

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С НИТРИЛЬНЫМИ И ИЗОЦИАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. С. А. Каткова*, И. И. Елисеев, А. С. Михердов, Э. В. Соколова, Г. Л. Старова, М. А. Кинжалов

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: s.katkova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 8 декабря 2020 г.

После доработки 8 декабря 2020 г.

Принято к печати 14 декабря 2020 г.

Синтезирована серия циклометаллированных комплексов платины(II) с нитрильными и изоцианидными лигандами (NCR и CNR; R = *t*-Bu, Bn, Ph) из димера [$\{Pt(\text{ppy})Cl\}_2$] (Hppy – 2-фенилпиридин) и соответствующих нитрилов или изоцианидов с выходом 60–80%. Структура соединений установлена с помощью масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии, а также с помощью рентгеноструктурного анализа. С целью установления вклада различных межмолекулярных взаимодействий в кристаллическую упаковку для полученных рентгеновских структур проведен анализ поверхности Хиршфельда. Изучены фотофизические свойства полученных комплексов в растворе и твердой фазе.

Ключевые слова: комплексы платины, нитрилы, изоцианиды, люминесценция

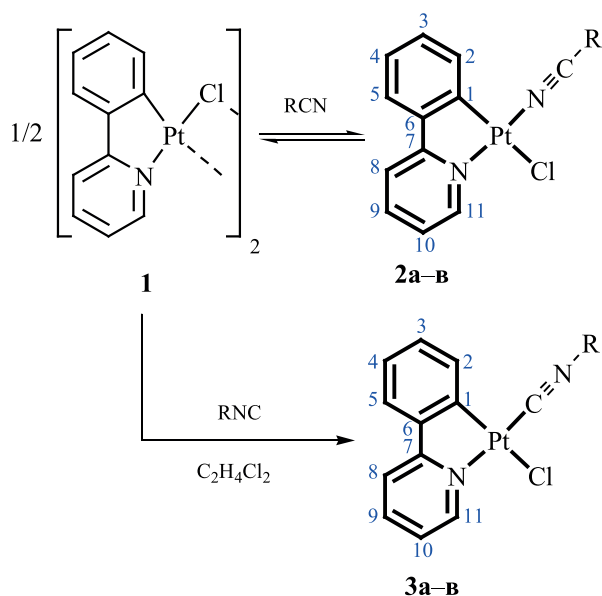
DOI: 10.31857/S0044460X21030094

В последние годы изучение C,N-циклометаллированных комплексов платины(II) является интенсивно развивающимся направлением в координационной и металлорганической химии благодаря интересным фотофизическим свойствам этого класса соединений [1–4]. Рациональное варьирование циклометаллирующих (C^N) и вспомогательных (L^1 , L^2) лигандов в соединениях вида $[Pt(C^N)(L^1, L^2)]^Z$ обеспечивает тонкую настройку фотофизических свойств, что позволяет использовать соединения этого класса в качестве эмиссионного слоя в светоизлучающих устройствах [5, 6], фотокатализаторов в органическом синтезе и процессах получения водорода [7], сенсibilизированных красителей в солнечных батареях [8] и биосенсорах в диагностике заболеваний [9].

Одними из типов вспомогательных лигандов являются нитрилы и изоцианиды, линейная геоме-

трия которых гарантирует отсутствие стерических затруднений для образования межмолекулярных нековалентных взаимодействий различных типов [10], что, в свою очередь, повышает структурную жесткость молекул в кристаллической упаковке, и тем самым снижает безызлучательное рассеивание энергии [4, 11–14]. Описанные в литературе примеры циклометаллированных комплексов платины(II) с нитрильными или изоцианидными лигандами являются высокоэффективными люминофорами [1, 15–20] и фотокатализаторами [21–23]. Однако количество работ, посвященных изучению циклометаллированных комплексов платины(II) с подобными лигандами значительно ограничено. При этом исследований, в которых одновременно изучены комплексы с изоструктурными нитрильными и изоцианидными лигандами в C,N-циклометаллированных комплексах платины(II) ранее не производилось.

Схема 1.



В данной работе нами получены и охарактеризованы две серии циклометаллированных комплексов платины(II) с нитрильными $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{NCR}\}]$ и изоцианидными $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{CNR}\}]$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, Bn , Ph) лигандами (схема 1), а также изучены и сравнены их фотофизические свойства в твердой фазе и растворе.

Синтез нитрильных комплексов платины(II) $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{NCR}\}]$ [$\text{R} = t\text{-Bu}$ (**2a**), Bn (**2б**), Ph (**2в**)] проводили при перемешивании суспензии хлормостикового димера $[\{\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\}_2]$ **1** в соответствующем нитриле, взятом в избытке, при 40°C в течение суток (схема 1). Соединения **2a–в** выделены в виде аналитически чистых желтых мелкокристаллических порошков с препаративными выходами 60–70%. Комплексы **2a–в** стабильны в твердом состоянии на воздухе при комнатной температуре, однако в растворах в CH_2Cl_2 , $\text{CH}(\text{D})\text{Cl}_3$ или MeOH они превращаются в исходный хлормостиковый димер **1** и соответствующий нитрил (полное превращение наблюдается через 6–24 ч, по данным спектроскопии ЯМР ^1H). Как и в случае ранее опубликованного комплекса $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{NCMe}\}]$ [24], образование нитрильных комплексов **2a–в** и их разложение в растворе – равновесные процессы, косвенным подтверждением чему является присутствие сигналов $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{NCR}\}]^+$ в масс-спек-

трах, зарегистрированных для суспензий стехиометрических количеств хлормостикового димера **1** и нитрилов в MeOH .

