Ppy)(\mu-Cl)]_2$ со стехиометрическим количеством соответствующего изоцианида CNR ($R = iPr, tBu, Cy$) в присутствии соли – источника слабокоординирующего аниона (схема 1).

Соединения I–VIII выделены в виде стабильных на воздухе оранжевых (I–II) и желто-зеленых (III–VIII) порошков. Ранее не описанные соединения I–III, V и VIII охарактеризованы с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии

высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹F{¹H} и ¹⁹⁵Pt{¹H}. Структура комплексов I и III в твердой фазе также дополнительно подтверждена методом монокристалльного РСА. Соединения IV [26], VI [27] и VII [27] описаны ранее, поэтому их строение установлено на основе сравнения ИК-спектров и спектров ЯМР ¹H с опубликованными.

В масс-спектрах растворов I–III, V и VIII пик максимальной интенсивности соответствует иону $[M]^+$ и имеет изотопное распределение, соответствующее предполагаемой брутто-формуле. В ИК-спектрах I–VIII присутствуют две частично перекрывающиеся интенсивные полосы валентных колебаний тройной связи $C \equiv N$ в области $2166–2226$ cm^{-1} , что свидетельствует о присутствии двух изоцианидных лигандов в структуре комплекса [27, 33, 34]. Расположение полос поглощения $\nu(C \equiv N)$ в ИК-спектрах I–VIII смещено к более высоким частотам по сравнению с пиками $\nu(C \equiv N)$ некоординированных изоцианидов, что свидетельствует о координации изоцианида и указывает на проявление изоцианидного лигандом сильных σ -донорных свойств [35].

В спектрах ЯМР ¹H комплексов I–VIII характеристичным сигналом является высокочастотный пик при $8.84–9.01$ м.д., соответствующий орто-протону пиридинового фрагмента, мультиплетный характер этого сигнала обусловлен спин-спиновым взаимодействием с магнитно-активным ядром ¹⁹⁵Pt [36]. Сравнения данные для I–VIII с описанными ранее для моноизоцианидных комплексов $[Pt(Ppy)Cl(CNR)]$, для



- $R = iPr, X = BF_4$ (I), 72%;
 $R = iPr, X = OTf$ (II), 70%;
 $R = tBu, X = BF_4$ (III), 76%;
 $R = tBu, X = OTf$ (IV), 72%;
 $R = tBu, X = PF_6$ (V), 71%;
 $R = Cy, X = BF_4$ (VI), 72%;
 $R = Cy, X = OTf$ (VII), 74%;
 $R = Cy, X = PF_6$ (VIII), 73%.

Схема 1. Синтеза изоцианидных комплексов I–VIII.

