

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. Кинжалов^{1,*}

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

²Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: m.kinzhakov@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 $[Pt(Ppy)(CNR)_2]X$ (Ppy 2-фенилпиридин; $R = ^iPr, ^tBu, Cy$, $X = BF_4, OTf, PF_6$), содержащие различные алкилизоцианидные лиганды и противоионы. Соединения исследованы методами элементного анализа, МСВР ЭРИ, ИК-спектроскопии и ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{195}Pt\{^1H\}$. Структура $[Pt(Ppy)(CN^iPr)_2]BF_4$ 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…Pt может влиять на энергию ПЗММЛ, манипулирование взаимодействием Pt…Pt в управлении 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, изменения 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) $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{CNR})_2]\text{X}$ (Нppy 2-фенилпиридин; R = $i\text{Pr}$, X = BF_4^- (I); R = $i\text{Pr}$, X = OTf (II);

R = $'\text{Bu}$, X = BF_4^- (III); R = $'\text{Bu}$, X = OTf (IV); R = $'\text{Bu}$, 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 алкилизоцианидные 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. $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-Cl})_2]$ синтезировали из $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 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 $\pm(70\text{--}150)$ 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 , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ регистрировали при 25°C на приборе Bruker Avance 400. Представлены химические сдвиги (м.д.) относительно сигнала тетраметилсилина (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). 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 волн возбуждения (400 и 420 нм) была выбрана исходя из спектров возбуждения исследуемых образцов в твердой фазе.

Синтез $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{CNR})_2]\text{BF}_4^-$ (I). К супензии $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-Cl})_2]$ (50 мг, 0.13 ммоль) и NaBF_4 (14 мг, 0.26 ммоль) в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2 мл) по каплям добавляли раствор CNR (0.52 ммоль) в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2 мл). Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 48 ч. Образовавшуюся супензию отфильтровывали, к фильтрату

добавляли Et_2O (2 мл) и *н*-гексан (6 мл) до выпадения осадка. Осадок отделяли центрифугированием, после чего промывали смесью Et_2O (2 мл) и *н*-гексана (8 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 32 мг (63%). Монокристаллы I · $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$, пригодные для РСА, получены медленным упариванием раствора комплекса I в 1,2-дихлорэтане.

Найдено, %: C 38.16; H 3.70; N 6.91.
Для $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{BF}_4\text{Pt}$
вычислено, %: C 39.74; H 3.86; N 7.32.

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/найдено: $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Pt}]^+$ 487.1462/487.1447. Масс-спектр (ESI^-). m/z рассчитано/найдено: $[\text{BF}_4]^-$ 87.0035/87.0030.

ИК-спектр (КBr, ν , cm^{-1}): 3050, 2988, 2938, 2875 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2236, 2210 $\nu(\text{CN})$, 1610 $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.62 (д., $J = 5.3$ Гц, 6H, ^iPr), 1.66 (д., $J = 5.3$ Гц, 6H, ^iPr), 4.47 (с., 1H, CH из ^iPr), 4.62 (с., 1H, CH из ^iPr), 7.22–7.23 (м., 2H, H^3 , H^4), 7.42–7.44 (м., 1H, H^{10}), 7.55–7.57 (м., 2H, H^2 , H^5), 7.75 (д., $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.9$ Гц, 1H, H^8), 7.96–8.00 (м., 1H, H^9), 8.88–8.89 (м., 1H, H^{11}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.53 (Me, ^iPr), 22.76 (Me, ^iPr), 50.41 (C(Me), ^iPr), 50.54 (C(Me), ^iPr), 119.62 (C^8), 124.44 (C^{10}), 125.66 (C^5), 126.72 (C^4), 131.38 (C^3), 136.81 (C^2), 141.36 (C^9), 146.81 (C^1), 154.16 (C^{11}), 166.63 (C^7); сигналы C^6 и C^{CN} не были обнаружены. Спектр $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (86.015 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): –4204.

Синтез $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^i\text{Pr})_2]\text{OTf}$ (II). К суспензии $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\mu-\text{Cl})]_2$ (50 мг, 0.13 ммоль) и AgOTf (34 мг, 0.26 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) по каплям добавили раствор CN^iPr (0.52 ммоль) в CH_2Cl_2 (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 Et_2O (2 мл) и *н*-гексан (6 мл), что привело к выпадению осадка. Осадок отделяли центрифугированием, после чего промывали смесью Et_2O (2 мл) и *н*-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 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{SF}_3\text{Pt}$
вычислено, %: C 37.74; H 3.48; N 6.60.