Изоцианидные комплексы $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{CNR}\}]$ [$\text{R} = t\text{-Bu}$ (**3a**), Bn (**3б**), Ph (**3в**)] получены взаимодействием хлормостикового димера **1** с двумя эквивалентами CNR в 1,2-дихлорэтане. Соединения **3a–в** выделены в виде аналитически чистых желтых мелкокристаллических порошков с препаративными выходами 72–80%. В отличие от нитрильных комплексов **2a–в**, соединения **3a–в** стабильны как в твердом состоянии, так и в растворах CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeOH .

Ранее не описанные соединения **2б**, **в** и **3a–в** охарактеризованы с помощью данных масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК и ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY/ $^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY и $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC/ $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC спектроскопии, а также методом PCA для комплексов **2в** и **3б**. По данным спектроскопии ЯМР ^1H , соединение **2a** в растворе в CDCl_3 частично превращается в соединение **1** и некоординированный нитрил уже спустя 15 мин после растворения, поэтому в растворе он изучен в только с помощью методов масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^1H . Спектральные данные для соединения **3в** полностью совпадают с опубликованными ранее [20].

В масс-спектрах растворов комплексов **2a–в** и **3a–в** в MeOH пик максимальной интенсивности соответствует иону $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ и имеет характеристичное изотопное распределение. В ИК спектрах изоцианидных комплексов **3a–в** наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в области $2180\text{--}2200\text{ см}^{-1}$, характерная для изоцианидных комплексов платины(II) [18, 25–28]. В случае нитрильных комплексов **2a–в** полоса валентных колебаний нитрильной группы находится около $2218\text{--}2277\text{ см}^{-1}$.

Комплексы **2a–в** и **3a–в** демонстрируют один набор сигналов в спектрах ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$, что свидетельствует о присутствии в растворе только одного изомера. Образование одного геометрического изомера в случае комплексов **2a–в** и **3a–в** с *транс*-($\text{C}_{\text{ppy}}, \text{Cl}$)-конфигурацией может быть объяснено термодинамическим *транс*-влиянием, когда комбинация *транс*-расположенных донорных атомов $\text{C}_{\text{ppy}}/\text{Cl}$ и $\text{N}_{\text{ppy}}/\text{C}_{\text{CNR}}$

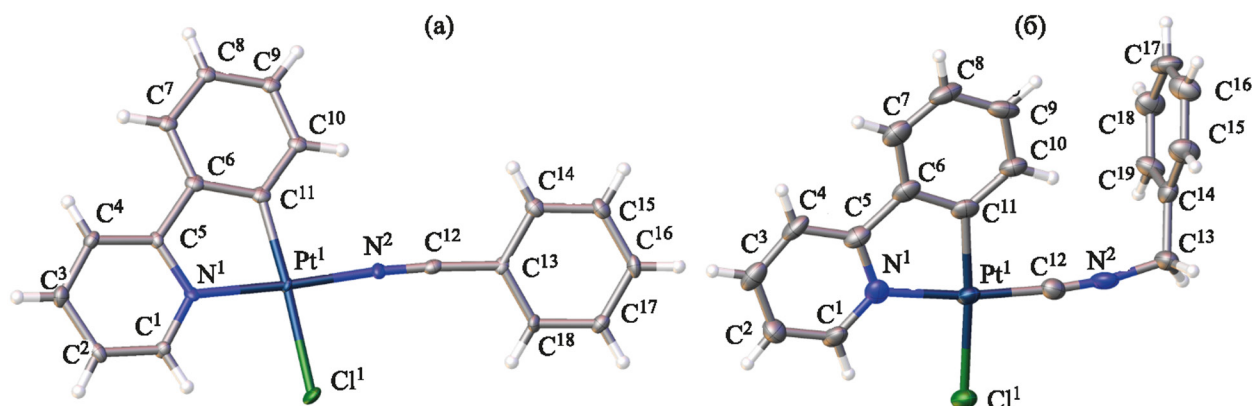


Рис. 1. Общий вид молекул комплексов (а) **2в** и (б) **3б** в кристалле.

(или $N_{\text{ppy}}/N_{\text{NCR}}$) наиболее предпочтительна [26]. Сигналы фрагмента ppy в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ отнесены при помощи корреляционных методов 2D спектроскопии ЯМР ($^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC) и отнесение согласуется с имеющимися литературными данными для других комплексов с фрагментом $[\text{Pt}(\text{ppy})]$ [29–31]. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2а–в** и **3а–в** отличительным сигналом является высокочастотный пик при 9.50–9.70 м. д., соответствующий протону H^{11} фенилпиридинового фрагмента, высокочастотное смещение которого вызвано сильным дезэкранированием атома азота [30–33]. Мультиплетный характер сигнала обусловлен спин-спиновым взаимодействием с магнитно-активным ядром ^{195}Pt [30]. Аналогично в спектрах ЯМР ^{13}C изоцианидных комплексов **3а–в** сигналы атомов углерода фенилпиридинового фрагмента (C^{2-6} , C^8) имеют мультиплетный характер. Сигнал атома платины в спектрах ЯМР на ядрах ^{195}Pt имеет химический сдвиг в диапазоне $-3945\div-3893$ м. д., что является характерным для циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами [18, 25].