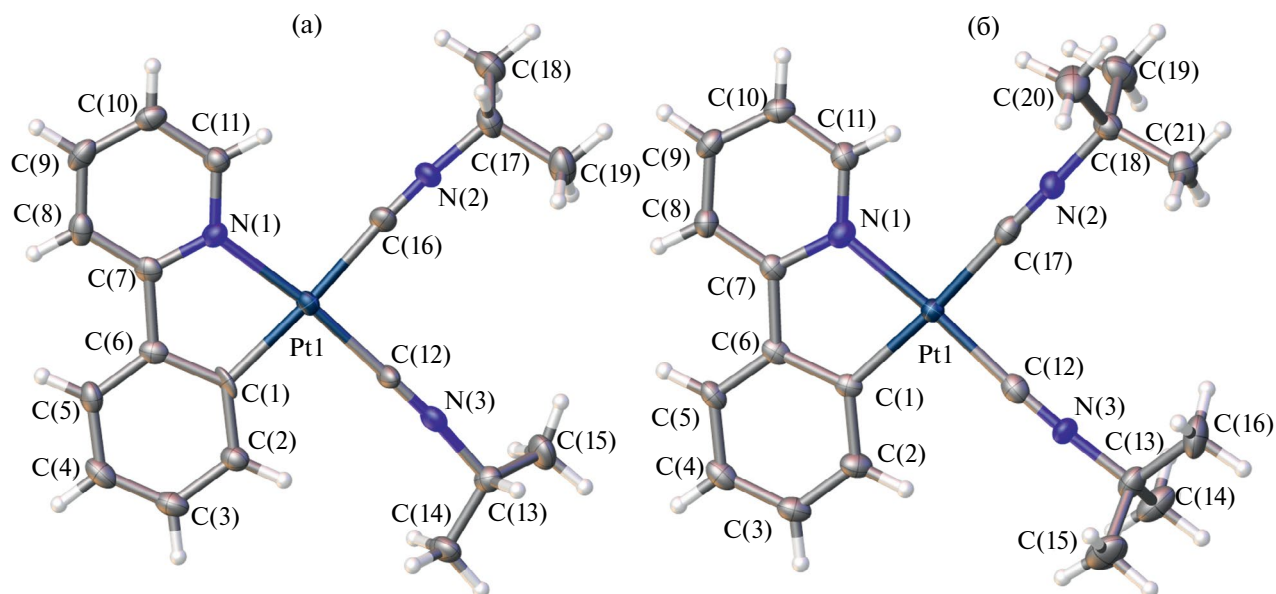


Рис. 1. Структуры металлорганического катиона комплексов I (а) и III (б) по данным PCA.

которых δ_{H} атома водорода в орто-положении пиридинового фрагмента около 9.5 м.д. [18, 37, 38], можно отметить, что введение в структуру второго изоцианидного лиганда приводит к низкочастотному смещению сигнала этого атома водорода в I–VIII.

По данным PCA, I $\cdot \frac{1}{2}\text{CHCl}_3$ и III имеют в твердой фазе ионный характер; во всех структурах кристаллографически независимая часть представлена одним металлорганическим катионом $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CNR})_2]^+$ и анионом BF_4^- . Координационная сфера металла имеет плоско-квадратную геометрию, сформированную одним циклометаллированным и двумя изоцианидными лигандами (рис. 1). Длины связей $\text{Pt}-\text{C}_{\text{Ppy}}$ и $\text{Pt}-\text{N}_{\text{Ppy}}$ и угол $\text{C}_{\text{Ppy}}-\text{Pt}-\text{N}_{\text{Ppy}}$ находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями в других соединениях типа $[\text{Pt}(\text{Ppy})\text{L}_2]$ [26, 27, 33, 34, 39]. Длины связей $\text{Pt}-\text{C}_{\text{CNR}}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ сопоставимы с таковыми в других изоцианидных комплексах платины(II) [39–41]. Все прочие длины связей хорошо согласуются со значениями межатомных расстояний в других циклометаллированных изоцианидных комплексах платины(II).

В структуре соединения II расстояния между атомами платины составляет 3.3354(4) Å, что немного меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса платины, предложенного Бонди ($2r_{\text{вдв}}(\text{Pt}) = 3.44$ Å [42], $r_{\text{Pt,Pt}} = d(\text{Pt}\cdots\text{Pt}) / 2r_{\text{вдв}}(\text{Pt}) = 0.97$). Таким образом в структуре I, скорее всего, присутствуют слабые металлофильные взаимодействия, однако сделать однозначное заключение можно только на основании

квантово-химических расчетов. В структуре соединения III расстояния между атомами платины существенно больше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса платины, что указывает на отсутствие металлофильных взаимодействий в этом кристалле (рис. 2).

Электронные спектры поглощения I–VIII в растворе CH_2Cl_2 (1×10^{-4} М) схожи со спектрами, полученным ранее для соединений VI [27] и VII [27]. Соединения I–VIII в растворе CH_2Cl_2 (1×10^{-4} М) люминесцируют в зеленом диапазоне видимого света, их спектры имеют одинаковые колебательно-структурированный профиль и максимумы излучения, что свидетельствует о схожей природе излучательных переходов (табл. 2, рис. 3). Большой стоковский сдвиг полос излучения и время жизни в микросекундах указывают на триплетное происхождение люминесценции, т.е. фосфоресценцию. Наблюдаемые спектральные свойства согласуются с литературными данными для циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами [4, 18, 39, 40, 43, 44] о том, что орбитали изоцианидных лигандов не вносят вклад в излучательное возбужденное состояние и излучение связано с центрированными на циклометаллирующем лиганде переходами (при участии влияния атома металла) с небольшим участием переходов $^3\text{PЗМЛ}$. Твердофазные спектры люминесценции порошков III–VIII схожи со спектрами излучения в растворе. Неструктурированный профиль спектра люминесценции и смещенное в красную область излучение порошков комплексов с изопропилизоцианидным лигандом I,

