

СИНТЕЗ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(II) С АЛКИНИЛЗАМЕЩЕННЫМ ИЗОЦИАНИДНЫМ ЛИГАНДОМ, ЕГО СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2020 г. С. А. Каткова*, А. А. Лещев, А. С. Михердов, М. А. Кинжалов

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

Поступило в Редакцию 17 октября 2019 г.

После доработки 17 октября 2019 г.

Принято к печати 21 октября 2019 г.

Циклометаллированный комплекс платины(II) $[Pt(ppu)Cl(CNC_6H_4CCPh)]$ с фенилпиридиновым и [4-(2-фенил-этинил)фенил]изоцианидным лигандами синтезирован из димера $[Pt(ppu)Cl]_2$ и изоцианида CNC_6H_4CCPh с выходом 90%. Соединение охарактеризовано с помощью данных масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Изучены фотофизические параметры комплекса в твердой фазе.

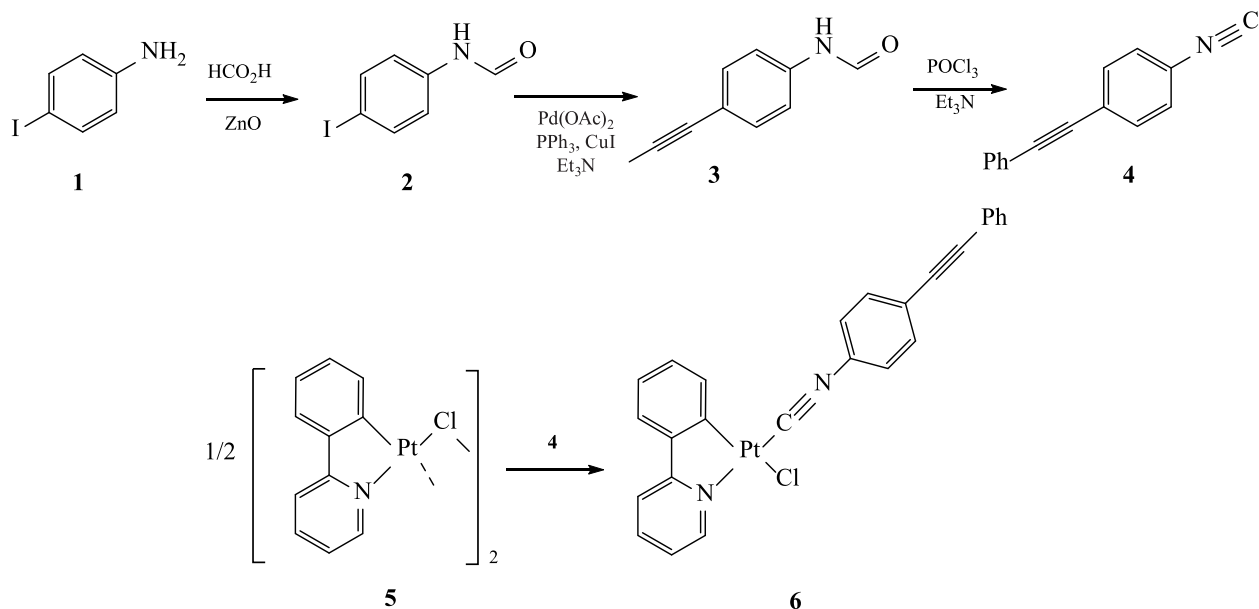
Ключевые слова: комплексы платины, изоцианиды, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044460X20040149

С,N-Циклометаллированные комплексы платины(II) являются одними из наиболее перспективных металлоорганических люминофоров благодаря способности люминесцировать при комнатной температуре во всем видимом диапазоне [1–3]. Они характеризуются высокой эффективностью фотофизических процессов интеркомбинационной конверсии синглетного возбужденного состояния в низшее по энергии триплетное состояние, что приводит к эффективной фосфоресценции комплексов [2]. Наиболее интересными являются люминофоры на основе гетеролептических С,N-циклометаллированных комплексов платины(II) $[Pt(C^{\wedge}N)(L,L')]^Z$ – они способны люминесцировать во всем видимом диапазоне, при этом настройка длины волны эмиссии осуществляется варьированием циклометаллирующих ($C^{\wedge}N$) и вспомогательных (L, L') лигандов [1–3]. Внедрение в молекулу люминофора сильных σ -донорных лигандов – в частности, изоцианидов – приводит к увеличе-

