

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Падерина Александра Владимировна

**Комплексы Pt(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов  
с сопряжённой  $\pi$ -системой: синтез и фотофизические свойства**

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

1.4.1. Неорганическая химия

**Научный руководитель:**  
доктор химических наук,  
профессор  
Грачёва Елена Валерьевна

Санкт-Петербург  
2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1. Природа излучающих состояний комплексов платины(II).....	13
1.1.1. Металл-центрированные состояния (MC) .....	17
1.1.2. Состояния с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT).....	18
1.1.3. Состояния с переносом заряда с лиганда на лиганд (LLCT) .....	21
1.1.4. Лиганд-центрированные состояния (LC).....	25
1.1.5. Состояния с внутрелигандным переносом заряда (ILCT).....	29
1.2. Особенности фотофизических свойств комплексов платины(II), связанные с агрегацией.....	33
1.3. Комплексы платины(II) на основе алкинильных лигандов.....	38
1.3.1. Бис-алкинильные комплексы .....	39
1.3.2. Моно-алкинильные комплексы .....	40
1.4. Системы «донор-линкер-акцептор» на основе фосфониевых солей .....	43
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	46
2.1. Выбор объектов исследования .....	46
2.2. Синтез комплексов платины(II) .....	47
2.2.1. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным N <sup>^</sup> N лигандом .....	48
2.2.2. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительными фосфиновыми и цианидными лигандами.....	52
2.2.3. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным C <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N лигандом .....	55
2.2.4. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным N <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N лигандом .....	59

2.2.5. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным $C\equiv N\equiv C$ лигандом .....	61
2.3. Фотофизические свойства комплексов платины(II) .....	64
2.3.1. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным $N\equiv N$ лигандом .....	64
2.3.2. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительными фосфиновыми и цианидными лигандами .....	78
2.3.3. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительными $N\equiv N\equiv N$ и $C\equiv N\equiv N$ лигандами .....	87
2.3.4. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным $C\equiv N\equiv C$ лигандом .....	97
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	102
3.1. Оборудование и материалы .....	102
3.2. Синтез бис-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным $N\equiv N$ лигандом.....	104
3.3. Синтез бис-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительными фосфиновыми и цианидными лигандами .....	108
3.4. Синтез моно-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным $C\equiv N\equiv N$ лигандом .....	111
3.5. Синтез моно-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным $N\equiv N\equiv N$ лигандом .....	113
3.6. Синтез моно-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным $C\equiv N\equiv C$ лигандом.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	118
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	121
БЛАГОДАРНОСТИ .....	123

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	147

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования и степень её разработанности.** Одной из ключевых задач современной металлорганической химии является дизайн новых функциональных материалов на основе люминесцентных комплексов переходных металлов. На данный момент главной движущей силой исследований в этом направлении является применение таких комплексов как светоизлучающего слоя в органических светодиодах (OLED) [1]. OLED являются признанными электролюминесцентными устройствами нового поколения, демонстрирующими высокое качество цветопередачи, невысокую стоимость изготовления, низкое энергопотребление, а также широкие возможности для применения: от дисплеев до осветительных приборов. Однако, органические флуорофоры, используемые в настоящее время для изготовления OLED, имеют достаточно низкое максимальное значение энергоэффективности, а именно 25%. Решением этой проблемы может стать применение фосфоресцентных комплексов переходных металлов. Они привлекают большое внимание исследователей из-за своей способности к практически полной конверсии поступающей электрической энергии в исходящую световую, т.е. вплоть до 100%. Это повышает энергоэффективность светоизлучающих устройств и решает проблему энергетических потерь при использовании электроэнергии.

Одними из наиболее многообещающих в этом отношении люминофоров являются комплексы платины(II). Благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию металла с лигандным окружением эти соединения обладают высоким квантовым выходом эмиссии. Введение на периферию координационной сферы платинового комплекса акцепторных заместителей ведет к образованию донорно-акцепторных комплексов с внутримолекулярным переносом заряда. Это позволяет контролируемо менять цвет эмиссии за счёт варьирования расстояния между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями металлорганической системы. Также, собственные флуоресцентные свойства лиганда могут способствовать образованию уникальной системы с двойной

синглет-триплетной эмиссией. В настоящее время интерес исследователей смещается с традиционных органических акцепторных функциональных групп (карбонил-, циано-, фторсодержащие группы) на элементарноорганические группы, содержащие бор, кислород, серу, фосфор [2]. Например, простое метилирование фосфиновой группы позволяет получить положительно заряженные фосфониевые соли, представляющие собой эффективные электроноакцепторные группы [3]. Однако, эти молекулы, несмотря на свои ярко выраженные акцепторные свойства, неожиданно редко используются в качестве лигандов для синтеза координационных соединений. Тем не менее, в литературе представлено некоторое количество успешных примеров использования вышеуказанных фосфоросодержащих групп для дизайна и синтеза донорно-акцепторных молекул с внутримолекулярным переносом заряда, что позволило нам предложить их возможное использование для синтеза донорно-акцепторных комплексов платины(II) [4].

Помимо очевидного применения в OLED устройствах, такие донорно-акцепторные комплексы платины(II) также могут использоваться как сенсоры, фотокатализаторы, молекулярные зонды, молекулярные термометры, что открывает широкие возможности для их приложения в самых разных практических сферах [5].

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы являлось установление закономерности влияния периферийной модификации и протяжённости  $\pi$ -системы алкинилфосфониевого лиганда с внутренним переносом заряда на фотофизические свойства алкинифосфониевых комплексов Pt(II).

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Синтез алкинилфосфониевых лигандов с сопряжённой  $\pi$ -системой различной протяжённости;
- 2) Синтез бис- и моно-алкинильных комплексов платины(II) с различными дополнительными лигандами и варьируемыми алкинилфосфониевыми лигандами;

- 3) Характеризация состава и структуры полученных комплексов платины(II) набором физико-химических методов исследования: спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная (ИК) спектроскопия, элементный анализ.
- 4) Изучение фотофизических характеристик полученных комплексов платины(II): измерение спектров поглощения, спектров эмиссии, времён жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов люминесценции в растворе и твёрдой фазе;
- 5) Установление корреляции между фотофизическими свойствами и составом/строением полученных комплексов платины(II).

**Научная новизна работы** заключается в оптимизации методики синтеза и получении комплексов платины(II) с системами «донор-линкер-акцептор» на основе алкинилфосфониевых солей с управляемыми фотофизическими свойствами. Продемонстрировано влияние длины и конденсированности лигандного линкера на эмиссионные свойства полученных соединений, показаны тенденции изменения люминесценции алкинилфосфониевых комплексов платины(II) при применении различных дополнительных лигандов.

**Теоретическая и практическая значимость работы** состоит в разработке методик синтеза комплексов платины(II), несущих заряженный фосфониевый фрагмент на периферии лигандного окружения. Введение фосфониевой группы позволило получить первый пример яркой люминесценции в транс-фосфин-алкинильных комплексах Pt(II) в твёрдой фазе. Также впервые показана зависимость фотофизических свойств терпиридиновых комплексов платины(II) в твёрдой фазе от размера противоиона.

Полученные алкинилфосфониевые платиновые соединения на основе бипиридина демонстрируют *stimuli-responsive* свойства, что потенциально может быть использовано как для создания сенсоров, так и в области защиты от подделок. Водорастворимость этих систем позволила нашим коллегам инкорпорировать эти комплексы в наночастицы для биовизуализации. Также вышеуказанные

соединения обладают выраженным двухфотонным поглощением и двухфотонной эмиссией, что может быть использовано в области нелинейной оптики.

**Методология и методы исследования.** Состав и структура полученных соединений были определены набором современных физико-химических методов анализа: полядерная ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ ) спектроскопия ЯМР и двумерная спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY; масс-спектрометрия высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией в положительной моде (ЭСИ+), ИК-спектроскопия и элементный анализ. Для некоторых соединений удалось получить монокристаллы, пригодные для исследований с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА).

Оптические и фотофизические свойства полученных соединений были охарактеризованы с помощью спектроскопии поглощения в растворе и люминесцентной спектроскопии как в растворе, так и в твёрдой фазе. Было также проведено измерение времён жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов люминесценции как в аэрированном и деаэрированном растворе, так и в твёрдой фазе. Нелинейно-оптические свойства исследовались при помощи фемтосекундного лазера.

**Структура и содержание работы.** Диссертация состоит из пяти частей: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Введение включает в себя актуальность исследования и степень его разработанности, цели и задачи работы. Далее в этом же разделе раскрываются научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описывается методология исследования, степень достоверности и апробация результатов. Введение завершается списком публикаций, положениями, выносимыми на защиту и основными научными результатами. Раздел «Обзор литературы» разделён на четыре смысловые части, первая из которых посвящена описанию природы возбуждённых состояний платины, а вторая рассматривает особенности фотофизических свойств комплексов платины(II), связанные с агрегацией. Третья и четвёртая части содержат краткую информацию об алкинильных комплексах платины(II) и системах «донор-линкер-акцептор» соответственно. В разделе



«Обсуждение результатов» две части: в первой описывается синтез целевых комплексов, а во второй детально анализируются их фотофизические свойства. Раздел «Экспериментальная часть» содержит детали экспериментальных методик, спектральные данные и другие подробности проведённых исследований. В работе использована сквозная нумерация рисунков, таблиц и соединений.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Выносимые на защиту положения докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXIII Международная Черняевская конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов 3.10.2022 – 7.10.2022 (устный доклад), Всероссийская конференция по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука СПбГУ – 2022» 21.11.2022 (стендовый доклад), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» 10.04.2023 – 21.04.2023 (устный доклад, диплом III степени), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» 12.04.2023 – 26.04.2023 (устный доклад, грамота призёра), Первая Всероссийская конференция по люминесценции «LUMOS-2024» 23.04.2024 – 26.04.2024 (стендовый доклад), XIII Международная конференция молодых учёных по химии «MENDELEEV 2024» 2.09.2024 – 6.09.2024 (устный доклад).

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ №21-13-00052, №22-23-00287, №24-13-00024.

По материалам диссертации опубликовано четыре статьи в журналах, индексируемых в международных наукометрических базах Scopus и Web of Science, а также тезисы шести докладов на всероссийских и международных конференциях.

#### **Публикации:**

1. Petrovskii S. et al. Homoleptic Alkynylphosphonium Au(I) Complexes as Push–Pull Phosphorescent Emitters // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62, № 13. P. 5123–5133.

2. Paderina A. et al. Alkynylphosphonium Pt(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Features of Photophysical Properties in Solution and in the Solid State // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62, № 44. P. 18056–18068.

3. Paderina A. et al. Aggregation game: changing solid-state emission using different counterions in mono-alkynylphosphonium Pt(II) complexes // *Inorg. Chem.* 2024, Vol. 63, № 38, P. 17548–17560.

4. Paderina A. et al. Cationic or neutral: dependance of photophysical properties of bis-alkynylphosphonium Pt(II) complexes on ancillary ligand // *Chemistry – A European Journal*, 2024, Vol. 30, № 58, P. e202402242.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Введение систем типа «донор-линкер-акцептор», а именно алкинилфосфониевых солей в качестве лигандов в комплексы платины(II) позволяет варьировать фотофизические свойства целевых соединений за счёт изменения длины и конденсированности линкера.

2. Наличие на периферии лигандного окружения положительно заряженного акцепторного фосфониевого фрагмента требует значительных модификаций методик синтеза из-за проблемы «миграции противоиона».

3. Фосфониевый фрагмент, введённый в лиганд, не только усиливает нелинейно-оптические свойства (двухфотонное поглощение и эмиссию) бис-алкинилфосфониевых комплексов Pt(II) с цис-конфигурацией, но и способствует проявлению *stimuli-responsive* свойств.

4. В случае бис-алкинилфосфониевых соединений с транс-конфигурацией состава  $[\text{Pt}(\text{P}_i)_2(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{P}_i)_2(\text{CN})_2]$ , важную роль в определении фотофизических свойств играет улучшившееся сопряжение между двумя лигандами, приводящее к доминирующей лиганд-центрированной эмиссии.

5. Заряженные моно-алкинилфосфониевые комплексы платины с дополнительными тридентатными лигандами более склонны к проявлению агрегационных эффектов, чем бис-алкинилфосфониевые аналоги. Для этих

соединений характер люминесценции в твёрдой фазе определяется упаковкой и металлофильными взаимодействиями.

6. Наличие нафтильного линкера в алкинилфосфониевом лиганде является определяющим фактором природы люминесценции для алкинилфосфониевых комплексов в растворе вне зависимости от природы дополнительных лигандов.

### Основные научные результаты:

1. Синтезировано четыре алкинилфосфониевых лиганда с различными линкерами [6].

2. Синтезировано 6 серий алкинилфосфониевых комплексов платины(II) (всего 27 соединений), среди них:

(1) Бис-алкинилфосфониевые комплексы на основе 4,4'-ди-третбутил-2,2'-бипиридина в цис-конфигурации [7];

(2) Бис-алкинилфосфониевые комплексы с дополнительными трифенилфосфиновым и цианидным лигандами в транс-конфигурации [8];

(3) Моно-алкинилфосфониевые комплексы на основе тридентатного  $N^{\wedge}N^{\wedge}N$  2,2':6',2"-терпиридина, а также циклометаллирующих  $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  и  $C^{\wedge}N^{\wedge}C$  лигандов 6-фенил-2,2'-бипиридина и 2,6-дифенилпиридина [9].

3. Исследовано влияние заряженной фосфониевой группы в лиганде на протекание реакций медь-катализируемого замещения хлорида на алкин, проведена оптимизация соответствующих методик синтеза.

4. Полученные комплексы охарактеризованы полным набором современных физико-химических методов анализа, среди которых полядерная ( $^1H$ ,  $^{31}P\{H\}$ ,  $^{19}F\{H\}$ ) спектроскопия ЯМР и двумерная спектроскопия ЯМР  $^1H$ - $^1H$  COSY; масс-спектрометрия высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией в положительной моде, ИК-спектроскопия и элементный анализ.

Структуры семи соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа.

5. Фотофизические свойства были изучены с помощью спектроскопии поглощения в растворе и люминесцентной спектроскопии как в растворе, так и в твёрдой фазе. Было также проведено измерение времён жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов люминесценции как в аэрированном и деаэрированном растворе, так и в твёрдой фазе, исследованы *stimuli-responsive* и нелинейно-оптические свойства полученных соединений.

6. Показано, что введение алкинилфосфониевых лигандов в координационное окружение платинового металлоцентра положительно сказывается на эмиссионных характеристиках полученных комплексов. Так, системы в цис-конфигурации приобретают *stimuli-responsive* и нелинейно-оптические свойства, а соединения в транс-конфигурации демонстрируют ранее не описанную яркую люминесценцию в твёрдой фазе. Также впервые показана зависимость фотофизических свойств в твёрдой фазе от размера противоиона на примере терпиридиновых алкинилфосфониевых соединений. Кроме того, изменение длины или конденсированности линкера позволяет контролируемо изменять длину волны люминесценции.

Личный вклад диссертанта состоит в сборе и анализе литературных данных, участии в постановке цели, постановке задач, масштабировании синтеза алкинилфосфониевых лигандов, оптимизации и проведении синтеза комплексов платины(II), подготовке образцов для физико-химических методов исследований, расшифровке и уточнении данных рентгеноструктурного анализа, проведении фотофизических измерений в растворе и твёрдой фазе, а также интерпретации всех полученных результатов. Подготовка материалов публикации, написание черновых версий статей и подготовка докладов на научных конференциях были также выполнены диссертантом самостоятельно.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Координационные соединения платины(II) привлекают интерес множества исследователей во многом благодаря их богатым люминесцентным свойствам. Они находят применение в самых различных областях, от биовизуализации [10], OLED-устройств [11,12] и светоизлучающих ячеек [13] до хемосенсинга [14] и нелинейной оптики [15]. Новейшие работы доказывают возможность использования комплексов платины(II) в области защиты от подделок [16], в датчиках давления [17] и даже в запоминающих устройствах [18]. Возможность тонкой настройки люминесцентных характеристик этих соединений обеспечивается рациональным выбором лигандов, входящих в координационную сферу. Плоско-квадратная геометрия платиновых комплексов благоприятствует проявлению металлофильных взаимодействий и  $\pi$ -стекинга, что также напрямую влияет на эмиссионные свойства [19].

Данное диссертационное исследование посвящено соединениям платины(II) с донорно-акцепторными лигандами на основе алкинилфосфониевых солей. В первом подразделе обзора литературы дана справка о природе излучающих состояний комплексов платины(II) и способах их вариации при введении различных лигандов. Второй подраздел посвящён особенностям фотофизических свойств плоско-квадратных координационных соединений Pt(II), связанных с агрегацией. Далее рассмотрены преимущества введения алкинильных лигандов в координационную сферу Pt(II), влияние таких лигандов на фотофизические свойства получаемых соединений и потенциальные области применения алкинильных комплексов. Наконец, в последнем подразделе литературного обзора приведены данные по люминесцентным системам с переносом заряда, содержащим фосфониевые фрагменты, и обсуждается возможность применения их в качестве лигандов для создания координационных соединений.

### 1.1. Природа излучающих состояний комплексов платины(II)

Платина находится в 10 группе Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и является переходным элементом третьего ряда.

Степень окисления платины +2, соответствующая электронной конфигурации  $d^8$ , является наиболее многообещающей с точки зрения создания люминесцентных комплексов. Комплексы платины(II) в большинстве случаев имеют плоско-квадратную конфигурацию (Рисунок 1), которая напрямую влияет на фотофизические свойства этих соединений. Так, плоско-квадратная геометрия легко подвергается различным, инициируемым извне путям дезактивации люминесценции, таким как образование эксиплексов, взаимодействие с растворителем, обратимая координация и некоторые другие [20–23].

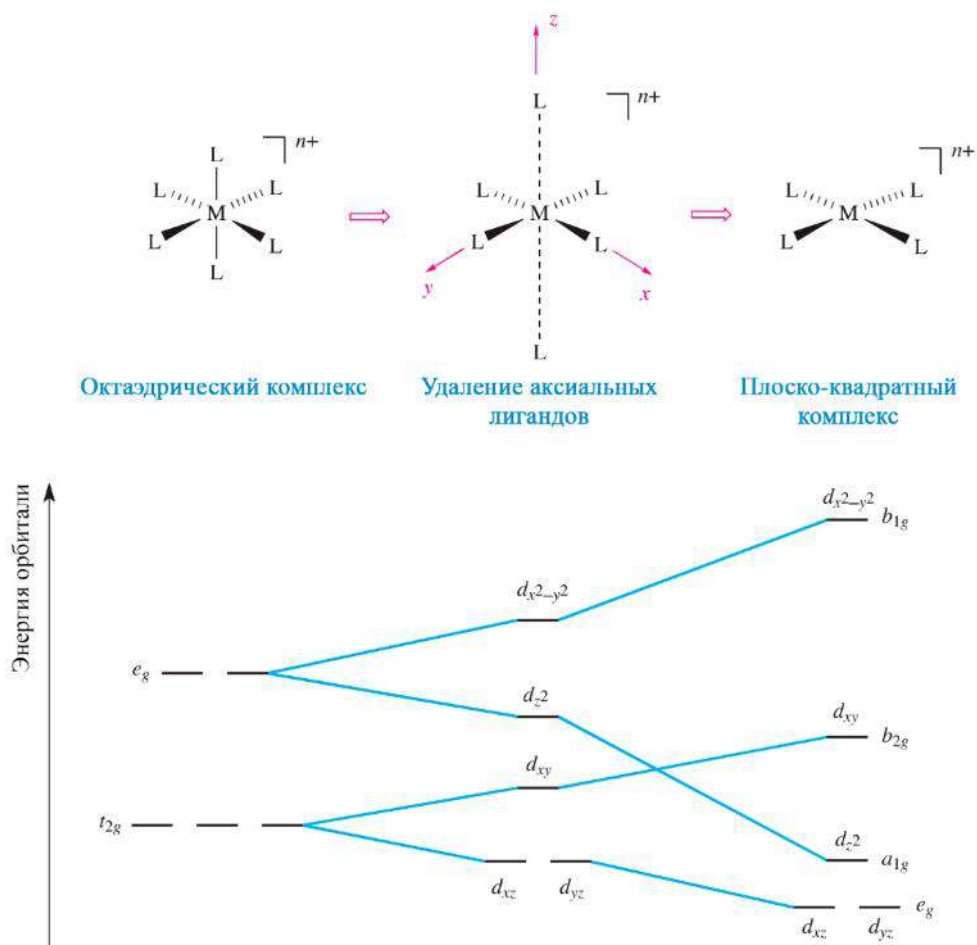


Рисунок 1. Диаграмма расщепления d-орбиталей металлоцентра в октаэдрических и плоско-квадратных комплексах [24].

Кроме этого,  $d_{x^2-y^2}$  орбиталь, обладающая высокой энергией, является разрыхляющей, и при возбуждении ультрафиолетовым излучением способна принимать электрон с более низколежащих орбиталей. Таким образом, переход

молекулы в возбуждённое состояние сопровождается значительным искажением структуры и увеличением длины связей металл-лиганд. На диаграмме потенциальной энергии состояний комплекса платины(II) (Рисунок 2а) это отражается в виде заметного смещения минимума кривой потенциальной энергии возбуждённого состояния по сравнению с основным. Такое расположение энергетических уровней крайне негативно сказывается на возможности реализации люминесцентных свойств ввиду термической доступности изоэнергетической точки, в которой происходит внутренняя или интеркомбинационная конверсия в основное состояние. Как следствие, комплексы платины(II) с простыми неорганическими лигандами, например,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , и т.п. не люминесцируют в растворах или являются крайне низкоинтенсивными эмиттерами по металл-центрированному типу (metal-centered, MC). Константы безызлучательной релаксации для таких комплексов весьма высоки, а малые константы излучательной релаксации запрещённых по Лапорту d-d переходов дополнительно усугубляют ситуацию. В твёрдой фазе искажение структуры комплексов в возбуждённом состоянии затруднено, и в некоторых случаях люминесценция становится возможной [25–27].

Введение более сложных органических лигандов в координационную сферу платинового металлоцентра приводит к появлению дополнительных возбуждённых состояний с участием лиганда. Во многих случаях они обладают меньшей энергией, чем d-d возбуждённые состояния, однако последние могут быть доступны при комнатной температуре (см. Рисунок 2б,  $\Delta E$  сравнима с kT) и эффективно перенаправляют релаксацию по безызлучательному пути [19]. Во избежание этого необходимо добиваться большой разницы  $\Delta E$ , что может быть осуществлено двумя способами: либо за счёт понижения энергии излучающего состояния, либо за счёт повышения энергии d-d состояния до практически недоступных значений. Введение лигандов сильного поля позволяет решить эту задачу, что подробнее обсуждается в дальнейших подразделах.

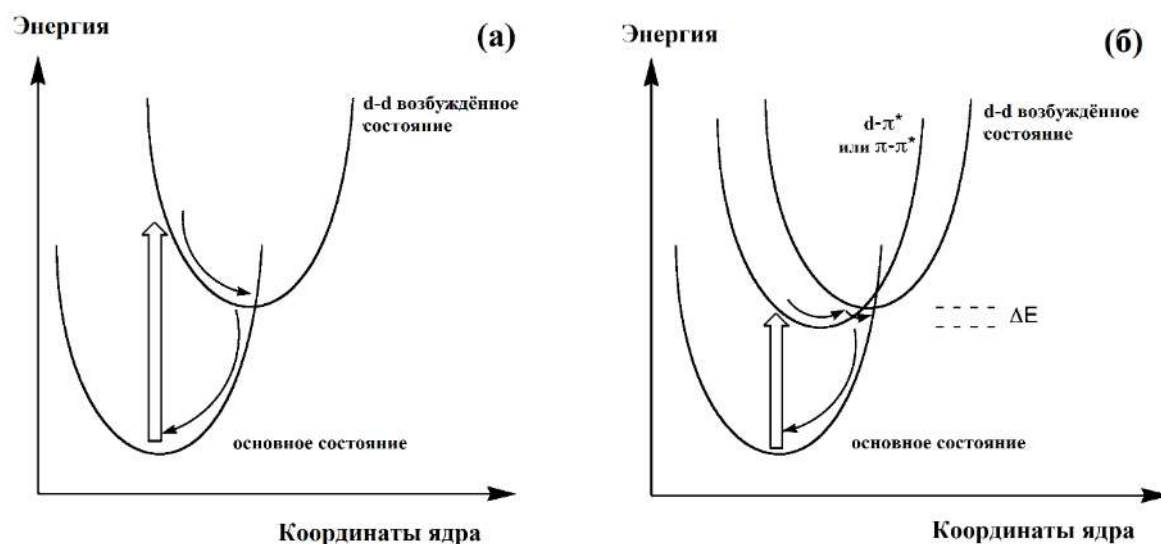


Рисунок 2. Диаграмма потенциальной энергии состояний комплекса Pt(II) в случае наличия только d-d возбуждённых состояний (а) и дополнительных d-π\* и π-π\* возбуждённых состояний (б). Толстой стрелкой обозначено поглощение, тонкими – колебательная и безызлучательная релаксация [19].

Как было указано выше, при координации органических лигандов к платине(II) появляются дополнительные возбуждённые состояния. Таким образом, полный список наиболее часто встречающихся возбуждённых состояний комплексов Pt(II) выглядит следующим образом:

- Металл-центрированное (metal-centered, MC);
- Перенос заряда с металла на лиганд (metal-to-ligand charge-transfer, MLCT, d-π\*);
- Перенос заряда с лиганда на лиганд (ligand-to-ligand charge-transfer, LLCT);
- Лиганд-центрированное (ligand-centered, LC, π-π\* или n-π\*);
- Внутрилигандный перенос заряда (intra-ligand charge-transfer, ILCT).
- Перенос заряда с фрагмента металл-металл на лиганд (metal/metal-to-ligand charge-transfer, MMLCT).

Далее мы рассмотрим несколько примеров для каждого случая.



### 1.1.1. Металл-центрированные состояния (МС)

Как уже обсуждалось выше, металл-центрированная эмиссия, вызванная d-d переходами в металлоцентре, обладает низкой интенсивностью и проявляется крайне редко. Её отличительной чертой являются широкие бесструктурные полосы гауссовой формы, появляющиеся лишь в твёрдой фазе и при низкой температуре, например, в замороженных растворах. При этом, охлаждение твёрдой фазы не приводит к значительному сдвигу максимума полосы люминесценции, влияя лишь на ширину самой полосы. Это связано с вымораживанием термически возбуждённых низкочастотных валентных и симметричных деформационных колебаний, связанных с искажением  $^3\text{MC}$  возбуждённого состояния [27,28].

В работе [27] рассматриваются комплексы **1–6** на основе бидентатных дииминовых лигандов с дополнительными хлоридными лигандами (Рисунок 3а). Для этих соединений характерна оранжевая люминесценция с широкой бесструктурной полосой как в твёрдой фазе, так и в замороженном растворе. Минимальное по величине изменение длины волны максимума при охлаждении происходит по большей части за счёт сужения полосы (Рисунок 3б). Вибронное расщепление не характерно для люминесценции этих комплексов даже при 10 К. На основании вышеперечисленного авторы делают вывод о металл-центрированном характере эмиссии. Интересно, что комплекс **5** существует в двух кристаллических модификациях, жёлтой и красной, и МС тип эмиссии проявляется только в жёлтой. Вторая модификация обсуждается в подразделе 1.2.

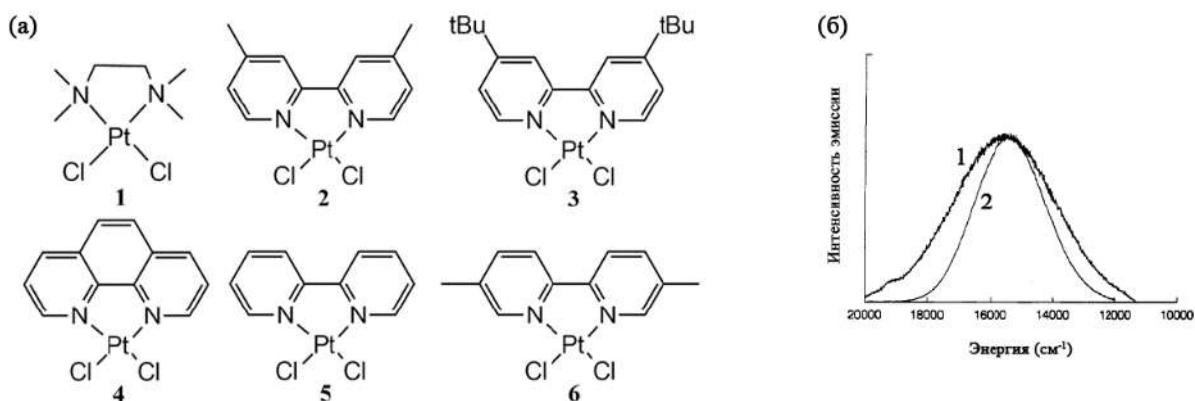


Рисунок 3. (а) Структурные формулы соединений **1–6**; (б) спектр люминесценции комплекса **2** при 300 К (1) и 10 К (2) [27].

### 1.1.2. Состояния с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT)

При введении в координационную сферу комплексов платины(II) сложных органических лигандов появляются новые эмиссионные состояния. Так, низколежащие по энергии MLCT переходы свойственны для систем с акцепторными лигандами, предоставляющими  $\pi^*$  или  $\sigma^*$  орбитали с низкой энергией [29]. Эмиссия, возникающая при таком состоянии, может формально рассматриваться как внутримолекулярный перенос электрона с металла на лиганд, сопровождающийся фотоизлучением [30]. Отличительной чертой MLCT люминесценции являются широкие, как правило бесструктурные спектральные полосы в растворе, которые частично разрешаются при замораживании растворов [31]. Также комплексы с переносом заряда могут демонстрировать так называемый сольватохромизм – обратимое изменение спектра, вызванное изменением полярности растворителя. Это происходит из-за различной полярности основного и возбуждённого состояния. Возбуждённое состояние, которое является более полярным, чем основное, более устойчиво в полярных растворителях, что снижает энергию как возбуждения, так и эмиссии. Такой феномен называется позитивным (положительным) сольватохромизмом. Наоборот, если возбуждённое состояние менее полярно, чем основное, то наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов эмиссии и поглощения, и это называется негативным (отрицательным) сольватохромизмом [32,33]. Однако, для комплексов с переносом заряда с металла на лиганд сольватохромизм как правило слабо проявляется в спектрах люминесценции, отражаясь лишь на спектрах поглощения [34].

Одними из первых акцепторных лигандов, использовавшихся для создания люминесцентных комплексов Pt(II) с MLCT типом эмиссии, были полипиридиновые системы, такие как 2,2'-бипиридин, 9,10-фенантролин, 2,2':6',2"-терпиридин и другие [21,35].

Терпиридиновые комплексы платины общей формулы  $[Pt(terpy)X]^+$ , X = Cl (7), NCS (8), OMe (9), OH (10) исследуются в работе [36]. Авторы указывают на очевидные преимущества систем на основе 2,2':6',2"-терпиридина (terpy), а именно

на его стереохимическую жёсткость, позволяющую избежать  $D_{2d}$  искажений, наличие низколежащих орбиталей благодаря сопряжённой  $\pi$ -системе, а также лёгкую замену дополнительного лиганда. Хлоридный комплекс **7** не проявил люминесценции в растворе при комнатной температуре, однако соединения **8–10** в тех же условиях продемонстрировали широкие бесструктурные полосы, характерные для переходов с переносом заряда. Авторы отмечают, что эксимерная эмиссия была исключена в связи с отсутствием концентрационной зависимости (подробнее об этом см. подраздел 1.2). Также ими допускается возможность присутствия переноса заряда с лиганда на лиганд, однако отсутствие спектральных изменений при смене растворителя указывает на минимальное участие такого состояния. Отсутствие сольватохромизма дополнительно подтверждает факт наличия MLCT возбуждённого состояния, т.к. для него в данном случае не характерен большой дипольный момент.

Сравнительное изучение фотофизических свойств бипиридиновых комплексов Pt(II) с дополнительными алкинильными лигандами было проведено в работе [37]. Авторы исследовали две серии соединений, **11–14** и **15–18** (Схема 1), варьируя заместители с различной донорностью и акцепторностью как в бипиридиновом, так и в алкинильном лигандах.

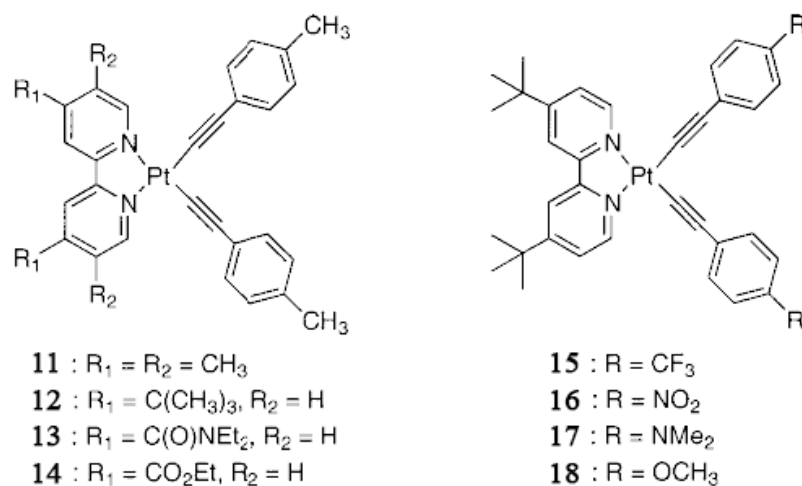


Схема 1. Структурные формулы соединений **11–14** и **15–18** [37].

Все изученные в данной работе соединения продемонстрировали широкие бесструктурные полосы флуоресценции в растворе дихлорметана. Сравнение

комплексов **11–14** позволило выявить постепенное увеличение длины волны максимума эмиссии в этом ряду. С точки зрения авторов, батохромный сдвиг свидетельствует о фотолюминесценции, появляющейся благодаря MLCT состоянию Pt→диимин, ведь её энергия уменьшается симбатно с уменьшением энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), локализованной на хелатирующем акцепторном лиганде. Комплексы **15** и **18** также демонстрируют эмиссию из MLCT состояния. По результатам рассмотрения данных комплексов делается вывод о схожести электронных и вибронных характеристик MLCT состояний Pt→диимин в этих комплексах и тех же состояний Re→диимин в соединениях типа [(диимин)Re<sup>I</sup>(CO)<sub>3</sub>(L)].