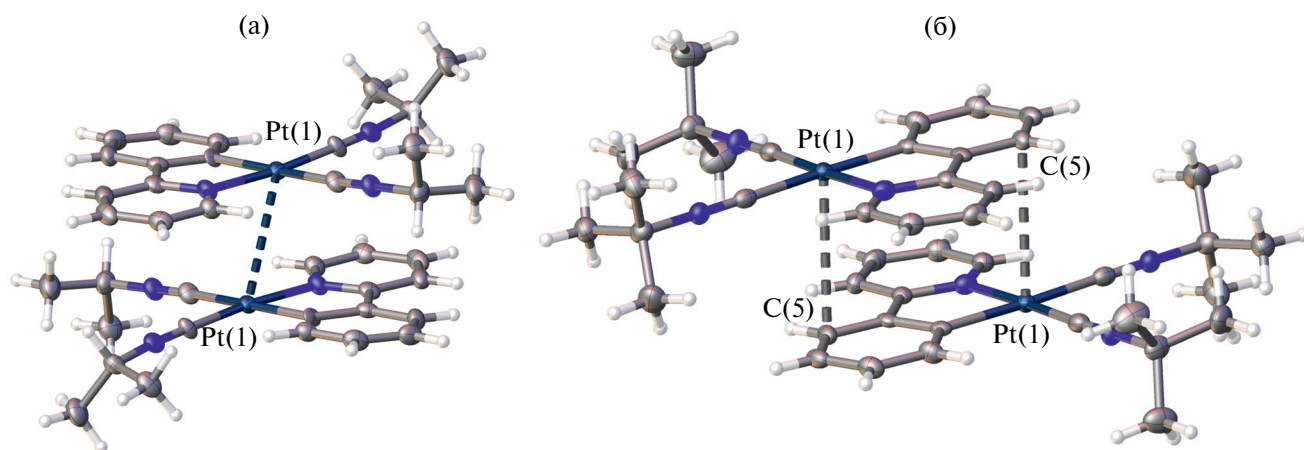


Рис. 2. Нековалентные взаимодействия между металлоорганическими катионами в комплексах I (а) и III (б).

Таблица 2. Данные эмиссии (твердая фаза) комплексов I–VIII

Комплекс	$\lambda_{\text{изл}}$, нм	τ , мкс	Φ
I	580	0.6	0.02
II	573	0.5	0.03
III	482, 514, 549 пл	1.2	0.05
IV	477, 491, 515, 557 пл	1.8	0.11
V	484, 514, 554 пл	1.6	0.08
VI	493, 515, 554 пл	2.5	0.12
VII	494, 521, 559 пл	2.0	0.15
VIII	491, 518, 555 пл	2.7	0.14

II предполагает, что в этом случае возбужденное состояние имеет большой вклад орбиталей металла, достигаемый за счет образования димеров/агрегатов в основном состоянии или эксимеров в возбужденном состоянии за счет межмолекулярных взаимодействий платина–платина

[15]. Для всех серий изоцианидных комплексов максимальный квантовый выход соответствует комплексу, в котором в качестве противоиона выступает OTf.