Для доказательства структуры соединений **2в** и **3б** в твердой фазе использован метод рент-

геноструктурного анализа (рис. 1). Кристаллическая структура комплекса **3в** ранее описана нами в работе [20] и ее обсуждение в данной работе приведено для сравнения. Кристаллографически независимая часть структур **2в** и **3б** представлена одной молекулой комплекса $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{L})]$ (рис. 1), а в случае комплекса **3в** она состоит из 2 молекул. Значения наиболее важных длин связей и валентных углов в комплексах приведены в табл. 1 (для комплекса **3в** выбрана молекула с самими короткими связями). Во всех случаях в твердой фазе координированный к платине(II) атом углерода фенилпиридинового фрагмента и нитрильный/изоцианидный лиганд находятся в *цис*-положении, что согласуется с рентгеноструктурными данными для других изоцианидных и нитрильных комплексов галогенидов платины с циклометаллированным фенилпиридиновым лигандом [16, 18]. Для изоцианидных комплексов **3б** и **3в** связь $\text{Pt}-\text{C}$ с изоцианидным лигандом примерно на 0.1 \AA короче, чем аналогичная связь с углеродом фенилпиридинового фрагмента. Аналогичная ситуация наблюдается для комплекса **2в**: связь $\text{Pt}-\text{N}$ с нитрильным лигандом примерно на 0.05 \AA короче, чем связь $\text{Pt}-\text{N}$ с азотом фенилпиридинового фрагмента. Во всех случаях тройная

Таблица 1. Значения некоторых длин связей и углов в комплексах **2в**, **3б** и **3в**

№	R	$d(\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{N})$, нм	$d(\text{Pt}-\text{N}\equiv\text{C})$, нм	$d(\text{Pt}-\text{C}_{\text{ppy}})$	$d(\text{Pt}-\text{N}_{\text{ppy}})$	$d(\text{C}\equiv\text{N})$	Угол (CPtN)	Угол (CPtCl)
2в	Ph	–	1.960(5)	1.987(6)	2.008(4)	1.133(7)	81.7(2)	95.7(13)
3б	Bn	1.894(8)	–	2.009(9)	2.050(7)	1.148(11)	81.0(3)	94.7(2)
3в	Ph	1.891(4)	–	1.997(4)	2.068(4)	1.63(5)	81.3(1)	94.9(1)

Таблица 2. Результаты анализа поверхности Хиршфельда для комплексов **2в**, **3б** и **3в**

Комплекс	Вклады межатомных контактов в поверхность Хиршфельда, %
2в	H–H 38.7, C–H 28.1, Cl–H 13.8, C–C 5.6, N–H 4.5, C–N 2.9, Pt–C 2.5, Pt–H 2.2, C–Cl 1.3
3б	H–H 38.7, C–H 30.3, Cl–H 13.8, C–C 5.6, N–H 5.0, Pt–H 4.0, C–N 0.6, Pt–C 0.4, Pt–N 0.3, C–Cl 0.2, N–Cl 0.2
3в	H–H 44.3, C–H 21.4, Cl–H 13.5, C–C 8.2, C–N 4.7, N–H 2.2, Pt–C 3.9, Pt–H 0.6, Pt–N 0.6, C–Cl 0.3, N–Cl 0.3

Таблица 3. Фотофизические характеристики комплексов **2а–в** и **3а–в**

Комплекс	λ_{max} , нм ^а ($\epsilon \times 10^{-3}$, см ⁻¹ ·М ⁻¹)	λ_{ems} , нм (λ_{exc} , нм)	τ , мкс ^б
2а	276 (22.5), 325 (10.0), 350 (7.5), 385 пл (3.5)	480, 520, 560 пл (320) ^а 470, 520, 630 пл (350) ^б	0.1
2б	270 (30.0), 326 (15.0), 380 (5.0)	480, 520, 550 пл (325) ^а 490, 518, 575 пл (350) ^б	0.9
2в	326 (26.0), 380 (5)	480, 510, 550 (330) ^а 480, 517, 570 ^б	0.5
3а	268 (37.2), 308 (10.0), 326 (9.3), 359 (3.9)	481, 512, 554 пл (350) ^а 592 пл (435) ^б	0.9
3б	285 (21.5), 320 (9), 326 (8), 380 (3.7)	482, 515, 549 пл (300) ^а 485, 516, 571 пл (360) ^б	1.2
3в	248 (36.5), 278 (19.6), 298 (15.6), 312 (12.2), 325 (10.1), 372 (3.4)	421, 446, 475, 506, 549 пл (320) ^а 480, 518, 548 пл (370) ^б	1.0

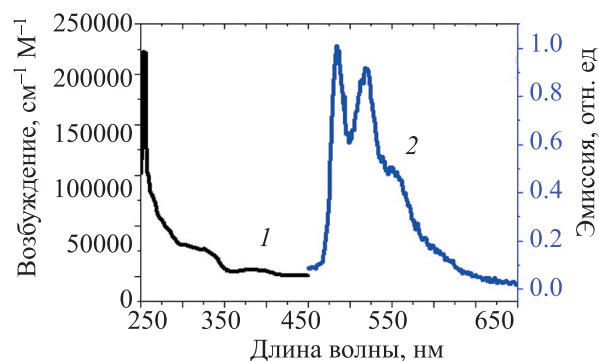
^а 293 К, раствор в CH₂Cl₂ (5 × 10⁻⁴ М.).^б Твердая фаза.