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/найдено: $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Pt}]^+$ 487.1462/487.1449. Масс-спектр (ESI^-). m/z рассчитано/найдено: $[\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}]^-$ 148.9526/148.9518. ИК-спектр (КBr, выбранные полосы, cm^{-1}): 3053, 2990, 2943 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2239, 2210 $\nu(\text{CN})$, 1610 $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.61–1.68 (м., 12H, ^iPr), 4.45–4.48 (м., 1H, CH из ^iPr), 4.68–4.72 (м., 1H, CH из ^iPr), 7.24–7.26 (м., 2H, H^3 , H^4), 7.46–7.49 (м., 1H, H^{10}), 7.58–7.62 (м., 2H, H^2 , H^5), 7.8 (д., $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.9$ Гц, 1H, H^8), 8.00–8.04 (м., 1H, H^9), 8.97 (д. с сателлитами ^{195}Pt , $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 36.3$ Гц, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 5.5$ Гц, 1H, H^{11}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.53 (Me, ^iPr), 22.76 (Me, ^iPr), 50.41 (C(Me), ^iPr), 50.54 (C(Me), ^iPr), 119.62 (C^8), 124.44 (C^{10}), 125.66 (C^5), 126.72 (C^4), 131.38 (C^3), 136.81 (C^2), 141.36 (C^9), 146.81 (C^1), 154.16 (C^{11}), 166.63 (C^7); сигналы C^6 и C^{CN} не были обнаружены. Спектр $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (86.015 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): –4210.

Синтез $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^i\text{Bu})_2]\text{BF}_4$ (III) выполняли по методике, аналогичной для соединения I, но с использованием CH_2Cl_2 вместо $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и при комнатной температуре. Выход 27 мг (54%).

Найдено, %: C 40.96; H 5.02; N 6.23.
Для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{B}\text{N}_3\text{F}_4\text{Pt}$
вычислено, %: C 41.87; H 4.35; N 6.98.

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/найдено: $[\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Pt}]^+$ 515.1774/515.1756. Масс-спектр (ESI^-). m/z рассчитано/найдено: $[\text{BF}_4]^-$ 87.0035/87.0028. ИК-спектр (КBr, ν , cm^{-1}): 3048, 2976, 2934 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2240, 2213 $\nu(\text{CN})$, 1612, 1586 $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.75 (с., 18H, ^iBu), 7.23–7.26 (м., 2H, H^3 , H^4), 7.44–7.46 (м., 1H, H^{10}), 7.61 (дд., $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.5$, 1.7 Гц, 1H, H^5), 7.68 (д., $^3J_{\text{H},\text{H}} = 1.4$ Гц, 1H, H^2), 7.79 (д., $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.9$ Гц, 1H, H^8), 8.02 (дд., $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.9$, 1.3 Гц, 1H, H^9), 8.88 (д. с сателлитами ^{195}Pt , $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 34.7$ Гц, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 5.8$, 0.8 Гц, 1H, H^{11}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.80, 30.09 (Me, ^iBu), 60.29 (C(Me), ^iBu), 119.66 (C^8), 122.47 (C^{10}), 126.14 (C^5), 126.74 (C^4), 131.26 (C^3), 136.65 (C^2), 141.58 (C^9), 146.97 (C^1), 149.62 (C^6), 154.19 (C^{11}), 166.29 (C^7). Спектр $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (86.015 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): –4201.

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

Синтез $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^i\text{Bu})_2]\text{PF}_6$ (V) выполняли по методике, аналогичной для соединения III, но с использованием KPF_6 вместо NaBF_4 . Выход 28 мг (56%).

Найдено, %: C 38.00; H 4.12; N 5.91.
 Для $C_{21}H_{26}N_3F_6PPt$
 вычислено, %: C 38.19; H 3.97; N 6.36.

Найдено, %: C 40.34; H 4.68; N 5.84.
 Для $C_{25}H_{30}N_3F_6PPt$
 вычислено, %: C 41.14; H 4.24; N 5.90.