С развитием квантовохимических расчётов в литературе всё реже встречаются «чистые» отнесения полос люминесценции к определённым типам. Рассмотрим, к примеру, соединения **19–21** (Рисунок 4а), синтезированные на основе тридентатного C<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N лиганда с дополнительным γ-пиколиновым (**19**) или различными лигандами на основе N-гетероциклических карбенов, NHC (**20, 21**) в работе [38]. Несмотря на совершенно различные по природе дополнительные лиганды, эти комплексы проявляют практически идентичные спектры эмиссии в растворе (Рисунок 4б). Они демонстрируют уже привычные нам широкие бесструктурные полосы в жёлтой области спектра без выраженного вибронного расщепления. Авторы делают вывод, что такая форма спектров говорит о большом вкладе MLCT-состояния в люминесценцию и пренебрежимом вкладе возбуждённого состояния с участием дополнительных лигандов. Однако, дальнейшие расчёты показывают, что характер люминесценции в этих комплексах более корректно описывается смешанным MLCT/ILCT типом, где ILCT локализован на тридентатном лиганде.

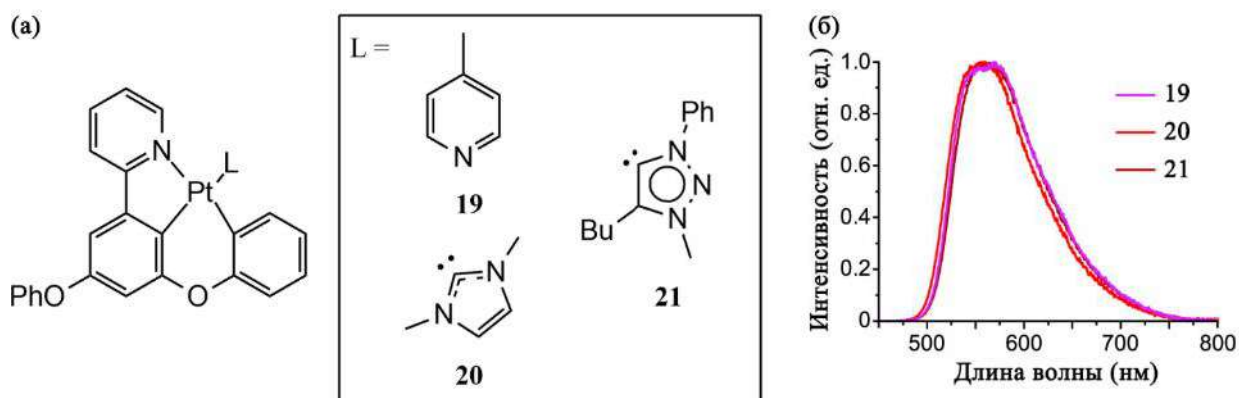


Рисунок 4. (а) Структурные формулы соединений **19–21**; (б) Спектры эмиссии комплексов **19–21** в растворе ацетона (**19**) и ацетонитрила (**20, 21**) [38].

### 1.1.3. Состояния с переносом заряда с лиганда на лиганд (LLCT)

В случае, если в координационном окружении металлоцентра одновременно оказываются лиганд, способный к окислению и лиганд, способный к восстановлению, может появиться низкоэнергетическое состояние с переносом заряда с лиганда на лиганд. Металл в таком случае выступает в роли проводника взаимодействия между лигандом-донором и лигандом-акцептором. В роли первых могут выступать анионы, например, галогениды, тиолаты и карбанионы. Вторыми могут быть, к примеру, порфирины или полипиридины [29,39]. Мономерные комплексы с любым типом переноса заряда склонны демонстрировать широкие бесструктурные полосы люминесценции, частично разрешающиеся при охлаждении, однако в случае LLCT типа энергия эмиссии зависит от природы сразу двух лигандов. Также в этом случае могут быть сильнее выражены сольватохромные свойства.

Одна из наиболее полных ранних работ [40] рассматривает две серии комплексов платины(II), несущих дииминовые и дитиолатные лиганды. В первом ряду варьируются шесть различных дитиолатов (**22–27**), во втором изменяются уже различные диимины (**28–35**, Схема 2). Сравнивая эти две серии между собой и внутри каждой, авторы приводят доказательства присутствия именно LLCT характера во всех исследованных соединениях. Все 13 комплексов демонстрируют широкие бесструктурные полосы люминесценции в растворе с достаточно высоким

квантовым выходом, что отсекает МС состояния. Длина волны максимума эмиссии для исследованных соединений зависит как от природы дииминового, так и от природы дитиолатного лиганда. Так, при введении всё более и более электрон-акцепторных N^N лигандов в ряду **28–35** наблюдается постепенный батохромный сдвиг. Это свидетельствует о возбуждённом состоянии, включающем перенос заряда на диимин, ведь введение в этот фрагмент акцепторных заместителей должно понижать энергию НСМО. Влияние различных дитиолатных лигандов прослеживается в серии **22–27** в виде батохромного сдвига от 590 (**22**) до 720 нм (**27**). Это значит, что природа дитиолатного лиганда влияет на энергию высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), и эмиссионные переходы возникают из LLCT состояния.

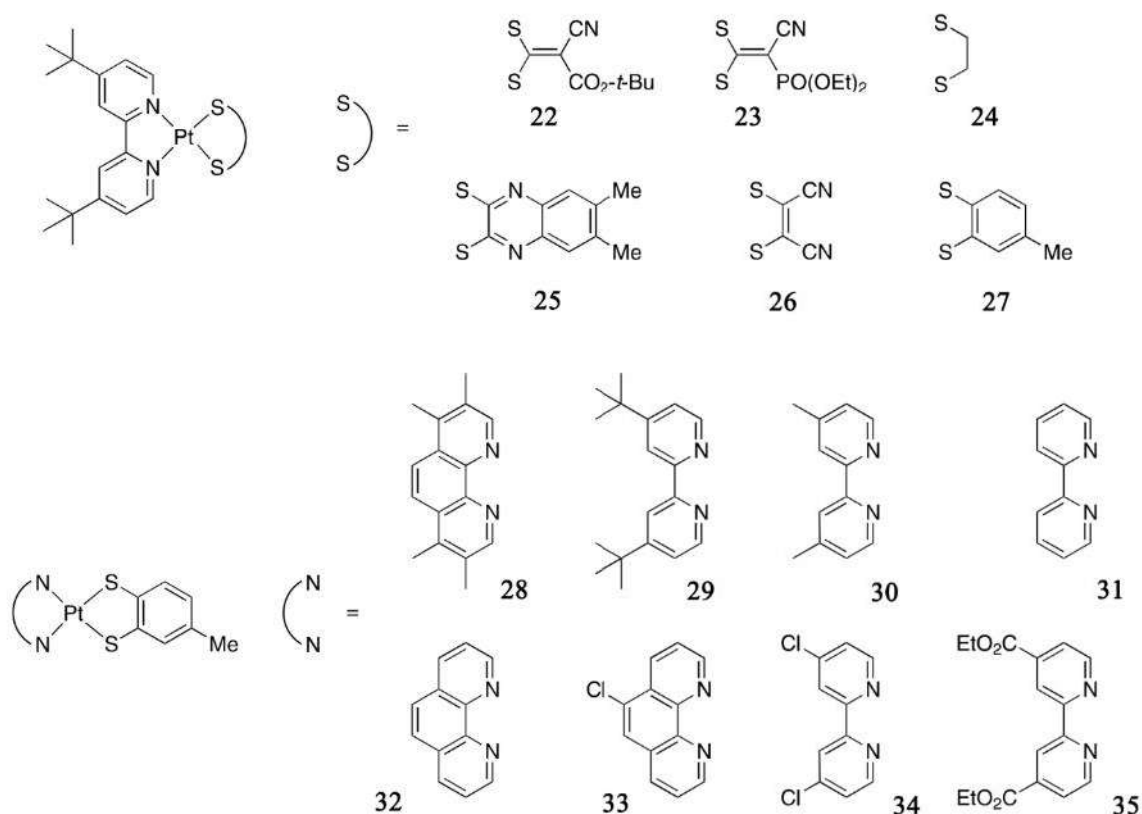


Схема 2. Структурные формулы соединений **22–35** [40].

Терпиридиновые производные также способны проявлять люминесценцию с переносом заряда с лиганда на лиганд. В статье 2010 года [41] описаны 16

соединений (**36–51**, Схема 3), обладающие возбуждённым состоянием LLCT типа и демонстрирующие широкие бесструктурные эмиссионные полосы, энергия которых заметно зависит от природы лигандов. На энергию LLCT состояния, как и в предыдущем случае, влияют сразу два фактора. Один из них – это энергия ВЗМО, которая расположена на арилалкинильном лиганде и увеличивается с введением электрон-донорных групп, увеличением  $\pi$ -сопряжения и длины цепи этого лиганда. Второй фактор – это энергия НСМО, локализованной на терпиридине, уменьшающаяся при замене электрон-донорного трет-бутила (*t*-Bu) на электрон-акцепторный Cl.

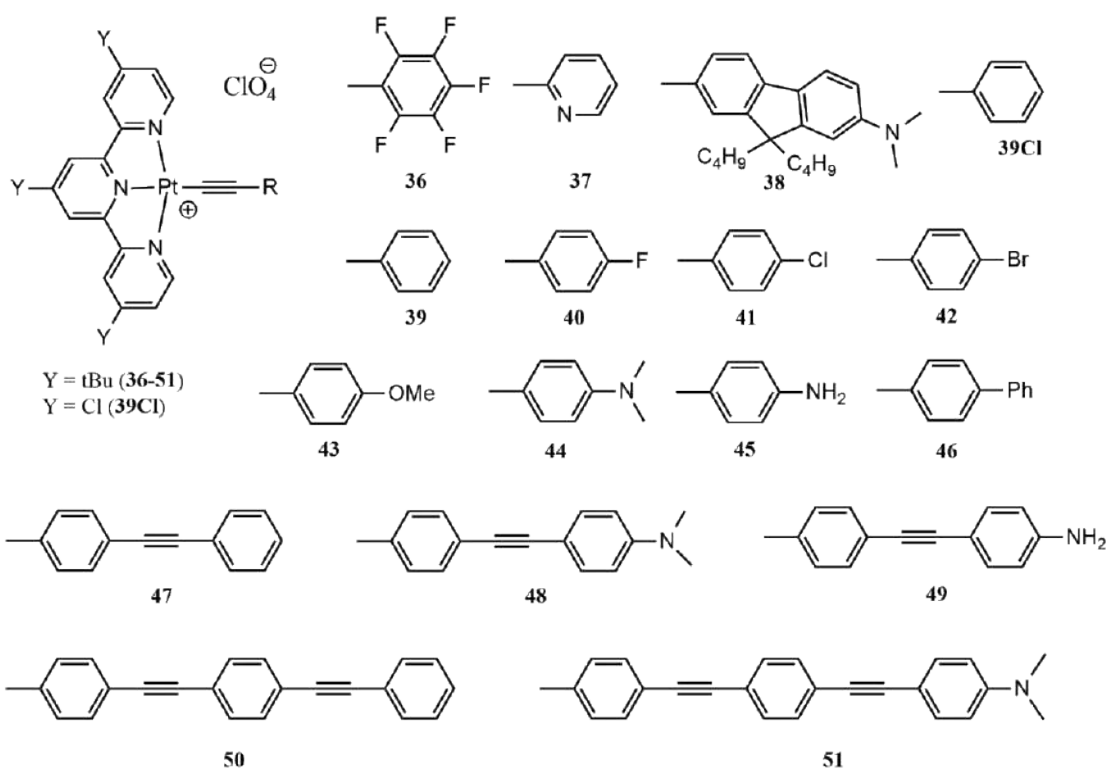


Схема 3. Структурные формулы соединений **36–51** [41].

Принимая во внимание такое расположение граничных орбиталей, можно успешно объяснить несколько экспериментальных наблюдений. Во-первых, энергия эмиссии увеличивается при росте электрон-донорных свойств *para*-заместителей в комплексах **39–46**. Во-вторых, при удлинении  $\pi$ -сопряжённого линкера в арилалкинильном лиганде (комплексы **39**, **47**, **50**) длина волны люминесценции увеличивается. Наконец, для соединений **39** и **39Cl**, содержащих одинаковые алкинильные лиганды, но различные заместители в терпиридиновом

фрагменте, энергия эмиссии испытывает батохромный сдвиг при замене электрон-донорного трет-бутила (*t*-Bu) на электрон-акцепторный Cl.

Как уже отмечалось выше, с развитием квантово-химических расчётов «чистое» отнесение определённых полос встречается всё реже. В работе [42] было проведено сравнение эмиссионных свойств комплексов **52–62** на основе замещённого *o*-фенантролина с различными арилалкинильными лигандами (Рисунок 5а). Все полученные системы люминесцировали в растворе, демонстрируя бесструктурные полосы при комнатной температуре (Рисунок 5б) и полосы со слабым вибронным расщеплением при 77К. Длина волны максимума эмиссии для комплексов с электрон-дефицитными заместителями была меньше чем для систем с электрон-донорными функциональными группами.

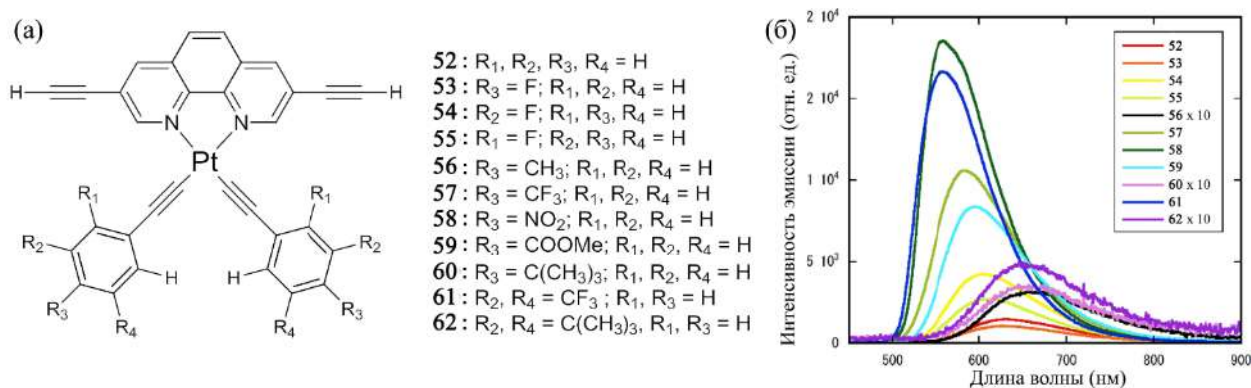


Рисунок 5. (а) Структурные формулы соединений **52–62**; (б) спектры эмиссии соединений **52–62**, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298К.

Для квантово-химических расчётов комплексов **52–62** были привлечены методы временно-зависимой теории функционала плотности (TD-DFT, time-dependent density functional theory). Эти расчёты показали, что природа возбуждённого состояния относится к LLCT типу с примесью MLCT типа. Также авторы выявили, что энергия эмиссионного перехода в соединениях **52–62** линейно коррелирует с энергетической разницей между возбуждённым триплетным и основным синглетным состоянием. Такая корреляция, по мнению авторов, доказывает, что расчётные орбитали отражают положение реальных в этих системах.



#### 1.1.4. Лиганд-центрированные состояния (LC)

Практически любой органический люминофор, присоединённый к металлоцентру, теоретически способен демонстрировать лиганд-центрированный тип эмиссии. Существуют системы, где такой тип переноса заряда легко определим благодаря схожести спектра эмиссии свободного лиганда и комплекса с ним, например, в работах [43,44]. Однако в случае комплексов платины такое положение вещей является редкостью из-за сильного спин-орбитального взаимодействия, характерного для переходных металлов третьего ряда. Сильное спин-орбитальное взаимодействие способствует появлению интеркомбинационной конверсии (эффект тяжёлого атома), и как следствие, LC флуоресценция не проявляется, переходя в триплетное LC состояние [45]. Лиганд-центрированная эмиссия в аэрированных растворах, таким образом, достаточно слабо выражена. Отличительной чертой такого типа люминесценции является достаточно хорошо выраженное вибронное расщепление даже при комнатной температуре. При понижении температуры спектры разрешаются ещё отчетливее. Также времена жизни возбуждённого состояния для лиганд-центрированной люминесценции обычно выше, чем для комплексов с переносом заряда [19,29].

В работе [46] в координационное окружение платины(II) был введён пиреновый фрагмент (Рисунок 6а). Люминесценция комплекса **63** практически не проявлялась в аэрированном растворе, возрастая по интенсивности при дегазировании и демонстрируя структурированные полосы. Времена жизни возбуждённого состояния этого соединения были практически в сорок раз выше, чем в модельном комплексе с фенилалкинильным лигандом, проявляющим люминесценцию по MLCT типу.

При замораживании раствора соединения **63** в смеси спиртов наблюдалось усиление вибронного расщепления (Рисунок 6б), что дополнительно свидетельствовало о возбуждённом состоянии LC типа, локализованного на пиреновом фрагменте.

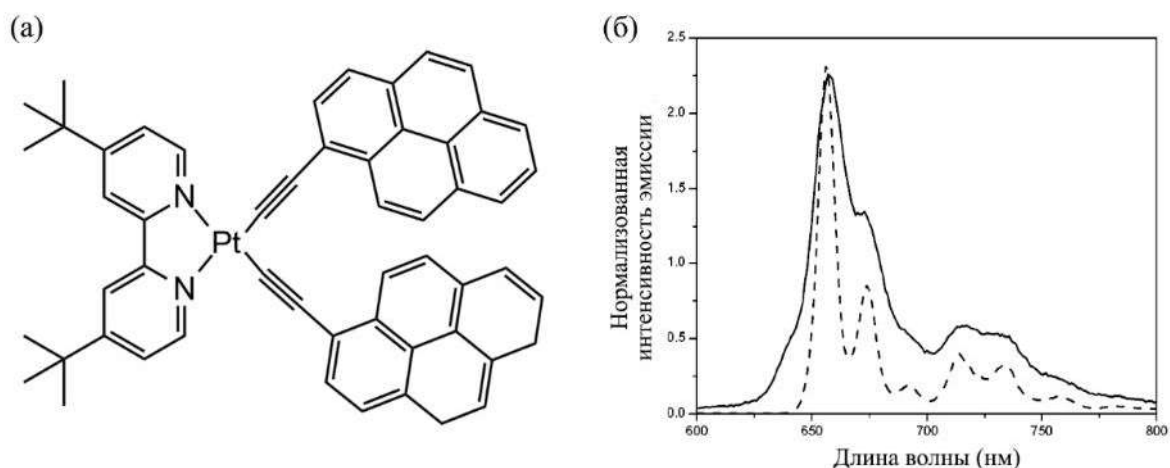


Рисунок 6. (а) Структурная формула комплекса **63**; (б) спектр эмиссии комплекса **63** при 298К, сплошная линия, и 77К, пунктирная линия. Смесь EtOH/MeOH 4:1,  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм [46].

Как уже упоминалось ранее, введение в комплексы Pt(II) сложных органических лигандов приводит к появлению нескольких потенциально активных возбуждённых состояний. Авторы исследования [47] выдвигают предположение, что рациональный выбор лигандов для цис-бис-алкинильных платиновых систем и растворителя для фотофизического эксперимента может способствовать как появлению «чистых» MLCT и LC переходов, так и их близкому расположению с возможным переключением из одного состояния в другое. Последнее и было ими продемонстрировано на примере комплекса **64** (Рисунок 7а).

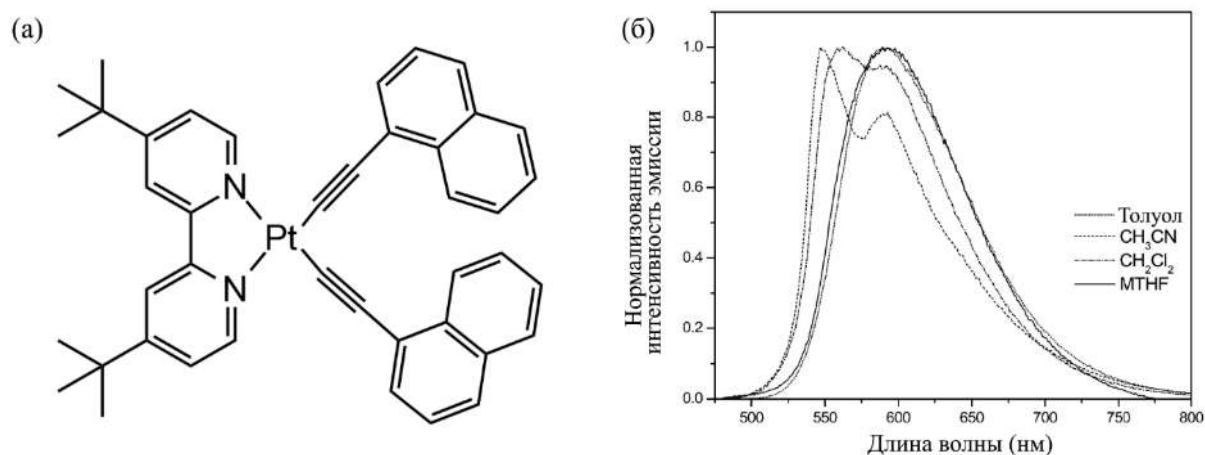


Рисунок 7. (а) Структурная формула комплекса **64**; (б) спектры эмиссии комплекса **64** при 298К в CH<sub>3</sub>CN, MTBF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и толуоле [47].

Профиль спектров эмиссии полученного соединения в различных растворителях (Рисунок 7б) выглядит по-разному. Так, люминесценция соединения **64** в 2-метилтетрагидрофуране (МТНФ) и толуоле проявляется в широких бесструктурных полосах MLCT природы. Другой крайний случай, а именно эмиссия в ацетонитриле, имеет выраженное вибронное расщепление, что указывает на LC характер возбуждённого состояния. Люминесценция комплекса **64** в дихлорметане выглядит как нечто среднее между двумя вышеупомянутыми состояниями. На основании полученных данных авторы делают вывод о наличии в исследуемом соединении близких по энергии MLCT и локализованном на алкинильном лиганде LC состояний, переходящих друг в друга в зависимости от внешних условий, в данном случае, полярности растворителя.

Ещё один известный хромофор, а именно пиридил-функционализированное производное кумарина, был введён в ацетилацетонатные платиновые комплексы **65** и **66** в работе [48] (Рисунок 8а).

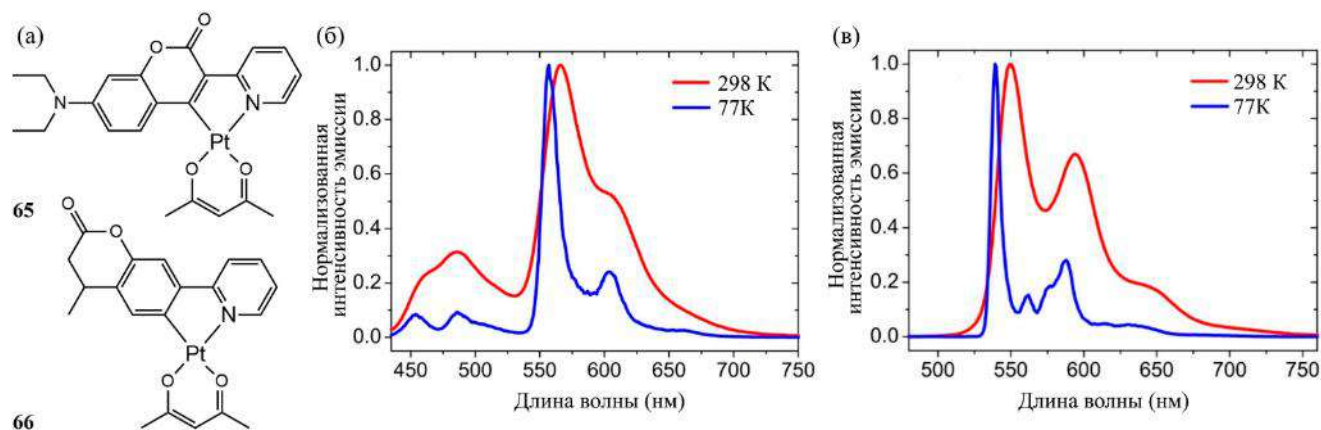


Рисунок 8. (а) Структурная формула комплексов **65** и **66**; (б), (в) спектры эмиссии комплексов **65** и **66** соответственно при 298 К ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и 77 К (МТНФ) [48].

Комплекс **66**, в отличие от соответствующего свободного лиганда, обладает высоким квантовым выходом люминесценции и демонстрирует эмиссионные полосы с вибронным расщеплением (Рисунок 8б). Как и ожидается для LC возбуждённого состояния, это расщепление усиливается при охлаждении до 77К. Интересно, что схожий по строению и хромофорному фрагменту комплекс **65**

обладает так называемой двойной эмиссией – одновременно проявляет как флуоресцентную, так и фосфоресцентную полосы в своём спектре. По-видимому, для этого соединения скорость интеркомбинационной конверсии сравнима со скоростью синглет-синглетной излучательной релаксации.

В рамках применения в качестве эмиттера для OLED-устройств лиганд-центрированная люминесценция обладает одним важным преимуществом по сравнению эмиссией, вызванной различными видами переносами заряда. Это преимущество заключается в уменьшенной полуширине полосы эмиссии, что важно для получения чистых цветов, необходимых для электролюминесцентных устройств. Особенно ценны люминофоры синего цвета, и работа [49] посвящена решению этих двух задач. Авторы синтезировали два транс-ННС комплекса платины(II) **67** и **68** (Рисунок 9а) на основе бутадиеновых лигандов. Известно, что в комплексах подобной структуры как правило проявляется люминесценция LC типа, и функционализация алкинильных лигандов, таким образом, будет влиять на неё. На Рисунке 9б приведены спектры эмиссии полученных соединений в тетрагидрофуране (ТГФ) и полиметилметакрилатных (ПММА) плёнках при комнатной температуре. В обоих случаях люминесценция отнесена к лиганд-центрированному характеру на основе наличия ярко выраженного вибронного расщепления и данных предыдущих работ по подобным системам. Величина вибронного расщепления соответствует частоте колебаний связи  $C\equiv C$ , а полуширина полосы 0–0 перехода составляет всего 10 нм ( $589\text{ см}^{-1}$ ) или 14 нм ( $596\text{ см}^{-1}$ ) для комплексов **67** и **68** соответственно. Несмотря на структурную схожесть исследованных систем, допирование ПММА плёнок комплексами **67** и **68** приводит к разным результатам. Квантовый выход люминесценции комплекса **68** практически не меняется при переходе из раствора в полимерную матрицу. В то же время, при допировании ПММА плёнок комплексом **67** происходит резкое увеличение квантового выхода по сравнению с раствором (от 0,25% до 57%). Как правило, в соединениях подобной структуры MC состояния лежат лишь незначительно выше по энергии, чем LC состояния. Схожесть фотофизических характеристик комплекса **68** в растворе и ПММА матрице, тем не менее, указывает

на недоступность металл-центрированного состояния благодаря относительно низкой энергии лиганд-центрированного состояния. Напротив, в случае комплекса **67**, обладающего более высокоэнергетическим LC состоянием, возможна безызлучательная релаксация в растворе из-за наличия термически доступного MC состояния. Кроме того, при переходе в ПММА плёнки жёсткость полимерной матрицы не способствует MC релаксации, поскольку предотвращает искажение структуры комплекса при возбуждении.

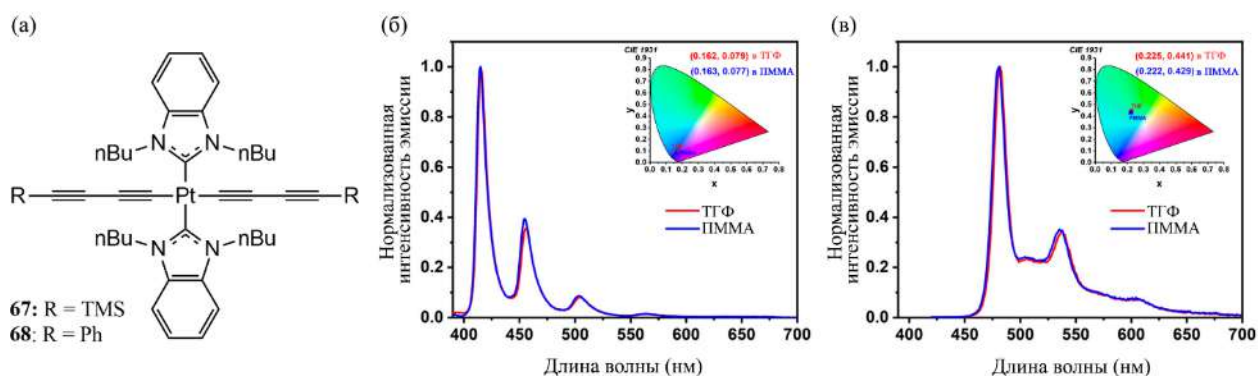


Рисунок 9. (а) Структурная формула комплексов **67** и **68**; (б), (в) спектры эмиссии комплексов **67** и **68** соответственно в растворе ТГФ и ПММА-плёнках [49].

При охлаждении до 77К спектры эмиссии комплексов **67** и **68** в растворах МТНФ ещё сильнее сужаются, что дополнительно указывает на LC характер возбуждённого состояния. Полуширина полос 0–0 переходов уменьшаются до 4 и 8 нм соответственно. Авторы заключают, что цветовые координаты эмиссии комплекса **67** близки к стандартным цветовым координатам чистого синего, и благодаря высоким квантовым выходам это соединение может быть успешно использовано для изготовления синего OLED-устройства.

### 1.1.5. Состояния с внутрилигандным переносом заряда (ILCT)

В случае, если в структуре координированного лиганда присутствует как донорный, так и акцепторный фрагмент, может происходить ещё один тип переноса заряда – внутрилигандный. Как и вышеперечисленные типы переноса заряда, он характеризуется широкими бесструктурными эмиссионными полосами,

подверженными сольватохромизму. Времена жизни возбуждённого состояния для такой люминесценции будут как правило выше, чем для комплексов с MLCT типом. Это может объясняться сравнительно небольшим изменением геометрии при внутрелигандном переносе заряда, ведь оно практически не затрагивает металлоцентр. Также, ILCT состояние отличается повышенной устойчивостью к тушению за счёт образования эксиплексов. Формально, это тушение происходит из-за атаки основаниями Льюиса свободной координационной вакансии на металле, и облегчается в случае MLCT состояний, повышающих электрофильность металлоцентра в возбуждённом состоянии. В случае внутрелигандного переноса заряда повышается электрофильность донорного фрагмента внутри лиганда. ILCT возбуждённое состояние, как правило, близко по энергии к другим возбуждённым состояниям, присутствующим в комплексе, или смешано с ними [19,29].

Первым же примером в этом разделе будет продемонстрировано, что ILCT возбуждённое состояние, подобно MLCT состоянию, может быть энергетически близко к внутрелигандному, и «переключаться» в зависимости от внешних условий. В работе [50] рассмотрен в том числе комплекс **69** на основе тридентатного N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N лиганда с 4-(диметиламино)фенильным заместителем в четвёртом положении (Рисунок 10а). Его эмиссия проявляется в виде широкой бесструктурной полосы в растворе дихлорметана и проявляет устойчивость к концентрационному тушению. Как предполагают авторы, введение электрон-донорной аминогруппы в качестве заместителя повышает энергию 4-(диметиламино)фенильного заместителя настолько, что появляется отдельная молекулярная орбиталь, локализованная на этом фрагменте. В результате LC характер возбуждённого состояния меняется на ILCT. Интересно, что по-видимому, ILCT и LC возбуждённые состояния находятся близко по энергии, и при постепенном изменении полярности растворителя от ацетонитрила до четырёххлористого углерода тип эмиссии меняется (Рисунок 10б). Устойчивость к образованию эксимеров в дихлорметане объясняется тем, что возбуждённое состояние с внутрелигандным переносом заряда будет иметь невысокое сродство к невозбуждённым молекулам, играющим роль основания Льюиса.

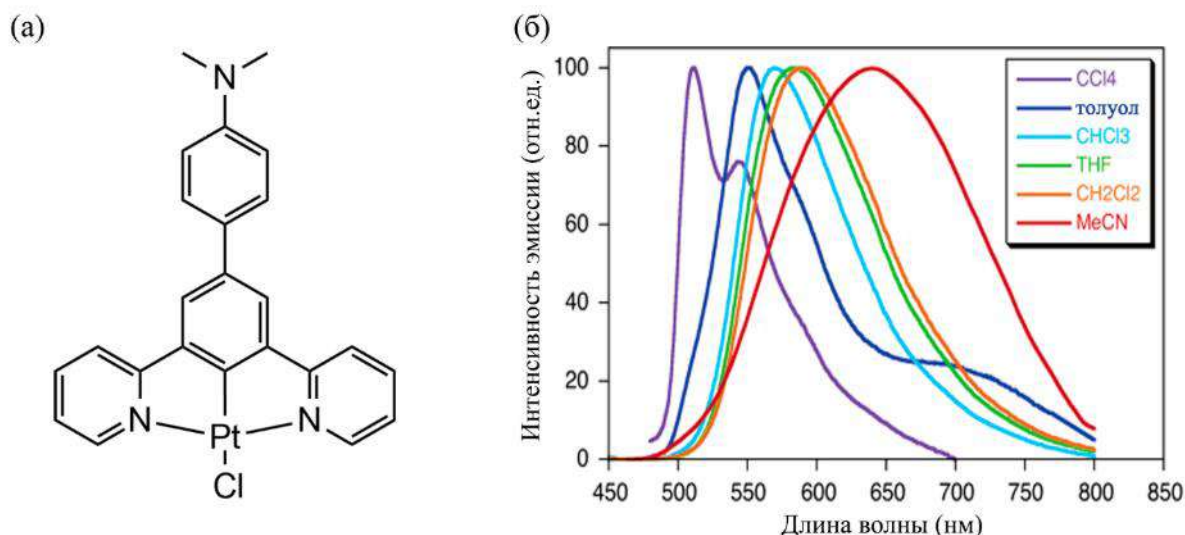


Рисунок 10. (а) Структурная формула комплекса **69**; (б) спектры эмиссии комплекса **69** при 298К в CCl<sub>4</sub>, толуоле, CHCl<sub>3</sub>, ТГФ, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>CN [50].

Схожее поведение продемонстрировал комплекс **70** на основе тетраденатного лиганда (Рисунок 11а), описанный в исследовании [51]. Этот лиганд был выбран из-за своей стерической загруженности, препятствующей агрегации. Также, в его структуре присутствует как донорный, так и акцепторный фрагмент, что может благоприятствовать проявлению внутрелигандного типа переноса заряда. Действительно, комплекс **70** продемонстрировал широкую бесструктурную полосу люминесценции в растворе дихлорметана (Рисунок 11б). При смене растворителя на менее полярный наблюдался гипсохромный сдвиг и постепенное появление вибронного расщепления. Таким образом, авторы сделали вывод о наличии близких по энергии LC/MLCT и ILCT/MLCT состояний в комплексе **70**, что было подтверждено квантово-химическими расчётами.