Таким образом, в работе описан синтез и фотофизические свойства циклометаллированных комплексов платины(II) состава $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CNR})_2]\text{X}$ (HPpy 2-фенилпиридин; $\text{R} = \text{R} = \textit{i}\text{Pr}, \textit{t}\text{Bu}, \text{Cy}$, $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{OTf}^-, \text{PF}_6^-$). Все полученные соединения фосфоресцируют в растворе и твердой фазе при комнатной температуре. Для соединений с *трет*-бутильным и циклогексильным заместителями профиль люминесценции в растворе и в твердой фазе совпадают, что указывает на то, что излучение связано с центрированными на циклометаллирующем лиганде переходами. Неструктурированный профиль спектра люминесценции и смещенное в красную область излучение порошков комплексов с изопропильным заместителем предполагают, что в этом случае возбужденное состояние имеет большой вклад орбиталей металла, достигаемый за счет образования димеров/агрегатов в основном состоянии или эксимеров в возбужденном состоянии за счет межмолекулярных взаимодействий платина–платина,

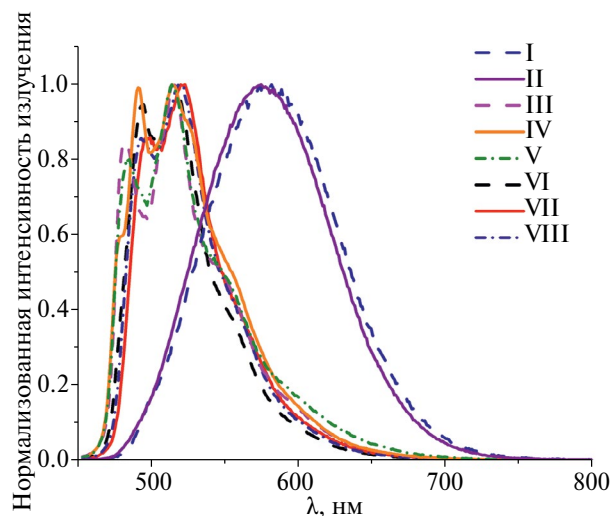


Рис. 3. Нормализованные спектры люминесценции порошков I–VIII при 298 К.

которые идентифицированы в кристалле. Для всех серий изоцианидных комплексов максимальный квантовый выход соответствует комплексам, у которых в качестве противоиона выступает трифлат-анион.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10083). В работе использовано оборудование ресурсных центров СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследований”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества” и “Образовательный центр по направлению химия”, “Оптические и лазерные методы исследования вещества”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Xie Y., Li Z. // Chem Asian J. 2021. V. 16. № 19. P. 2817.
<https://doi.org/10.1002/asia.202100784>
2. Lee S., Han W.-S. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 12. P. 2396.
<https://doi.org/10.1039/D0QI00001A>
3. Zhang Q.-C., Xiao H., Zhang X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 378. № . P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.017>
4. Katkova S.A., Kozina D.O., Kisel K.S. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 14. P. 4595.
<https://doi.org/10.1039/d3dt00080j>
5. Zhou X., Lee S., Xu Z. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 15. P. 7944.
<https://doi.org/10.1021/cr500567r>
6. Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 4. P. 2209.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02833>
7. Chan A.Y., Perry I.B., Bissonnette N.B. et al. // Chem. Rev. 2021. V. № . P.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00383>
8. Li K., Chen Y., Wang J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 433. № . P. 213755.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213755>
9. To W.P., Wan Q.Y., Tong G.S.M. et al. // Trends Chem. 2020. V. 2. № 9. P. 796.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.004>
10. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. № . P. 417.
<https://doi.org/10.1039/D1QI01288F>
11. Lu B., Liu S., Yan D. // Chin. Chem. Lett. 2019. V. 30. № 11. P. 1908.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.09.012>
12. Wang W., Zhang Y., Jin W.J. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 404. № . P.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213107>
13. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. № . P.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213094>
14. Yoshida M., Kato M. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. № . P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.016>
15. Puttock E.V., Walden M.T., Williams J.A.G. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 367. № . P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.003>
16. Ravotto L., Ceroni P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. № . P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.006>
17. Solomatina A.I., Galenko E.E., Kozina D.O. et al. // Chemistry. 2022. V. 28. № 64. P. e202202207.
<https://doi.org/10.1002/chem.202202207>
18. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 38. P. 34454.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04110>
19. Saito D., Ogawa T., Yoshida M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2020. V. 59. № 42. P. 18723.
<https://doi.org/10.1002/anie.202008383>
20. Yoshida M., Kato M. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 408. № . P.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213194>
21. Chaaban M., Lee S., Vellere Winfred J.S.R. et al. // Small Struct. 2022. V. 3. № 9. P. 2200043.
<https://doi.org/10.1002/sstr.202200043>
22. Ogawa T., Sameera W.M.C., Saito D. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14086.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01654>
23. Law A.S., Lee L.C., Lo K.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 14. P. 5396.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c13327>
24. Po C., Tam A.Y., Wong K.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 31. P. 12136.
<https://doi.org/10.1021/ja203920w>
25. Cave G.W.V., Fanizzi F.P., Deeth R.J. et al. // Organometallics. 2000. V. 19. № 7. P. 1355.
<https://doi.org/10.1021/om9910423>
26. Liu J., Leung C.H., Chow A.L. et al. // Chem Commun. 2011. V. 47. № 2. P. 719.
<https://doi.org/10.1039/c0cc03641b>
27. Dobrynin M.V., Sokolova E.V., Kinzhalov M.A. et al. // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 2. P. 857.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01190>
28. Hubschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.