нию разницы энергий между ВЗМО и НСМО комплекса, гипсохромно сдвигая максимум эмиссии в синюю область, и позволяет получать фосфоресцирующие с высокими квантовыми выходами люминофоры [3]. Линейная геометрия изоцианида и отсутствии стерических затруднений не препятствуют образованию металлофильных взаимодействий $Pt \cdots Pt$ и π - π -стекингу, которые повышают структурную жесткость молекул, тем самым снижая безызлучательное рассеивание энергии [4, 5]. В литературе описаны некоторые циклометаллированные комплексы платины(II) с изоцианидными лигандами, проявляющие многообещающие фотофизические [1, 6–8] и фотокаталитические [9–11] свойства, но спектр используемых в этих работах изоцианидных лигандов ограничен. Отдельно отметим, что С,N-циклометаллированные комплексы платины(II), содержащие в качестве вспомогательных лигандов один галогенидный и один изоцианидный лиганды, крайне редки [5, 12–15]

Схема 1.



и таких комплексов для циклометаллированного 2-фенилпиридина ранее не описано.

Помимо этого, изоцианидные лиганды сами способны участвовать в нековалентных взаимодействиях [9–22], что также позволяет управлять фотофизическими параметрами люминесцентных материалов. Небольшая энергия этих взаимодействий делает процессы с их участием обратимыми, быстрыми и легко настраиваемыми [23–26]. С этой точки зрения, ключевым критерием при выборе изоцианидного лиганда является наличие протяженной системы сопряженных связей и отсутствие объемных заместителей в молекуле изоцианида. В данной работе мы изучили возможность получения подобных комплексов на примере комплекса **6**, содержащего 4-(фенилэтинил)фенильный заместитель (схема 1).

Синтез изоцианида **4** проводили согласно схеме 1. Формамид **3** получен из 4-йоданилина **1**

в две стадии, включающие образование формамида **2** и его кросс-сочетание Соногаширы с фенилацетиленом. Добавление эквимольного количества **4** к суспензии хлормостикового димера **5** в 1,2-дихлорэтане и дальнейшее кипячение в течение 2 ч приводит к образованию комплекса $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCPh})]$ **6** с хорошим препаративным выходом 90%.

Комплекс **6** выделен в виде светло-желтого твердого кристаллического вещества с т. разл. 171°C и охарактеризован с помощью методов масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии. Его структура в твердой фазе установлена методом РСА (рис. 1).

Масс-спектр комплекса **6** содержит максимальный пик, соответствующий иону $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ с характерным изотопным распределением. В ИК спектре комплекса наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в области 2176 см^{-1} , что хорошо согласуется с литературными данными для изоцианидных комплексов платины [27–29]. Также наблюдаются полосы колебаний ароматических фрагментов: валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ (3054 см^{-1}), скелетные колебания цикла $\text{C}-\text{C}$ (1604 , 1502 см^{-1}), плоскостные колебания $\text{C}-\text{H}$ (1066 см^{-1}) и внеплоскостные колебания $\text{C}-\text{H}$ (841 , 756 , 689 см^{-1}).

В спектре ЯМР ^1H комплекса **6** наблюдается набор сигналов в ароматической области, соответ-

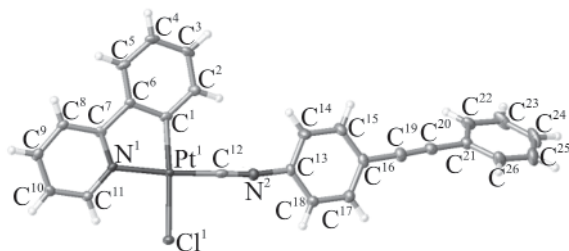


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса **6** в кристалле (CCDC 1956173).