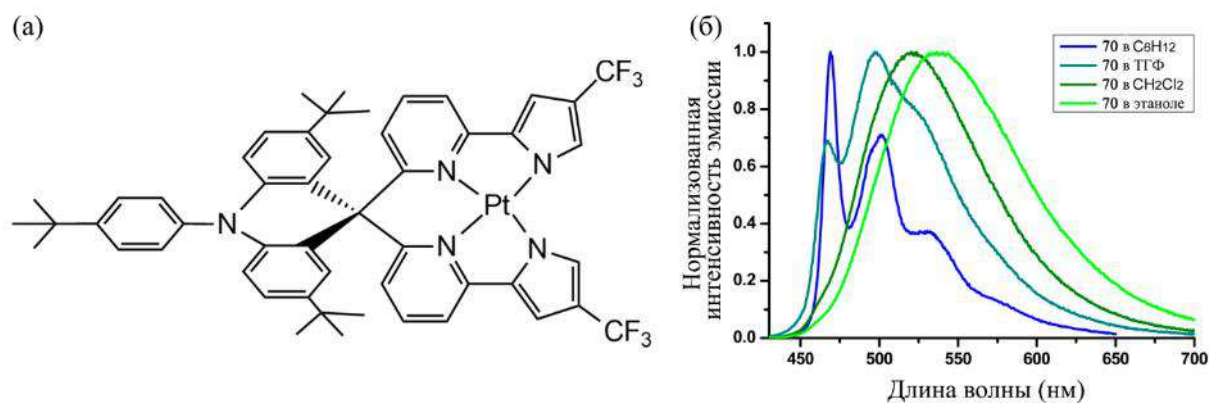


Рисунок 11. (а) Структурная формула комплекса **70**; (б) спектры эмиссии комплекса **70** при 298К в циклогексане, ТГФ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и этаноле [51].

Ещё более сложную природу возбуждённого демонстрируют хлоридные комплексы **71–73** на основе циклометаллирующего 6,6'-замещённого 2,2'-бипиридина, несущего также сложноэфирный фрагмент в пятом положении (Рисунок 12а) [52]. В этой работе показано, что именно этот электрон-акцепторный заместитель в бипиридиновом лиганде приводит к значительным изменениям эмиссионных свойств комплексов. Авторы сравнивают соединения **71** и изоструктурное соединение без сложноэфирного фрагмента и указывают на изменение природы возбуждённого состояния с MLCT на смешанный ILCT/LC/MLCT тип с преобладающим внутрелигандным переносом заряда. Это отражается на спектрах люминесценции в виде значительного батохромного сдвига (Рисунок 12б). Интересно, что введение донорной метокси-группы в фенильные фрагменты, находящиеся в 6 и 6' положениях бипиридина (комплекс **73**) приводит к увеличению вклада LC состояния в эмиссию и уменьшения вклада MLCT. Вследствие этого спектр люминесценции комплекса **73** сдвинут гипсохромно относительно остальных и обладает слабо выраженным вибронным расщеплением.



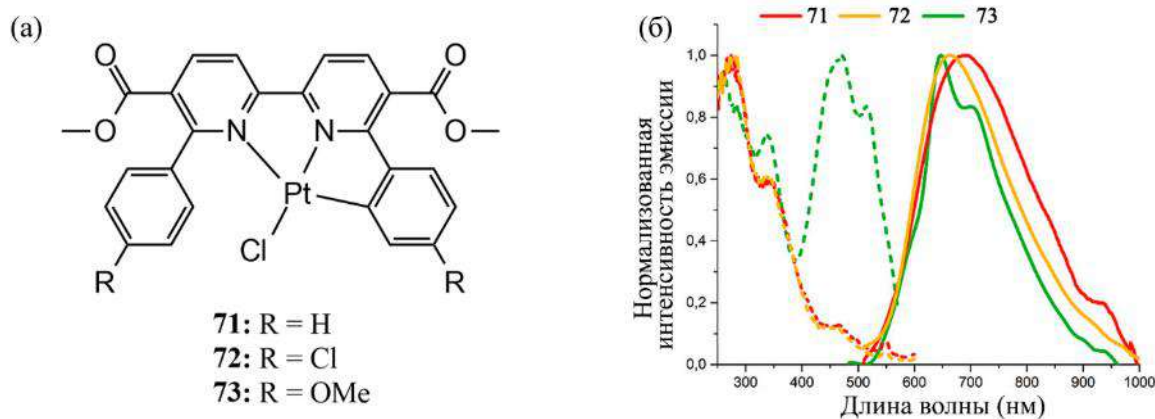


Рисунок 12. (а) Структурная формула комплексов 71–73; (б) спектры возбуждения и эмиссии комплексов 71–73 при 298К в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [52].

## 1.2. Особенности фотофизических свойств комплексов платины(II), связанные с агрегацией

Как уже было упомянуто ранее, комплексы платины(II), содержащие органические лиганды, при воздействии ультрафиолетового излучения способны демонстрировать различные возбуждённые состояния: металл- и лиганд-центрированные, а также переносы заряда с металла на лиганд, с лиганда на другой лиганд и внутри одного лиганда (Рисунок 13а). Однако, этот список можно дополнить особым состоянием, возникающим вследствие агрегации. Отличительной способностью плоско-квадратных комплексов является их склонность образовывать слабые взаимодействия металл-металл и/или лиганд/лиганд между близко расположенными молекулами. Металлофильные взаимодействия появляются вследствие наличия у комплексов платины(II) заполненных  $d_z^2$  орбиталей, расположенных перпендикулярно плоскости молекулы и лежащих ниже уровня ВЗМО. Именно эти орбитали способны к взаимодействию как с молекулами растворителя, так и с другими молекулами того же соединения.

Если изобразить упрощённую диаграмму молекулярных орбиталей для такой димерной структуры в сравнении с такой же диаграммой для мономера (Рисунок 13б), станет заметно, что их ВЗМО и НСМО расположены по-разному. Образование димера дестабилизирует заполненные  $d_z^2$  орбитали, и характер ВЗМО меняется с  $d\pi$ (лиганда) или  $d_z^2$  на  $\sigma^*$  (т.е. на  $d_z^2 \cdots d_z^2$ ). Образуется новое

возбуждённое состояние, называемое переносом заряда с металл/металла на лиганд (metal/metal-to-ligand charge transfer, MMLCT) [53–55]. Как правило, такое состояние обладает меньшей энергией перехода, чем возбуждённые состояния мономерных соединений.

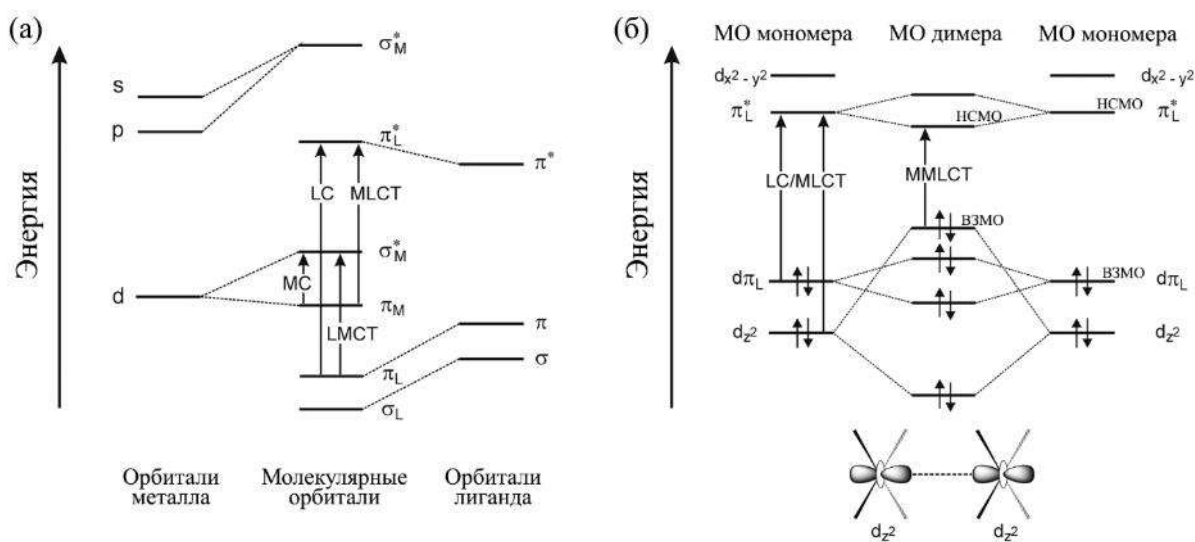


Рисунок 13. (а) Упрощённая диаграмма молекулярных орбиталей (МО) металлокомплекса и переходы различных возбуждённых состояниях; (б) упрощённая диаграмма МО для двух взаимодействующих комплексов Pt(II) [10].

Это явление было открыто относительно недавно, и ранние работы, описывающие его, в большинстве исследовали исключительно фотофизические свойства твёрдой фазы [54,56,57]. Одна из этих работ посвящена в том числе фотофизическим свойствам уже описанного ранее комплекса **5**, а точнее, его красной формы [27]. Упаковка этого комплекса способствует проявлению исключительно металлофильных взаимодействий, а спектр эмиссии представляет собой широкую бесструктурную полосу в красной области спектра, сужающуюся и испытывающую батохромный сдвиг при охлаждении. Именно это является отличительным признаком люминесценции по MMLCT типу. Батохромный сдвиг при охлаждении происходит из-за сокращения связи металл-металл ввиду сокращения всей элементарной ячейки при охлаждении [54,56].

В 2002 году вышла классическая работа Yam с сотр. [58], посвящённая агрегации за счёт металлофильных взаимодействий в растворе. Авторы

синтезировали комплексы **74** и **75** на основе терпиридиновых лигандов с дополнительными диинильными лигандами (Рисунок 14а). Комплекс **74** существует в двух кристаллических формах, тёмно-зелёной и красной. Первая представляет собой бесконечную практически линейную цепь с короткими контактами Pt...Pt (3.388 Å). Вторая демонстрирует димерную упаковку, с чередующимися длинами связей металл-металл величиной 3,394 и 3,648 Å. Комплекс **75**, как и ожидалось, не демонстрирует металлофильных взаимодействий из-за стерически нагруженных *трет*-бутильных заместителей в терпиридиновом лиганде, препятствующих агрегации.

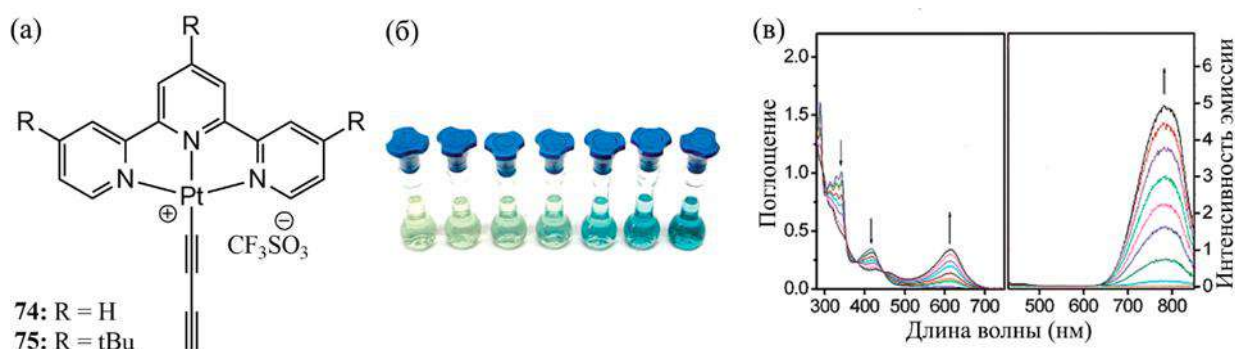


Рисунок 14. (а) Структурная формула комплексов **74** и **75**; (б) фотографии растворов комплекса **74** с различным содержанием диэтилового эфира; (в) изменение спектров поглощения и эмиссии комплекса **74** при 298 К в ацетонитриле при увеличении содержания диэтилового эфира [58].

При растворении комплекса **74** в ацетонитриле образуется жёлтый раствор со спектром поглощения, типичным для мономерных соединений Pt(II). Однако, при увеличении содержания диэтилового эфира в растворе комплекса постоянной концентрации вплоть до 80% происходит значительное изменение оптических и фотофизических свойств (Рисунок 14б, в). Полученные растворы оставались стабильными в течение более чем двух часов, и выпадение осадка не наблюдалось. Изменение цвета раствора и появление люминесценции при примерно 800 нм, по мнению авторов, было связано именно с появлением агрегатов в растворе. Соединение **74** нерастворимо в диэтиловом эфире, и добавление так называемого «плохого растворителя» ведёт к агрегации за счёт понижения растворимости.

Важно понимать, что энергия MMLCT переходов сильно зависит от расстояния металл–металл. Это означает, что существует принципиальная возможность управления оптическими и фотофизическими свойствами таких соединений при помощи изменения расстояния между атомами металлов [59]. Введение мостиковых лигандов или лигандов-спейсеров позволяют варьировать цвет платиновых комплексов: при соединении платиновых металлоцентров короткими мостиками наблюдается батохромный сдвиг спектров поглощения и эмиссии, а при отдалении их в пространстве проявляются свойства мономеров. Например, замещение монодентатного фосфина в комплексах платины(II) на мостиковые полидентатные со значительным изменением фотофизических свойств описано в работах [60–62]. Структурные формулы трёх таких комплексов и спектры их эмиссии приведены на Рисунок 15.

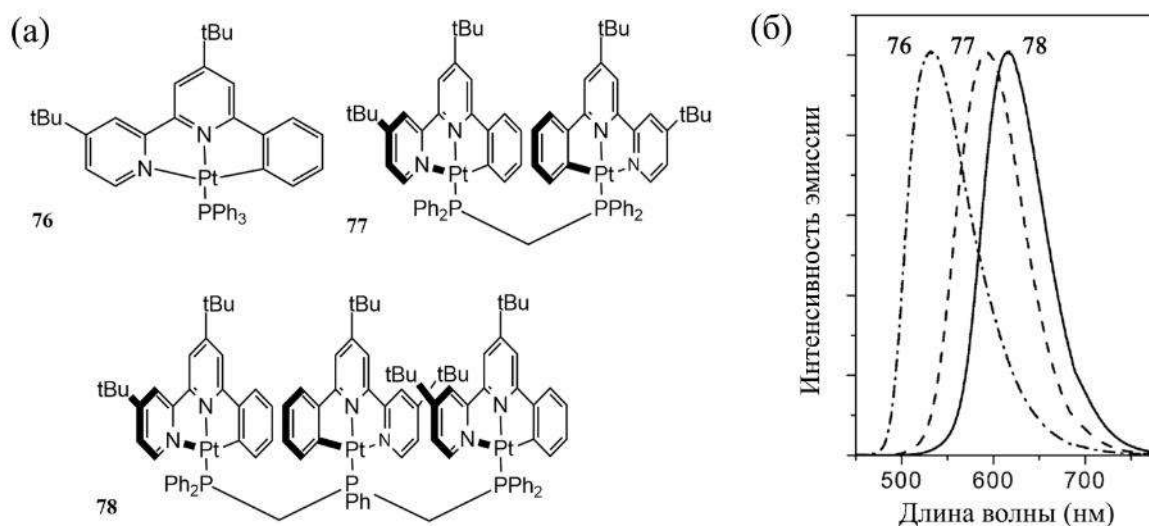


Рисунок 15. (а) Структурные формулы комплексов **76**, **77** и **78**; (б) спектры эмиссии комплексов **76**, **77** и **78** в твёрдой фазе, к.т. [61]

В некоторых случаях агрегаты с металлофильными взаимодействиями способны разрушаться и вновь образовываться, что, конечно, отражается на их оптических и фотофизических свойствах. Этот феномен может проявляться в наличии у соединения механохромного отклика (изменении люминесценции при механическом воздействии), вапохромного отклика (то же при обработке парами растворителя) и других так называемых *stimuli-responsive* свойств [63–68].

В работе [68] были синтезированы и охарактеризованы нейтральные *трет*-бутилизотиоцианидные комплексы платины(II) **79** и **80** с дополнительными циклометаллирующими лигандами на основе фенилпиридина (Рисунок 16а). Исследованные комплексы склонны к агрегации при высоких концентрациях в растворе, что отражается на спектрах поглощения и эмиссии в виде появления дополнительной полосы в красной области спектра. Соединения **79** и **80** обладают высокой склонностью к псевдополиморфизму с участием различных растворителей, образуя различные 1D цепи за счёт металлофильных и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий в твёрдой фазе. Изменение длины этих контактов влечёт изменение люминесценции от зеленовато-жёлтой до красной. Комплексы **79** и **80** обладают широким набором *stimuli-responsive* свойств, среди них вапохромизм, сольватохромизм, термохромизм и механохромизм (Рисунок 16б, в). По-видимому, вапохромные и сольватохромные эффекты проявляются благодаря наличию полостей в кристаллических структурах, которые могут быть обратимо заняты молекулами растворителя, приводя к перестройке всей элементарной ячейки. Растирание порошков соединений **79** и **80** сильно влияет на упаковку молекул в твёрдой фазе, вызывая переход к оранжевой эмиссии и потерю кристалличности.

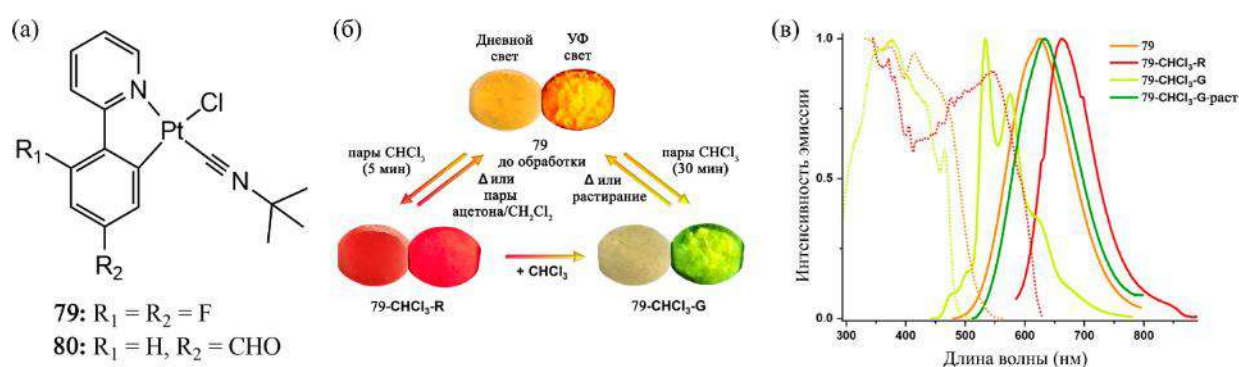


Рисунок 16. (а) Структурная формула комплексов **79** и **80**; (б) фотографии комплекса **79** при разных воздействиях; (в) спектры возбуждения и эмиссии комплекса **79** в твёрдой фазе при 298 К (79- $CHCl_3$ -G-раст – форма после растирания 79- $CHCl_3$ -G) [68].

Явление агрегации комплексов платины(II) представляет собой мощный инструмент влияния на фотофизические свойства получаемых соединений. Данная работа, однако, не ставит целью всесторонне рассмотреть эту тему и отсылает любопытного читателя к нескольким исчерпывающим обзорам [10,59,69–72].

### 1.3. Комплексы платины(II) на основе алкинильных лигандов

Как было указано в подразделе 1.1, для усиления люминесцентных свойств комплексов платины(II) необходимо введение лигандов сильного поля, повышающих энергию металл-центрированных возбуждённых состояний. Один из самых распространённых подходов на сегодня – это введение  $\sigma$ -донорных алкинильных лигандов. Эти молекулы обладают рядом преимуществ, а именно, возможностью относительно лёгкой функционализации и простым введением в координационную сферу Pt(II) за счёт медь-катализируемого замещения хлорида на алкин. Кроме того, при взаимодействии  $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ – $d\pi(\text{Pt})$   $\pi$ -донорные свойства алкинильного лиганда приводят к дестабилизации ВЗМО соответствующего комплекса платины, понижая энергию люминесцентных возбуждённых состояний [19,73]. Также алкинильные лиганды как правило, не препятствуют образованию металлофильных взаимодействий, что позволяет дополнительно варьировать эмиссионные свойства в компактной фазе. Введение таких лигандов, несущих люминесцентный фрагмент на периферии, может приводить к образованию соединений с двойной эмиссией или проявлению LC возбуждённых состояний. Наконец, алкинильные лиганды могут вступать в некоторые реакции и после координации на платиновом фрагменте [74,75], открывая дополнительные возможности вариации фотофизических свойств за счёт пост-синтетической модификации.

Неудивительно, что с момента получения первых алкинильных комплексов платины, датируемого 1994 годом [76], эта область привлекает так много интереса исследователей. Принимая во внимание огромное количество работ и будучи

ограниченными в объёме, мы дадим лишь краткий обзор положения дел в этой области на сегодняшний момент.

### 1.3.1. Бис-алкинильные комплексы

Бис-алкинильные комплексы Pt(II) можно для удобства разделить на цис- и транс- производные. Более широкое распространение получили первые, поскольку исследование подобных соединений началось с диимин-содержащих комплексов Pt(II). Как уже обсуждалось выше, люминесцентные свойства плоско-квадратных комплексов могут ухудшаться вследствие структурного искажения возбуждённого состояния, и бидентатные лиганды позволяют это преодолеть. Кроме того, введение дииминовых лигандов является достаточно простым процессом. Несколько ранних работ, исследующих эмиссионные состояния цис- бис-алкинильных комплексов платины(II) рассмотрены в сообщении [19]. В него вошли в том числе уже рассмотренные в подразделе 1.1 статьи [37] и [46]. Из этого же обзора можно вывести о том, что введение различных алкинильных лигандов позволяет добиться большой вариативности возбуждённых состояний и длин волн люминесценции бис-алкинильных платиновых комплексов.

Бис-алкинильные комплексы платины как цис-, так и в транс-конфигурации могут быть использованы для получения различных гетерометаллических соединений. В обзоре [77] описано более 170 таких соединений и супрамолекулярных агрегатов с необычной топологией. Например, в работе [78] показано, что люминесценция платиново-кадмиевых систем зависит от конфигурации исходного комплекса Pt(II): цис-системы имеют более синюю люминесценцию, чем транс-соединения. Ещё один пример супрамолекулярной структуры на основе бис-алкинильных комплексов платины(II) приведён в статье [79]. Образование платиново-серебряных кластеров сложной топологии позволило получить красную люминесценцию, происходящую из  $[Pt_2Ag_4 \rightarrow RC\equiv C^-]$  состояния.

Некоторые бис-алкинильные комплексы платины(II) нашли применение в прототипах OLED устройств, как указано в обзоре [80]. Один из них – транс-

фенилалкинильный комплекс с дополнительными NHC лигандами [81]. Он показал достаточно высокую квантовую эффективность в качестве допанта в эмиссионном слое, но оказался неустойчивым к выгоранию. Фотофизическим свойствам алкинил-карбеновых комплексов Pt(II) и их применению в фотолюминесцентных устройствах посвящён обзор [82].

Бис-алкинильные комплексы платины(II) зачастую демонстрируют *stimuli-responsive* свойства, применимые во многих областях, от сенсинга до запоминающих устройств. В обзоре [83] приводятся примеры подобных систем. В работах [84,85], упомянутых в обзоре, описаны необычные фотохромные цис- и транс-алкинильные соединения платины, способные к обратимой циклизации на периферии лигандного окружения при облучении ультрафиолетовым излучением с разной длиной волны. Авторы предполагают, что эти соединения могут служить как фотопереключатели в том числе в запоминающих устройствах. Ещё один интересный пример вапохромных свойств цис-бис-алкинильных комплексов платины(II) представлен в статье [63]. Функционализированный BR<sub>3</sub> группой на периферии лигандного окружения, этот комплекс демонстрирует изменение цвета люминесценции в твёрдой фазе при обработке парами как полярных, так и неполярных растворителей. Авторы статьи подчёркивают, что в отличие от многочисленных литературных примеров, вапохромизм в этой системе вызван не изменением длин слабых контактов, а локальными взаимодействиями молекул растворителя с комплексом, приводящими к изменению энергии различных возбуждённых состояний.

### 1.3.2. Моно-алкинильные комплексы

По сравнению с комплексами на основе моно- и бидентатных лигандов, соединения с тридентатными лигандами позволяют добиться большей жесткости координационного окружения платинового металлоцентра. Это позволяет избежать скручивающих деформаций возбуждённого состояния, благоприятствующих безызлучательной релаксации. Так, лиганды на основе терпиридина способны фиксировать плоскую геометрию металлоцентра. Тем не



менее, bite angle, так называемый «угол взаимодействия», не идеально подходит по размеру иону Pt(II), что уменьшает силу этого лиганда и понижает энергию металл-центрированных состояний. Преодолеть это помогает введение дополнительного лиганда сильного поля, и алкинильные лиганды идеально подходят для этой задачи [19,73].

Один из первых примеров рассмотрения люминесцентных свойств моно-алкинильных комплексов платины(II) приведён в работе Yam [86]. В ней были синтезированы несколько систем на основе терпиридинового лиганда и показано, что энергия эмиссионного состояния уменьшается при увеличении электрон-донорных свойств алкинильного лиганда. Эта работа дала старт многочисленным исследованиям терпиридиновых комплексов платины(II) с различными алкинильными лигандами. Среди них проводилось как уже знакомое нам по статье [58] изучение агрегационных эффектов в растворах, так и получение низкомолекулярных гелей [87,88] и pH-чувствительных соединений [89–93].

Отличный обзор [94], посвящённый применению металлокомплексов в биосенсинге, биовизуализации и тераностике, рассматривает в том числе и терпиридиновые комплексы Pt(II) с дополнительными алкинильными лигандами для люминесцентной биовизуализации лизосом в живых клетках и сенсинга G-квадруплекса, что может быть использовано для определения раковых заболеваний и неврологических расстройств. Наконец, моно-алкинильные комплексы платины(II) на основе N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N лигандов широко используются для самосборки супрамолекулярных функциональных материалов благодаря склонности к металлофильным взаимодействиям [95].

Моно-алкинильные платиновые комплексы не ограничены лишь N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N производными. Циклометаллирование, или присоединение полидентатного лиганда к металлу через ковалентную связь металл-углерод и обычные координационные связи для остальных сайтов, представляет собой мощный инструмент для создания люминесцентных комплексов. Такие пинцерные (или клешневидные) лиганды обладают важным преимуществом относительно терпиридиновых лигандов: они являются гораздо более сильными  $\sigma$ -донорами за

счёт фрагмента “C<sup>-</sup>” и, следовательно, являются лигандами более сильного поля. Акцепторный характер π-типа обеспечивается координированными пиридиновыми фрагментами. Таким образом удаётся повысить энергию металл-центрированных состояний и усилить люминесценцию циклометаллированных систем [73].

Замечательный обзор [96] рассматривает моно-алкинильные соединения платины(II) с C<sup>N</sup>N, N<sup>C</sup>N и C<sup>N</sup>C лигандами. Наиболее яркие эмиссионные свойства присущи N<sup>C</sup>N системам, что, по-видимому, связано с укорочением связи Pt–C в циклометаллирующем фрагменте и вызванным этим повышением энергии d-d переходов. Наименее интенсивная эмиссия свойственна C<sup>N</sup>C системам: так, единственные описанные в литературе моно-алкинильные комплексы на основе 2,6-дифенилпиридина не люминесцируют в растворе и обладают лишь очень слабой эмиссией в твёрдой фазе [97]. В этом контексте мы не можем не упомянуть расчётную работу [98], в которой использовались DFT/TD-DFT подходы для исследования различной эффективности люминесценции в различных циклометаллированных системах. Отсутствие люминесценции циклометаллированного C<sup>N</sup>C комплекса объяснялось сильным искажением структуры возбуждённого состояния.

Циклометаллированные моно-алкинильные комплексы платины(II) нашли применение в самых различных сферах. Среди них OLED устройства [12,18,99,100], органические полевые транзисторы (organic field-effect transistor, OFET) [101,102], нелинейная оптика [103–105], триплетная фотосенсибилизация [106,107] и сенсинг на различные ионы металлов [108–110].

Итак, мы рассмотрели некоторые современные исследования на тему алкинильных комплексов Pt(II) и показали, что вариация алкинильных лигандов позволяет тонко настраивать люминесценцию этих систем. Насколько нам известно, на настоящий момент в литературе не представлены данные о фотофизических свойствах алкинильных соединений платины(II), несущих фосфониевые фрагменты на периферии лигандного окружения. Свойства фосфоний-содержащих систем типа «донор-линкер-акцептор» и их потенциальная применимость в качестве лигандов рассматриваются в подразделе 1.4.

#### 1.4. Системы «донор-линкер-акцептор» на основе фосфониевых солей

Заряженные органические молекулярные хромофоры обладают широким спектром фотофизических и электрохимических свойств, применяемых во множестве задач. Одним из важных подклассов данных соединений являются системы с внутримолекулярным переносом заряда, так же известные как «push-pull» системы или системы «донор-линкер-акцептор» или D-π-A. Последнее название полностью отражает строение этих молекул, несущих функциональные группы с положительным мезомерным или индуктивным эффектом (например, –OR, –NH<sub>2</sub>, –OH или –NR<sub>2</sub>), то есть группы-доноры, и акцепторные фрагменты с отрицательным мезомерным или индуктивным эффектом (например, –CHO, –NO<sub>2</sub>, –CN), то есть группы-акцепторы. Эти части объединяются в единую молекулу с помощью π-сопряжённого линкера. Важной особенностью таких соединений является возможность управления люминесцентными свойствами за счёт изменения всех трёх фрагментов – как донора и акцептора, так и линкера [111].

Область молекулярных хромофоров с внутримолекулярным переносом заряда до недавнего времени была традиционно представлена азот- и кислородсодержащими соединениями. Однако на данный момент всё большее внимание уделяется фосфоросодержащим соединениям. Фосфор весьма удобен для конструирования элементарноорганических соединений благодаря близкими к углероду значениям электроотрицательности и возможностью простого перехода из трёхвалентного состояния в четырёх- и пятивалентное. Так, алкилирование органических фосфинов приводит к образованию алкинилфосфониевых катионов, обладающих сильными акцепторными свойствами и пригодных для конструирования систем «донор-линкер-акцептор». Особую важность представляет тот факт, что электронные свойства фосфониевого катиона и степень делокализации электронной плотности могут быть тонко настроены модификацией радикалов, связанных с фосфором.

Способы синтеза и некоторые свойства катионных фосфорорганических хромофоров с внутримолекулярным переносом заряда рассмотрены в обзоре [2].

Исследование этих соединений началось в 1991 году с молекулы, несущей фосфониевый катион и боратный анион, соединённые дифениленовым линкером [112]. Эта молекула проявляла значения первой гиперполяризуемости (величины, характеризующей нелинейно-оптическую активность отдельной молекулы хромофора), сравнимые с *para*-нитроанилином, что делало её пригодной для генерации второй оптической гармоники. Сольватохромные и нелинейно-оптические свойства подобных систем были впоследствии изучены в работах [113–115]. Позже появились исследования, посвящённые использованию «push-pull» молекул на основе фосфониевых солей в качестве колориметрических и люминесцентных сенсоров на фторид-анион [116–118]. Дальнейшее развитие эта тема получила в работах группы Кошевого, продемонстрировавших, что соединение фосфониевого фрагмента с сильным электрон-донором посредством различных линкеров приводит к образованию систем с внутримолекулярным переносом заряда, обладающих яркой люминесценцией с квантовыми выходами вплоть до 95% и варьированной длиной волны эмиссии [119,120]. Эти соединения также способны к двухфотонному поглощению с высокой эффективностью.

Известно, что катион фосфония склонен локализоваться в митохондриях, что широко используется в биовизуализации [121]. Фосфониевые фрагменты также используются для повышения растворимости и биосовместимости гидрофобных органических соединений. Так, в работе [122] была сконструирована фосфоний-функционализируемая структура типа BODIPY (boron-dipyrromethene, бор-дипиррометен), применённая для визуализации раковых клеток.

До настоящего времени системы «донор-линкер-акцептор» на основе фосфониевых солей не использовались в качестве лигандов для комплексов металлов. В 2022 году наша научная группа разработала новые алкинилфосфониевые «push-pull» производные с различными  $\pi$ -сопряжёнными линкерами  $P_1-P_n$  (Схема 4) и применила их для создания бис-алкинильных комплексов Au(I) [6]. Некоординированные фосфониевые соли оказались эффективными эмиттерами с квантовыми выходами флуоресценции до 77%. При координации их на золото(I)-металлоцентр, люминесценция приобрела

триплетный характер и испытала батохромный сдвиг. Вариация линкера в алкинилфосфониевых лигандах позволила контролируемо менять длину волны фосфоресценции. Комплексы с лигандами **P<sub>2</sub>** и **P<sub>3</sub>** продемонстрировали также дополнительную флуоресцентную полосу, которая в случае последнего комплекса имела высокую интенсивность. Это привело к получению белой эмиссии в растворах ДМСО и ПММА-плёнках.

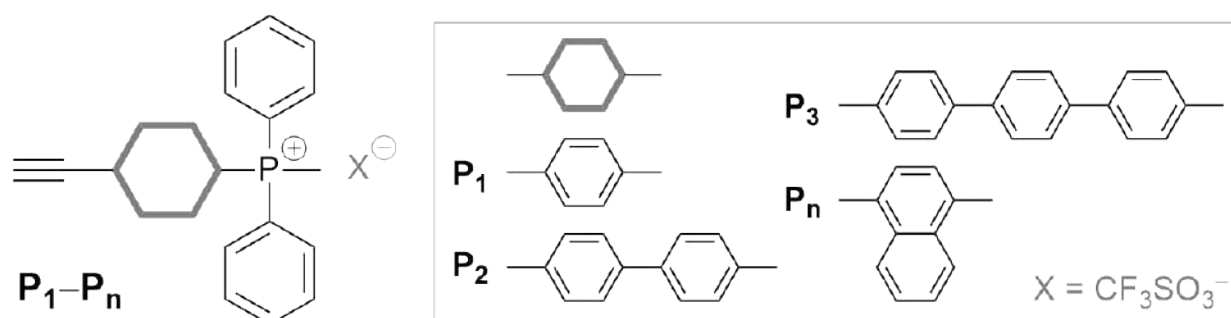


Схема 4. Алкинилфосфониевые лиганды **P<sub>1</sub>-P<sub>n</sub>**.

Итак, исходя из литературных данных, было принято решение исследовать координацию синтезированных алкинилфосфониевых лигандов на платиновый металлоцентр для получения эффективных триплетных эмиттеров с управляемыми фотофизическими характеристиками.

## ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. Выбор объектов исследования

Обзор литературы показал, что комплексы платины(II) на основе алкинильных лигандов являются многообещающими объектами для исследования. Введение лиганда сильного поля улучшает эмиссионные характеристики комплексов, а особенности платинового металлоцентра позволяют дополнительно изменять люминесценцию за счёт агрегационных эффектов.