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/найдено: $[C_{21}H_{27}N_3Pt]^+$ 515.1774/515.1758. Масс-спектр (ESI^-). m/z рассчитано/найдено: $[PF_6]^-$ 144.9647/144.9643. ИК-спектр (КВг, избранные полосы, cm^{-1}): 2984, 2941 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2984, 2941 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2241, 2216 $\nu(\text{CN})$, 1613 $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3 , δ, м.д.): 1.72 (с., 18H, $^3\text{J}_{\text{H}, \text{H}} = 7.9$ Гц, 1H, H^8), 8.01 (д., $^3\text{J}_{\text{H}, \text{H}} = 7$ Гц, 1H, H^9), 8.8 (д., $^3\text{J}_{\text{H}, \text{H}} = 4.9$ Гц, 1H, H^{11}). Спектр $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ ЯМР (86.015 МГц, CDCl_3 , δ, м.д.): -4201. Спектр $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР не зарегистрирован вследствие низкой растворимости соединения в CDCl_3 .

Синтез $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{CN}^i\text{Cy})_2]\text{PF}_6$ (VIII) выполняли по методике, аналогичной для соединения I, но с использованием KPF_6 вместо NaBF_4 и CN^iCy вместо CN^iPr . Выход 35 мг (70%).

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/найдено: $[C_{25}H_{30}N_3Pt]^+$ 567.2088/567.2065. Масс-спектр (ESI^-). m/z рассчитано/найдено: $[PF_6]^-$ 144.9647/144.9639. ИК-спектр (КВг, избранные полосы, cm^{-1}): 2933, 2859 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2246, 2223 $\nu(\text{CN})$, 1610 $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, DMSO-d₆, 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., $^3\text{J}_{\text{H}, \text{H}} = 5.7$ Гц, 1H, H^{11}). Спектр $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ ЯМР (86.015 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д.): -4203. Спектр $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР не зарегистрирован вследствие низкой растворимости соединения в DMSO-d₆.

Соединения $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^i\text{Bu})_2]\text{OTf}$ (IV) [26], $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^i\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ (VI) [27] и $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^i\text{Cy})_2]\text{OTf}$ (VII) [27] получены по описанным методикам, их строение установлено на основе

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I · $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$ и III

Параметр	Значение	
	I · $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$	III
Брутто-формула	$C_{19.5}H_{22.5}BN_3F_4Cl_{1.5}Pt$	$C_{21}H_{26}BN_3F_4Pt$
M	633.98	602.35
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a, \text{\AA}$	7.2735(3)	6.87545(12)
$b, \text{\AA}$	12.5651(5)	20.6864(4)
$c, \text{\AA}$	13.9448(5)	15.8284(2)
$\alpha, \text{град}$	64.762(4)	90
$\beta, \text{град}$	81.924(3)	91.6308(16)
$\gamma, \text{град}$	73.753(3)	90
$V, \text{\AA}^3$	1106.43(8)	2250.35(7)
Z	2	4
$P(\text{выч.}), \text{г}/\text{см}^3$	1.903	1.778
$\mu, \text{мм}^{-1}$	13.933	12.062
$F(000)$	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
$\Delta\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}, \text{e } \text{\AA}^{-3}$	2.93/-2.33	1.77/-1.71
CCDC	2325595	2325527

сравнения ИК-спектров и спектров ЯМР¹H с ранее опубликованными.

РСА монокристаллов I · ½CHCl₃ и III проведен на дифрактометре Bruker КappaAPEXDUO (монохроматическое CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54184$ нм для I · ½CHCl₃ нм и MoK_α-излучение, $\lambda = 0.71073$ нм для III) при T = 100 K. Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELLX [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 · ½CHCl₃ и III приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2325595 (I · ½CHCl₃) и 2325527 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

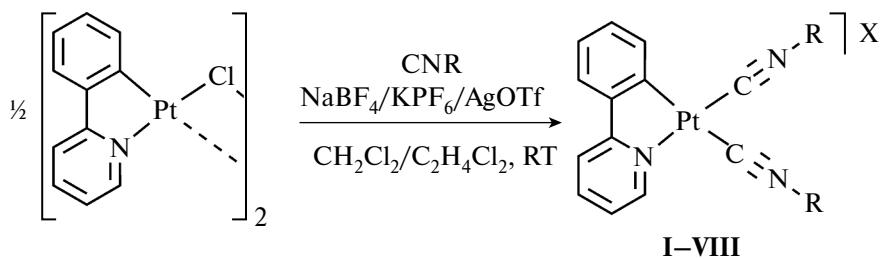
Синтез I–VIII проводили взаимодействием хлормостикового димера [Pt(Ppy)(μ-Cl)]₂ со стехиометрическим количеством соответствующего изоцианида CNR (R = ⁱPr, ^tBu, Cy) в присутствии соли – источника слабокоординирующего аниона (схема 1).