Избранные значения длин связей и углов в комплексе **6**

Длина связи	d , Å	Угол	φ , град
Pt ^I –Cl ^I	2.388(1)	C ^I Pt ^I N ^I	80.97(15)
Pt ^I –N ^I	2.055(3)	C ¹² Pt ^I Cl ^I	89.85[34]
Pt ^I –C ^I	1.997(4)	C ¹² N ² C ¹³	169.5(4)
Pt ^I –C ¹²	1.888(4)	N ² C ¹² Pt ^I	179.1(4)
N ² –C ¹²	1.150(5)	C ¹⁹ C ²⁰ C ²¹	176.6(5)
C ²⁰ –C ¹⁹	1.203(6)	C ²⁰ C ¹⁹ C ¹⁶	176.9(5)

ствующих атомам водорода рру и изоцианидного фрагментов. Отличительным сигналом является высокочастотный пик при 9.58 м. д., соответствующий протону Н¹¹ (нумерация дана согласно рис. 1) фрагмента рру, высокочастотное смещение которого вызвано сильным дезэкранированием атомом азота [30, 31]. Мультиплетность сигнала обусловлена расщеплением от ядра ¹⁹⁵Pt [30, 31]. В спектре ЯМР ¹³C сигналы наиболее близко расположенных к атому платины атомов углерода (C¹, C⁷, C¹¹) также расщепляются от ядра ¹⁹⁵Pt. Сигнал углерода изоцианидной группы при 131.1 м. д. в спектре ЯМР ¹³C имеет низкую интенсивность, что характерно для таких комплексов [27, 32, 33]. Кроме того, в спектре ЯМР ¹³C сигналы при 87.8 и 93.0 м. д. соответствуют атомам углерода тройной связи C≡C. Сигнал атома платины в спектре ЯМР на ядрах ¹⁹⁵Pt комплекса **6** расположен при –3880 м. д., что является характерным для изоцианидных комплексов платины(II) [27, 32, 33].

Для доказательства структуры комплекса **6** в твердой фазе использован метод РСА (рис. 1). Значения наиболее важных длин связей и валентных углов в комплексах приведены в таблице.

Кристаллографически независимая часть структуры **6** представлена одной молекулой комплекса [Pt(рру)Cl(CNC₆H₄CCPh)] (рис. 1). В комплексе **6** в твердой фазе координированные к платине(II) атомы углерода фенилпиридинового и изоцианидного фрагментов находятся в *цис*-положении. Связь платина–углерод с изоцианидным фрагментом примерно на 0.1 Å короче, чем с углеродом циклометаллированного лиганда. Все прочие длины связей хорошо согласуются со значениями межатомных расстояний в других изоци-

анидных комплексах платины(II) и палладия(II) [27, 32, 33].

В структуре комплекса **6** не наблюдается металлофильных взаимодействий Pt···Pt, характерных для бисизоцианидных комплексов платины(II) [35]. Для того чтобы понять, какие именно межатомные контакты дают наибольший вклад в кристаллическую упаковку, мы провели анализ поверхности Хиршфельда для структуры **6** [36]. Были обнаружены следующие долевые вклады межатомных контактов, %: C–H 37.4, H–H 35.9, Cl–H 9.0, C–C 7.1, N–H 3.4, Pt–H 2.3, C–N 1.8, C–Cl 1.4, Pt–C 1.0, N–Cl 0.7. Таким образом, анализ поверхности Хиршфельда для структуры **6** показал, что наибольший вклад в кристаллическую упаковку данного соединения вносят межатомные взаимодействия с участием атомов водорода. Однако стоит отметить наличие контактов между атомами углерода и атомами углерода и азота, отвечающими за π–π-взаимодействия, а также контактов с атомом платины, которые могут влиять на фотофизические свойства комплекса.