связь C≡N в нитрильном или изоцианидном фрагментах имеет длину, сходную с длинами аналогичных связей в других комплексах платины(II) [34, 35]. Все прочие длины связей хорошо согласуются со значениями межатомных расстояний в других циклометаллированных нитрильных и изоцианидных комплексах платины(II) [15, 19, 36].

Для того чтобы понять, какие именно межатомные контакты дают наибольший вклад в кристаллическую упаковку, мы провели анализ поверхности Хиршфельда [37, 38] (табл. 2) для полученных соединений **2в**, **3б** и ранее описанного комплекса **3в** [20]. Для всех соединений анализ поверхности Хиршфельда показал, что наибольший вклад в кристаллическую упаковку вносят межатомные взаимодействия с участием атомов водорода. Однако стоит отметить, что превалирование данных контактов обусловлено большей фракцией атомов водорода во всех структурах. Помимо контактов с участием атомов водорода обнаружены взаимодействия между атомами углерода и атомами углерода и азота, отвечающими за π–π-взаимодействия, а также контактов с атомом платины, которые мо-

гут влиять на фотофизические свойства комплекса. В случае последних взаимодействий для всех комплексов наблюдаются взаимодействия Pt–H и Pt–C, однако не наблюдаются контакты Pt–Pt характерные для бисизоцианидных и -нитрильных комплексов платины(II) [26, 34–36, 39, 40].

Для комплексов **2а–в** и **3а–в** получены фотофизические характеристики в растворе в дихлорметане и в твердой фазе (табл. 3): зарегистрированы спектры поглощения и эмиссии, а также опреде-

**Рис. 2.** Спектры возбуждения (1) и эмиссии (2) в растворе CH₂Cl₂ (5 × 10⁻⁴ М., 293 К) комплекса **2в**.

лено время жизни возбужденного состояния люминесценции. Электронные спектры поглощения комплексов в растворе (табл. 3, рис. 2) характеризуются несколькими типами оптических переходов. Согласно литературным данным [15, 16, 18, 36, 41–43] высокоэнергетические интенсивные полосы поглощения в области λ 200–300 нм соответствуют внутрилигандным π - π^* переходам. Менее интенсивные низкоэнергетические полосы поглощения при 320–380 нм соответствуют спин-разрешенным переходам переноса заряда с лиганда на лиганд (${}^1\text{LLCT}$, ppy , $\pi \rightarrow \pi^*$) и с металла на лиганд [${}^1\text{MLCT}$, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{ppy})$] [5–7, 18, 29].

В растворе нитрильные **2a–в** и изоцианидные **3a–в** комплексы имеют общий колебательно-структурированный профиль эмиссии. Вместе с имеющимися литературными данными, включающими данные по циклометаллированным комплексам платины(II) с изоцианидными лигандами [7, 15, 44], это показывает, что в полученных комплексах орбитали CNR и NCR лигандов не вносят вклад в излучательное возбужденное состояние, и эмиссия может быть связана с внутрилигандными ${}^3\text{LC}$ (ppy) переходами (при участии влияния атома металла) с небольшим участием ${}^3\text{MLCT}$ -переходов. В соответствии со смешанными ${}^3\text{LC}/{}^3\text{MLCT}$ -переходами, длины волн эмиссии λ_{max} для всех полученных соединений практически одинаковы.

Спектры эмиссии в твердой фазе имеют схожий профиль эмиссии с небольшим смещением максимумов эмиссии в длиноволновую область спектра, что связано с присутствующими в твердой фазе невалентными взаимодействиями. Спектр эмиссии изоцианидного комплекса **3a** в твердой фазе представлен в виде широкой бесструктурной полосы с максимумом при 592 нм [25].

Большой стоксовский сдвиг полос излучения и значение времени жизни возбужденного состояния в микросекундном интервале (0.1–0.9 мкс) указывают на триплетное происхождение люминесценции, т. е. фосфоресценцию.

Таким образом, исследование C,N-циклометаллированных комплексов платины(II) с изомерными нитрильными $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{NCR}\}]$ и изоцианидными $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\{\text{CNR}\}]$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, Vn , Ph) лигандами показало, что оба типа лигандов оказывают схожее влияние на фотофизические свойства. Однако ком-

плексы с изоцианидными лигандами стабильны в растворе в отличие от аналогичных комплексов с нитрильными лигандами, которые в растворе переходят в хлормостиковый димер с элиминированием нитрильного лиганда. Кроме того, полученные изоцианидные комплексы могут выступать в качестве прекурсоров в синтезе N-гетероциклических и ациклических аминокарбеновых комплексов [45–47] (M-NHC и M-ADC соответственно).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие исходные вещества и растворители (Aldrich) без дополнительной очистки. 1,2-Дихлорэтан и CH_2Cl_2 перегоняли над P_2O_5 , диэтиловый эфир перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Хлормостиковый комплекс **1** синтезировали из $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ по методике [29].

Масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением. Растворитель – метанол. Значения m/z приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. Инфракрасные спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-спектр 8400S (4000 – 400 cm^{-1} , образцы таблетированы с KBr). Спектры ЯМР ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ и ${}^{195}\text{Pt}\{{}^1\text{H}\}$ регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ [400.13 (${}^1\text{H}$), 100.61 (${}^{13}\text{C}$), 86 МГц (${}^{195}\text{Pt}$)] при комнатной температуре, растворитель – CDCl_3 . Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu). Спектры возбуждения, эмиссии и расчетное время жизни возбужденного состояния получены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon).