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 ЯМР¹H, 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 ЯМР¹H 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≡N в области 2166–2226 см^{−1}, что свидетельствует о присутствии двух изоцианидных лигандов в структуре комплекса [27, 33, 34]. Расположение полос поглощения ν(C≡N) в ИК-спектрах I–VIII смещено к более высоким частотам по сравнению с пиками ν(C≡N) некоординированных изоцианидов, что свидетельствует о координации изоцианида и указывает на проявление изоцианидным лигандом сильных σ-донорных свойств [35].

В спектрах ЯМР¹H 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 монодонорных комплексов [Pt(Ppy)Cl(CNR)], для



- R = ⁱPr, X = BF₄ (I), 72%;
- R = ⁱPr, X = OTf (II), 70%;
- R = ^tBu, X = BF₄ (III), 76%;
- R = ^tBu, X = OTf (IV), 72%;
- R = ^tBu, X = PF₆ (V), 71%;
- R = Cy, X = BF₄ (VI), 72%;
- R = Cy, X = OTf (VII), 74%;
- R = Cy, X = PF₆ (VIII), 73%.

Схема 1. Синтеза изоцианидных комплексов I–VIII.

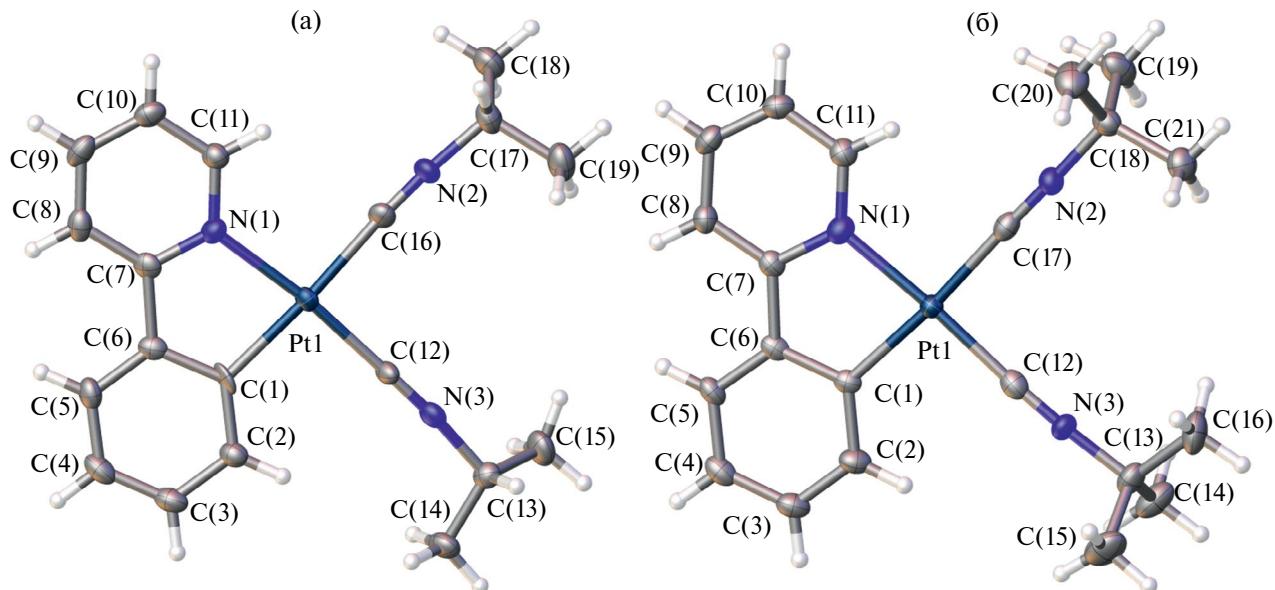


Рис. 1. Структуры металлорганического катиона комплексов I (а) и III (б) по данным РСА.