Были изучены фотофизические свойства синтезированного комплекса **6** в твердой фазе (рис. 2). Были зарегистрированы спектры поглощения и спектры эмиссии, а также определено время жизни возбужденного состояния люминесценции.

В спектре поглощения (рис. 2) комплекса **6** наблюдается интенсивное поглощение в области λ = 350 нм, которое можно отнести к внутрелигандным π–π*-переходам. Более слабые полосы λ = 410 нм, вероятно, связаны с внутрелигандным переносом заряда (¹ILCT) [рру, π→π*], переносом заряда с лиганда на лиганд [¹LL₀CT (L = рру, L₀ = CNC₆H₄CCPh)] и с металла на лиганд

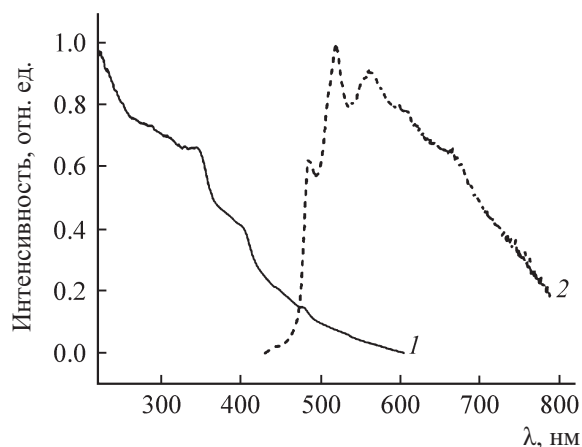


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и эмиссии (2) комплекса **6** в твердой фазе (293 К).

($^1\text{MLCT}$) [$d\sigma^*(\text{Pt}) \rightarrow (\pi^*, \text{ppy})$], а также со смешанно-лигандным переносом заряда $^1\text{MLCT}/^1\text{ML}_0\text{CT}$. Полученные данные практически совпадают с положением соответствующих полос поглощения для других аналогичных моноизоцианидных комплексов $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}(\text{CNR})]$ [5–7, 12].

В красной области спектра появляется поглощение низкой интенсивности с максимумом при $\lambda = 480$ нм, которое может быть отнесено к спин-разрешенному переходу переноса заряда со связи металл–металл–лиганд ($^1\text{MMLCT}$), обусловленными переносами [$d\sigma^*(\text{Pt})_2 \rightarrow (\pi^*, \text{ppy})$] и [$\sigma^*(\pi, \text{ppy}) \rightarrow \sigma(\pi^*, \text{ppy})$] [7, 8, 37]. Таким образом, наличие данной полосы указывает на присутствие взаимодействий с атомом платины и π – π -взаимодействий.

Спектр эмиссии комплекса **6** колебательно структурирован и имеет несколько полос с разной интенсивностью максимумов эмиссии, что согласуется с литературными данными для моноизоцианидных комплексов $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}(\text{CNR})]$ [7, 15, 38]. Полосы при $\lambda = 485$ нм, 519 нм и 560 нм, обусловлены вкладами переносов непосредственно циклометаллированного лиганда ppy (^3IL и $^3\text{ILCT}$), а также смешанно-лигандного, обусловленного переносом $^3\text{MLCT}/^3\text{ML}_0\text{CT}$ ($\text{L} = \text{ppy}$, $\text{L}_0 = \text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCPh}$). Вклад переносов $^3\text{MMLCT}$ приводит к появлению в спектре люминесценции дополнительной полосы при $\lambda = 650$ нм и смещению спектра в длинноволновую область.

Значение времени жизни возбужденного состояния комплекса **6** находится в микросекундном интервале (0.8 мкс), что свидетельствует о триплетной природе возбужденного состояния [5, 37].