Алкинилфосфониевые соли  $P_1-P_n$  были выбраны в качестве лигандов во многом благодаря их способности к внутримолекулярному переносу заряда, приводящему к появлению ярко выраженной люминесценции как в некоординированном виде, так и в составе комплексов золота(I). Варьируя длину и конденсированность линкера, можно добиться контролируемого изменения длины волны эмиссии. Акцепторный фосфониевый фрагмент способен влиять на положение граничных орбиталей, что также сказывается на люминесцентных характеристиках. Наконец, введение заряженной группы на периферию лигандного окружения требует наличия противоиона, что также может быть использовано для управления люминесцентными свойствами получаемых систем преимущественно в твёрдой фазе.

В качестве дополнительных лигандов для синтеза бис-алкинильных комплексов были использованы дииминовый ( $N^{\wedge}N$ ) 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин (**dtbpy**) и монодентатные трифенилфосфиновый ( $PPh_3$ ) и цианидный ( $CN$ ) лиганды. Таким образом покрываются все возможные варианты геометрии бис-алкинильных комплексов: цис- и транс- в случае комплексов с **dtbpy** и  $PPh_3$  соответственно, а также оценивается влияние заряда на свойства полученных систем.

Для синтеза более жёстких структур моно-алкинильных комплексов использовались тридентатный  $N^{\wedge}N^{\wedge}N$  2,2':6',2"-терпиридин (**terpy**), а также циклометаллирующие  $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  и  $C^{\wedge}N^{\wedge}C$  лиганды 6-фенил-2,2'-бипиридин (**phbpy**) и 2,6-дифенилпиридин (**dphpy**). Такой набор дополнительных лигандов позволил

исследовать все возможные зарядовые состояния в случае моно-алкинильных систем. Немаловажным является тот факт, что практически все вышеперечисленные дополнительные лиганды являются коммерчески доступными, что позволяет как сэкономить время на их синтезе, так и легко воспроизвести синтез по литературной методике при необходимости.

В литературе также встречаются примеры комплексов платины(II) с N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N циклометаллирующими лигандами, к примеру, с 2,6-дипиридилбензолом (**dpbz**), проявляющие эффективную люминесценцию. В настоящей работе были сделаны попытки синтеза данных соединений, к сожалению, они оказались недостаточно результативными. Подробнее об этих системах см. подраздел 2.2.4.

В соответствии с планом исследования, глава 2 разделена на две смысловые части: синтез (раздел 2.2) и исследования фотофизических свойств полученных соединений (раздел 2.3). Каждый раздел разделён на подразделы, посвящённые конкретным комплексам платины(II).

## 2.2. Синтез комплексов платины(II)

Синтез разнообразных как бис-, так и моно-алкинильных комплексов платины(II) описан в многочисленных литературных источниках. Как правило, в качестве исходных соединений использовали хлоридные производные платины с соответствующими дополнительными лигандами. Реакция происходила в таких органических растворителях, как дихлорметан (ДХМ) или N,N-диметилформамид (ДМФА) в присутствии различных алифатических аминов в качестве основания и иодида меди(I) в качестве катализатора. Однако, присутствие заряженной фосфониевой группы на периферии лигандного окружения приводило к необходимости модификации литературных методик. Таким образом, данный раздел посвящён синтезу пяти различных серий комплексов платины(II), а также доказательству их состава и строения.

### 2.2.1. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным N^N лигандом

В ходе настоящей работы были синтезированы четыре комплекса платины(II) на основе алкинилфосфониевых лигандов  $P_1-P_n$  с трифлатным противоионом с дополнительным дииминовым лигандом **dtbpy**. Дополнительный лиганд был выбран в связи с наличием в его структуре стерически нагруженных *tert*-бутильных групп, препятствующих агрегации плоскоквадратных комплексов платины(II) и, следовательно, улучшающих растворимость целевых соединений (Схема 5).

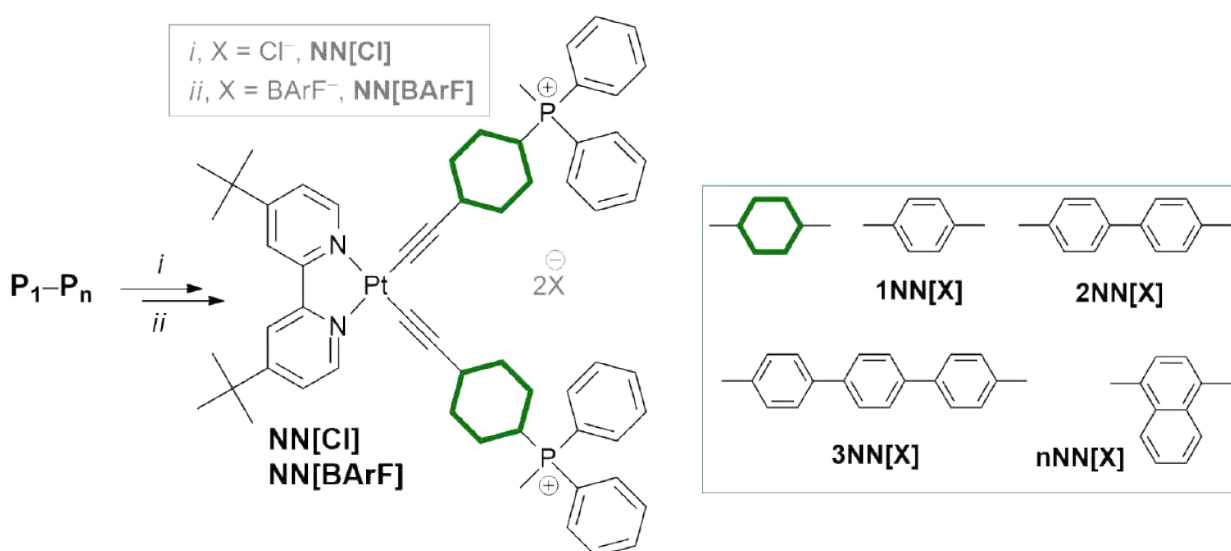


Схема 5. Синтез комплексов  $NN[Cl]$  и  $NN[BArF]$ . *i* =  $Pt(dtbpy)Cl_2$ ,  $CuI$ , ДХМ: $Et_3N$  = 7:1, 18 часов, к.т. Далее без выделения: ДХМ, ТМАСI, 1 час, к.т.; *ii* =  $NaBArF$ , дихлорметан, 1 час, к.т.

На первой стадии происходило медь-катализируемое замещение хлорида на алкин по литературной методике [123,124]. Реакционная смесь была разделена при помощи двухстадийной колоночной хроматографии (1: силикагель,  $CH_2Cl_2 \rightarrow$  ацетон  $\rightarrow CH_2Cl_2 + 30\%$  MeOH; 2: алюмогель,  $CH_2Cl_2 + 50\%$  ацетон  $\rightarrow CH_2Cl_2 + 4\%$  MeOH). Вторая стадия колоночной хроматографии была проведена для избавления от примеси хлорида триэтиламмония, чей  $R_f$  (фактор удерживания) был очень схож с  $R_f$  целевого комплекса при использовании силикагеля.



По результатам данного синтеза мы ожидали получить трифлат-содержащие комплексы платины(II), однако основным продуктом данной реакции не содержал сигналов в спектре ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$  (Рисунок П1–П4). По-видимому, в ходе реакции уходящая хлоридная группа, ранее занимающая положение во внутренней координационной сфере платины(II), брала на себя роль хлорид-аниона, находящегося уже во внешней сфере целевого комплекса. Далее мы будем называть это явление «миграцией противоиона». При дальнейшем масштабировании синтеза удалось также выделить трифлат-содержащую фракцию, отличающуюся от хлорид-содержащей лишь сигналом в спектре ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ . Распределение этих противоионов в реакционной смеси носит случайный характер, и поэтому соотношения трифлат- и хлорид-содержащих фракций не воспроизводятся в ходе синтеза. Для преодоления этого недостатка в дальнейшем была введена дополнительная стадия: реакционная смесь по окончании синтеза была упарена досуха и перерастворена в дихлорметане. К получившемуся раствору был добавлен избыток хлорида тетраметиламмония (ТМАСl), и реакционная смесь перемешивалась в течение часа при комнатной температуре. Дальнейшее выделение проходило согласно вышеприведенной схеме.

Выходы реакций в пересчёте на хлорид-содержащий продукт после данных стадий составили 58-82%. Исследуемые вещества представляют собой жёлтые порошки, хорошо растворимые в дихлорметане и диметилсульфоксиде, слабо растворимые в ацетоне и нерастворимые в диэтиловом эфире и гексане. Интересной особенностью является их способность растворяться в воде.

Следующая ступень реакции включала в себя обмен хлоридного иона на анион  $\text{VArF}^-$  при помощи взаимодействия с  $\text{NaVArF}$ . В результате были получены оранжевые хлопьевидные порошки, изначально формирующиеся в виде сухой пены. Замена противоиона привела к значительному улучшению растворимости: целевые соединения растворимы не только в дихлорметане, ДМСО и ацетоне, но и в диэтиловом эфире.

Все полученные комплексы были охарактеризованы при помощи полядерной спектроскопии ЯМР, ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа. Протонные спектры ЯМР были интерпретированы с помощью двумерного эксперимента <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY (Рисунок П1–П8). Количество сигналов, их относительная интегральная интенсивность и мультиплетность соответствуют предполагаемым структурам (Схема 5). В <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} спектрах ЯМР исследуемых комплексов присутствует один синглет с химическим сдвигом 21 м.д., принадлежащий характеристическому интервалу химических сдвигов фосфониевого фрагмента PPh<sub>2</sub>Me<sup>+</sup> [125]. Как уже было указано ранее, на спектрах ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F для комплексов **1NN[Cl]**–**nNN[Cl]** отсутствуют сигналы. Напротив, спектры ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F комплексов серии **NN[BArF]** демонстрируют единственный интенсивный сигнал, принадлежащий аниону BArF<sup>-</sup> (примерно 63 м.д.). ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **NN[Cl]** и **NN[BArF]** содержат единственный сигнал, полностью соответствующий предсказанному составу и изотопному распределению для иона [M]<sup>+</sup> (Рисунок П9, П10). В ИК-спектрах соединений **NN[BArF]** присутствует полоса, характерная для связи C≡C, координированной к металлу (Рисунок П11) [126].

Структура соединений **1NN[Cl]** и **2NN[Cl]** в твёрдой фазе была изучена при помощи рентгеноструктурного анализа. Рисунок 17 демонстрирует катионный фрагмент структуры **1NN[Cl]**, рисунок для **2NN[Cl]** находится в приложениях (Рисунок П12). Таблицы с основными кристаллографическими данными и избранными структурными параметрами также содержатся в приложениях (Таблица П1, П2). Комплекс **1NN[Cl]** кристаллизуется в слегка искажённой плоско-квадратной конфигурации, типичной для комплексов платины(II). Координационное окружение металлоцентра формируется хелатирующим лигандом **dtbpy** и двумя алкинилфосфониевыми лигандами, координированными углеродом тройной связи. Длины связей и углы для рассматриваемых комплексов находятся в пределах описанных в литературных данных значений (Таблица П2) [63,123,127–131].

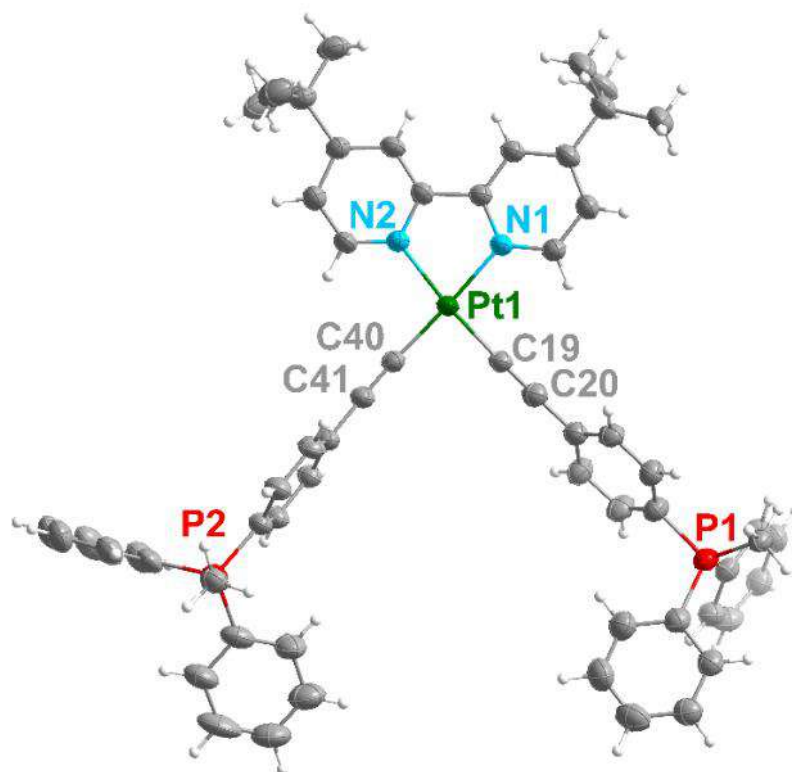


Рисунок 17. Катионный фрагмент структуры комплекса  $1NN[Cl]$ . Противоионы и молекулы растворителя не показаны для наглядности.

Упаковка комплекса  $1NN[Cl]$  представляет собой слои, состоящие из молекул  $1NN$ , расположенных по типу «хвост к хвосту» и формирующих 3D зигзагообразную цепь. В структуре данного комплекса отсутствуют как металлофильные взаимодействия Pt–Pt, так и  $\pi$ -стекинг. Комплекс  $2NN[Cl]$  упакован более сложно: зигзагообразные слои, образованные молекулами соединения, формируют структуру типа «ёлочки» (Рисунок П13). Несмотря на столь затейливую упаковку, слабые взаимодействия также отсутствуют. Структуры, полученные на основании данных рентгеноструктурного анализа, соответствуют предсказанным и подтверждают имеющиеся спектроскопические данные. Кроме того, они дополнительно подтверждают отсутствие трифлат-аниона в составе соединений  $1NN[Cl]$  и  $2NN[Cl]$ .

### 2.2.2. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительными фосфиновыми и цианидными лигандами

Следующими объектами исследования стали две серии бис-алкинильных комплексов с транс-положением трифенилфосфиновых и цианидных лигандов. Согласно литературным данным [43,132,133], такое расположение лигандов во внутренней координационной сфере платины(II) более выгодно для  $\pi$ -сопряжения вдоль оси молекулы. В случае алкинилфосфониевых лигандов, являющимися системами донор-линкер-акцептор, это предположительно может влиять на люминесцентные характеристики получаемых систем. Здесь и в дальнейшем было решено отказаться от проведения синтезов с лигандом  $P_3$ , несущим терфенильный линкер. Причиной этому стал как крайне трудозатратный синтез этой алкинилфосфониевой соли, так и малые выходы во всех реакциях с её участием вкупе с практически полной нерастворимостью.

Для первой серии транс-алкинильных комплексов был выбран трифенилфосфиновый лиганд, достаточно стабильный на воздухе и являющийся твёрдым веществом. Синтез комплексов серии  $P[OTf]$  проходил в два этапа согласно модифицированной литературной методике [134]. Исходным соединением служил комплекс цис- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ , который вводили в медь-катализируемую реакцию с двумя эквивалентами соответствующей алкинилфосфониевой соли в смеси  $CHCl_3$  и  $Et_3N$  (7:2) (Схема 6). Как мы выяснили ранее, из-за миграции противоиона образующиеся продукты представляли собой смесь двух противоионов, хлоридного и трифлатного. В данной серии было решено получить именно производные с трифлат-анионом. Для этого мы упарили реакционную смесь, перерастворили её в ДХМ и провели реакцию с избытком  $NaOTf$ . В отличие от  $AgOTf$  [135], это соединение не склонно к координации на тройные связи платиновых комплексов. Выбор трифлат-аниона в данном случае оказался крайне удачным, поскольку комплексы очищались от избытка реагента и побочных продуктов метатезиса простой фильтрацией раствора в дихлорметане, в отличие от метатезиса на хлорид-анион, где для очистки понадобилась бы колоночная хроматография. Соединения  $1P[OTf] - nP[OTf]$  стабильны на воздухе,

растворимы в ДХМ и ДМСО, умеренно растворимы в хлороформе, ацетоне и ацетонитриле.

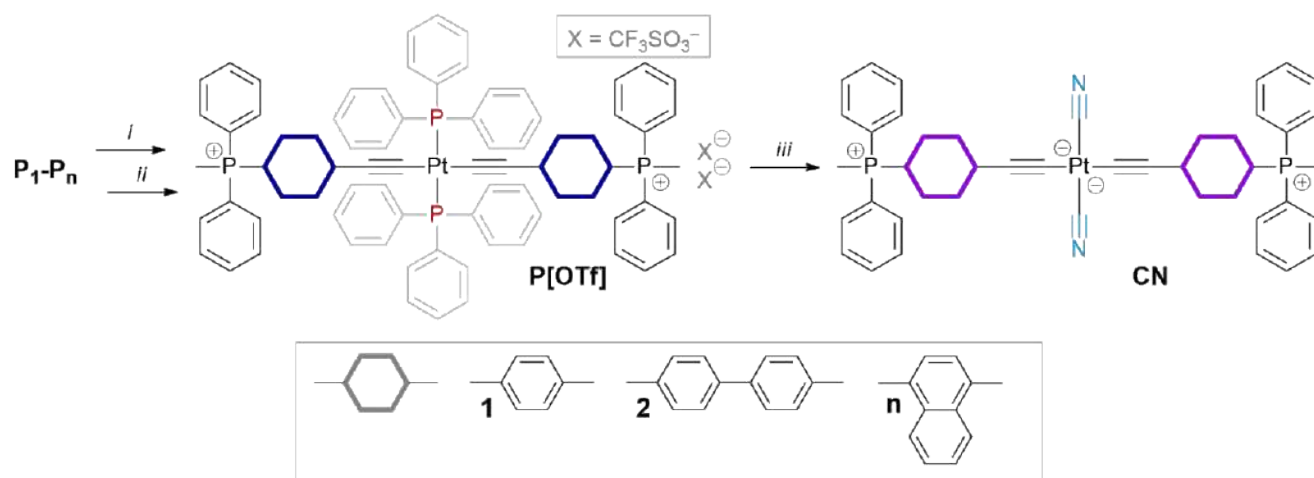


Схема 6. Синтез комплексов **P[OTf]** и **CN**. *i* =  $cis-[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$ , 5 мол. %  $CuI$ ,  $CHCl_3:Et_3N = 7:2$ , 24 часа,  $35^\circ C$ ; *ii* =  $NaOTf$ , ДХМ/ацетон, 30 минут, к.т.; *iii* = 4 экв.  $NaCN$ , ДХМ/MeOH, к.т.

Вторая серия транс-алкинильных комплексов **CN** была синтезирована из вышеупомянутых фосфин-алкинильных систем по модифицированной литературной методике [136]. Реакция проходила в одну стадию путём прибавления раствора  $NaCN$  к раствору исходного комплекса **P[OTf]**. Порошки кремово-белого цвета, соответствующие комплексам **1CN** и **2CN** выпадали в осадок практически мгновенно, тогда как для полного протекания реакции в случае соединения **nCN** понадобились сутки перемешивания. Все полученные цианидные комплексы нейтральны и обладают цвиттер-ионной природой. По нашим предположениям, именно этот факт отвечает за их крайне низкую растворимость: для растворения 1 мг комплекса **2CN** понадобилось около 30 мл ДМСО. Однако, у низкой растворимости есть и положительные стороны: очистка данных соединений очень проста.

Комплексы **P[OTf]** и **CN** были полностью охарактеризованы методами полядерной спектроскопии ЯМР, ЭСИ+ масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Мультиплетности и интегральные интенсивности сигналов в протонных ЯМР спектрах данных

соединений, интерпретированные с помощью  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY эксперимента, полностью соответствуют предполагаемым структурам (Схема 6, Рисунок П15–П17). В спектрах ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  для серии **P[OTf]** наблюдаются два сигнала: синглет на  $\sim 21$  м.д., соответствующий фосфониевому фрагменту, и синглет на  $\sim 18$  м.д. с константой спин-спинового взаимодействия (ССВ)  $J_{\text{P-Pt}}$ , равной  $\sim 2600$  Гц, что является характеристичным для транс-положения трифенилфосфиновых заместителей. Согласно литературным данным [137,138], цис-положение лигандов общей формулы  $\text{PR}_3$  в комплексах платины(II) приводит к бóльшим значениям константы ССВ  $J_{\text{P-Pt}}$  ( $\sim 3500$  Гц). Спектры ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  соединений **CN** серии содержат лишь один сигнал, соответствующий фосфониевому фрагменту, что подтверждает полную конверсию исходного фосфин-алкинильного комплекса в цианид-алкинильный (Рисунок П18–П20).

Соединения серии **P[OTf]** имеют один интенсивный сигнал в ЭСИ+ масс-спектрах, соответствующий молекулярному иону  $[\text{M}]^{2+}$  (Рисунок П21). ЭСИ+ масс-спектры цианид-алкинильных комплексов выглядят гораздо хуже (Рисунок П22). Цвиттер-ионная природа этих соединений, обуславливающая крайне низкую растворимость, пагубно отражается на интенсивности сигналов, а для комплекса **1CN** сигнал молекулярного иона отсутствует.

ИК-спектры всех полученных соединений (Рисунок П23) содержат полосу колебаний  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи в ожидаемой области спектра. Для фосфиновых производных эта полоса лежит в области  $2087\text{--}2107\text{ см}^{-1}$ , в то время как для цианид-содержащих соединений она сдвинута в область  $2075\text{--}2095\text{ см}^{-1}$ . Такое изменение положения полосы уже обсуждалось в литературе [136], и было объяснено меньшим обратным  $\pi$ -донированием с металлоцентра на алкинильные лиганды, т.к. цианидный лиганд является лучшим  $\pi$ -акцептором, чем фосфин. Соединения **CN** серии также содержат дополнительный сигнал колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , расположенный в области  $2104\text{--}2114\text{ см}^{-1}$ , что также совпадает с литературными данными [136,139,140].

Нам также удалось получить данные рентгеноструктурного анализа для комплексов **1P[OTf]** и **nP[OTf]**. Основные кристаллографические данные и

избранные структурные параметры приведены в Таблицах ПЗ, П4 в Приложении. Кристаллографические структуры обоих соединений подтверждают их транс-конфигурацию, предсказанную на основе спектров ЯМР и литературных данных. Платиновый металлоцентр в обеих структурах имеет слегка искажённую плоско-квадратную геометрию (Рисунок 18).

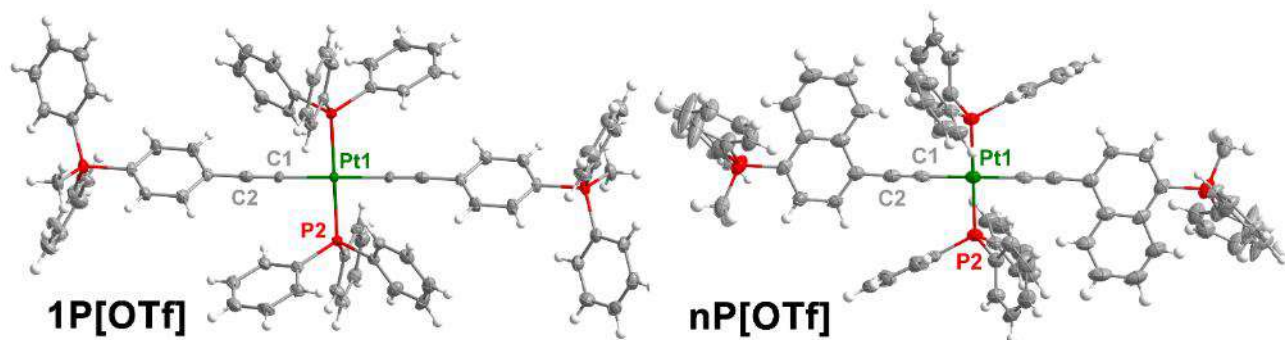


Рисунок 18. Катионный фрагмент структуры комплексов **1P[OTf]** и **nP[OTf]**. Противоионы и молекулы растворителя не показаны для наглядности.

В то же время, фрагменты C–Pt–C и P–Pt–P идеально линейны, с соответствующими углами в  $180^\circ$ . Длины связей и величины углов соответствуют литературным данным для подобных платиновых комплексов [141–144]. Упаковка как соединения **1P[OTf]**, так и **nP[OTf]** не содержит слабых взаимодействий, а молекулы расположены слоями.

### 2.2.3. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным C<sup>N</sup>N лигандом

Комплексы с дополнительным лигандом **phbpy** были синтезированы по модифицированной литературной методике [145] из комплекса Pt(phbpy)Cl путём уже упоминавшегося ранее медь-катализируемого замещения хлорида на алкин (Схема 7).

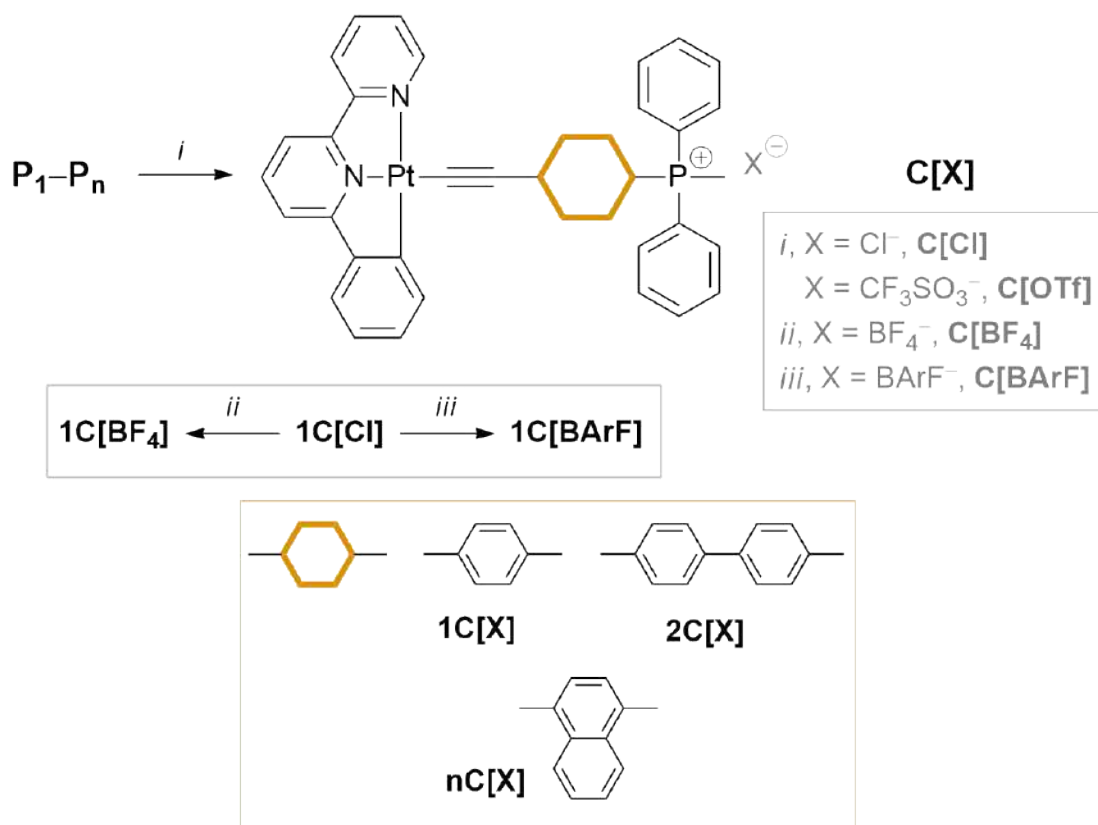


Схема 7. Синтез комплексов  $\text{C}[\text{X}]$ . *i* =  $\text{Pt}(\text{phbpy})\text{Cl}$ ,  $\text{CuI}$ , ДХМ: $\text{Et}_3\text{N}$  = 7:2, 18 часов, к.т.; *ii* =  $\text{NaBF}_4$ , ДХМ/ $\text{MeOH}$ , 1 час, к.т.; *iii* =  $\text{NaBArF}$ , ДХМ/ $\text{Et}_2\text{O}$ , 1 час, к.т.

К продукту аргоном раствору алкинилфосфониевой соли и платинового прекурсора в дихлорметане были добавлены 5 мол. % иодида меди(I) и триэтиламин, и полученная реакционная смесь перемешивалась в течение ночи при комнатной температуре. Далее она была упарена и разделена при помощи колоночной хроматографии (силикагель, ДХМ→ацетон→ДХМ+20% метанол). Вследствие уже описанной для бис-алкинильных комплексов миграции противоиона целевые соединения содержали как хлоридный, так и трифлатный анион, и при хроматографировании они наблюдались в виде двух различных фракций. Выделенные комплексы  $1\text{C}[\text{Cl}]$  и  $1\text{C}[\text{OTf}]$  обладали различным цветом в твёрдой фазе: оранжевый и тёмно-зелёный соответственно, вследствие чего было решено провести исследования влияния противоиона на эмиссионные свойства целевых соединений. Для выполнения этой задачи были синтезированы тетрафторборат- и  $\text{BArF}$ -производные  $1\text{C}[\text{X}]$  серии. Для их получения к раствору  $1\text{C}[\text{Cl}]$  в дихлорметане были добавлены растворы 5 эквивалентов  $\text{NaBF}_4$  в метаноле



или 1 эквивалента NaBArF в диэтиловом эфире соответственно. После часа перемешивания при комнатной температуре, суспензии были профильтрованы через целиты для удаления NaCl, растворы упарены, промыты гексаном и высушены в вакууме.

Все комплексы серии **C[X]** хорошо растворимы в ДМСО, хлоридные производные растворяются в полярных и слабополярных органических растворителях (метанол, ацетонитрил, ацетон и дихлорметан), а также в воде. Производные, содержащие BArF<sup>-</sup> анионы, растворяются практически во всех полярных (метанол, ацетонитрил, ацетон) и менее полярных (дихлорметан, диэтиловый эфир) органических растворителях. **1C[BF<sub>4</sub>]** и **1C[OTf]** растворимы в метаноле и ацетоне.

Все полученные комплексы были охарактеризованы при помощи полядерной спектроскопии ЯМР, ЭСИ+ масс-спектрометрии и элементного анализа. Протонные спектры ЯМР были интерпретированы с помощью двумерного эксперимента <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY (Рисунок П25–П27). Количество сигналов, их относительная интегральная интенсивность и мультиплетность соответствуют предполагаемым структурам (Схема 7). В <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} спектрах ЯМР исследуемых комплексов присутствует один синглет с химическим сдвигом 20–22 м.д., принадлежащий характеристическому интервалу химического сдвига фосфониевого фрагмента PPh<sub>2</sub>Me<sup>+</sup> [125]. В спектрах ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F для комплексов, содержащих хлоридные противоионы, сигналы отсутствуют. Напротив, спектры ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F демонстрируют интенсивные сигналы, принадлежащие соответствующим анионам для соединений **1C[BF<sub>4</sub>]**–**1C[BArF]** (Рисунок П28). ЭСИ+ масс-спектры комплексов **1C[Cl]**–**nC[Cl]** содержат единственный сигнал, полностью соответствующий предсказанному составу и изотопному распределению для иона [M]<sup>+</sup> (Рисунок П29). В ИК-спектрах соединений **1C[Cl]**–**nC[Cl]** присутствует полоса, характерная для координированных связей C≡C (Рисунок П30) [126].

Кристаллы соединений **2C[Cl]** и **nC[Cl]** были получены при помощи кристаллизации через газовую фазу в системе метанол–пентан. Однако, кристаллы

первого из вышеупомянутых комплексов были очень плохого качества, вследствие чего данные их уточнения можно использовать только для визуализации структурного мотива (Рисунок ПЗ1). В структуре комплекса  $nC[Cl]$ , атом платины имеет искажённое плоскоквадратное окружение, заданное тридентатным лигандом **phbpy** (Рисунок 19).

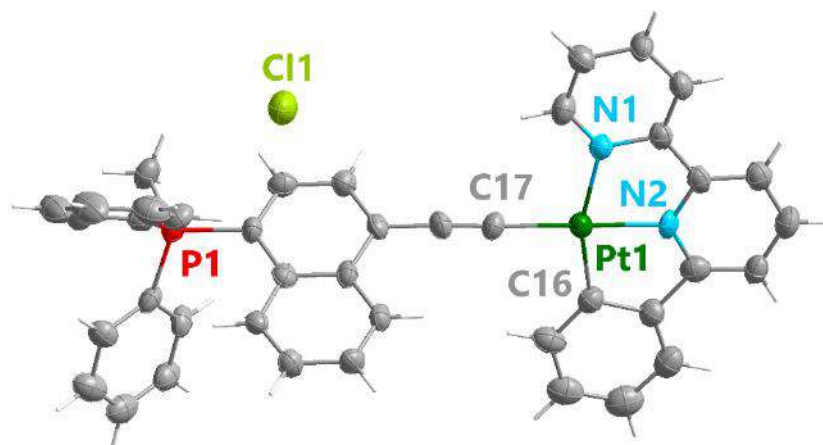


Рисунок 19. Катионный фрагмент структуры комплекса  $nC[Cl]$ .

Молекулы растворителя не приведены для наглядности.

В целом, упаковка этого соединения определяется  $\pi$ -стекингом, наблюдающимся как между нафтильными фрагментами, так и между центральными пиридиновыми кольцами тридентатного лиганда. В результате, комплексы упакованы одновременно голова-к-голове (**phbpy**) и хвост-к-хвосту (нафтил), образуя параллельные слои (Рисунок ПЗ2).

Продолжая тему синтеза однозарядных моно-алкинильных комплексов платины(II), мы не можем не отметить попытки синтеза серии алкинилфосфониевых комплексов с дополнительным NCN лигандом 2,5-дипиридилбензолом. Согласно литературным данным, подобные комплексы должны обладать яркой эмиссией, но получить такие системы с использованием алкинилфосфониевых лигандов не удалось. Схемы проведённых синтезов приведены на Рисунок ПЗ3.

### 2.2.4. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N лигандом

Комплексы N[X] серии были синтезированы аналогичным предыдущим соединениям серии С образом (Схема 8). При этом возникла необходимость дополнительной модификации литературной методики из-за проблем с растворимостью исходных соединений.