Синтез комплексов 2a–в. Суспензию $[\{\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\}_2]$ 100 мг (0.13 ммоль) в 1 мл соответствующего нитрила RCN ($\text{R} = t\text{Bu}$, PhCH_2 , Ph) перемешивали при нагревании до 50°C в течение 24 ч до полной гомогенизации реакционной смеси, затем добавляли 4 мл смеси толуола и Et_2O (1:3). Осадок отфильтровывали, промывали Et_2O (2×4 мл) и сушили на воздухе. В случае $t\text{BuCN}$ образовывался люминесцирующий осадок светло-зеленого цвета, который от. деляли и промывали Et_2O (2×4 мл) и сушили на воздухе.

$[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{NC}t\text{Bu})]$ (**2a**). Выход 73 мг (60%).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1485 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.59 с (9H, ^tBu), 7.10–7.17 м (3H, H^3 , H^4 , H^{10}), 7.26–7.28 м (1H, H^5), 7.43–7.45 м (1H, H^2), 7.61–7.63 м (1H, H^8), 7.82 т. д (1H, H^9 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.0, 1.5 Гц), 9.66 д. д (1H, H^{11} , $^3J_{\text{HH}}$ 5.9, $^3J_{\text{PH}}$ 45.3 Гц). Масс-спектр, m/z : 432.1088 [$M - \text{Cl}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Pt}$: 432.1034).

[Pt(ppy)Cl(NCCH₂Ph)] (2б). Выход 91 мг (70%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1485 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.22 с (2H, CH_2), 7.01 т. д (1H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.0, 1.2 Гц), 7.11–7.17 м (2H, H^4 , H^{10}), 7.33–7.47 м (7H, Ph, H^2 , H^5), 7.60–7.62 м (1H, H^8), 7.81 т. д (1H, H^9 , $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0, 1.4 Гц), 9.63 д. д (1H, H^{11} , $^3J_{\text{HH}}$ 5.3, $^3J_{\text{PH}}$ 45.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 25.58 (CH_2), 118.30 (C^8), 121.86 (C^{10}), 123.62 (C^4), 124.13 (C^5), 127.57 (Ph), 127.93 (Ph), 128.05 (Ph), 128.28 (Ph), 128.81 (Ph), 129.14, 129.60, 130.38 (C^3), 131.84 (C^2), 132.15 (CN), 139.34 (C^9), 139.66 (C^1), 143.85 (C^6), 150.83 (C^{11}), 167.69 (C^7). Масс-спектр, m/z : 466.0865 [$M - \text{Cl}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Pt}$: 466.0877).

[Pt(ppy)Cl(NCPh)] (2в). Выход 86 мг (68%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2278 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1486 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.10–7.16 м (3H, H^3 , H^4 , H^{10}), 7.35–7.49 м (1H, H^5 , H^2), 7.58–7.66 м (3H, Ph, H^8), 7.77 т (1H, Ph, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц), 7.82–7.86 м (1H, H^9), 7.90 д (2H, Ph, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц), 9.70 д. д (1H, H^{11} , $^3J_{\text{HH}}$ 5.8, $^3J_{\text{PH}}$ 44.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 118.35 (C^8), 121.91 (C^{10}), 123.72 (C^4), 124.27 (C^5), 129.19, 129.58, 130.52 (C^3), 131.79 (C^2), 132.15 (CN), 133.14 (Ph), 134.65 (Ph), 139.42 (C^9), 139.90 (C^1), 143.66 (C^6), 150.90 (C^{11}), 167.70 (C^7). Масс-спектр, m/z : 452.0703 [$M - \text{Cl}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Pt}$: 452.0721).

Синтез комплексов 3а–в. К суспензии [$\{\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}\}_2$] 100 мг (0.13 ммоль) в 20 мл 1,2-дихлорэтана при перемешивании и нагревании до 50°C прибавляли раствор изоцианида CNR (R = ^tBu , PhCH_2 ; 0.26 ммоль) в 10 мл 1,2-дихлорэтана в течение 1 ч. Смесь перемешивали при 80°C в течение 2 ч, затем упаривали до минимального объема и добавляли 10 мл Et_2O . Образованный осадок отделяли и очищали перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 – Et_2O (2:1). Комплекс **3в** получен по методике, описанной в работе [20].

[Pt(ppy)Cl(CN ^tBu)] (3а). Выход 88 мг (72%), т. разл. 165°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2206 ($\text{N}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.69 с (9H, ^tBu), 7.10 т. д

(1H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, 1.5 Гц), 7.16 т. д (1H, H^4 , J_{HH} 7.5, 1.4 Гц), 7.27 д. д. д (1H, H^{10} , J_{HH} 7.3, 5.8, 1.4 Гц), 7.46 д. д (1H, H^5 , J_{HH} 7.4, 1.2 Гц), 7.53 д. д (1H, H^2 , J_{HH} 7.6, 1.4 Гц), 7.71–7.73 м (1H, H^8), 7.87 т. д (1H, H^9 , J_{HH} 7.9, 1.6 Гц), 9.50–9.59 м (1H, H^{11}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 30.31 (CH_3), 58.50 [$\text{C}(\text{CH}_3)$], 118.39 (C^8 , J_{CPt} 35.4 Гц), 122.13 (C^{10} , J_{CPt} 26.8 Гц, сателлиты от Pt), 124.08 с с сателлитами от Pt