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 РСА, I · $\frac{1}{2}\text{CHCl}_3$ 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 лиганндами (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 $\text{C}=\text{N}$ 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} M) схожи со спектром, полученным ранее для соединений VI [27] и VII [27]. Соединения I–VIII в растворе CH_2Cl_2 (1×10^{-4} M) 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 стоксовский 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 лиганндами [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 $^3\text{П} \rightarrow ^3\text{МЛ}$. 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 лигандром I,

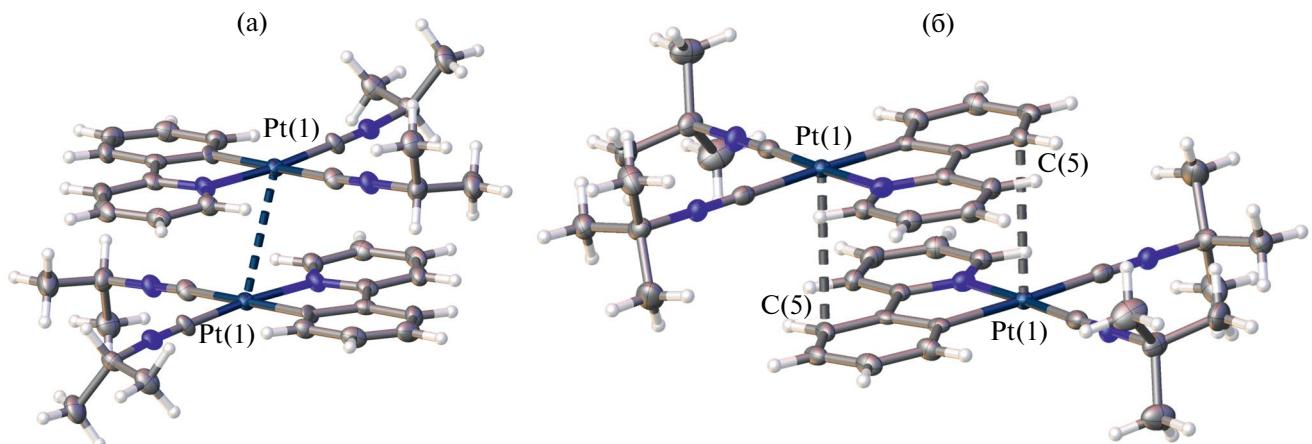


Рис. 2. Нековалентные взаимодействия между металлорганическими катионами в комплексах I (а) и III (б).

Таблица 2. Данные эмиссии (твёрдая 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 [Pt(Ppy)(CNR)₂]X (HPpy 2-фенилпиридин; R = R = ^tPr, ^tBu, Cy, X = BF₄⁻, OTf⁻, PF₆⁻). 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,

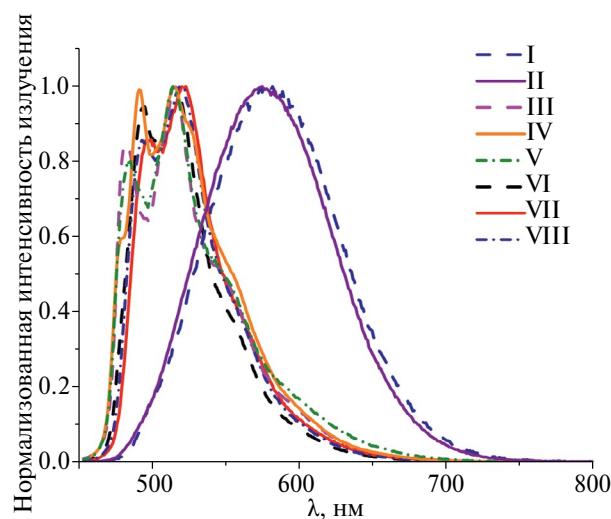


Рис. 3. Нормализованные спектры люминесценции порошков I–VIII при 298 К.

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., Kinzhakov M.A., Karlenok 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. Kinzhakov 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.cclet.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. Koshevov 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., Kinzhakov 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., Vellore 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. Dobrynnin M.V., Sokolova E.V., Kinzhakov 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., Kinzhakov 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. Kinzhakov 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.jorgchem.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., Hosseini-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. Kinzhakov^{a, *}

^aSt. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

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

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

Cyclometallated platinum(II) complexes with the general formula $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CNR})_2]\text{X}$ ($\text{HPpy} = 2\text{-phenylpyridine}$; $\text{R} = ^i\text{Pr}$, ^tBu , Cy; $\text{X} = \text{BF}_4^-$, OTf , PF_6^-) containing various alkylisocyanide ligands and counterions are synthesized. The compounds are studied by elemental analysis, ESI HRMS, IR spectroscopy, and ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, and $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. The structures of $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^i\text{Pr})_2]\text{BF}_4^-$ and $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{BF}_4^-$ 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