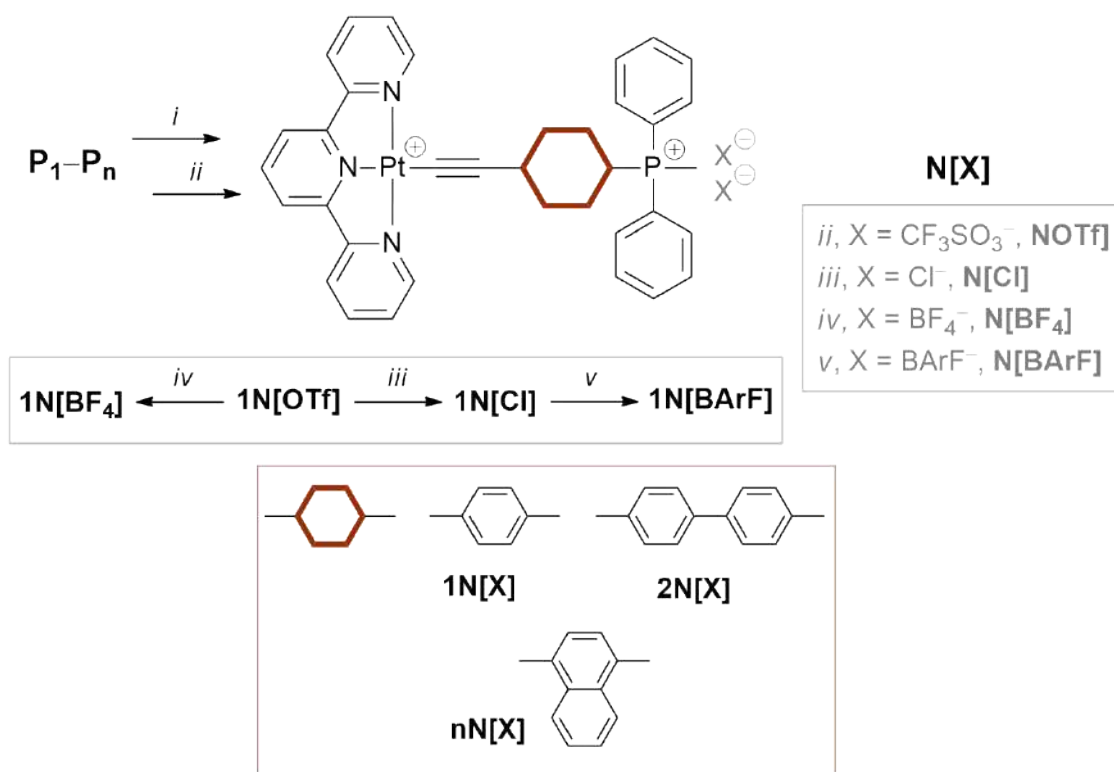


Схема 8. Синтез комплексов N[X]. *i* = [Pt(terpy)Cl]Cl, 5 мол. % CuI, MeOH:Et<sub>3</sub>N = 7:2, 60 часов, 55°C; *ii* = без очистки, 2,3 экв. AgOTf, 0°C, 1 час; *iii* = 5 экв. TEACl, ацетон, 24 часа; *iv* = 5 экв. NaBF<sub>4</sub>, ацетон/MeOH, 24 часа, к.т.; *v* = NaBArF, ДХМ/Et<sub>2</sub>O, 1 час, к.т.

В связи с низкой растворимостью исходного платинового прекурсора [Pt(terpy)Cl]Cl в дихлорметане, в качестве растворителя был использован метанол. Реакция продолжалась в течение 60 часов при температуре 55°C, контроль за её прохождением осуществлялся при помощи тонкослойной хроматографии. Несмотря на кажущееся сходство соединений серии С[X] и N[X], в последнем случае возникли проблемы с разделением получившихся соединений методом колоночной хроматографии. Вследствие этого было решено проводить метатезис

противоионов без разделения реакционной смеси. Для получения соединений с чистым противоионным составом реакционная смесь была охлаждена на ледяной бане, и к ней было добавлено 2,3 эквивалента  $\text{AgOTf}$  с последующим перемешиванием в течение часа. Полученная тёмная суспензия была центрифугирована, перерастворена в смеси ацетон:метанол 3:1 и профильтрована через целиты для избавления от хлорида серебра и коллоидного серебра. В результате были получены чистые соединения  $\text{N[OTf]}$ . Для синтеза хлоридных производных комплексы  $\text{N[OTf]}$  были растворены в ацетоне и введены в реакцию с избытком тетраэтиламмоний хлорида (Схема 8).

Соединения  $1\text{N[BF}_4\text{]}$  и  $1\text{N[BArF]}$  были синтезированы схожим с серией  $\text{C[X]}$  образом. Однако, в случае соединения  $1\text{N[BF}_4\text{]}$  для полного прохождения метатезиса понадобилось перемешивание в течение суток.

Соединения серии  $\text{N[X]}$  обладают несколько худшей растворимостью по сравнению с комплексами  $\text{C[X]}$ . Они хорошо растворимы в ДМСО и метаноле, хлоридные производные растворяются также в ацетонитриле и воде. Производные, содержащие  $\text{BArF}^-$  анионы, ожидаемо растворяются практически во всех полярных (метанол, ацетонитрил, ацетон) и менее полярных (дихлорметан, диэтиловый эфир) органических растворителях.  $1\text{N[OTf]}$  хорошо растворим в ацетоне,  $1\text{N[BF}_4\text{]}$  – в ацетонитриле.

Все полученные комплексы были охарактеризованы при помощи полядерной спектроскопии ЯМР, ЭСИ+ масс-спектрометрии и элементного анализа. Протонные спектры ЯМР были интерпретированы с помощью двумерного эксперимента  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY (Рисунок П34–П36). Количество сигналов, их относительная интегральная интенсивность и мультиплетность соответствуют предполагаемым структурам (Схема 8). В  $^{31}\text{P}$  спектрах ЯМР исследуемых комплексов присутствует один синглет с химическим сдвигом в 20–22 м.д., принадлежащий характеристическому интервалу химического сдвига фосфониевого фрагмента  $\text{PPh}_2\text{Me}^+$  [125]. В спектрах ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  для комплексов, содержащих хлоридные противоионы, сигналы отсутствуют. Напротив, спектры ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  демонстрируют интенсивные сигналы,

принадлежащие соответствующим анионам для соединений  $1N[BF_4]-1N[BArF]$  (Рисунок ПЗ7). ЭСИ+ масс-спектры комплексов  $1N[Cl]-nN[Cl]$  содержат единственный сигнал, полностью соответствующий предсказанному составу и изотопному распределению для иона  $[M]^+$  (Рисунок ПЗ8). В ИК-спектрах соединений  $1N[Cl]-3N[Cl]$  присутствует полоса, характерная для координированных связей  $C\equiv C$  (Рисунок ПЗ9) [126]. Попытки получить кристаллы комплексов N серии, пригодные для РСА, не увенчались успехом. Данные комплексы склонны образовывать либо масло, либо мелкокристаллический порошок.

### 2.2.5. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным $C\equiv N\equiv C$ лигандом

Синтез бис-циклометаллированных комплексов платины(II) на основе 2,6-дифенилпиридина проходит по значительно усложнённой методике относительно других исследованных в этой работе моно-алкинильных систем. По-видимому, это связано с образованием нейтрального фрагмента при координации платинового металлоцентра к  $C\equiv N\equiv C$  лиганду и пониженной электрофильностью этого фрагмента, вследствие чего затрудняется взаимодействие депротонированного алкинильного лиганда с металлоцентром.

В литературе описан единственный пример синтеза подобных комплексов [97]. Мы разработали модифицированную методику, которая включала взаимодействие 2 эквивалентов соответствующего алкинилфосфониевого лиганда с 10% избытком раствора *n*-BuLi при  $-50^\circ C$  в течение получаса с последующим добавлением  $[Pt(dphpy)dmsO]$  (Схема 9).

Благодаря наличию положительно заряженного фосфониевого фрагмента на периферии лигандного окружения, образующиеся соединения имеют цвиттер-ионную природу и не несут отрицательного заряда, как их арилалкинильные аналоги  $(NBu_4)[Pt(CNC)(C\equiv C-Ar)]$  [97]. Это также привело к крайне низкой растворимости полученных комплексов и упростило процесс выделения и очистки. Мы наблюдали увеличение выходов реакций по сравнению с литературной

методикой примерно на 40% с одновременным уменьшением необходимого избытка лиганда в четыре раза.

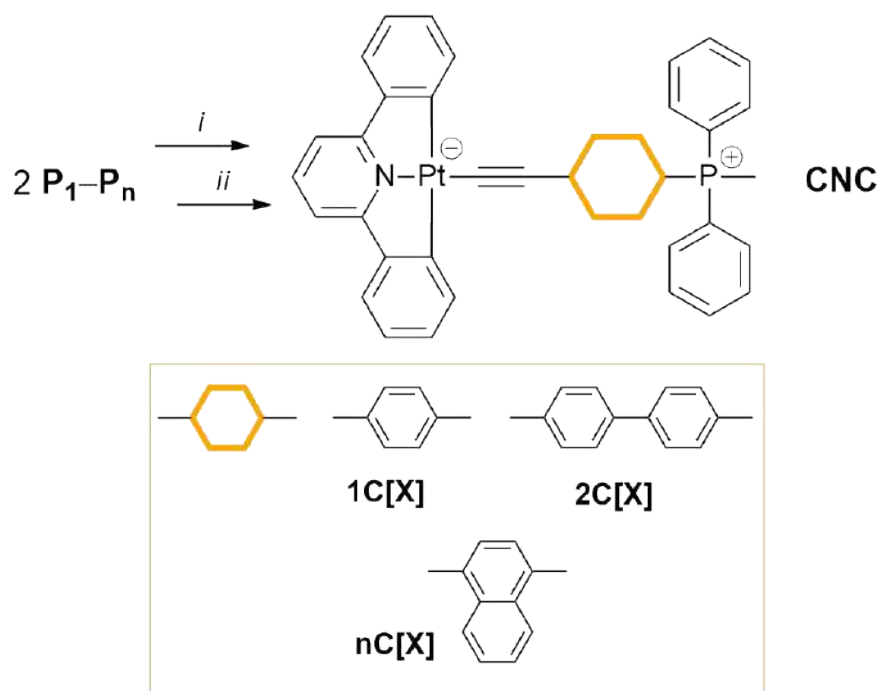


Схема 9. Синтез комплексов CNC. *i* = 10% избыток *n*-BuLi,  $-50^\circ\text{C}$ , 30 минут; *ii* = [Pt(dphpy)dmsol], оставить нагреваться до к.т., 18 часов.

Комплексы CNC серии были охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов исследования: полядерной спектроскопией ЯМР, ЭСИ+ масс-спектрометрией высокого разрешения, а также ИК-спектроскопией (Рисунок П40–П43). Также был выполнен элементный анализ. Для соединения 1CNC удалось получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. В протонных спектрах ЯМР, интерпретированных при помощи  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY эксперимента, все интегральные интенсивности и мультиплетности соответствуют предполагаемым структурам (Схема 9). В спектрах ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  наблюдается один сигнал с химическим сдвигом около 21 м.д., характеристичный для фосфониевого фрагмента [146]. ЭСИ+ масс-спектры демонстрируют интенсивные сигналы, относящиеся к фрагментам  $[\text{M}+\text{H}]^+$  и  $[\text{M}+\text{MeOH}+\text{H}]^+$ . Изучаемые системы нейтральны, поэтому образование таких частиц вполне ожидаемо. ИК-спектры исследуемых соединений содержат сигнал, соответствующий колебанию координированной  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи в ожидаемом диапазоне.

Монокристалл комплекса **1CNC** был получен из разбавленного раствора в ацетоне. Основные кристаллографические данные и некоторые из длин связей и углов приведены в таблицах (Таблица П4, П5). По данным рентгеноструктурного анализа, платиновый металлоцентр ожидаемо находится в искажённом плоско-квадратном окружении (Рисунок 20). При ближнем рассмотрении связей платины можно заметить, что связи Pt–C<sub>арил</sub> имеют практически одну длину, тогда как связи Pt–N и Pt–C<sub>алкинил</sub> гораздо короче. Угол между C<sub>арил</sub>–Pt–C<sub>арил</sub> отличается от идеального развёрнутого угла на 20°, что, очевидно, вызвано жёсткостью C<sup>N</sup>C лиганда. Фрагмент {Pt-алкинил} немного изогнут из-за влияния крупной фосфониевой группы. В целом, кристаллографические параметры схожи с описанными в литературе [97]. Молекулы комплекса **1CNC** упакованы по типу «голова к хвосту», что легко объясняется их цвиттер-ионной природой (Рисунок П44). Пары молекул образуют два слоя, уложенные «ёлочкой», и не проявляют никаких слабых взаимодействий.

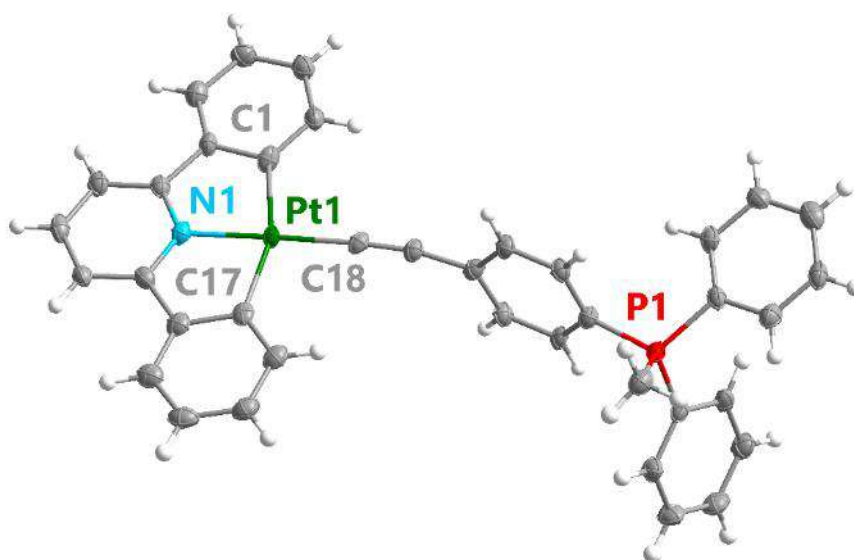


Рисунок 20. Катионный фрагмент структуры комплекса **1CNC**.

Молекулы растворителя не показаны для наглядности.

## 2.3. Фотофизические свойства комплексов платины(II)

### 2.3.1. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным N^N лигандом

Изучение фотофизических свойств бис-алкинильных комплексов платины(II)  $\text{NN}[\text{BArF}]$  проводилось как в растворе, так и в твёрдой фазе. Спектры поглощения комплексов  $1\text{NN}[\text{BArF}]$ – $n\text{NN}[\text{BArF}]$  в растворе ацетонитрила содержат две основные полосы (Рисунок 21, Таблица 1).

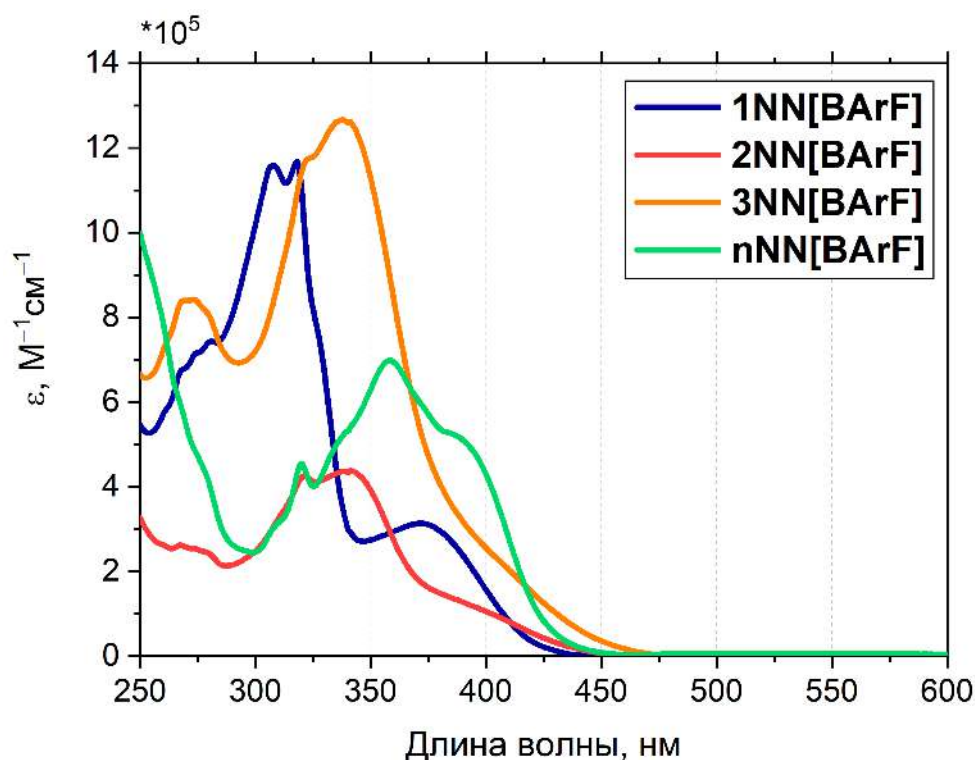


Рисунок 21. Спектры поглощения комплексов серии  $\text{NN}[\text{BArF}]$ , ацетонитрил, к.т.

Максимумы поглощения более высокоэнергетических полос находятся в диапазоне 260–360 нм. Как правило, эти полосы поглощения относят к  $\pi\pi^*$  лиганд-центрированным переходам дииминового и/или арилалкинильного лиганда [147–149]. В случае исследуемых соединений, вклад алкинилфосфониевых лигандов гораздо более значителен по сравнению с лигандом  $\text{dtbpy}$ , на что указывает форма спектров, практически копирующая форму спектров поглощения для свободных лигандов  $\text{P}_1$ – $\text{P}_n$  [6]. Низкоэнергетические полосы, находящиеся в интервале 360–450 нм, возникают, вероятно, за счёт переноса заряда с металла на лиганд [21,148].



В случае комплексов **2NN[BArF]** и **3NN[BArF]**, оценка положения максимума низкоэнергетических полос сопряжена с некоторыми трудностями, так как они перекрываются с полосами  $\pi^*$  переходов. В результате, для комплекса **3NN[BArF]** MLCT-полоса становится практически незаметной. В целом, спектры поглощения соединений **1NN[BArF]–nNN[BArF]** схожи с рассматриваемыми в литературе арилалкинильными аналогами, однако, имеют более сложную структуру за счёт наличия алкинилфосфониевого фрагмента [63,123,124,128].

Таблица 1. Оптические и фотофизические свойства соединений **1NN[BArF]–nNN[BArF]** в растворе 1,2-дихлорэтана, к.т.

Комплекс	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{эм}}$ , * нм	$\tau$ , ** нс		$\Phi$ , * %	
			аэр.	деаэр.	аэр.	деаэр.
<b>1NN[BArF]</b>	307, 318, 372	503	115	172	3	4
<b>2NN[BArF]</b>	266, 321, 339, ~390	542	429	8258	2	13
<b>3NN[BArF]</b>	273, 323, 336, ~390	561	376	7462	2	10
<b>nNN[BArF]</b>	320, 350, 386	565	769	19259	< 1	2

\*  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм. \*\*  $\lambda_{\text{возб}}$  351 нм

Комплексы **1NN[BArF]–nNN[BArF]** демонстрируют умеренно интенсивную люминесценцию в аэрированных растворах 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре (Рисунок 22). Максимумы длины волны, квантовые выходы и времена жизни возбуждённого состояния люминесценции указаны выше (Таблица 1). Спектры эмиссии комплексов первых трёх производных **NN[BArF]** серии представляют собой широкие бесструктурные полосы, свойственные для возбуждённых состояний с переносом заряда MLCT типа (Рисунок 22). Увеличение длины линкера алкинилфосфониевого лиганда от фенила до терфенила приводит к батохромному сдвигу максимума спектров люминесценции. Также было произведено сравнение спектров эмиссии полученных систем со спектрами их

ближайших изоструктурных аналогов без фосфониевого фрагмента в структуре лиганда, ранее описанными в литературе [124]. Сравнение показало, что введение электрон-акцепторной функциональной группы на периферию лигандного окружения приводит к гипсохромному сдвигу эмиссии в парах изоструктурных соединений с одинаковой протяжённостью арильной цепи. Этот факт согласуется с литературными данными, согласно которым электрон-акцепторные лиганды чаще всего используются именно для получения гипсохромного сдвига максимума эмиссии. Синий сдвиг происходит за счёт понижения акцептором энергии ВЗМО и, следовательно, увеличения энергетической щели ВЗМО–НСМО [128,147,150].

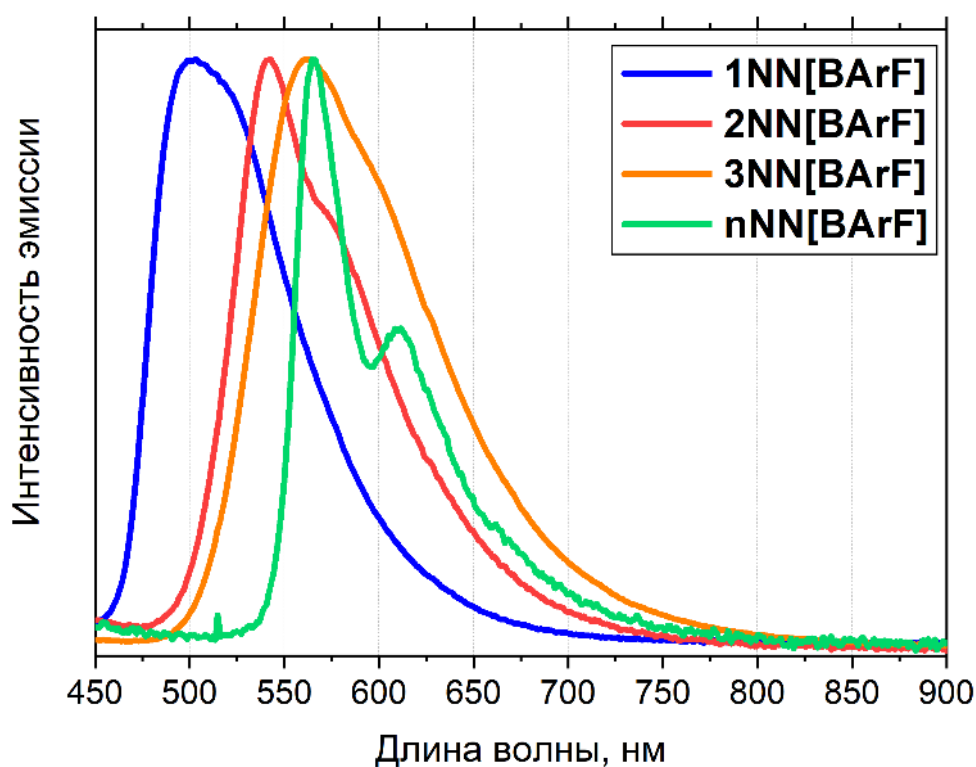


Рисунок 22. Нормализованные спектры эмиссии комплексов серии NN[BArF], 1,2-дихлорэтан, к.т.,  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм.

Комплекс **nNN[BArF]**, несущий алкинилфосфониевые лиганды с нафтильным линкером, близким по длине к фенильному, тем не менее, демонстрирует максимум эмиссии, схожий с соединением **3NN[BArF]**. Этот эффект описан в литературе: батохромный сдвиг достаточно часто сопровождает введение конденсированных фрагментов в люминофор [119]. Форма спектра эмиссии этого соединения отличается от остальных наличием вибронного

расщепления. Мы относим люминесценцию в этом комплексе к  $^3\text{LC}$  типу, локализованному на нафтильном фрагменте, а величина вибронного расщепления ( $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ ), характерная для нафтильного фрагмента, подтверждает это предположение.

Деаэрирование раствора приводит к увеличению интенсивности люминесценции для комплексов  $2\text{NN}[\text{BArF}] - n\text{NN}[\text{BArF}]$ , свидетельствуя о триплетном характере эмиссионного состояния. Квантовые выходы люминесценции также свидетельствуют в пользу этой гипотезы, увеличиваясь более чем в восемь раз для комплексов  $2\text{NN}[\text{BArF}]$  и  $3\text{NN}[\text{BArF}]$  и в два раза для комплекса  $n\text{NN}[\text{BArF}]$  (Таблица 1). Значения времён жизни возбуждённого состояния также отражают этот тренд, возрастая от наносекундного до микросекундного диапазона при деаэрировании.

В случае комплекса  $1\text{NN}[\text{BArF}]$ , напротив, происходит лишь незначительное увеличение интенсивности люминесценции. Такая же ситуация наблюдается как для квантовых выходов, так и для времён жизни возбуждённого состояния. Кроме того, времена жизни возбуждённого состояния для комплекса  $1\text{NN}[\text{BArF}]$  в деаэрированном растворе значительно меньше, чем для других комплексов из этой серии. Одним из возможных объяснений этого феномена может быть большой вклад  $^3\text{MLCT}$  возбуждённого состояния в эмиссию этого соединения. С увеличением длины линкера наблюдается возрастание вклада  $^3\text{LC}$  типа эмиссии и логичное увеличение времён жизни возбуждённого состояния. Изменение полярности растворителя не оказывает значительного влияния на оптические и фотофизические свойства соединений серии  $\text{NN}[\text{BArF}]$ . По результатам этого эксперимента мы наблюдали лишь тушение эмиссии в ацетонитриле, уже описанное в литературе для бис-алкинильных комплексов платины(II) на основе дииминовых лигандов [21]. Интерпретация фотофизических свойств в растворе для серии  $\text{NN}[\text{BArF}]$  подтверждена TD-DFT квантовохимическими расчётами.

Комплексы  $1\text{NN}[\text{BArF}] - n\text{NN}[\text{BArF}]$  также демонстрируют люминесценцию в твёрдой фазе (Рисунок 23, Таблица 1). При комнатной температуре спектры эмиссии исследуемых соединений представляют собой широкие бесструктурные

полосы, типичные для переходов со значительным вкладом переноса заряда. В целом, спектры люминесценции соединений **1NN[BArF]**, **2NN[BArF]** и **nNN[BArF]** в твёрдой фазе испытывают bathochromный сдвиг относительно спектров этих же соединений в растворе. Согласно литературным данным, это, как правило, объясняется появлением металлофильных взаимодействий Pt–Pt в твёрдой фазе [151–156], что было подробно освещено в разделе 1.2. Переход ВЗМО–НСМО в данном случае является переходом типа перенос заряда с металл/металла на лиганд (MMLCT), и спектр эмиссии испытывает bathochromный сдвиг [64]. В спектре комплекса **nNN[BArF]** появляется дополнительная полоса в высокоэнергетической части спектра, которую мы склонны относить к люминесценции мономерного комплекса, появляющейся вследствие незначительного растирания порошка при съёмке. Этот эффект будет подробнее обсуждаться ниже. Поведение комплекса **3NN[BArF]** значительно отличается от остальных: положение максимума эмиссии для раствора и твёрдой фазы в его случае совпадают. Причины этому обсуждаются ниже.

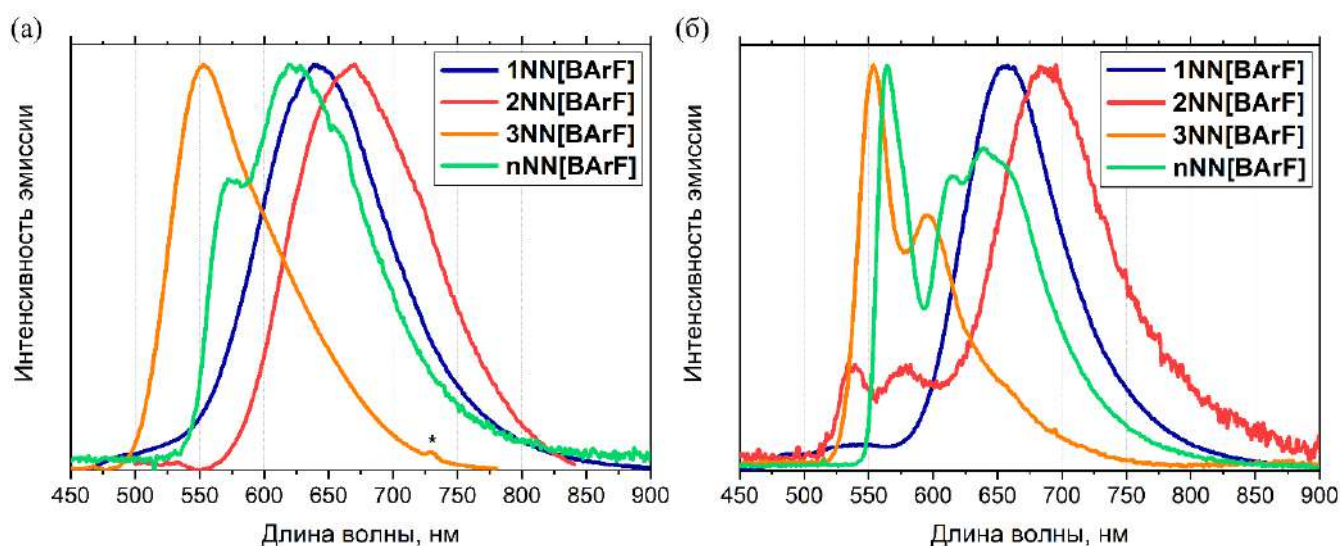


Рисунок 23. (а) Нормализованные спектры эмиссии комплексов серии **NN[BArF]** в твёрдой фазе, к.т.; (б) нормализованные спектры эмиссии комплексов серии **NN[BArF]** в твёрдой фазе, 77К. Звёздочкой обозначен артефакт оптической системы,  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм.

При охлаждении, спектр люминесценции соединения **1NN[BArF]** испытывает батохромный сдвиг, подтверждая нашу гипотезу о MMLCT природе эмиссионного перехода. При уменьшении температуры происходит сокращение расстояний между атомами в кристаллической решётке, а значит, и сокращение расстояния Pt–Pt. Вследствие этого происходит усиление связи металл-металл и уменьшение энергии перехода MMLCT, ведущее, в свою очередь, к батохромному сдвигу максимума люминесценции [19]. Комплекс **3NN[BArF]** при охлаждении твёрдого образца, напротив, не меняет положения спектрального максимума, но приобретает вибронное расщепление. Этот факт, вкупе с близостью значений максимума люминесценции в растворе и в твёрдой фазе, указывает на лиганд-центрированный (LC) характер переходов, в отличие от MLCT переходов для других соединений серии. Подобные свойства уже были исследованы в литературе для комплексов Re(I) [157] and Pt(II) [16,37,158]. Исходя из литературных данных, значительное увеличение времён жизни возбуждённого состояния (Таблица 2) при охлаждении также поддерживает эту гипотезу. Тем не менее, к лиганд-центрированной эмиссии могут примешиваться состояния с переносом заряда с металла на лиганд, на что указывает биэкспоненциальный характер спада люминесценции.

Комплексы **2NN[BArF]** и **nNN[BArF]** демонстрируют более сложное поведение. В спектре эмиссии комплекса **nNN[BArF]**, как упоминалось ранее, присутствуют две полосы. Первая предположительно, является полосой лиганд-центрированного перехода мономерного комплекса  $^3LC$ , а вторая появляется вследствие формирования агрегатов со связями Pt–Pt и имеет  $^3MMLCT$  характер. В случае комплекса **2NN[BArF]**, полоса мономера видима только при охлаждении до 77К, где её интенсивность многократно возрастает. Для проверки этой гипотезы, мы сравнили положение максимумов эмиссии при охлаждении. Высокоэнергетическая  $^3LC$  полоса при понижении температуры испытывает гипсохромный сдвиг и приобретает вибронное расщепление. Низкоэнергетическая  $^3MMLCT$  полоса, наоборот, сдвигается в красную область, как в случае комплекса **1NN[BArF]**. Для систем **2NN[BArF]** и **nNN[BArF]** также наблюдается

значительное увеличение значений времён жизни возбуждённого состояния. Кривые спада люминесценции имеют биэкспоненциальный характер из-за наличия двух полос. Также интересно отметить, что квантовые выходы в растворе и твёрдой фазе имеют противоположный тренд: для комплекса **1NN[BArF]**, например, квантовый выход минимален в растворе и максимален в твёрдой фазе.

Таблица 2. Фотофизические свойства соединений **NN[BArF]** в замороженных растворах и твёрдой фазе.

Комплекс	$\lambda_{эм}$ [зам.раств.], нм	$\lambda_{эм}$ [ТВ], нм		$\tau$ [ТВ], нс		$\Phi$ [ТВ, к.т.], %
		77К	к.т.	77К	к.т.	
<b>1NN[BArF]</b>	ацетон: 460 ДХЭ: 465, 611 MeCN: 468, 612	658	638	1076	691	27
<b>2NN[BArF]</b>	ДХЭ: 517	538, 685	663	1190*	616	6
<b>3NN[BArF]</b>	ДХЭ: 531	553	553	37059*	1426	2
<b>nNN[BArF]</b>	ДХЭ: 556	564, 639	572, 628	59142*	3984*	6

\* Средние значения времени жизни возбуждённого состояния  $\tau^{cp} = \sum A_i \tau_i$  были рассчитаны согласно литературным данным [159].

Для дальнейшего исследования эмиссионных свойств комплексов серии **NN[BArF]** были измерены спектры люминесценции в замороженных растворах при 77К (Рисунок 24, Таблица 2). В случае комплекса **1NN[BArF]** цвет эмиссии менялся в зависимости от использованного растворителя (ацетонитрил, 1,2-дихлорэтан и ацетон), что отражено на соответствующих спектрах (Рисунок 24б). Для других комплексов такого эффекта не наблюдалось, поэтому ниже приведены результаты только для растворов в 1,2-дихлорэтано.

В результате проведённого эксперимента было обнаружено, что в ряду соединений **1NN[BArF]–nNN[BArF]** энергия эмиссии испытывает батохромный сдвиг в зависимости от длины линкера, что в целом схоже со свойствами при

комнатной температуре (Рисунок 22). Для всех комплексов наблюдается гипсохромный сдвиг максимума эмиссии при 77К по сравнению с комнатной температурой. Согласно литературным данным, это объясняется затруднённой переориентацией молекул растворителя при низких температурах и, следовательно, эмиссией из нерелаксированного состояния [160,161]. Все полученные системы демонстрируют вибронное расщепление спектров при 77К, что характерно как для MLCT переходов, так и для лиганд-центрированных возбуждённых состояний и может являться результатом «температурного переключения» излучающего состояния [37,76,162].