(C^5 , J_{CPt} 40.0 Гц, сателлиты от Pt), 124.35 (C^4), 131.20 (C^3 , J_{CPt} 72.9 Гц, сателлиты от Pt), 136.81 (C^2 , J_{CPt} 106.9 Гц, сателлиты от Pt), 139.96 (C^9), 140.98 (C^1), 144.11 (C^6 , J_{CPt} 34.3 Гц, сателлиты от Pt), 148.55 (C^{11} , J_{CPt} 22.2 Гц, сателлиты от Pt), 166.34 (C^7); сигнал $\text{C}_{\text{изоцианид}}$ не обнаружен. Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$: δ_{Pt} –3945 м. д. Масс-спектр, m/z : 432.1038 [$M - \text{Cl}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Pt}$: 432.1034).

[Pt(ppy)Cl(CNCH₂Ph)] (3б). Выход 104 мг (80%), т. разл. 160°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.01 с (2H, CH_2), 6.95 т (1H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.09 т (1H, H^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 7.22–7.29 м (2H, H^{10} , Ph), 7.38–7.48 м (6H, H^2 , H^5 , Ph), 7.67–7.69 м (1H, H^8), 7.84 т (1H, H^9 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 9.50 д. д (1H, H^{11} , $^3J_{\text{HH}}$ 5.5, $^3J_{\text{PH}}$ 32.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 48.57 (CH_2), 118.50 (C^8 , J_{CPt} 36.6 Гц, сателлиты от Pt), 122.14 (C^{10} , J_{CPt} 25.5 Гц, сателлиты от Pt), 124.09 (C^5), 124.42 (C^4 , J_{CPt} 15.6 Гц, сателлиты от Pt), 127.18 (Ph), 129.05 (Ph), 129.32 (Ph), 131.08 (Ph), 131.19 (C^3 , J_{CPt} 72.6 Гц, сателлиты от Pt), 136.13 (C^2 , J_{CPt} 106.5 Гц, сателлиты от Pt), 140.11 (C^9), 140.97 (C^1), 143.94 (C^6), 148.84 (C^{11} , J_{CPt} 23.0 Гц, сателлиты от Pt), 166.31 (C^7); сигнал $\text{C}_{\text{изоцианид}}$ не обнаружен. Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$: δ_{Pt} –3943 м. д. Масс-спектр, m/z : 466.0875 [$M - \text{Cl}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{ClPt}$: 466.0867). Найдено, %: C 45.47; H 3.01; N 5.58. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{ClPt}$. Вычислено, %: C 44.03; H 3.12; N 5.33.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ комплексов **2в** (CCDC 1408594) и **3б** (CCDC 1408607) выполняли на дифрактометре Xcalibur, Eos. Измерения проводили при 100 К с использованием монохроматического MoK_α -излучения (λ 0.71073 нм). Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [48] встроенной в комплекс OLEX2 [49]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, ре-

ализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [50].

Комплекс 2в. $C_{18}H_{13}N_2ClPt$, M 487.84, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, a 8.1493(3) Å, b 18.7526(7) Å, c 10.4496(4) Å, β 105.839(4)°, V 1536.27(11) Å³, Z 4, $d_{\text{выч}}$ 2.109 г/см³, μ 9.304 мм⁻¹, размер кристалла 0.1×0.1×0.1 мм³; всего отражений 7103, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 3308 (R_{int} 0.0386), $R_1(|F_o| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0326/0.0395, $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0678/0.0719, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$ 2.38/-2.68 e/Å³.

Комплекс 3б. $C_{19}H_{15}N_2ClPt$, M 501.87, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, a 5.3540(3) Å, b 14.3896(10) Å, c 21.1589(10) Å, β 90.169(5)°, V 1630.11(16) Å³, Z 4, $d_{\text{выч}}$ 2.045 г/см³, μ 8.771 мм⁻¹, размер кристалла 0.1×0.1×0.1 мм³; всего отражений 7327, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 3491 (R_{int} 0.0389), $R_1(|F_o| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0456/0.0616, $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.1084/0.1084, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$ 3.26/-1.33 e/Å³.