Таким образом, на примере комплекса $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCPh})]$ продемонстрирована возможность получения циклометаллированных комплексов платины(II), содержащих в качестве одного из вспомогательных лигандов арилизоцианид с увеличенной цепочкой сопряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители использовали коммерческие (Aldrich) без дополнительной очистки, кроме 1,2-дихлорэтана, CH_2Cl_2 , ТГФ и Et_2O . 1,2-Дихлорэтан и CH_2Cl_2 перегоняли над P_2O_5 , ТГФ – над CaO , Et_2O – над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Хлормостиновый комплекс **5** синтезировали из $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ по методике [30].

Масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением (ESI). 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 ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ [400.13 (^1H), 100.61 (^{13}C), 86 МГц (^{195}Pt)] при комнатной температуре, растворитель – CDCl_3 . Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре UV-1800. Спектры возбуждения, эмиссии и время жизни получены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon).

N-(4-Иодфенил)формамид (2) [39]. К 45 мл 85%-ной муравьиной кислоты (54.9 г, 1.2 моль) порциями добавляли ZnO (2.754 г, 0.034 моль) при охлаждении. Полученную суспензию перемешивали в течение 15 мин, затем прибавляли 4-иоданилин (15 г, 68 ммоль). Смесь нагревали при 75°C в течение 2 ч до полной конверсии исходного анилина, которую контролировали методом ТСХ. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 100 мл CH_2Cl_2 и фильтровали от ZnO . Фильтрат промывали насы-

щенным раствором гидрокарбоната натрия до нейтральной среды. Органический слой сушили безводным MgSO_4 , концентрировали в вакууме, остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент – гексан–этилацетат (1:1)]. Выход: 13.4 г (80%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.85 д (1H, ArH, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Гц), 7.33 м (1H, ArH), 7.63–7.68 м (2H, ArH), 8.39 с (1H, NH), 8.65–8.70 м (1H, HCO).

***N*-{4-[(2-Фенил)этинил]фенил}формамид (3)** [40]. Смесь 47 мг (0.21 ммоль) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 118 мг (0.45 ммоль) PPh_3 , 44 мг (0.73 ммоль) CuI и 10 мл тетрагидрофурана перемешивали в течение 30 мин в атмосфере аргона, затем последовательно добавляли 1.15 г (4.7 ммоль) *N*-(4-иодфенил)-формамида **2**, 0.51 г (5 ммоль) фенилацетилена и 0.10 г (10 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 4–6 ч. После окончания реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через целит и промывали CH_2Cl_2 (3×50 мл). После упаривания растворителя продукт выделяли перекристаллизацией из метанола и сушили в вакууме. Выход 0.61 г (59%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.06 д (1H, ArH, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Гц), 7.33–7.38 м (3H, ArH), 7.50–7.56 м (5H, ArH), 8.40 с (1H, NH), 8.75 д (1H, HCO, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Гц) 8.39 уш. с (1H, NH), 8.65–8.67 м (1H, HCO).

1-Изоциано-4-[(2-фенил)этинил]бензол (4) [40]. Смесь 0.3 г (1.36 моль) формамида **3** в 10 мл свежеперегнанного CH_2Cl_2 охлаждали до –10°C и перемешивали в течение 15 мин в атмосфере аргона, затем добавляли 0.62 мл (0.4 г, 11.9 ммоль) триэтиламина и прибавляли по каплям в течение часа 0.14 мл (230 мг, 1.5 ммоль) POCl_3 . Полученную смесь перемешивали 2 ч при температуре –10–0°C, после чего добавляли раствор гидрокарбоната натрия и перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Органический слой отделяли и промывали CH_2Cl_2 (3×50 мл), сушили безводным MgSO_4 . После упаривания растворителя в вакууме остаток подвергали хроматографическому разделению на силикагеле [элюент – гексан–этилацетат (5:1)]. Выход 194 мг (70%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2125 ($\text{N}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.35–7.38 м (4H, ArH), 7.52–7.55 м (5H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 126.46 ($\text{C}\equiv\text{N}$),

92.20, 87.31 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 132.56, 131.70, 128.88, 128.47, 124.82, 122.49 (C_{Ar}).