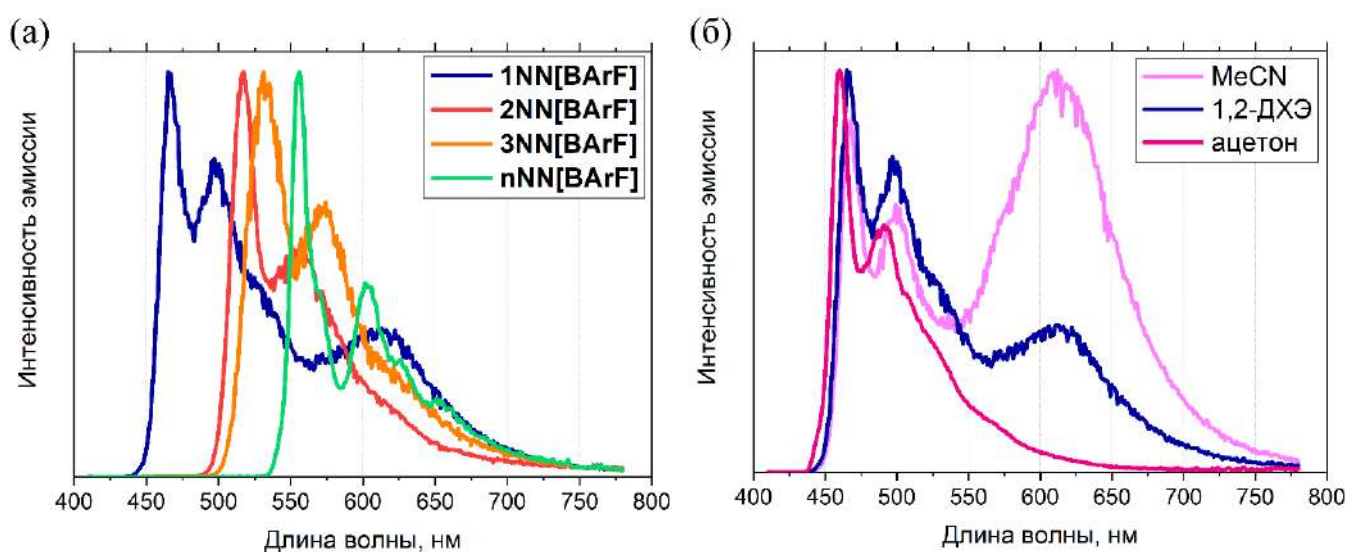


Рисунок 24. (а) Нормализованные спектры эмиссии комплексов комплексов серии NN[BArF] в замороженном 1,2-ДХЭ, 77 К; (б) нормализованные спектры эмиссии комплекса 1NN[BArF] в различных замороженных растворителях, 77 К;  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм.

Комплекс 1NN[BArF] показывает особые свойства в замороженном растворе (Рисунок 24б). Его спектр состоит из двух полос. Высокоэнергетическая полоса с вибронным расщеплением практически не меняет своё положение при смене растворителя. Низкоэнергетическая полоса же при 77К практически отсутствует в спектре раствора в ацетоне, появляется в растворе 1,2-дихлорэтана и значительно возрастает в ацетонитрильном растворе. Неожиданным является тот факт, что возрастание интенсивности этой полосы никак не коррелирует с полярностью

растворителя. Мы предполагаем, что при замораживании растворов происходит значительное понижение растворимости, сопровождающееся появлением агрегатов с взаимодействиями Pt–Pt. Наиболее компактная молекула растворителя из рассмотренных, а именно ацетонитрил, практически не препятствует образованию этих агрегатов, вследствие чего в его растворе низкоэнергетическая полоса выражена наиболее ярко. Отсутствие подобной «агрегационной» полосы в спектрах эмиссии замороженных растворов других комплексов серии, возможно, связано с размером систем с более длинными линкерами: они слишком крупные, чтобы сформировать агрегаты за время замораживания.

Суммируя эмиссионные свойства полученных соединений, можно отметить, что природа излучающего состояния в комплексах  $1\text{NN}[\text{BArF}]$ – $n\text{NN}[\text{BArF}]$  зависит как от длины линкера, так и от формирования агрегатов. Система  $1\text{NN}[\text{BArF}]$  с наиболее «коротким» лигандом обладает эмиссией, возникающей преимущественно из MLCT состояния в растворе и MMLCT состояния в твёрдой фазе. При увеличении длины линкера эмиссионное состояние плавно становится всё более и более лиганд-центрированным, и для комплекса  $3\text{NN}[\text{BArF}]$  формирование агрегатов со связью Pt–Pt уже невыгодно. В случае комплекса  $n\text{NN}[\text{BArF}]$ , в твёрдой фазе присутствуют как мономеры, так и агрегаты, возможно, из-за наличия крупного нафтильного фрагмента.

Известно, что комплексы Pt(II) могут обладать нелинейно-оптическими свойствами, такими как двухфотонное поглощение и эмиссия [124,163]. Уже упомянутая ранее работа А. Мелеховой [124], посвящённая арилалкинильным комплексам платины(II) с дополнительным лигандом **dtbpy**, вдохновила нас на исследования нелинейно-оптических свойств комплексов  $1\text{NN}[\text{BArF}]$ – $n\text{NN}[\text{BArF}]$ . Ознакомиться с теоретическим обоснованием и дизайном фотофизического эксперимента можно в работе А. Мельникова [164]. Спектры эмиссии при двухфотонном поглощении (Рисунок 25) практически не отличаются от соответствующих однофотонных спектров (Рисунок 22). Реализация именно двухфотонного поглощения при возбуждении светом с длиной волны 790 нм было подтверждено линейной зависимостью интенсивности двухфотонной



люминесценции от квадрата мощности накачки (Рисунок П45). Все комплексы оказались устойчивыми в условиях эксперимента. Растворы соединений **1NN[BArF]–nNN[BArF]** в ацетонитриле продемонстрировали сечение двухфотонного поглощения величиной 20–400 ГМ (Гепперт-Майер), что почти в десять раз больше известных на тот момент литературных аналогов на основе комплексов платины(II) [124,163,165,166]. Люминесцентные характеристики однофотонных и двухфотонных измерений в растворе ацетонитрила приведены в Таблице П6 в приложении.

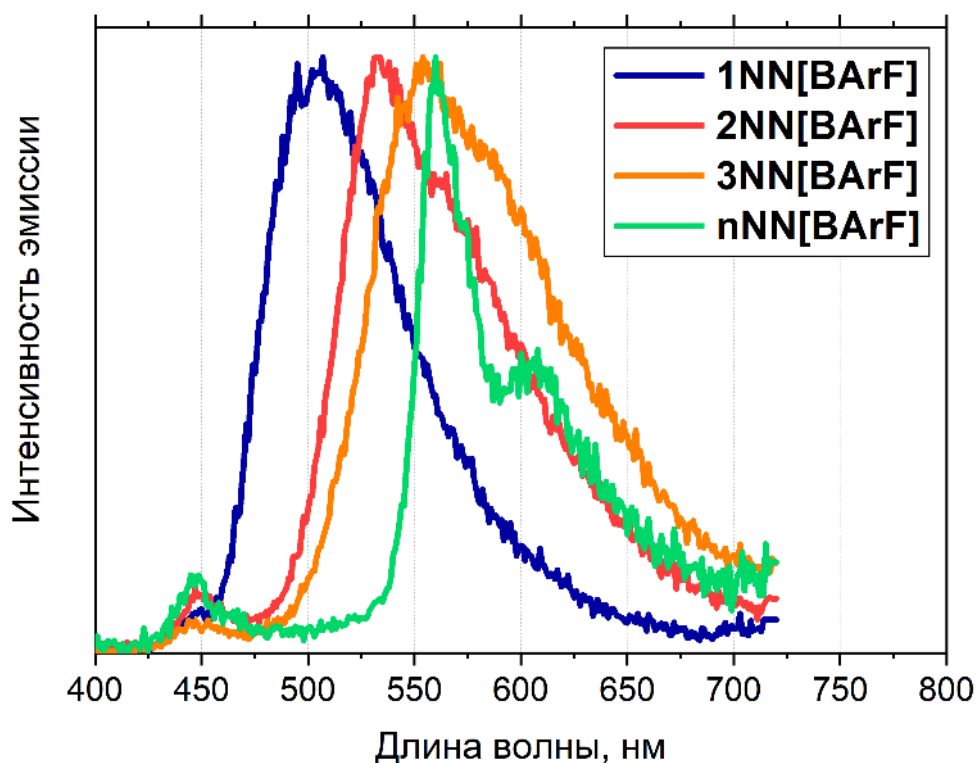


Рисунок 25. Нормализованные спектры эмиссии комплексов серии **NN[BArF]**, полученные при двухфотонном возбуждении, к.т., ацетонитрил,  $\lambda_{\text{возб}} 790$  нм.

Фотофизические свойства комплекса **nNN[BArF]** в твёрдой фазе, а также проявление ярко выраженных металлофильных взаимодействий в комплексе **1NN[BArF]** подали нам идею исследовать *stimuli-responsive* свойства полученной серии **NN[BArF]**. Для выполнения этой задачи мы провели следующую последовательность экспериментов:

- измерение спектра эмиссии порошка, полученного при упаривании раствора продукта;
- растирание этого порошка в агатовой ступке в течение нескольких минут с последующим измерением спектра эмиссии;
- обработка растёртого порошка парами органических растворителей (ДХМ, метанол, диэтиловый эфир, хлороформ, ацетонитрил, ТГФ) с последующим измерением спектра эмиссии;
- обработка полученного после улетучивания паров органического растворителя порошка небольшим количеством гексафторбензола с последующим измерением спектра эмиссии.

Спектры эмиссии для каждой стадии (Рисунок 26), а также их цветовые координаты CIE 1931 находятся в приложении (Рисунок П46, П47). Характеристики люминесценции, включая времена жизни возбуждённого состояния и квантовые выходы после растирания, представлены в Таблице П7 в приложении.

Несмотря на то, что все комплексы серии  $\text{NN}[\text{BArF}]$  рентгеноаморфны в твёрдой фазе вне зависимости от времени растирания, полученные спектры эмиссии показывают существование *stimuli-responsive* свойств для данных соединений. Люминесценция комплекса  $\mathbf{1NN}[\text{BArF}]$  перед растиранием имеет яркий оранжевый цвет, ранее отнесённый нами к  $^3\text{MMLCT}$  возбуждённому состоянию. После растирания цвет люминесценции меняется на жёлтый, а в спектре эмиссии появляется дополнительная полоса, совпадающая по положению с полосой «мономерной» эмиссии, наблюдаемой в растворе (Рисунок 26). Мы предполагаем, что растирание приводит к частичному разрушению агрегатов Pt–Pt. Однако, даже увеличение времени растирания до 15 минут не приводит к полному исчезновению  $^3\text{MMLCT}$  полосы как для комплекса  $\mathbf{1NN}[\text{BArF}]$ , так и для комплексов  $\mathbf{2NN}[\text{BArF}]$  и  $\mathbf{nNN}[\text{BArF}]$  (Рисунок П46). Обработка парами диэтилового эфира, как и остальных растворителей, приводит к обратному эффекту – интенсивность «мономерной» полосы падает, а «агрегационной» растёт. Такой же эффект наблюдается и для комплексов  $\mathbf{2NN}[\text{BArF}]$  и  $\mathbf{nNN}[\text{BArF}]$  (Рисунок

П46). Мы считаем, что именно эта полоса проявлялась в спектрах эмиссии соединения **2NN[BArF]** в твёрдой фазе при 77К (Рисунок 23б), т.к. загрузка образца в экспериментальную установку могла приводить к небольшому растиранию.

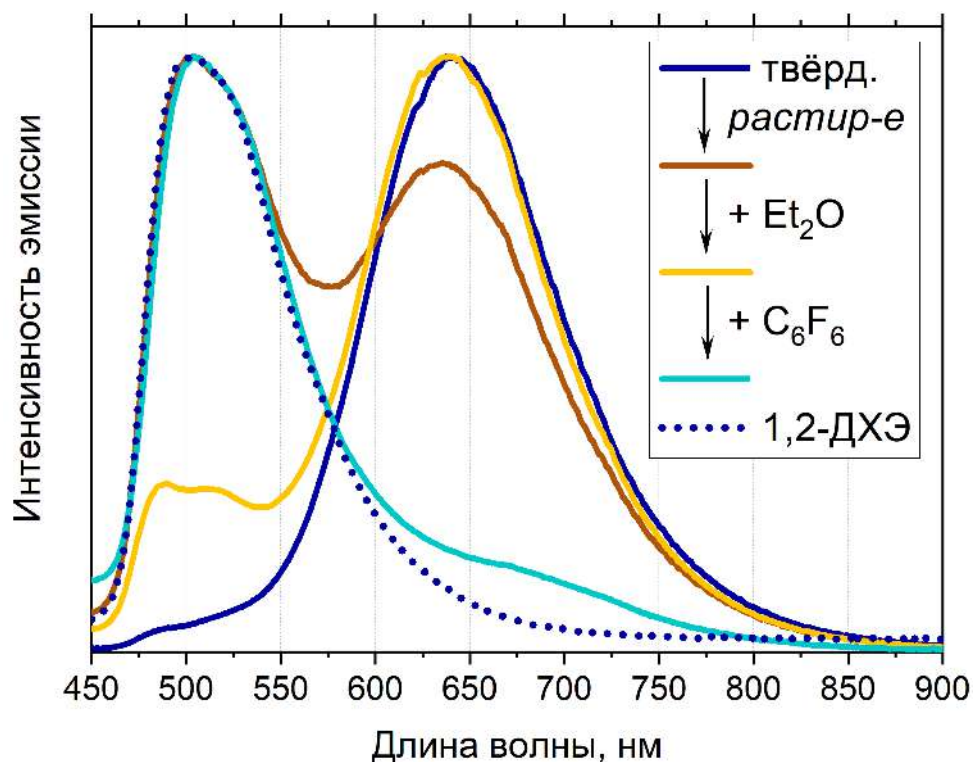


Рисунок 26. Нормализованные спектры эмиссии комплекса **1NN[BArF]**, полученные в серии экспериментов по выявлению *stimuli-responsive* свойств, к.т.;  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм

Следующим шагом было изучение влияние гексафторбензола, способного образовывать так называемые комплексы типа «обратный сендвич» с плоскими комплексами электроннасыщенных металлов [167,168]. Комплексы такого типа образуются благодаря нековалентным взаимодействиям, а распределение заряда внутри них противоположно классическим сендвичевым комплексам: металлоцентр играет роль нуклеофила. Люминесценция этих аддуктов может отличаться от исходных. Обработка комплекса **1NN[BArF]** парами гексафторбензола не привела к изменениям эмиссии, однако нанесение буквально одной капли этого галогенарена на растёртый порошок привело к практически полному исчезновению «агрегационной» эмиссионной полосы. Подобный эффект уже наблюдался в литературе [168], однако нам, в отличие от авторов приведённой

статьи, не потребовалось сокристаллизовывать образцы. Более выраженный эффект гексафторбензола на люминесценцию комплекса можно объяснить слабой, но всё же присутствующей растворимостью соединения **1NN[BArF]** в  $C_6F_6$ . Мы предполагаем, что механизм этого эффекта похож на механизм гашения комплексов золота(I), описанный в литературе [169]. Добавление гексафторбензола ослабляет металлофильные взаимодействия и гасит люминесценцию, локализованную на Au–Au фрагментах. Подобным образом в системах **1NN[BArF]** и **2NN[BArF]** происходит разрушение фрагментов Pt–Pt, что выражается в подавлении «агрегационной» полосы и росте «мономерной». Схематическое изображение этого процесса приведено ниже (Рисунок 27).

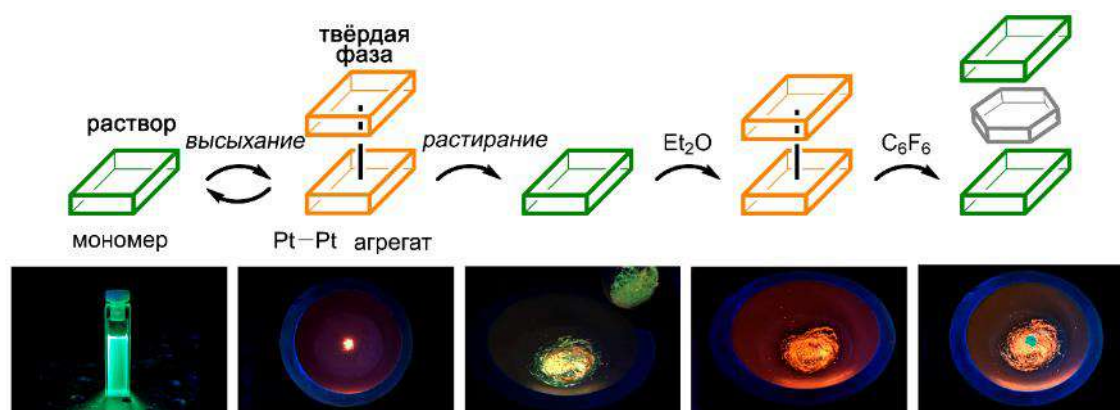


Рисунок 27. Схематическое изображение процессов, предположительно происходящих при исследовании *stimuli-responsive* свойств и фотографии комплекса **1NN[BArF]** под ультрафиолетовым облучением (365 нм).

Как было указано выше, мы считаем, что комплекс **3NN[BArF]** не демонстрирует металлофильных взаимодействий в твёрдой фазе. Это подтверждается и при исследовании его *stimuli-responsive* свойств. Люминесценция этого образца в твёрдой фазе очень похожа на люминесценцию в растворе, но после растирания появляется дополнительная «агрегационная» полоса (Рисунок П48). При дальнейшей обработке диэтиловым эфиром происходит увеличение интенсивности этой низкоэнергетической полосы. Однако, добавление гексафторбензола приводит к резкому тушению эмиссии до еле видимой. Последнее также наблюдается и для комплекса **nNN[BArF]**, но менее выражено.

Этот эффект обратим: примерно через пять минут гексафторбензол испаряется, и спектр приходит к своему первоначальному виду (Рисунок П48, П49).

Анализируя результаты эксперимента для комплексов **3NN[BArF]** и **nNN[BArF]**, мы делаем вывод, что агрегационный процесс в комплексе **3NN[BArF]** требует приложения внешнего воздействия, например, механического растирания [170,171]. Тушение люминесценции при добавлении гексафторбензола к комплексам **3NN[BArF]** и **nNN[BArF]** может быть объяснено появлением  $\pi$ -стекинга между ароматическими кольцами линкеров лигандов и  $C_6F_6$ , приводящему к образованию нелюминесцентного комплекса. Такой феномен уже был описан в литературе для различных пиренов [172,173]. Менее ярко выраженный эффект тушения для комплекса **nNN[BArF]**, по-видимому, связан с наличием двух полос: «мономерной»  $^3LC$  характера и «агрегационной»  $^3MMLCT$  характера. Тушение первой полосы гексафторбензолом частично скомпенсировано разрушением агрегации второй полосы и появлением дополнительных «мономерных» эмиссионных центров.

В результате исследования фотофизических свойств бис-алкинильных комплексов платины(II) в цис-конфигурации было показано, что для таких систем эмиссия зависит не только от природы алкинильных лигандов, но и от агрегационных эффектов. Увеличение длины и/или конденсированности линкера, как и ожидалось, приводит к батохромному сдвигу люминесценции в растворе, позволяя провести корреляцию «структура – свойство» и в дальнейшем использовать это для получения эмиттеров с заданными фотофизическими характеристиками. Введение алкинилфосфониевого фрагмента наряду с объёмными трет-бутильными группами в дииминовом лиганде приводит к появлению *stimuli-responsive* свойств и усилению нелинейно-оптических свойств полученных соединений. Полученные результаты были опубликованы в журнале первого квартала ACS Inorganic Chemistry [7].

Полученный в ходе этой работы комплекс **1NN[Cl]** был применён в качестве агента для биовизуализации группой А.Р. Мустафиной (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»). Его взаимодействие с кремниевыми наночастицами позволило получить функциональный материал, обладающий двойной эмиссией за счёт равновесия мономерных и агрегированных форм комплекса. Полученный наноматериал показал большую специфичность по отношению к раковым клеткам, чем сам комплекс [174].

### **2.3.2. Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительными фосфиновыми и цианидными лигандами**

Рассмотрение транс-алкинилфосфониевых систем  $P[OTf]$  и  $CN$  серий объединено в один подраздел для возможности сравнения. Спектры поглощения этих комплексов были измерены в растворах ацетонитрила и ДМСО соответственно (Рисунок 28). Все оптические и фотофизические характеристики полученных систем в растворе приведены ниже (Таблица 3). Первая серия соединений демонстрирует одну бесструктурную полосу в спектре поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}$  в пределах 350–400 нм. Увеличение длины и конденсированности линкера приводит к батохромному сдвигу максимума длины волны поглощения. Электронные спектры комплексов серии  $P[OTf]$  весьма схожи с упомянутыми в литературном обзоре спектрами бис-алкинилфосфониевых комплексов  $Au(I)$ , которые были изучены ранее в нашей научной группе [6]. Как и в случае золота(I), платиновый металлоцентр участвует в сопряжении лигандов через связь  $C\equiv C$ , что приводит к батохромному сдвигу поглощения комплексов относительно свободных лигандов [138,175].

Анализ литературных данных показывает, что в транс-алкинильных комплексах  $Pt(II)$  с дополнительными лигандами  $P(Ar)_3$  типа такие лиганды также участвуют в сопряжении. В результате НСМО расположена не только на алкинильном лиганде, но и на платиновом металлоцентре и триарилфосфине [176,177]. Помня об этом факте и основываясь на сходстве спектров комплексов

Au(I) и Pt(II), мы относим полосу поглощения к ILCT типу с возможным участием металла. Это отнесение также встречается в литературе [178,179].

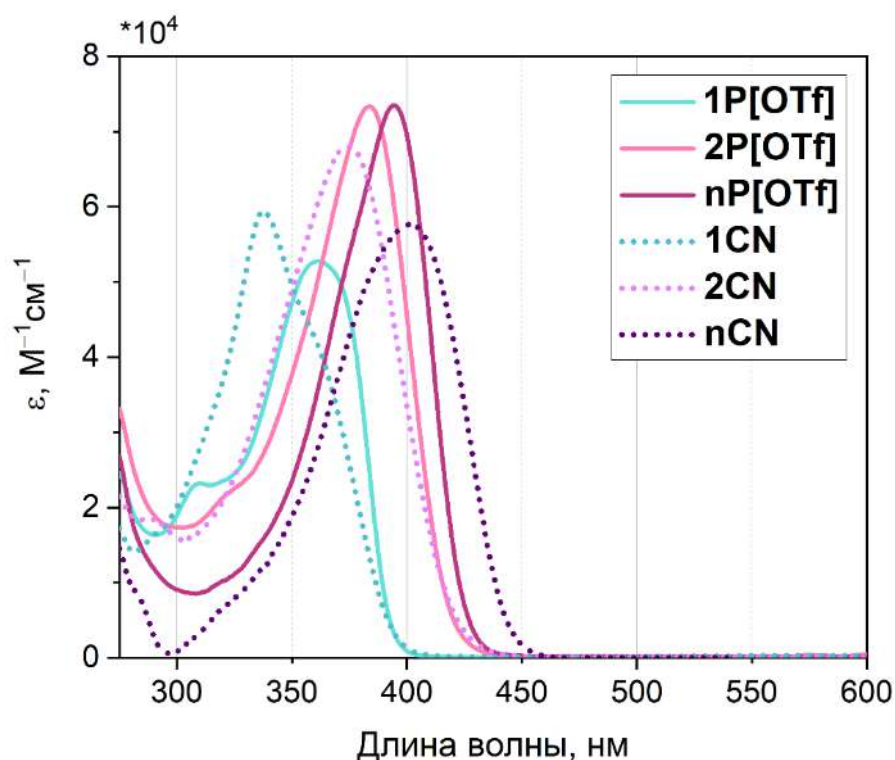


Рисунок 28. Спектры поглощения комплексов P[OTf] и CN серий, растворы ацетонитрила и ДМСО соответственно, к.т.

Соединения серии CN ведут себя схожим образом, демонстрируя одну основную полосу в спектре поглощения. Попарное сравнение спектров поглощения фосфин-алкинильных и цианид-алкинильных систем показывает, что максимум поглощения 1CN сдвинут гипсохромно по отношению к 1P[OTf],  $\lambda_{\text{макс}}$  2CN и 2P[OTf] близки, а максимум поглощения nCN имеет батохромный сдвиг относительно nP[OTf]. Это наблюдение позволяет нам утверждать, что электронные спектры исследуемых цианидных комплексов отличаются от фосфиновых сильнее, чем это указано в литературе [140]. Общая тенденция к проявлению батохромного сдвига при увеличении длины или конденсированности линкера сохраняется и становится даже более выраженной именно в CN серии. Мы склонны также относить это поглощение к ILCT типу с возможной примесью

MLCT характера, приписывая отличия между сериями лучшей  $\pi$ -акцепторности цианидного лиганда по сравнению с фосфиновым.

Таблица 3. Оптические и фотофизические свойства комплексов **P[OTf]** и **CN** серий, раствор ацетонитрила и ДМСО соответственно, к.т.

Комплекс	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{эм}}$ ,* нм	$\tau$ ,** нс		$\Phi$ ,* %	
			аэр.	деаэр.	аэр.	деаэр.
<b>1P[OTf]</b>	361	—	—	—	—	—
<b>2P[OTf]</b>	384	—	—	—	—	—
<b>nP[OTf]</b>	395	—	—	—	—	—
<b>1CN</b>	338	487	382	2115	< 1	3
<b>2CN</b>	375	451, 552	2; 544	2; 68951	< 1	18
<b>3CN</b>	402	578	1271	87890	< 1	22

\*  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм. \*\*  $\lambda_{\text{возб}}$  351 нм

Несмотря на то, что полосы поглощения комплексов серии **P[OTf]** лежат в области эффективного возбуждения, растворы этих систем не люминесцируют при ультрафиолетовом облучении. Более того, в таких условиях эти соединения нестабильны, что контрастирует с литературными данными по комплексам схожей структуры [43,138,180]. Спустя всего одну минуту облучения растворов систем серии **P[OTf]** ультрафиолетовым фонариком с длиной волны 365 нм, они разлагаются, демонстрируя спектр поглощения, разительно отличающийся от исходного (Рисунок П50). Мы предполагаем, что это может быть связано с высокой эффективностью внутрилигандного переноса заряда, при котором электронная плотность переходит от формального донора (связь  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) к фосфониевому акцептору, и связь  $\text{Pt}-\text{C}$  таким образом, ослабляется вплоть до полной декоординации алкинилфосфониевых лигандов.

После замещения трифенилфосфиновых лигандов на цианидные, полученные системы **CN** серии начинают люминесцировать, демонстрируя слабую



эмиссию в аэрированных растворах ДМСО при комнатной температуре (Рисунок 29а). При деаэрировании люминесценция соединений **CN** серии разгорается (Рисунок 29б), проявляя полосу с большим стоксовым сдвигом и указывая на триплетный характер возбуждённого состояния. Фосфоресцентная природа люминесценции подтверждается также увеличением времён жизни возбуждённого состояния при деаэрировании (Таблица 3). Интересно, что облучение растворов комплексов **CN** серии фонариком с длиной волны 365 нм в закрытых виалах или кюветах тоже приводит к разгоранию люминесценции. Вероятно, это происходит вследствие перехода основного, триплетного, состояния кислорода в возбуждённое синглетное, не дезактивирующее триплетную эмиссию комплекса [181].

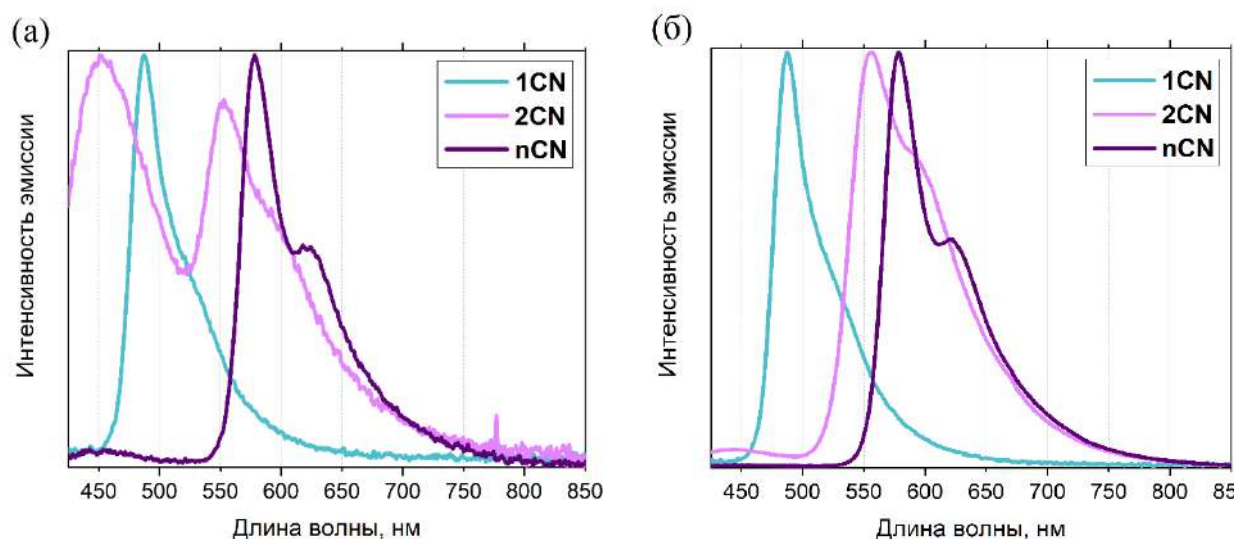


Рисунок 29. (а) Нормализованные спектры эмиссии комплексов **CN** серии, аэрированный ДМСО, к.т.; (б) нормализованные спектры эмиссии комплексов **CN** серии, деаэрированный ДМСО, к.т.;  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм

Комплексы **1CN** и **2CN** в растворе люминесцируют зелёным и жёлтым цветом соответственно, со слегка структурированными эмиссионными полосами. Этот батохромный сдвиг при увеличении длины линкера уже был зафиксирован нами в комплексах серии **NN[BArF]**. Мы относим эмиссию вышеуказанных комплексов к  $^3\text{ILCT}$  типу с возможным вкладом  $^3\text{MLCT}$  и  $^3\text{LC}$  состояний. Для комплекса **2CN** характерна так называемая двойная люминесценция, что

выражается в наличие дополнительной флуоресцентной полосы в его спектре эмиссии (Рисунок 29а). Подобный феномен наблюдался и для бис-алкинилфосфониевых комплексов Au(I) [6]. Флуоресцентная природа дополнительной полосы была подтверждена измерением значений времён жизни возбуждённого состояния на соответствующей длине волны, а также независимостью интенсивности этой полосы от присутствия кислорода.

Спектр эмиссии нафтильного производного **nCN** значительно отличается от других комплексов этой серии. Мы вновь наблюдаем люминесценцию с выраженным вибронным расщеплением, чья величина ( $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ ) характеристична для нафтильного фрагмента [182]. Сравнивая этот комплекс с цис-бис-алкинилфосфониевым соединением **nNN[BArF]**, мы выдвигаем гипотезу, что нафтильный фрагмент играет решающую роль в определении типа люминесценции в таких системах, приводя к  $^3\text{LC}$  типу вне зависимости от природы дополнительных лигандов.

Следующим шагом было измерение спектров эмиссии серий **P[OTf]** и **CN** в замороженных растворах, т.к. предположительно, фосфиновые системы в этих условиях должны быть более стабильными. Спектры эмиссии в замороженных растворах 1,2-дихлорэтана и ДМСО для **P[OTf]** и **CN** серий соответственно показаны ниже (Рисунок 30), их длины волн приведены в Таблица 4.

Как и ожидалось, комплексы серии **P[OTf]** люминесцируют в замороженных растворах (Рисунок 30). Их спектры эмиссии сдвинуты bathochromно по сравнению с цианидными производными, за исключением комплекса **nP[OTf]**, практически совпадающего с **nCN**. Опираясь на этот факт, мы относим люминесценцию нафтильного производного к  $^3\text{LC}$  возбуждённому состоянию по причинам, уже рассмотренным ранее. Комплексы **1P[OTf]** и **2P[OTf]** также демонстрируют вибронное расщепление полос при низкой температуре и имеют  $^3\text{LC}$  характер эмиссии, возможно, также «переключённый» из высокотемпературного состояния с переносом заряда.

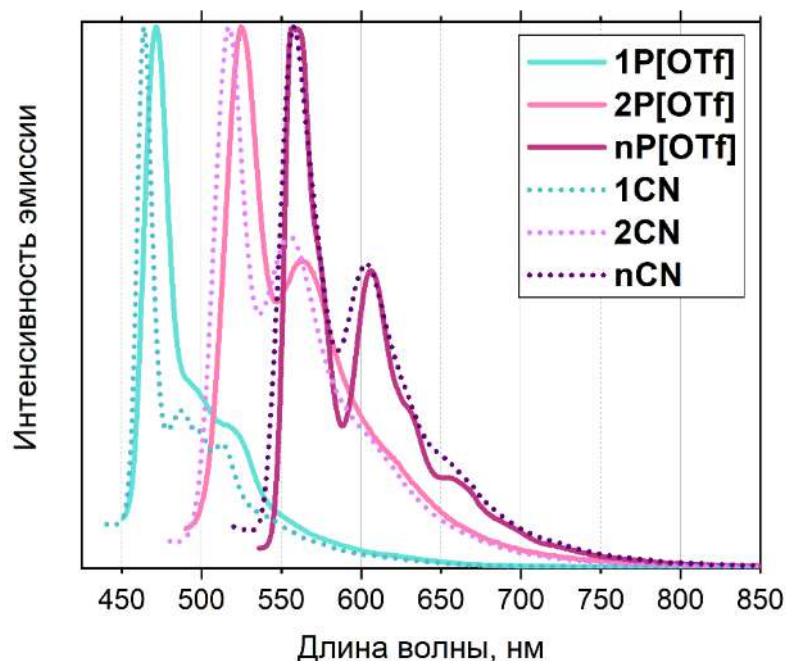


Рисунок 30. Нормализованные спектры эмиссии комплексов **P[OTf]** и **CN** в замороженных растворах (1,2-ДХЭ и ДМСО соответственно), 77 К;  
 $\lambda_{\text{возб}} 365 \text{ нм}$

Отличительная черта комплексов серии **P[OTf]** – это их яркая люминесценция в твёрдой фазе при комнатной температуре. В Таблице 4 приведены их фотофизические характеристики. Интересно, что в литературе присутствует только **один** пример транс-фосфиналкинильного комплекса Pt(II), люминесцирующего при комнатной температуре [43]. Nolan совместно с коллегами синтезировали платиновые комплексы с лигандами сложной структуры (Рисунок П51), однако вклад платинового металлоцентра в возбуждённые состояния этой системы оказался достаточно мал. Полученные в работе [43] соединения демонстрировали доминантную полосу флуоресценции и лишь небольшую фосфоресцентную полосу в твёрдой фазе. В отличие от опубликованных данных, комплексы серии **P[OTf]** обладают яркой триплетной эмиссией со слегка выраженной вибронной структурой полосы (Рисунок 31а).

При охлаждении до 77К (Рисунок 31б) интенсивность люминесценции увеличивается, указывая на её триплетный характер, и полоса эмиссии дополнительно разрешается. Величины вибронного расщепления для комплекса

**1P[OTf]** составляют примерно 810, 1100, 1540, 2050  $\text{cm}^{-1}$ , для комплекса **2P[OTf]** и 1423, 1348  $\text{cm}^{-1}$  для комплекса **nP[OTf]**. Похожие значения были приведены в литературе [183,184] и соответствуют  $\delta(\text{C-H})$ , деформационным колебаниям ароматических колец, и колебаниям  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ . Природа люминесценции в твёрдой фазе для комплексов серии **P[OTf]**, таким образом, соответствует  $^3\text{LC}$  типу.