Анализ поверхностей Хиршфельда для кристаллических структур комплексов **2в**, **3б** и **3в** был проведен в рамках формализма нормализованных длин контактов (d_{norm}) [38], основанного на ван-дер-ваальсовых радиусах по Бонди [38] с помощью программы CrystalExplorer 3.1 [51].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета на науку при Президенте РФ (МК-1476.2019.3) с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Y., Lu W., Che C.M. // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. N 1. P. 350. doi 10.1021/om300965b
2. Li K., Tong G.S.M., Wan Q.Y., Cheng G., Tong W.Y., Ang W.H., Kwong W.L., Che C.M. // *Chem. Sci*. 2016. Vol. 7. N 3. P. 1653. doi 10.1039/c5sc03766b
3. Chi Y., Chou P.T. // *Chem. Soc. Rev*. 2010. Vol. 39. N 2. P. 638. doi 10.1039/b916237b
4. Yam V.W.W., Law A.S.Y. // *Coord. Chem. Rev*. 2020. Vol. 414. doi 10.1016/j.ccr.2020.213298
5. Yang S.Y., Meng F.Y., Wu X.G., Yin Z., Liu X.Z., You C.F., Wang Y.F., Su S.J., Zhu W.G. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2018. Vol. 6. N 21. P. 5769. doi 10.1039/c8tc01142g
6. Chan A.K.W., Ng M., Wong Y.C., Chan M.Y., Wong W.T., Yam V.W.W. // *J. Am. Chem. Soc*. 2017. Vol. 139. N 31. P. 10750. doi 10.1021/jacs.7b04952
7. Schneider J., Du P.W., Jarosz P., Lazarides T., Wang X.Y., Brennessel W.W., Eisenberg R. // *Inorg. Chem*. 2009. Vol. 48. N 10. P. 4306. doi 10.1021/ic801947v
8. Pashaei B., Shahroosvand H., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. // *Chem. Rev*. 2016. Vol. 116. N 16. P. 9485. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00621
9. Wong K.M.C., Tang W.S., Lu X.X., Zhu N.Y., Yam V.W.W. // *Inorg. Chem*. 2005. Vol. 44. N 5. P. 1492. doi 10.1021/ic049079p
10. Kinzhalov M. A., Kashina M.V., Mikherdov A.S., Mozheeva E.A., Novikov A.S., Smirnov A.S., Ivanov D.M., Kryukova M.A., Ivanov A.Yu., Smirnov S.N., Kukushkin V.Yu., Luzyanin K.V. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2018. Vol. 57, N 39. P. 12785. doi 10.1002/anie.201807642
11. Solomatina A.I., Aleksandrova I.O., Karttunen A.J., Tunik S.P., Koshevoy I.O. // *Dalton Trans*. 2017. Vol. 46. N 12. P. 3895. doi 10.1039/c7dt00349h
12. Wang W.Z., Zhang Y., Jin W.J. // *Coord. Chem. Rev*. 2020. Vol. 404. P. 213107. doi 10.1016/j.ccr.2019.213107
13. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // *Coord. Chem. Rev*. 2020. Vol. 405. P. 213094. doi 10.1016/j.ccr.2019.213094
14. Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A., Smirnov A.S., Andrusenko E.V., Pidko E.A., Suslonov V.V., Luzyanin K.V. // *Inorg. Chem*. 2020. Vol. 59. N 4. P. 2209. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b02833
15. Diez A., Fornies J., Fuertes S., Lalinde E., Larraz C., Lopez J.A., Martin A., Moreno M.T., Sicilia V. // *Organometallics*. 2009. Vol. 28. N 6. P. 1705. doi 10.1021/om800845c
16. Fornies J., Sicilia V., Borja P., Casas J.M., Diez A., Lalinde E., Larraz C., Martin A., Moreno M.T. // *Chem. Asian J*. 2012. Vol. 7. N 12. P. 2813. doi 10.1002/asia.201200585
17. Shahsavari H.R., Aghakhanpour R.B., Hossein-Abadi M., Haghghi M.G., Notash B., Fereidoonzehad M. // *New J. Chem*. 2017. Vol. 41. N 24. P. 15347. doi 10.1039/c7nj03110f