Комплекс $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCPh})]$ (6). 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 по каплям раствор изоцианида **4** (53 мг, 0.26 ммоль) в 10 мл 1,2-дихлорэтана в течение 1 ч. Полученную смесь перемешивали при 80°C в течение 2 ч, затем упаривали до минимального объема и добавляли 10 мл Et_2O . Осадок отделяли и очищали перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 – Et_2O (2:1). Выход 138 мг (90%), т. разл. 171°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2176 ($\text{N}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.13 т. д (1H, H^3 , ppy , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, 1.3 Гц), 7.19 т. д (1H, H^4 , ppy , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 0.9 Гц), 7.31 т (1H, H^{10} , ppy , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Гц), 7.37–7.39 м (3H, $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$), 7.59–7.52 м (5.5H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4 + \text{H}^2 + \text{H}^5$, ppy), 7.61–7.3 м (2H, $\text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_4$), 7.73–7.77 м (1H, H^8 , ppy), 7.90 т. д (1H, H^9 , ppy , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, 1.3 Гц), 9.58 д (1H, H^{11} , ppy , $^3J_{\text{HH}} = 5.0$, $^3J_{\text{PtH}} = 28.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 87.78, 92.96 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 118.57 (C^8 , ppy), 122.26 (C^{10} , ppy), 122.42 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$), 124.24 (C^5), 124.77 (C^4), 125.56, 126.56, 128.50, 128.99 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$), 131.14 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 131.50 (C^3 , ppy), 131.75 и 132.83 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$), 136.16 (C^2 , ppy), 140.31 (C^9 , ppy), 141.39 (C^1 , ppy), 144.02 (C^6 , ppy), 148.99 (C^{11} , ppy), 166.39 (C^7 , ppy). Спектр ЯМР $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{Pt}} - 3880$ м. д. Масс-спектр, m/z : 552.0992 [$M - \text{Cl}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Pt}^+$: 552.1036).

Рентгеноструктурный анализ комплекса **6** выполняли на дифрактометре Xcalibur, Eos. Измерения проводили при 100 К с использованием монохроматического MoK_α -излучения ($\lambda = 0.71073$ нм). Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов на основе 35525 рефлексов с 2θ в пределах 5.186–54.996°. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0271$ ($wR_2 = 0.0669$) для 4652 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$ с использованием программы SHELX [41, 42] встроенной в комплекс OLEX2[43]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK[44].

Комплекс 6. $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{Pt}$, $M = 587.95$, сингония моноклинная, пространственная группа

$P2_1/c$, $a = 18.3454(4) \text{ \AA}$, $b = 5.34210(10) \text{ \AA}$, $c = 22.22.1852(4) \text{ \AA}$, $\beta = 110.499(2)^\circ$, $V = 2036.54[38] \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.918 \text{ г/см}^3$, $\mu = 7.037 \text{ мм}^{-1}$, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 4652, $R_1(|F_o| \geq 4\sigma_F)/R_1$ (все данные) = 0.0271/0.0313, $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma_F)/wR_2$ (все данные) = 0.0669/0.0699, $S = 1.054$, $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.39/-1.63 \text{ e/\AA}^3$.