Таблица 4. Фотофизические свойства комплексов **P[OTf]** и **CN** серий в замороженных растворах (раствор ацетонитрила и ДМСО соответственно) и в твёрдой фазе.

Комплекс	$\lambda_{\text{эм}}$ [зам.раств.]*, нм	$\lambda_{\text{эм}}$ [ТВ]*, нм		$\tau$ [ТВ]**, нс	$\Phi$ [ТВ, к.т.], %
	нм	77К	к.т.	к.т.	
<b>1P[OTf]</b>	472	474	475	14016	16
<b>2P[OTf]</b>	525	521	526	24172	3
<b>nP[OTf]</b>	558	573	570	41243	1
<b>1CN</b>	464	484	503, 526	289573	1
<b>2CN</b>	517	548	585	12454	1
<b>3CN</b>	558	586	—	—	—

\*  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм. \*\*  $\lambda_{\text{возб}}$  351 нм, среднее время жизни возбуждённого состояния  $\tau^{cp} = \sum A_i \tau_i$  было рассчитано по литературной методике [159]

Мы также провели сравнение люминесценции комплексов **P[OTf]** и **NN[BArF]** серий в твёрдой фазе. Интересно наблюдать, как при смене цис-позиции лигандов на транс-позицию благодаря эффективной гибридизации между орбиталями  $d\pi(\text{Pt})$  и  $p\pi$  орбиталями алкинильного лиганда усиливается фосфоресценция  $^3\text{LC}$  типа. Кроме того, в случае цис-производных ведущую роль в твёрдой фазе играют агрегационные эффекты, придавая эмиссии  $^3\text{MMLCT}$  характер. В случае же транс-фосфиновых производных крупный дополнительный лиганд препятствует проявлению слабых взаимодействий, выводя на передний план люминесценцию лиганд-центрированного типа.

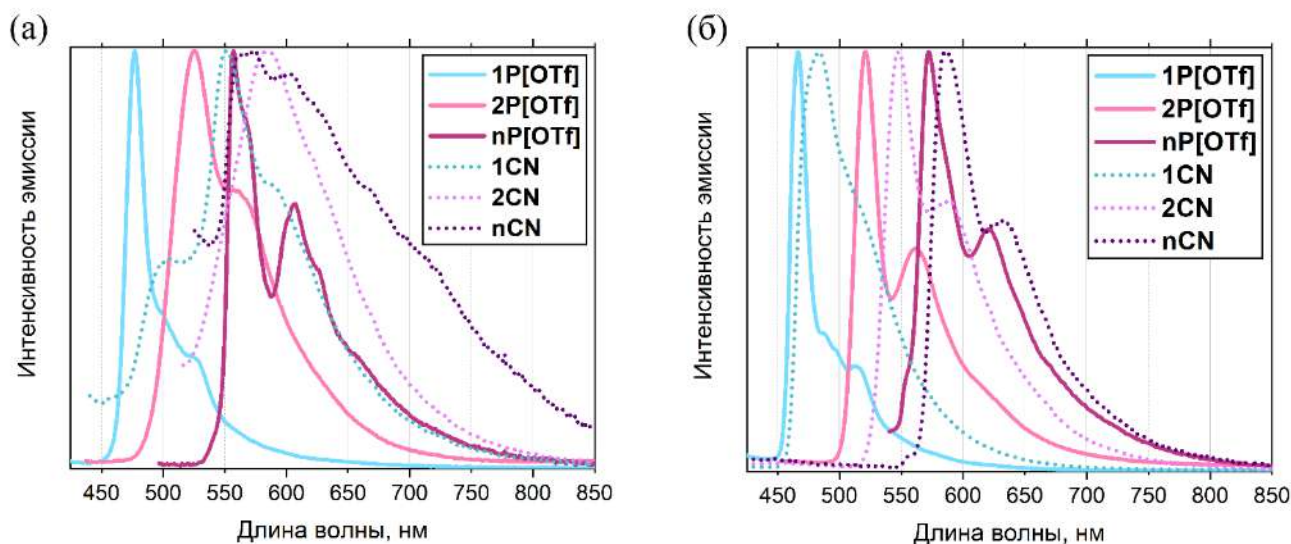


Рисунок 31. (а) Нормализованные спектры эмиссии **P[OTf]** и **CN** серий в твёрдой фазе, к.т.; (б) нормализованные спектры эмиссии **P[OTf]** и **CN** серий в твёрдой фазе, 77 К;  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм.

Замещение нейтрального трифенилфосфина на анионный  $\text{CN}^-$  снова сильно отражается на эмиссионных характеристиках. Цианид-содержащие комплексы, в отличие от серии **P[OTf]**, обладают слабой люминесценцией в твёрдой фазе при комнатной температуре (Рисунок 31а). Тем не менее, при 77К эмиссия разгорается, что подтверждает её триплетный характер (Рисунок 31б). Спектр эмиссии комплекса **2CN** при 298К демонстрирует бесструктурную полосу, характерную для возбуждённого состояния с переносом заряда, что позволяет отнести её к  $^3\text{ILCT}$  или смешанному  $^3\text{ILCT}/^3\text{MLCT}$  типу люминесценции. При охлаждении мы наблюдаем уже неоднократно упомянутое выше «температурное переключение» и эмиссию из  $^3\text{LC}$  состояния.

Комплекс **1CN** демонстрирует более сложное поведение. К нашему удивлению, его спектр эмиссии в твёрдой фазе весьма похож на описанный в литературе гетерометаллический платиново-свинцовый комплекс  $\{[\text{транс-Pt}(\text{C}\equiv\text{CTol})_2(\text{CN})_2][(\text{PbTr})(\text{ацетон})_2]\}$  (Tr = триспиразолилборат) [139]. В спектре соединения **1CN** наблюдаются две полосы: высокоэнергетическая на 503 нм и низкоэнергетическая на 526 нм. Последняя полностью исчезает при охлаждении до

77К, в то время как первая из них испытывает гипсохромный сдвиг и значительное увеличение по интенсивности. Однако, даже при температуре кипения жидкого азота не наблюдается выраженного вибронного расщепления полосы. Этот комплекс демонстрирует самое длинное время жизни возбуждённого состояния в серии, составляющее 0,28 мс, в то время как для остальных транс-алкинильных комплексов оно на порядок ниже. Комплекс **nCN** практически не люминесцирует при комнатной температуре в твёрдой фазе, а при охлаждении демонстрирует уже знакомую нам  $^3\text{LC}$  эмиссию.

Исследование фотофизических свойств двузарядных и нейтральных бис-алкинилфосфониевых комплексов платины(II) в транс-конфигурации показало, что геометрическое расположение лигандов в различных позициях способно принципиально менять характер люминесценции в твёрдой фазе. Если в случае серии **P[OTf]** отсутствие взаимодействий Pt–Pt легко объяснялось наличием объемного трифенилфосфинового лиганда, то в случае **CN** серии мы видим, что даже небольшой по объёму лиганд не позволяет металлофильным взаимодействиям проявиться в транс-координированных системах, в отличие от рассмотренных в предыдущем подразделе серий **NN[Cl]** и **NN[BArF]**. Вероятно, не последнюю роль играет в этом отрицательный электростатический заряд, локализованный на центральном фрагменте комплексной молекулы. Управляемость эмиссии за счёт изменения длины или конденсированности линкера, тем не менее, прослеживается и в транс-системах, что позволяет конструировать люминофоры с заданной длиной волны. Введение фосфониевого фрагмента на периферию лигандного окружения приводит как к появлению двойной эмиссии в некоторых системах, так и к возникновению яркой  $^3\text{LC}$  эмиссии в серии **P[OTf]**. Эта серия является первым примером транс-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным  $\text{PPh}_3$  лигандом, обладающей триплетной эмиссией в твёрдой фазе. Изменение заряда транс-алкинилфосфониевой системы путём замещения фосфинового лиганда на цианидный приводит к одновременному повышению стабильности систем в растворе и уменьшению квантового выхода в твёрдой фазе.

Результаты этой работы были опубликованы в журнале первого квартала Chemistry – A European Journal [8].

### 2.3.3. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительными $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ и $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ лигандами

Заряженные моно-алкинилфосфониевые комплексы  $1N[Cl]-nN[Cl]$  и  $1C[Cl]-nC[Cl]$  будут рассмотрены в одном подразделе в целях сравнения. Эти системы, отличаясь только одним атомом в боковом кольце дополнительного тридентатного лиганда, обладают схожими электронными спектрами в растворе ацетонитрила (Рисунок 32).

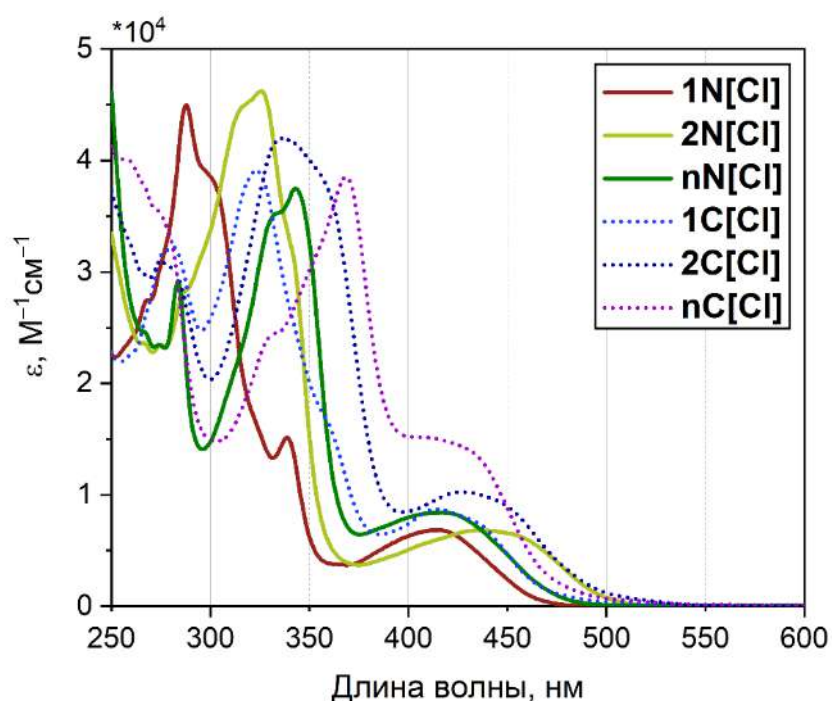


Рисунок 32. Спектры поглощения комплексов  $N[Cl]$  и  $C[Cl]$  серий, ацетонитрил, к.т.

Все они состоят из двух полос, интерпретированных нами согласно литературным данным [109,150,185–188]. Более высокоэнергетические полосы находятся в диапазоне 250–375 нм для  $1N[Cl]-nN[Cl]$  и 300–400 нм для  $1C[Cl]-nC[Cl]$  и возникают в результате  $\pi\pi^*$  внутрилигандных переходов в соответствующих тридентатных и алкинилфосфониевых лигандах. Низкоэнергетические полосы, находящиеся в интервале 375–550 нм, относятся,

вероятно, к смешанному состоянию: MLCT с  $d\pi(\text{Pt})$  орбиталей на  $\pi^*$  орбитали обоих лигандов и LLCT с алкинилфосфониевой части молекул на соответствующую тридентатную. Эти интерпретации подтверждены квантово-химическими расчётами. Как и для предыдущих серий, спектры поглощения соединений  $1\text{N}[\text{Cl}]-n\text{N}[\text{Cl}]$  и  $1\text{C}[\text{Cl}]-n\text{C}[\text{Cl}]$  схожи с рассматриваемыми в литературе, однако, имеют более сложную структуру за счёт алкинилфосфониевого фрагмента [92,145,189–192]. Смена противоиона не влияет на форму спектров поглощения для серий N и C (Рисунок П52). Все оптические и фотофизические параметры исследуемых комплексов в растворе указаны в Таблице 5.

Несмотря на сходство спектров поглощения двух исследуемых серий, их люминесцентные свойства несколько отличаются. Так, комплексы  $2\text{N}[\text{Cl}]$  и  $n\text{N}[\text{Cl}]$  обладают низкими квантовыми выходами и практически не светятся в аэрированных ацетонитрильных растворах. В случае  $1\text{N}[\text{Cl}]$  этот эффект ещё сильнее выражен, и эмиссия этого комплекса не регистрируется ни в аэрированном, ни в дегазированном растворе даже при помощи люминесцентного спектрометра. На наш взгляд, это происходит из-за тушения люминесценции растворителем, что уже было описано в литературе для терпиридиновых комплексов Pt(II) в растворе MeCN [21]. Хлоридные производные N серии нерастворимы в 1,2-дихлорэтане, который не склонен тушить люминесценцию, поэтому для оценки эффекта тушения ацетонитрилом мы сравнили квантовые выходы дегазированных растворов  $1\text{N}[\text{BArF}]$  в MeCN и 1,2-ДХЭ. При переходе от первого растворителя ко второму квантовый выход этого комплекса значительно увеличивается, достигая 19% (Таблица 5).

Напротив, люминесценция хлоридных комплексов C серии легко уловима даже невооружённым глазом. При возбуждении на 365 нм, растворы и  $\text{C}[\text{Cl}]$  серии, и некоторых представителей N серии, излучают в жёлто-оранжевом диапазоне. Люминесцентные спектры  $1\text{N}[\text{BArF}]$ ,  $2\text{N}[\text{Cl}]$ ,  $1\text{C}[\text{Cl}]$  и  $2\text{C}[\text{Cl}]$  представляют собой широкие бесструктурные полосы (Рисунок 33), характерные для переходов с переносом заряда [150,187,188,193,194]. Согласно квантово-химическим расчётам,



их природа в данных комплексах сложна и включает как MLCT и LLCT, так и ILCT переходы. Для всех вышеупомянутых комплексов были измерены времена жизни возбуждённого состояния и квантовые выходы люминесценции как в аэрированном, так и в деаэрированном растворе. Увеличение этих величин в отсутствие кислорода и большой Стоксов сдвиг указывает на триплетный характер эмиссионного состояния.

Таблица 5. Оптические и фотофизические свойства соединений N и C серий в растворе 1,2-дихлорэтана, к.т.

Комплекс	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{эм}}$ ,* нм	$\tau$ ,** нс		$\Phi$ ,* %	
			аэр.	деаэр.	аэр.	деаэр.
<b>1N[Cl]</b>	288, 339, 414	–	–	–	<< 1	<< 1
<b>1N[BArF]</b>	287, 339, 415	545	875	2053	<< 1 6***	< 1 19***
<b>2N[Cl]</b>	325, 440	621	165	464	<< 1	4
<b>nN[Cl]</b>	284, 343, 417	566	293	1178	<< 1	1
<b>1C[Cl]</b>	323, 417	576	87	240	< 1	3
<b>2C[Cl]</b>	337, 428	590	80	413	< 1	4
<b>nC[Cl]</b>	368, 414	575	325	7279	< 1	5

\*  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм. \*\*  $\lambda_{\text{возб}}$  351 нм \*\*\* растворы 1,2-дихлорэтана

Максимум эмиссии комплекса **2C[Cl]**, имеющего более длинный ароматический линкер, сдвинут батохромно относительно максимума **1N[BArF]**. Бифениленовый линкер имеет большую электронную плотность относительно фенилена, и это повышает энергию орбитали  $d\pi(\text{Pt})$ , что в свою очередь вызывает уменьшение энергии  $^3\text{MLCT}$  люминесценции. Этот эффект характерен и для пары **1C[Cl]** и **2C[Cl]**, однако выражен менее сильно [109]. Подобный тренд уже наблюдался для бис-алкинилфосфониевых комплексов на основе лиганда **dtbpy**, описанных в предыдущем разделе.

Эмиссия комплексов **nN[Cl]** и **nC[Cl]** значительно отличается от первых двух представителей серий. Полосы в их спектрах демонстрируют вибронное расщепление (примерно  $1280\text{ см}^{-1}$ ), характерное для нафтильного фрагмента, присутствующего в структуре линкера [182]. Этот факт, наряду с экспериментальными данными по подобным алкинилфосфониевым комплексам, описанных ранее и очевидным сходством формы спектров комплексов **nN[Cl]** и **nC[Cl]** указывает на лиганд-центрированный ( ${}^3\text{LC}$ ) характер эмиссионной полосы. Также этот факт окончательно доказывает нашу гипотезу, что введение нафтильного фрагмента, по-видимому, является определяющим фактором природы люминесценции для алкинилфосфониевых комплексов вне зависимости от природы дополнительных лигандов.

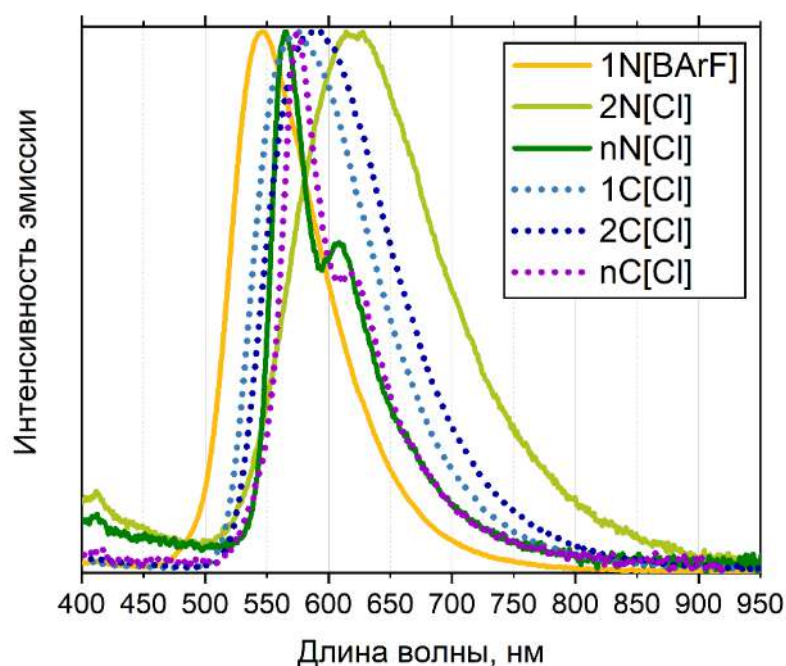


Рисунок 33. Нормализованные спектры эмиссии **2N[Cl]**, **nN[Cl]** в растворе ацетонитрила и **1N[BArF]**, **1C[Cl]**–**nC[Cl]** в растворе 1,2-дихлорэтана,  $\lambda_{\text{возб}} 365\text{ нм}$ .

Для определения влияния фосфониевого фрагмента на фотофизические свойства исследуемых соединений мы сравнили люминесцентные спектры комплексов **1N[BArF]**, **2N[Cl]** и **1C[Cl]**, **2C[Cl]** с их арилалкинильными

литературными аналогами [41,194–196]. Спектры эмиссии соединений  $[\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CPh})]\text{Cl}$  and  $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CPh}_2)]\text{Cl}$  в растворе сдвинуты батохромно по сравнению с соответствующими алкинилфосфониевыми системами. По литературным данным, ВЗМО в комплексах типа  $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CAr})]^+$  делокализована по арилалкинильному лиганду [41,192]. Таким образом, при введении электрон-акцепторного заместителя в *пара*-положение арильного фрагмента происходит понижение энергии ВЗМО орбитали, и люминесценция сдвигается гипсохромно. Это, вероятно, является причиной разницы между  $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CPh}_2)]\text{Cl}$  and  $2\text{N}[\text{Cl}]$ . В случае же  $1\text{N}[\text{Cl}]$ , квантово-химические расчёты показывают, что ВЗМО расположена как на  $d\pi(\text{Pt})$ , так и на терпиридине. Таким образом, гипсохромный сдвиг для пары  $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CPh})]\text{Cl}$  and  $1\text{N}[\text{Cl}]$  может объясняться именно различным характером эмиссионного состояния. Подобный сдвиг люминесценции наблюдается также и для **C** серии по сравнению с их арилалкинильными аналогами, однако он снова менее выражен.

Как **C**, так и **N** серии люминесцируют в твёрдой фазе. Они демонстрируют эмиссию в диапазоне от оранжевой до ближней инфракрасной области спектра. При переходе из раствора в твёрдую фазу люминесценция всех соединений испытывает батохромный сдвиг. Все характеристики эмиссии в твёрдой фазе приведены в Таблице 6.

В отличие от люминесценции в растворе, люминесценция **N**[\text{Cl}] и **C**[\text{Cl}] серий в твёрдой фазе кардинально отличается. В терпиридиновых системах все спектры эмиссии демонстрируют широкие бесструктурные полосы с очень близкими максимумами (823, 829 и 840 нм для  $1\text{N}[\text{Cl}]$ ,  $2\text{N}[\text{Cl}]$  и  $n\text{N}[\text{Cl}]$  соответственно, Рисунок 34а). При охлаждении до 77К, эти полосы подвергаются батохромному сдвигу, сохраняя при этом отсутствие структуры полос (Рисунок 34б). Однако, внимательное изучение значений времён жизни и величины красного смещения позволяет предположить различные эмиссионные состояния первого/третьего и второго представителя **N** серии. Большой батохромный сдвиг и малое изменение полуширины полосы при охлаждении вместе с ближним инфракрасным положением полос соединений  $1\text{N}[\text{Cl}]$  и  $n\text{N}[\text{Cl}]$  являются

отличительными признаками люминесценции, вызванной переносом заряда с металл/металла на лиганд  $^3\text{MMLCT}$ . Обращаясь к литературным данным, мы хотим отметить очень высокую степень агрегации платиновых комплексов в твёрдой фазе, близкую к «зелёной форме» комплекса  $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})]\text{OTf}$ , рассматриваемого в статьях [58,197].

Таблица 6. Фотофизические свойства соединений N и C серий в твёрдой фазе.

Комплекс	$\lambda_{\text{эм}} [\text{ТВ}]^*$ , нм		$\tau [\text{ТВ}]^{**}$ , нс	$\Phi [\text{ТВ, к.т.}]$ , %
	77К	к.т.		
<b>1N[X]</b>	X = Cl: 877	X = Cl: 823	X = Cl: 111	X = Cl: 3
	X = $\text{BF}_4$ : 855	X = $\text{BF}_4$ : 799	X = $\text{BF}_4$ : 171	X = $\text{BF}_4$ : 2
	X = OTf: 811	X = OTf: 752	X = OTf: 259	X = OTf: 4
	X = BArF: 724	X = BArF: 681	X = BArF: 892	X = BArF: 15
<b>2N[Cl]</b>	837	829	86	1
<b>nN[Cl]</b>	870	840	106	1
<b>1C[X]</b>	X = Cl: 779	X = Cl: 773	X = Cl: 189	X = Cl: 2
	X = $\text{BF}_4$ : 797	X = $\text{BF}_4$ : 780	X = $\text{BF}_4$ : 118	X = $\text{BF}_4$ : 2
	X = OTf: 818	X = OTf: 773	X = OTf: –	X = OTf: –
	X = BArF: 803	X = BArF: 788	X = BArF: 117	X = BArF: 1
<b>2C[Cl]</b>	586	603	456	3
<b>nC[Cl]</b>	592	597	25, 120 ( $\tau^{cp} = 51$ )	–

\*  $\lambda_{\text{возб}} 365 \text{ нм}$  \*\*  $\lambda_{\text{возб}} 351 \text{ нм}$ , средние значения времени жизни возбуждённого состояния  $\tau^{cp} = \sum A_i \tau_i$  были рассчитаны согласно литературным данным [159].

Комплекс **2N[Cl]** выделяется из этой серии: батохромный сдвиг его эмиссии крайне мал, и происходит, по-видимому, вследствие изменения полуширины полосы. Это более характерно для металл-центрированного возбуждённого состояния  $^3\text{MC}$ , что дополнительно подтверждается самым коротким временем жизни комплекса **2N[Cl]** [19].

Нам не удалось провести прямое сравнение твердофазной люминесценции серии **N** и её арилалкинильных аналогов, как мы сделали для растворов. Причина этому кроется в сильной зависимости эмиссионных свойств терпиридиновых комплексов платины(II) от упаковки в кристалле.

Спектры люминесценции **C[Cl]** серии заметно отличаются от спектров **N[Cl]** серии (Рисунок 34). Переходя от раствора в твёрдую фазу, люминесценция **1C[Cl]** претерпевает сильный красный сдвиг (около 190 нм), в то время как максимумы полос **2C[Cl]** and **nC[Cl]** остаются практически неизменными (батохромный сдвиг составил 13 и 21 нм соответственно). Поведение первого представителя **C[Cl]** серии напоминает свойства **2N[Cl]**, поэтому мы относим его эмиссионное состояние к возбуждённому состоянию  $^3MC$ . Это отнесение дополнительно подтверждается малым батохромным сдвигом максимума эмиссии (Таблица 6) и сужением полосы при охлаждении.

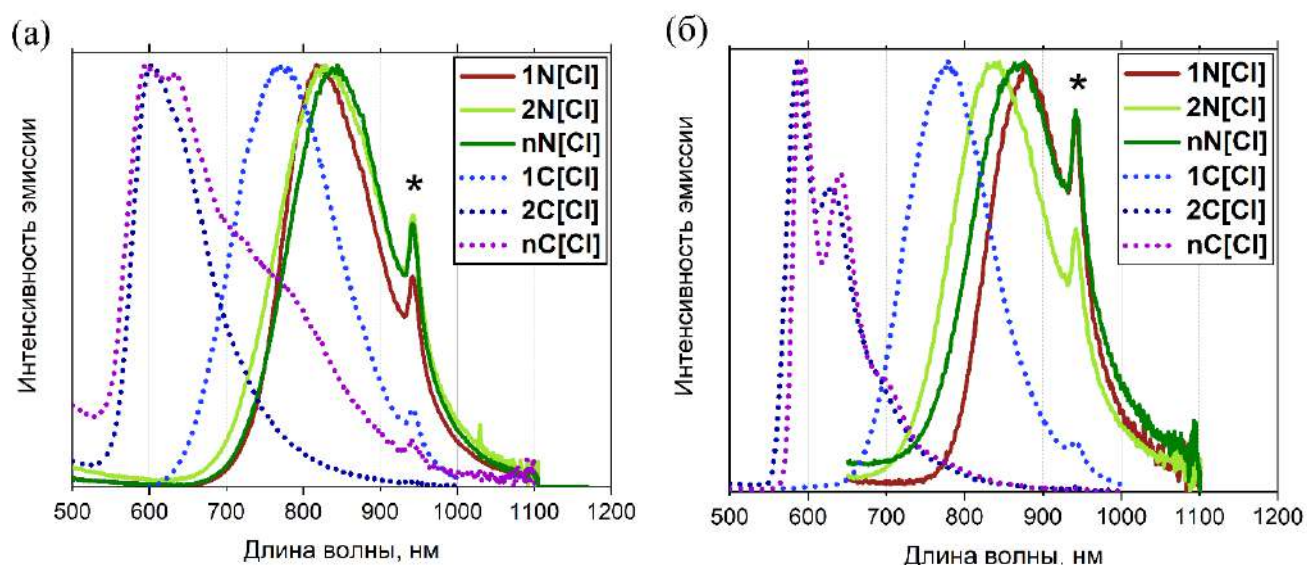


Рисунок 34. (а) Нормализованные спектры эмиссии **N[Cl]** и **C[Cl]** серий в твёрдой фазе, к.т.; (б) нормализованные спектры эмиссии **N[Cl]** и **C[Cl]** серий в твёрдой фазе, 77 К;  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм. Звёздочкой обозначен артефакт оптической системы.

При комнатной температуре спектр **2C[Cl]** состоит из бесструктурной эмиссионной полосы. При охлаждении до 77К, этот комплекс демонстрирует

узкую структурированную полосу с вибронным расщеплением  $1141\text{ см}^{-1}$ , характерной для лиганда **phbp** [198]. Согласно литературным данным [27], эта полоса отнесена нами к  $^3\text{MLCT}$  люминесценции «мономерных» платиновых комплексов.

Спектр эмиссии соединения **nC[Cl]** выглядит более сложно. При комнатной температуре в нём просматриваются высокоэнергетическая полоса со слабо выраженным расщеплением и дополнительная более низкая по энергии бесструктурная полоса. При  $77\text{K}$ , первая из упомянутых полос сужается и приобретает более выраженное вибронное расщепление величиной  $1267\text{ см}^{-1}$ , характерное для нафтильного фрагмента. Её интенсивность возрастает, и вторая полоса теряется на её фоне. На основании этих наблюдений и литературных данных [7,55,187,190,199,200], мы относим интенсивную полосу к  $^3\text{LC}$  возбуждённому состоянию, а низкоэнергетическую – к возбуждённому состоянию димера, возникающему за счёт  $\pi$ -стекинга и имеющего свойства, схожие с  $^3\text{MMLCT}$  эмиссией. Также, возможно, что первая из упомянутых полос также имеет примесь  $^3\text{MLCT}$  характера, т.к. при охлаждении её время жизни возбуждённого состояния слегка уменьшается, и появляется слабое вибронное расщепление [201]. Наличие двух различных возбуждённых состояний в комплексе **nC[Cl]** подтверждается также биэкспоненциальным характером спада люминесценции.

Люминесценция комплексов платины(II) в твёрдой фазе может зависеть от природы противоиона, как это было показано в работах [72,202,203]. Первый пример всестороннего изучения связи «структура-свойство» для люминесценции терпиридин-содержащих платиновых комплексов в твёрдой фазе был проведён для системы  $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  [204]. Дальнейшие исследования, затрагивающие эмиссионные свойства  $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CR})]^+$  комплексов, были в основном сфокусированы на описании полиморфов и агрегации в растворе и не ставили целью найти корреляции между размером противоиона и люминесценцией в твёрдой фазе [58,193,197,205]. В данной работе

мы заполняем этот пробел, демонстрируя изящный пример того, как энергия эмиссии твёрдых образцов практически линейно зависит от размера противоиона.

Для осуществления такого эксперимента мы синтезировали комплексы общей формулой  $1N[X]$ , где  $X = Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $OTf^-$  и  $BArF^-$ . Эти противоионы были выбраны исходя из их размера, благодаря которому они потенциально могли препятствовать (случай  $BArF^-$ ) или способствовать (случай  $Cl^-$ ) образованию агрегатов Pt–Pt в твёрдой фазе. Спектры поглощения полученных соединений в растворе, как было указано выше, не отличались по форме и положению полос в зависимости от противоиона (Рисунок П52). Соединения  $1N[BF_4]$  и  $1N[OTf]$  обладали слабой эмиссией в растворе, и их спектры совпадали со спектром  $1N[BArF]$ . В твёрдой же фазе, как мы и ожидали, проявились значимые изменения (Рисунок 35, Таблица 6).

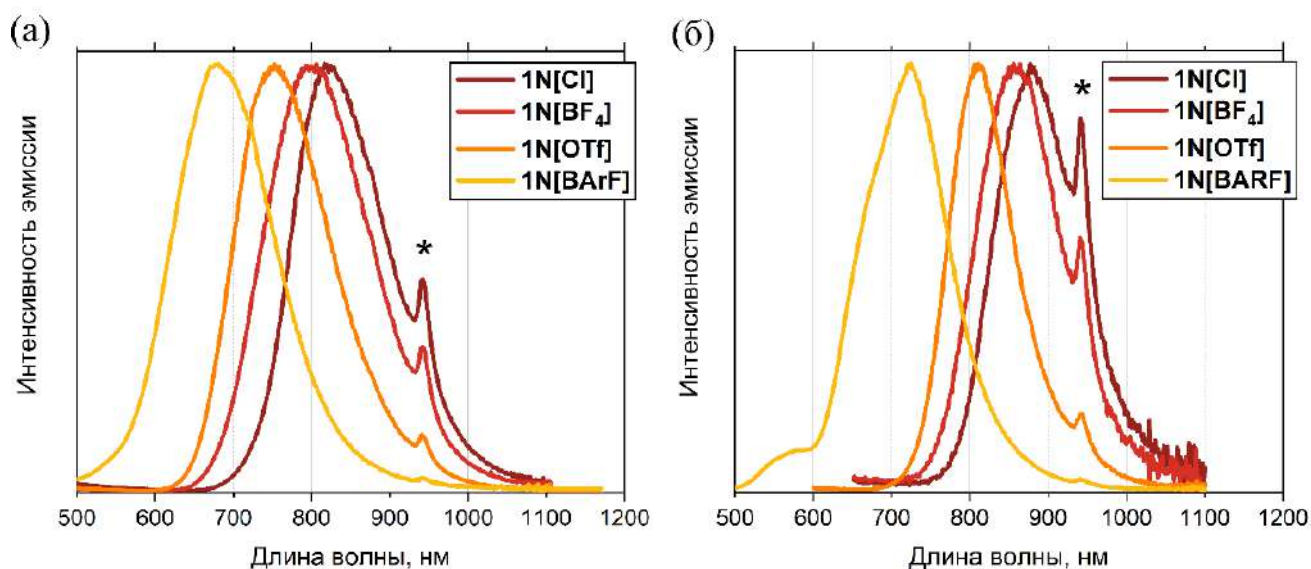


Рисунок 35. Нормализованные спектры эмиссии  $1N[X]$  серии в твёрдой фазе, к.т. (а) и 77К (б);  $\lambda_{\text{возб}} 365$  нм. Звёздочкой обозначен артефакт оптической системы.

Спектры эмиссии всех комплексов серии  $1N[X]$  при комнатной температуре демонстрируют одну широкую бесструктурную полосу. При смене противоиона в ряду от  $Cl^-$  к  $BArF^-$  происходит постепенное увеличение энергии люминесценции симбатно с размером противоиона. В целом, сдвиг максимума полосы эмиссии

между двумя крайними точками составляет 142 нм, от ближнего инфракрасного **1N[Cl]** (823 нм) к оранжевому **1N[BArF]** (681 нм). Измеряя спектры эмиссии серии **1N[X]** при 77К, мы обнаружили, что все исследуемые соединения испытывают батохромный сдвиг от 49 нм (**BArF<sup>-</sup>**) до 59 нм (**OTf<sup>-</sup>**) по сравнению с комнатной температурой. Это является характеристичной чертой <sup>3</sup>MMLCT люминесценции, как уже было сказано ранее. Так, разумный подбор противоиона позволил нам тонко настроить люминесцентные свойства терпиридиновых систем в твёрдой фазе, достигая 877 нм при температуре 77К. К сожалению, нам не удалось вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, чтобы определить, как именно упакованы молекулы серии **1N[X]**. Тем не менее, были произведены квантово-химические расчёты, посвящённые возможным вариантам упаковки в твёрдой фазе [9].

После получения данных результатов, было решено исследовать серию **1C[X]** с таким же набором противоионов. В этом случае как спектры поглощения, так и спектры эмиссии в растворе были независимы от противоиона (Рисунок П52). Однако мы не нашли корреляций между размером противоиона и люминесценцией в твёрдой фазе для этих комплексов. Все соединения **1C[X]** серии демонстрируют широкие бесструктурные эмиссионные полосы. Природа возбуждённого состояния, предполагаемая на основе изменения люминесценции при охлаждении, для этой серии разная. Так, **1C[Cl]**, **1C[BF<sub>4</sub>]** и **1C[BArF]** с высокой вероятностью демонстрируют <sup>3</sup>MC эмиссию, в то время как люминесценция **1C[OTf]** возникает благодаря <sup>3</sup>MMLCT возбуждённому состоянию.