18. *Martinez-Junquera M., Lara R., Lalinde E., Moreno M.T.* // *J. Mater. Chem. (C)*. 2020. Vol. 8. N 21. P. 7221. doi 10.1039/d0tc01163k
19. *Sivchik V.V., Grachova E.V., Melnikov A.S., Smirnov S.N., Ivanov A.Y., Hirva P., Tunik S.P., Koshevoy I.O.* // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. N 7. P. 3351. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02713
20. *Katkova S.A., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Luzyanin K.V.* // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. N 6. P. 2948. doi 10.1039/D0NJ05457G
21. *Anderson C., Crespo M., Morris J., Tanski J.M.* // *J. Organomet. Chem.* 2006. Vol. 691. N 26. P. 5635. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.09.012
22. *Wang H., Bisoyi H.K., Wang L., Urbas A.M., Bunning T.J., Li Q.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. N 6. P. 1627. doi 10.1002/anie.201712781
23. *Boterashvili M., Lahav M., Shankar S., Facchetti A., van der Boom M.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. N 34. P. 11926. doi 10.1021/ja5066587
24. *Zaitceva O., Beneteau V., Ryabukhin D.S., Eliseev I.I., Kinzhalov M.A., Louis B., Vasilyev A.V., Pale P.* // *Tetrahedron.* 2020. Vol. 76. N 14. P. 131029. doi 10.1016/j.tet.2020.131029
25. *Каткова С.А., Лецев А.А., Михердов А.С., Кинжалов М.А.* // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 4. С. 648; *Katkova S.A., Leshchev A.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 4. P. 591. doi 10.1134/s1070363220040143
26. *Кинжалов М.А., Кашина М.В., Михердов А.С., Каткова С.А., Суслонов В.В.* // *ЖОХ,* 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 1000; *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S., Katkova S.A., Suslonov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 6. P. 1180. doi 10.1134/s107036321806021x
27. *Кинжалов М.А., Золотарев А.А., Боярский В.П.* // *ЖСХ.* 2016. Т. 57. № 4. С. 861; *Kinzhalov M.A., Zolotarev A.A., Boyarskiy V.P.* // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57. N 4. P. 822. doi 10.1134/s0022476616040302
28. *Kinzhalov M.A., Timofeeva S.A., Luzyanin K.V., Boyarskiy V.P., Yakimanskiy A.A., Haukka M., Kukushkin V.Y.* // *Organometallics.* 2016. Vol. 35. N 2. P. 218. doi 10.1021/acs.organomet.5b00936
29. *Kinzhalov M.A., Katkova, S.A., Doronina E.P., Novikov A.S., Eliseev I.I., Ilichev V. A., Kukinov A.A., Starova G.L., Bokach N.A.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2018. Vol. 233. P. 795. doi 10.1515/zkri-2018-2075
30. *Pawlak T., Niedzielska D., Vicha J., Marek R., Pazderski L.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 759. P. 58. doi 10.1016/j.jorganchem.2014.02.016
31. *Niedzielska D., Pawlak T., Wojtczak A., Pazderski L., Szlyk E.* // *Polyhedron.* 2015. Vol. 92. P. 41. doi 10.1016/j.poly.2015.02.028
32. *Pazderski L., Pawlak T., Sitkowski J., Kozerski L., Szlyk E.* // *Magn. Reson. Chem.* 2009. Vol. 47. N 11. P. 932. doi 10.1002/mrc.2491.
33. *Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Yu.* // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. N 21. P. 3915. doi 10.1002/asia.201901127
34. *Михердов А.С., Тюфяков Н.Ю., Полукеев В.А., Боярский В.П.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 631; *Mikherdov A.S., Tiuftiakov N.Yu., Polukeev V.A., Boyarskiy V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 4. P. 713. doi 10.1134/S1070363218040151
35. *Кинжалов М.А., Кашина М.В., Михердов А.С., Каткова С.А., Суслонов В.В.* // *ЖОХ,* 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 1000; *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S., Katkova S. A., Suslonov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. P. 1180. doi 10.1134/s107036321806021x
36. *Diez A., Fornies J., Larraz C., Lalinde E., Lopez J.A., Martin A., Moreno M.T., Sicilia V.* // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. N 7. P. 3239. doi 10.1021/ic902094c
37. *McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A.* // *Chem. Commun.* 2007. Vol. N 37. P. 3814. doi 10.1039/b704980c
38. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68 P. 441. doi 10.1021/j100881a503
39. *Ivanov D.M., Kirina Y.V., Novikov A.S., Starova G.L., Kukushkin V.Y.* // *J. Mol. Struct.* 2016. Vol. 1104. P. 19. doi 10.1016/j.molstruc.2015.09.027
40. *Михердов А.С., Орехова Ю.А., Боярский В.П.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1677; *Mikherdov A.S., Orekhova Yu.A., Boyarskiy V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N. 10. P. 2119. doi 10.1134/S1070363218100158
41. *Jamshidi M., Babaghasabha M., Shahsavari H.R., Nabavizadeh S.M.* // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 45. P. 15919. doi 10.1039/c7dt03599c
42. *Forniés J., Fuertes S., Larraz C., Martín A., Sicilia V., Tsipis A.C.* // *Organometallics.* 2012. Vol. 31. N 7. P. 2729. doi 10.1021/om201036z.
43. *Solomatina A.I., Chelushkin P.S., Abakumova T.O., Zhemkov V.A., Kim M., Bezprozvanny I., Gurzhiy V.V., Melnikov A.S., Anufrikov Y.A., Koshevoy I.O., Su S.H., Chou P.T., Tunik S.P.* // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 1. P. 204. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02204
44. *Kui S.C.F., Hung F.-F., Lai S.-L., Yuen M.-Y., Kwok C.-C., Low K.-H., Chui S.S.-Y., Che C.-M.* // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18. N 1. P. 96. doi 10.1002/chem.201101880
45. *Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Boyarskiy V.P., Boyarskaya I.A., Dar'in D.V., Starova G.L., Kukushkin V.Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138. N 42. P. 14129. doi 10.1021/jacs.6b09133

46. *Кинжалов М.А., Боярский В.П.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 1681; *Kinzhlov M.A. Boyarskii V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2313. doi 10.1134/s1070363215100175
47. *Kinzhlov M.A. Luzyanin K.V.* // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 399. doi 10.1016/j.ccr.2019.213014
48. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
49. *Dolomanov O., Bourhis L., Gildea R., Howard J., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
50. CrysAlisPro A.T., Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).
51. *Wolff S.K., Grimwood D.J., McKinnon J.J., Turner M.J., Jayatilaka D., Spackman M.A.* Crystal Explorer, Version 3.1, University of Western Australia, 2012.

Cyclometallated Platinum(II) Complexes with Nitrile and Isocyanide Ligands: Synthesis, Structure, and Photophysical Properties

S. A. Katkova*, I. I. Eliseev, A. S. Mikherdov, E. V. Sokolova, G. L. Starova, and M. A. Kinzhlov

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: sa_katkova@mail.ru*

Received December 8, 2020; revised December 8, 2020; accepted December 14, 2020

A series of cyclometallated platinum(II) complexes with nitrile and isocyanide ligands (NCR and CNR; R = *t*-Bu, Bn, Ph) was synthesized from the dimer [$\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}$] $_2$ (Hppy = 2-phenylpyridine) and the corresponding nitriles or isocyanides with a yield of 60–80%. Structure of the obtained compounds was established using mass spectrometry, IR and NMR spectroscopy, as well as X-ray diffraction analysis. In order to establish the contribution of various intermolecular interactions to the crystal packing for the obtained structures, the Hirshfeld surface analysis was performed. The photophysical properties of the obtained complexes in solution and solid phase were studied.

Keywords: platinum complexes, nitriles, isocyanides, luminescence