30. CrysAlisPro. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd., 2012.
31. CrysAlisPro. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd., 2014.
32. CrysAlisPro. Yarnton (Oxfordshire, England): Oxford Diffraction Ltd., 2009.
33. *Katkova S.A., Sokolova E.V., Kinzhalov M.A.* // Russ. J. Gen. Chem.. 2023. V. 93. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223010073>
34. *Forniés J., Fuertes S., Larraz C. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 7. P. 2729.
<https://doi.org/10.1021/om201036z>
35. *Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 10. P. 2313.
<https://doi.org/10.1134/s1070363215100175>
36. *Pawlak T., Niedzielska D., Vícha J. et al.* // J. Organometal. Chem. 2014. V. 759. № . P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.02.016>
37. *Katkova S.A., Mikherdov A.S., Sokolova E.V. et al.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1253. № . P. 132230.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132230>
38. *Katkova S.A., Eliseev I.I., Mikherdov A.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 3. P. 393.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221030099>
39. *Martínez-Junquera M., Lara R., Lalinde E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 21. P. 7221.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01163K>
40. *Martinez-Junquera M., Lalinde E., Moreno M.T.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 28. P. 10898.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01400>
41. *Shahsavari H.R., Babadi Aghakhanpour R., Hossein-Abadi M. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. № 24. P. 15347.
<https://doi.org/10.1039/c7nj03110f>
42. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
43. *Katkova S.A., Luzyanin K.V., Novikov A.S. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 45. № 6. P. 2948
<https://doi.org/10.1039/D0NJ05457G>
44. *Martinez-Junquera M., Lalinde E., Moreno M.T. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 13. P. 4539.
<https://doi.org/10.1039/d1dt00480h>

Structural Modifications of the Platinum(II) Isocyanide Complexes Changing Their Solid-State Luminescence

E. V. Antonova^a, M. A. Sandzhieva^b, and M. A. Kinzhalov^{a, *}

^a*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

^b*St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia*

^{*}*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru*

Cyclometallated platinum(II) complexes with the general formula [Pt(Ppy)(CNR)₂]X (HPpy = 2-phenylpyridine; R = ⁱPr, ^tBu, Cy; X = BF₄, OTf, PF₆) containing various alkylisocyanide ligands and counterions are synthesized. The compounds are studied by elemental analysis, ESI HRMS, IR spectroscopy, and ¹H, ¹³C{¹H}, and ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR spectroscopy. The structures of [Pt(Ppy)(CNⁱPr)₂]BF₄ and [Pt(Ppy)(CN^tBu)₂]BF₄ are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2325595 and 2325527, respectively). The photophysical properties in the solution and in the solid state of the synthesized compounds are studied.

Keywords: platinum complexes, noncovalent interactions, luminescence, isocyanide ligands