Анализ поверхностей Хиршфельда для кристаллической структуры **6** проведен в рамках формализма нормализованных длин контактов (dnorm) [42], основанного на ван-дер-ваальсовых радиусах по Бонди [45] с помощью программы CrystalExplorer 3.1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00119, синтез изоцианидного лиганда) и Совета по науке при Президенте РФ (грант МК-1476.2019.3, синтез комплекса платины и изучение его фотофизических свойств) с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», а также Образовательного центра по направлению «Химия».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen Y., Lu W., Che C.M. // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. P. 350. doi 10.1021/om300965b
- 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. P. 1653. doi 10.1039/C5SC03766B
- Chi Y., Chou P.T. // *Chem. Soc. Rev*. 2010. Vol. 39. P. 638. doi 10.1039/b916237b
- Solomatina A.I., Krupenya D.V., Gurzhiy V.V., Zlatkin I., Pushkarev A.P., Bochkarev M.N., Besley N.A., Bichoutskaia E., Tunik S.P. // *Dalton Trans*. 2015. Vol. 44. P. 7152. doi 10.1039/c4dt03106g
- Solomatina, A.I., Aleksandrova I.O., Karttunen A.J., Tunik S. P., Koshevoy I.O. // *Dalton Trans*. 2017. Vol. 46. P. 3895. doi 10.1039/c7dt00349h
- Diez A., Fornies J., Fuertes S., Lalinde E., Larraz C., Lopez J.A., Martin A., Moreno M.T., Sicilia V. // *Organometallics*. 2009. Vol. 28. P. 1705. doi 10.1021/om800845c
- 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. P. 2813. doi 10.1002/asia.201200585
- Shahsavari H.R., Aghakhanpour R.B., Hossein-Abadi M., Haghghi M.G., Notash B., Fereidoonhezad M. // *New J. Chem*. 2017. Vol. 41. P. 15347. doi 10.1039/c7nj03110f
- Li Z., Han Y., Gao Z., Wang F. // *ACS Catal*. 2017. Vol. 7. N 7. P. 4676. doi 10.1021/acscatal.7b00709
- Mahmudov K.T., Kukushkin V.Y., Gurbanov A.V., Kinzhalov M.A., Boyarskiy, V.P., da Silva M.F.C.G., Pombeiro A.J.L. // *Coord. Chem. Rev*. 2019. Vol. 384. P. 65. doi 10.1016/j.ccr.2019.01.002
- Gee J.C., Fuller B.A., Lockett H.-M., Sedghi G., Robertson C. M., Luzyanin K.V. // *Chem. Comm*. 2018. Vol. 54. P. 9450. doi 10.1039/c8cc04287j
- Diez A., Fornies J., Larraz C., Lalinde E., Lopez J.A., Martin A., Moreno M.T., Sicilia V. // *Inorg. Chem*. 2010. Vol. 49. P. 3239. doi 10.1021/ic902094c
- Forniés J., Sicilia V., Larraz C., Camerano J.A., Martín A., Casas J.M., Tsipis A.C. // *Organometallics*. 2010. Vol. 29. P. 1396. doi 10.1021/om901032v
- Sicilia V., Fuertes S., Martín A., Palacios A. // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. P. 4092. doi 10.1021/om400159g
- Tritto E., Chico R., Ortega J., Folcia C.L., Etxebarria J., Coco S., Espinet P. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2015. Vol. 3. P. 9385. doi 10.1039/c5tc01802a
- Wang H., Bisoyi H.K., Wang L., Urbas A.M., Bunning T.J., Li Q. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2018. Vol. 57. P. 1627. doi 10.1002/anie.201712781
- Choi S. J., Kuwabara J., Nishimura, Y., Arai T., Kanbara T. // *Chem. Lett*. 2012. Vol. 41. P. 65. doi 10.1246/cl.2012.65
- Boterashvili M., Lahav M., Shankar S., Facchetti A., van der Boom M.E. // *J. Am. Chem. Soc*. 2014. Vol. 136. P. 11926. doi 10.1021/ja5066587
- Zhang X., Li B., Chen Z.H., Chen Z.N. // *J. Mater. Chem*. 2012. Vol. 22. P. 11427. doi 10.1039/c2jm30394a
- Katkova S.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novi-

- kov A.S., Zolotarev A.A., Boyarskiy V.P., Kukushkin V.Yu.* // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. P. 8590. doi 10.1002/chem.201901187
21. *Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Boyarskiy V.P., Boyarskaya I.A., Dar'in D.V., Starova G.L., Kukushkin V.Yu.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. P. 14129. doi 10.1021/jacs.6b09133
22. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S., Mozheeva E.A., Novikov A.S., Smirnov A.S., Luzyanin K.V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. P. 12785. doi 10.1002/anie.201807642
23. *Ivanov D.M., Kirina Y.V., Novikov A.S., Starova G.L., Kukushkin V.Yu.* // J. Mol. Struct. 2016. Vol. 1104. P. 19. doi 10.1016/j.molstruc.2015.09.027
24. *Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V. Yu.* // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. P. 13562. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02224
25. *Christopherson J.C., Topic F., Barrett C.J., Friscic T.* // Cryst. Growth Des. 2018. 18. Vol. P. 1245. doi 10.1021/acs.cgd.7b01445
26. *Cavallo G., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G., Terraneo G.* // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. P. 2697. doi 10.1021/cg5001717
27. *Кинжалов М.А., Кашина М.В., Мухердов 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
28. *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. P. 822. doi 10.1134/s0022476616040302
29. *Kinzhalov M.A., Timofeeva S.A., Luzyanin K.V., Boyarskiy V.P., Yakimanskiy A.A., Haukka M., Kukushkin V.Y.* // Organometallics. 2016. Vol. 35. P. 218. doi 10.1021/acs.organomet.5b00936
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. *Pazderski L., Pawlak T., Sitkowski J., Kozerski L., Szlyk E.* // Magn. Reson. Chem. 2009. Vol. 47. P. 932. doi 10.1002/mrc.2491
32. *Мухердов А.С., Тюфяков Н.Ю., Полукеев В.А., Боярский В.П.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 631; *Mikherdov A.S., Tiufitakov N.Yu., Polukeev V.A., Boyarskii V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N. 4. P. 713. doi 10.1134/S1070363218040151
33. *Мухердов А.С., Орехова Ю.А., Боярский В.П.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1677; *Mikherdov A.S., Orekhova Yu.A., Boyarskii V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N. 10. P. 2119. doi 10.1134/S1070363218100158
34. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. Vol. 11623. doi 10.1021/j100096a001
35. *Sluch I.M., Miranda A.J., Elbjeirami O., Omary M.A., Slaughter L.M.* // Inorg. Chem. 2012. 51. P. 10728. doi 10.1021/ic301104a
36. *McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A.* // Chem. Commun. 2007. P. 3814. doi 10.1039/b704980c
37. *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
38. *Sicilia V., Fornies J., Casas J.M., Martin A., Lopez J.A., Larraz C., Borja, P., Ovejero C., Tordera D., Bolink H.* // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 3427. doi 10.1021/ic201910t
39. *Saegusa T., Kobayash.S, Ito Y., Yasuda N.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 4182. doi 10.1021/ja01017a061
40. *Chu C., Ayres J.A., Stefanescu D.M., Walker B.R., Gorman C.B., Parsons G.N.* // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 8080. doi 10.1021/jp065377r
41. *Palatinus L., Chapuis G.* // J. Appl. Crystallogr. 2007. Vol. 40. P. 786. doi 10.1107/s0021889807029238
42. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
43. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
44. *CrysAlisPro A.T., Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012)*
45. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68 P. 441. doi 10.1021/j100881a503

Synthesis of Cyclometallic Complex of Platinum(II) with Alkynyl Substituted Isocyanide Ligand, Its Structure and Photophysical Characteristics

S. A. Katkova*, A. A. Leshchev, A. S. Mikherdov, and M. A. Kinzhalov

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

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

Received October 17, 2019; revised October 17, 2019; accepted October 21, 2019

The cyclometallic complex of platinum(II) [Pt(ppy)Cl(CNC₆H₄CCPh)] with phenylpyridine and [4-(2-phenylethynyl)phenyl]isocyanide ligands was synthesized from dimer [Pt(ppy)Cl]₂ and CNC₆H₄CCPh isocyanide with yield of 90%. The compound structure was characterized using mass spectrometry, IR and NMR spectroscopy methods, as well as X-ray diffraction analysis. The photophysical parameters of the complex in the solid phase were studied.

Keywords: platinum complexes, isocyanides, luminescence