Итак, в данной работе было впервые показана возможность управления люминесценцией моно-алкинилфосфониевых комплексов платины(II) с дополнительным терпиридиновым лигандом в твёрдой фазе при помощи изменения размера противоиона. Заряженные моно-алкинилфосфониевые системы **N** и **C** серий также подчиняются общему тренду на батохромный сдвиг эмиссии в растворе при увеличении длины линкера, однако в меньшей степени, чем бис-алкинилфосфониевые производные **NN[BArF]**, **P[OTf]** и **CN** серий. Также важным выводом является то, что упаковка и металлофильные взаимодействия в твёрдой



фазе играют решающую роль в определении характера люминесценции данных систем. Результаты данной работы опубликованы в журнале первого квартала ACS Inorganic Chemistry [9].

#### 2.3.4. Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным C<sup>N</sup>C лигандом

Нейтральные бис-циклометаллированные комплексы в рамках нашей работы рассматривались отдельно, как имеющие значительно менее эффективную люминесценцию по сравнению с остальными тридентатными соединениями. Спектры поглощения для комплексов **1CNC** и **2CNC** были измерены в растворе ДМСО (Рисунок 36). Оптические и фотофизические характеристики этих соединений приведены в Таблице 7.

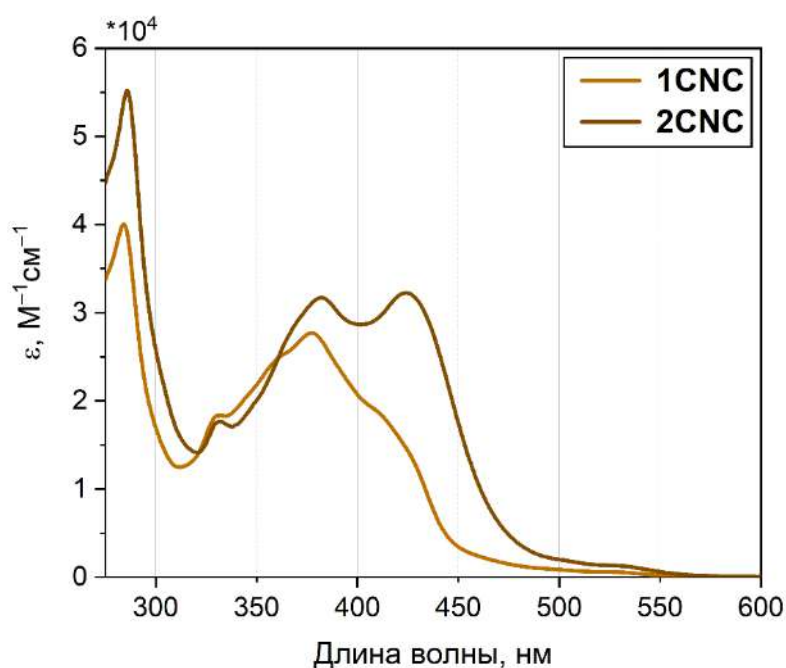


Рисунок 36. Спектры поглощения комплексов **1CNC** и **2CNC** в растворе ДМСО, к.т.

В электронных спектрах систем **1CNC** и **2CNC** наблюдаются высокоэнергетические (>300 нм) и низкоэнергетические (350–450 нм) полосы. Основываясь на литературных данных [97,206–211], мы относим первые к <sup>1</sup>LC переходам, локализованным на CNC и алкинилфосфониевых лигандах, а вторые – к смешанным <sup>1</sup>MLCT (dπ(Pt)→ CNC) и <sup>1</sup>LLCT (алкинил→CNC) переходам.

Предположительно, полосы поглощения, расположенные на 378 и 381 нм для **1CNC** и **2CNC** соответственно, несут большой вклад MLCT состояния, т.к. их положение практически не зависит от длины линкера алкинилфосфониевого лиганда. Напротив, полосы на 410 нм (**1CNC**) и 423 нм (**2CNC**) расположены не так близко друг к другу, что указывает на их зависимость от структуры алкинильного лиганда. Так, более длинный  $\pi$ -сопряжённый линкер лиганда **P<sub>2</sub>** привносит дополнительную электронную плотность, не только батохромно сдвигая соответствующую полосу поглощения, но и увеличивая коэффициент экстинкции, т.к. <sup>1</sup>LLCT становится более эффективным.

Внимательный читатель может также заметить наличие ещё одной полосы поглощения, расположенной в области 500–550 нм (Рисунок П53). Эта полоса не может быть отнесена к d-d переходам платинового металлоцентра, т.к. оба лиганда имеют сильную  $\sigma$ -донорную природу. К тому же, эти переходы не наблюдаются на таких низких энергиях. Подобные низкоинтенсивные полосы поглощения в красной области были описаны в работах Che и Yam [206,207] и отнесены к запрещённым по спину <sup>3</sup>LC переходам, которые становятся возможными благодаря эффективному спин-орбитальному взаимодействию платинового металлоцентра с органическим окружением.

Таблица 7. Оптические и фотофизические свойства соединений **1CNC** и **2CNC** в растворе и твёрдой фазе.

Комплекс	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{эм}} [\text{p-p}]^*$ , нм	$\lambda_{\text{эм}} [\text{тв}]^*$ , нм		$\tau_{\text{к.т.}}^{**}$ нс		$\Phi$ , %
		ДМСО	77 К	к.т.	ДМСО	тв	тв
<b>1CNC</b>	284, 332, 378, ~410, 522	521	710	692	89 (аэр) 147 (деаэр)	2	< 0,1
<b>2CNC</b>	286, 332, 381, 423, 525	—	710	694	—	23	< 0,1

\*  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм \*\*  $\lambda_{\text{возб}}$  351 нм, средние значения времени жизни возбуждённого состояния  $\tau^p = \sum A_i \tau_i$  были рассчитаны по литературной методике [159].

Как было указано выше, эмиссионные свойства комплексов **CNC** серии сильно отличались от заряженных моно-алкинилфосфониевых систем **N** и **C** серий. При возбуждении длиной волны 365 нм деаэрированный раствор комплекса **1CNC** демонстрирует зелёную эмиссию. Любопытно, что его аналог без фосфониевого фрагмента в структуре не люминесцировал [97], а значит, именно введение заряженного акцепторного фрагмента «включает» люминесценцию в данном случае. Мы предполагаем, что такая эмиссия относится к смешанному  $^3\text{MLCT}$  и  $^3\text{LC}$  возбуждённым состояниям, т.к. при переходе к замороженному раствору полоса люминесценции сдвигается гипсохромно и демонстрирует вибронное расщепление (Рисунок 37). Также при охлаждении раствора до 77К наблюдается появление интенсивной низкоэнергетической полосы, по-видимому, связанной с частичным выпадением вещества в осадок из-за его низкой растворимости. Комплекс **2CNC** при облучении в растворе деградирует.

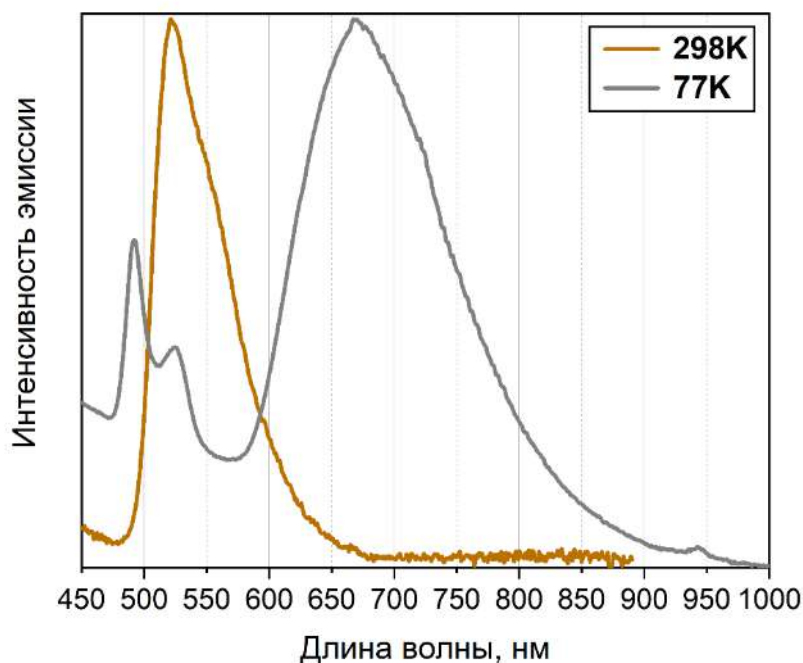


Рисунок 37. Нормализованные спектры эмиссии комплекса **1CNC** в растворе ДМСО при к.т. и 77 К;  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм.

Комплексы **CNC** серии слабо люминесцируют в твёрдой фазе, как при комнатной температуре, так и при 77 К. Спектры эмиссии соединений **1CNC** и **2CNC** демонстрируют широкие бесструктурные полосы. Интересно отметить, что спектры эмиссии этих соединений практически идентичны как при комнатной, так и при низкой температуре, что может указывать на одинаковое возбуждённое состояние. При понижении температуры наблюдается небольшой батохромный сдвиг и увеличение интенсивности, что характерно для триплетного характера эмиссии. Основываясь на значениях времён жизни возбуждённого состояния и квантовых выходов, а также литературных данных [206,211], мы предполагаем, что эта люминесценция относится к  $^3\text{MLCT}$  возбуждённому состоянию.

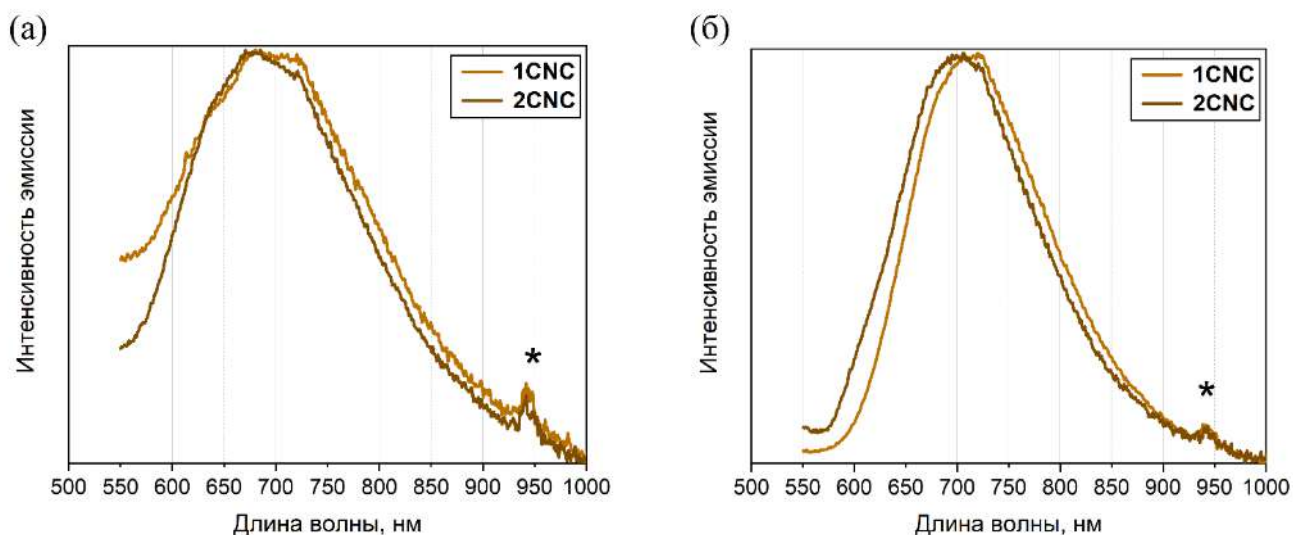


Рисунок 38. Нормализованные спектры эмиссии комплексов **CNC** серии в твёрдой фазе при к.т. и 77 К;  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм.

По результатам исследования фотофизических свойств **CNC** серии мы констатируем, что введение систем с переносом заряда в качестве лигандов позволило «включить» люминесценцию в данных системах. Так, впервые было показано наличие эмиссии в растворе и твёрдой фазе при комнатной температуре для подобных соединений. К сожалению, по-видимому, ведущую роль в гашении фосфоресценции в **CNC** системах играют искажения структуры при возбуждении, что и не позволяет получить эффективную эмиссию. Также эти

системы являются единственным исключением из общего тренда по батохромному сдвигу: имея схожие возбуждённые состояния, они имеют практически идентичную эмиссию внутри серии.

Результаты этой работы в настоящее время готовятся к публикации в журнале RSC Dalton Transactions.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Оборудование и материалы

Алкинилфосфониевые соли  $P_1-P_n$  [6] и платина-содержащие исходные соединения  $[Pt(dtbpv)Cl_2]$  [212], *цис*- $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$  [213],  $[Pt(terpy)Cl]Cl$  [187],  $Pt(phbpv)Cl$  [214] и  $[Pt(CNC)dmsol]$  [215] были синтезированы по литературным методикам.  $CuI$  (Merck),  $NaBArF$  (ABCR),  $NaOTf$  (Merck),  $NaCN$  (ABCR),  $NaBF_4$  (Merck),  $AgOTf$  (Alpha Aesar),  $TEACl$  (Sigma Aldrich),  $TMACl$  (Sigma Aldrich), *n*- $BuLi$  (BLD Pharm),  $DMCO-d_6$  (ROTH),  $CDCl_3$  (ROTH), *ацетон*- $d_6$  (ROTH),  $CD_3CN$  (ROTH),  $CD_3OD$  (ROTH) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без дальнейшей очистки. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле (Macherey-Nagel, 0,04–0,063 мм, 230–400 mesh) или нейтральном алюмогеле (Acros Organics, Brockmann I, 50–200 мкм, 60А). Для тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали пластины Macherey–Nagel Xtra Sil G/UV<sub>254</sub> и Sorbfil УФ 254, детектирование проводили в УФ-свете. Все используемые в работе органические растворители были приобретены у компании «Вектон» и были очищены согласно стандартным методикам [216].

Спектральные и кристаллографические данные для синтезированных соединений были получены с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования».

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker Avance DPX 400 и Bruker Avance III 500 (400 или 500, 162, 376 МГц для  $^1H$ ,  $^{31}P\{H\}$ ,  $^{19}F\{H\}$  спектров соответственно). Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения для обработки данных ЯМР MestReNova (версия 11.0). КССВ в протонных спектрах (Гц) измерены в приближении первого порядка. Мультиплетность сигналов приведена согласно следующим сокращениям: с = синглет, д = дублет, т = триплет, кв = квартет, дд = дублет дублетов, тд = триплет дублетов, м = мультиплет. Масс-спектры регистрировали на приборе MaXis Bruker

Daltonik GmbH (Германия) с ионизацией электрораспылением (ESI) в положительной моде. Элементный анализ проводился в Лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук на приборе vario MICRO cube CHNS analyzer (Elementar, Германия).

Кристаллические структуры соединений **1NN[Cl]**, **2NN[Cl]**, **1P[OTf]**, **nP[OTf]**, **2C[Cl]**, **nC[Cl]**, **1CNC** были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа с использованием различных дифрактометров Rigaku Oxford Diffraction при температуре 100 К. Дифракционные данные были обработаны в программном комплексе *CrysAlisPro* [217]. Структуры соединений были решены прямыми методами и уточнены с использованием программ SHELX [218], интегрированных в комплексе Olex2 [219]. Кристаллографические данные комплексов **1NN[Cl]**, **2NN[Cl]**, **1P[OTf]**, **nP[OTf]**, **nC[Cl]**, **1CNC** депонированы в Кембриджском банке структурных данных ([www.ccdc.cam.ac.uk/structures/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/)) под номерами 2269523, 2269524, 2360483, 2360484, 2352281, 2383597. Для решения некоторых структур использовалась также программа SQUEEZE [220].

Исследование оптических свойств включало измерение спектров поглощения на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Концентрации растворов комплексов платины(II) составляли примерно  $10^{-5}$  М и были выбраны таким образом, чтобы величины оптической плотности в спектре поглощения на длине волны возбуждающего излучения лежали в пределах 0,3–0,5. Длина кюветы составляла 1 см, ширина щели приборов – 3 нм.

Измерения люминесцентных свойств в твёрдой фазе, таких как спектры возбуждения и спектры эмиссии при комнатной температуре и температуре жидкого азота, проводились на спектрофлуориметре Fluoromax-4, Horiba Jobin Yvon, а также на спектрометре Avantes AvaSpec-2048×64 (Avantes, Apeldoorn, Нидерланды).

Измерения квантового выхода люминесценции полученных соединений в твёрдой фазе осуществлялись в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования» Научного Парка СПбГУ на спектрофлуориметре Fluorolog-

3 (Horiba Jobin Yvon) с интегрирующей сферой Horiba Quanta-φ. Квантовый выход люминесценции в растворе измерялся в растворе сравнительным методом [221] с использованием водного раствора  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$  ( $\Phi = 0.040$  аэрированный, 0.063 деаэрированный) в качестве стандартного образца.

Для измерения времён жизни возбуждённого состояния при различных температурах использовалась система, состоящая из импульсного твердотельного лазера с диодной накачкой DTL-399QT, монохроматора Monoscan-200 (Ocean Optics, Largo, FL, США), счетчика фотонов H10682 (Hamamatsu, Япония) и цифрового преобразователя P7887 (FAST ComTec GmbH, Германия).

Для измерения нелинейно-оптических свойств в данной работе использовалась фемтосекундная лазерная система производства компании Coherent. В комплект комплекса входят: два лазера Mira Optima 900D, обеспечивающего гибкость в выборе длительности импульсов (в пико- и фемтосекундном диапазоне); два лазера накачки Verdi V10; два акусто-оптических модулятора Pulse Switch для разреживания частоты следования импульсов фемтосекундных лазеров; два призмных компрессора Mira SPO-I для дисперсионного сжатия импульсов фемтосекундных лазеров по длительности; два генератора второй гармоники SHG для преобразования излучения фемтосекундных импульсов на нелинейном оптическом кристалле; два оптических параметрических преобразователя Mira OPO для преобразования длины волны задающего лазерного источника и ее плавной перестройки; синхронизатор SynchroLock AP для взаимной синхронизации двух фемтосекундных лазеров и их синхронизации с внешним радиочастотным источником в диапазоне частот генерации лазеров.

### **3.2. Синтез бис-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным $N^N$ лигандом**

Бис-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным  $N^N$  лигандом dtbpy были синтезированы по общей методике. 1 эквивалент исходного комплекса  $[\text{Pt}(\text{dtbpy})\text{Cl}_2]$  и 2 эквивалента соответствующей алкинилфосфониевой соли были



растворены в дихлорметане. Через полученный раствор продували аргон в течение 5 минут, затем в реакционную смесь были добавлены 11 мол.% CuI в токе аргона и триэтиламин, до достижения объёмного соотношения 2:7 к дихлорметану. Продувание аргона продолжали в течение 10 минут, затем колба была закрыта септой и оставлена при перемешивании на ночь. После этого, реакционная смесь была упарена, перерастворена в дихлорметане и очищена при помощи двухстадийной колоночной хроматографии (1: силикагель, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → ацетон → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 30% MeOH; 2: алюмогель, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 50% ацетон → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4% MeOH). Полученные фракции были упарены до минимального объёма, осажены диэтиловым эфиром и высушены в вакууме. В результате были получены комплексы серии NN[Cl].

На второй стадии был проведён метатезис полученных комплексов при помощи NaBArF. 1 эквивалент комплекса серии NN[Cl] был растворён в дихлорметане, и к нему был добавлен NaBArF, растворённый в минимальном объёме диэтилового эфира. Реакционная смесь перемешивалась в течение получаса при комнатной температуре, после чего была профильтрована через целиты для удаления NaCl. Полученная смесь, упаренная до минимального объёма, была очищена при помощи колоночной хроматографии (силикагель, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Чистые фракции целевых продуктов были упарены, образовав при высушивании хрупкую пену комплексов серии NN[BArF].

**[Pt(dtbpv)(P<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1NN[Cl].** Жёлтый порошок, выход 104 мг (82%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9,52 (д, *J* = 6,0 Гц, 2H, dtbpv), 8,09 (м, 2H, dtbpv), 7,73 (м, 2H, dtbpv), 7,83–7,66 (м, 24H, P<sub>1</sub>), 7,61 (м, 4H, P<sub>1</sub>), 3,30 (д, *J* = 13,3 Гц, 6H, Me(P<sub>1</sub>)), 1,49 (с, 18H, tBu(dtbpv)), <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 20,72 (с, 2P, P(P<sub>1</sub>)).

ЭСИ ВРМС (*m/z*): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 531.6858; найдено: 531.6856. Монокристаллы 1NN[Cl] были получены методом медленной диффузии через газовую фазу при комнатной температуре в системе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O. 1NN[Cl]: *P*-1 (2), *a* = 12,22580(10), *b* = 15,0341(2), *c* = 19,24880(10) Å; α = 89,8380(10), β = 73,6110(10), γ = 69,2840(10) °; *V* = 3156,20(6) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *R*<sub>1</sub> = 4.09%; CCDC 2269523.

**[Pt(dtbpv)(P<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]BArF<sub>2</sub>, 1NN[BArF]**. Оранжевый порошок, выход 104 мг (78%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, Ацетон-*d*<sub>6</sub>) δ 9,58 (д, *J* = 6,0 Гц, 2H, dtbpv), 8,77 (м, 2H, dtbpv), 8,00–7,88 (м, 12H, P<sub>1</sub>), 7,90 (м, 2H, dtbpv), 7,84 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,81 (м, 16H, BArF), 7,78–7,71 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,68 (м, 8H, BArF), 3,22 (д, *J* = 14,2 Гц, 6H, Me(P<sub>1</sub>)), 1,49 (с, 18H, <sup>t</sup>Bu(dtbpv)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, Ацетон-*d*<sub>6</sub>) δ 20.82 (с, 2P, P(P<sub>1</sub>)). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, Ацетон-*d*<sub>6</sub>) δ –63.28 (с, 48F, BArF).

ЭСИ ВРМС (*m/z*): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 531,6858; найдено: 531,6869. CHN: вычислено для C<sub>124</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt: C, 53,37; H, 2,96; N, 1,00%. Найдено: C, 53,66; H, 3,19; N, 1,25%. ИК (KBr): 2109 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**[Pt(dtbpv)(P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, 2NN[Cl]**. Жёлтый порошок, выход 55 мг (76%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9,70 (д, *J* = 5,9 Гц, 2H, dtbpv), 8,04 (м, 2H, dtbpv), 7,88 (м, 4H, P<sub>2</sub>), 7,86–7,77 (м, 16H, P<sub>2</sub>), 7,72 (м, 8H, P<sub>2</sub>), 7,65 (дд, *J*<sub>1</sub> = 5,9 Гц, *J*<sub>2</sub> = 1,6 Гц, 2H, dtbpv), 7,59 (м, 4H, P<sub>2</sub>), 7,53 (м, 4H, P<sub>2</sub>), 3,40 (д, *J* = 13,3 Гц, 6H, Me(P<sub>2</sub>)), 1,49 (с, 18H, <sup>t</sup>Bu(dtbpv)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 21,66 (с, 2P, P(P<sub>2</sub>)).

ЭСИ ВРМС (*m/z*): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 608.2181, найдено: 608.2166. Монокристаллы **2NN[Cl]** были получены методом медленной диффузии через газовую фазу при комнатной температуре в системе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O. **2NN[Cl]**: Pbcn (60), *a* = 26,5050(5), *b* = 15,4826(3), *c* = 17,1901(4) Å; α = 90, β = 90, γ = 90 °; *V* = 7054,2(3) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; *R*<sub>1</sub> = 4,80%; CCDC 2269524.

**[Pt(dtbpv)(P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]BArF<sub>2</sub>, 2NN[BArF]**. Оранжевый порошок, выход 85 мг (77%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, Ацетон-*d*<sub>6</sub>) δ 9,70 (д, *J* = 6,0 Гц, 2H, dtbpv), 8,72 (м, 2H, dtbpv), 8,12 (м, 4H, P<sub>2</sub>), 8,01–7,90 (м, 16H, P<sub>2</sub>), 7,92 (м, 2H, dtbpv), 7,89–7,77 (м, 24H, P<sub>2</sub>, BArF), 7,75 (м, 4H, P<sub>2</sub>), 7,69 (м, 8H, BArF), 7,57 (м, 4H, P<sub>2</sub>), 3,27 (д, *J* = 14,2 Гц, 6H, Me(P<sub>2</sub>)), 1,50 (с, 18H, <sup>t</sup>Bu(dtbpv)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, Ацетон-*d*<sub>6</sub>) δ 20,47 (с, 2P, P(P<sub>2</sub>)). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, Ацетон-*d*<sub>6</sub>) δ –62,35 (с, 48F, BArF).

ЭСИ ВРМС (*m/z*): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 608,2181, найдено: 608,2181. CHN: вычислено для C<sub>136</sub>H<sub>90</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt: C, 55,51; H, 3,08; N, 0,95%. Найдено: C, 55,43; H, 3,20; N, 1,12%. ИК (KBr): 2113 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**[Pt(dtbpv)(P<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, 3NN[Cl]**. Жёлтый порошок, выход 58 мг (57%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.74 (д, *J* = 6.0 Гц, 2H, dtbpv), 8.04 (м, 2H, dtbpv), 7.93 (м, 4H,

P<sub>3</sub>), 7.86–7.78 (м, 16H, P<sub>3</sub>), 7.76–7.66 (м, 16H, P<sub>3</sub>), 7.64 (м, 2H, dtbpy), 7.54 (м, 8H, P<sub>3</sub>), 3.39 (д,  $J = 13.3$  Гц, 6H, Me(P<sub>3</sub>)), 1.49 (с, 18H, tBu(dtbpy)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  21.72 (с, 2P, P(P<sub>3</sub>)).

ЭСИ ВРМС (m/z): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 684,2495, найдено: 684,2487.

**[Pt(dtbpy)(P<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BArF<sub>2</sub>, 3NN[BArF]**, Оранжевый порошок, выход 65 мг (54%), <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, Ацетон-d<sub>6</sub>)  $\delta$  9,74 (д,  $J = 6,0$  Гц, 2H, dtbpy), 8,70 (д,  $J = 2,1$  Гц, 2H, dtbpy), 8,18 (дд,  $J = 8,5, 3,0$  Гц, 4H, P<sub>3</sub>), 8,04–7,78 (м, 50H, P<sub>3</sub>, BArF), 7,92 (м, 2H, dtbpy), 7,75 (м, 4H, P<sub>3</sub>), 7,69 (м, 8H, BArF), 7,4 (м, 4H, P<sub>3</sub>), 3,29 (д,  $J = 14,0$  Гц, 6H, Me(P<sub>3</sub>)), 1,51 (с, 18H, tBu(dtbpy)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, Ацетон-d<sub>6</sub>)  $\delta$  21.97 (с, 2P, P(P<sub>3</sub>)). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, Ацетон-d<sub>6</sub>)  $\delta$  –63.27 (с, 48F, BArF).

ЭСИ ВРМС (m/z): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 684,2495, найдено: 684,2500. CHN: вычислено для C<sub>148</sub>H<sub>98</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt: C, 57,44; H, 3,19; N, 0,91%. Найдено: C, 57,40; H, 3,28; N, 1,13%. ИК (KBr): 2110 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**[Pt(dtbpy)(P<sub>n</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, nNN[Cl]**. Жёлтый порошок, выход 107 мг (58%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9,62 (д,  $J = 6,0$  Гц, 2H, dtbpy), 9,08 (м, 2H, P<sub>n</sub>), 8,13 (м, 2H, dtbpy), 7,94–7,84 (м, 8H, P<sub>n</sub>), 7,84–7,75 (м, 6H, P<sub>n</sub>), 7,75–7,61 (м, 10H, P<sub>n</sub>), 7,72 (м, 2H, dtbpy), 7,56–7,39 (м, 6H, P<sub>n</sub>), 3,43 (д,  $J = 12,7$  Гц, 6H, Me(P<sub>n</sub>)), 1,50 (с, 18H, tBu(dtbpy)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  21,12 (с, 2P, P(P<sub>n</sub>)).

ЭСИ ВРМС (m/z): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 582,2024, найдено: 582,2017.

**[Pt(dtbpy)(P<sub>n</sub>)<sub>2</sub>]BArF<sub>2</sub>, nNN[BArF]**. Оранжевый порошок, выход 86 мг (73%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, Ацетон-d<sub>6</sub>)  $\delta$  9,69 (д,  $J = 6,0$  Гц, 2H, dtbpy), 9,13 (м, 2H, P<sub>4</sub>), 8,80 (д,  $J = 2,1$  Гц, 2H, dtbpy), 8,03 – 7,94 (м, 12H, P<sub>n</sub>), 7,95 (м, 2H, dtbpy), 7,89–7,78 (м, 28H, P<sub>n</sub>, BArF), 7,71–7,52 (м, 14H, BArF, P<sub>n</sub>), 3,35 (д,  $J = 13,6$  Гц, 6H, Me(P<sub>n</sub>)), 1,51 (с, 18H, tBu(dtbpy)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, Ацетон-d<sub>6</sub>)  $\delta$  21,32 (с, 2P, P(P<sub>n</sub>)). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, Ацетон-d<sub>6</sub>)  $\delta$  –63,28 (с, 48F, BArF).

ЭСИ ВРМС (m/z): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 582,2024, найдено: 582,2023. CHN: вычислено для C<sub>132</sub>H<sub>86</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt: C, 54,85; H, 3,00; N, 0,97%. Найдено: C, 54,89; H, 3,22; N, 1,08%. ИК (KBr): 2102 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

### 3.3. Синтез бис-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительными фосфиновыми и цианидными лигандами

Комплексы **P[OTf]** серии были синтезированы по модифицированной литературной методике [134]. Один эквивалент цис-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] и два эквивалента соответствующего алкинилфосфониевого лиганда были растворены в минимальном объёме хлороформа и продукты аргоном в течение 10 минут. Далее в токе аргона в реакционную смесь внесли 5 мол.% CuI и триэтиламин до соотношения 2:7 к хлороформу. Колба была закрыта септой и перемешивалась при 35°C в течение 24 часов. Полученный раствор был упарен, осадок перерастворён в дихлорметане. Далее к нему добавили 4 эквивалента NaOTf в минимальном объёме ацетона и перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре с последующим упариванием. Полученный порошок был вновь растворён в дихлорметане, суспензия профильтрована через целиты для удаления избытка NaOTf и NaCl, и раствор осаждён диэтиловым эфиром.

**[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]OTf<sub>2</sub>, 1P[OTf].** Беловатый порошок, выход 70%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,78 (м, 16H, орто-H (PPh<sub>3</sub>), пара-H (P<sub>1</sub>)), 7,66 (тд, *J* = 8,1, 3,5 Гц, 8H, мета-H (P<sub>1</sub>)), 7,57 (м, 8H, орто-H (P<sub>1</sub>)), 7,47 (т, *J* = 7,3 Гц, 6H, пара-H (PPh<sub>3</sub>)), 7,41 (м, 12H, мета-H (PPh<sub>3</sub>)), 7,15 (дд, *J* = 13,1, 8,2 Гц, 4H, P<sub>1</sub>), 6,44 (д, *J* = 7,6 Гц, 4H, P<sub>1</sub>), 2,85 (д, *J* = 13,2 Гц, 6H, Me (P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (202 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 20,92 (с, 2P, P<sub>1</sub>), 18,93 (с, *J*<sub>P-Pt</sub> = 2584,6 Гц, 2P, PPh<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ -78,35 (с, 6F, OTf).

ЭСИ ВРМС (м/z): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 660,1812; найдено: 660,1810. CHN: вычислено для C<sub>80</sub>H<sub>64</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>PtS<sub>2</sub> + 1,4CHCl<sub>3</sub>: C, 54,75; H, 3,69 %. Найдено: C, 54,53; H, 3,83%. ИК (KBr): 2107 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания). Монокристаллы **1P[OTf]** были получены методом медленной диффузии через газовую фазу при комнатной температуре в системе ДХМ/пентан. **1P[OTf]**: *P* $\bar{1}$  (2), *a* = 9,27050(10), *b* = 14,1404(2), *c* = 14,58660(10) Å; α = 85,9460(10), β = 79,6510(10), γ = 88,9410(10) °; *V* = 1876,29(4) Å<sup>3</sup>; *Z* = 1; *R*<sub>1</sub> = 3,82%; CCDC 2360483.

**[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]OTf<sub>2</sub>, 2P[OTf].** Желтоватый порошок, выход 88%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,84 (м, 16H, орто-H (PPh<sub>3</sub>), пара-H (P<sub>2</sub>)), 7,78 (м, 4H, P<sub>2</sub>), 7,69

(м, 20H, P<sub>2</sub>), 7,43 (м, 18H, пара-Н (PPh<sub>3</sub>), мета-Н (PPh<sub>3</sub>)), 7,22 (д,  $J = 8,0$  Гц, 4H, P<sub>2</sub>), 6,39 (д,  $J = 8,0$  Гц, 4H, P<sub>2</sub>), 2,99 (д,  $J = 13,3$  Гц, 6H, Me (P<sub>2</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (202 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  21,23 (с, 2P, P<sub>2</sub>), 18,76 (с,  $J_{P-Pt} = 2624,6$  Гц, 2P, PPh<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -78,44 (с, 6F, OTf).

ЭСИ ВРМС (м/z): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 736,2125; найдено: 736,2132. СНН: вычислено для C<sub>92</sub>H<sub>72</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>PtS<sub>2</sub> + 0.8CHCl<sub>3</sub>: С, 59,73; Н, 3,93 %. Найдено: С, 59,74; Н, 3,98%. ИК (KBr): 2104 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>n</sub>)<sub>2</sub>]OTf<sub>2</sub>, nP[OTf]**. Жёлто-оранжевый порошок, выход 85%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,85 (12H, орто-Н (PPh<sub>3</sub>)), 7,79 (м, 4H, пара-Н (P<sub>n</sub>)), 7,67 (м, 16H, P<sub>n</sub>), 7,42 (м, 4H, P<sub>n</sub>), 7,35 (м, 18H, пара-Н (PPh<sub>3</sub>), мета-Н (PPh<sub>3</sub>)), 7,29 (м, 2H, P<sub>n</sub>), 7,17 (дд,  $J = 17,1, 7,8$  Гц, 2H, P<sub>n</sub>), 7,09 (м, 2H, P<sub>n</sub>), 6,48 (дд,  $J = 7,8, 2,7$  Гц, 2H, P<sub>n</sub>), 2,99 (д,  $J = 12,8$  Гц, 6H, Me (P<sub>n</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (202 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  20,24 (с, 2P, P<sub>n</sub>), 18,91 (с,  $J_{P-Pt} = 2581,2$  Гц, 2P, PPh<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -77,75 (с, 6F, OTf).

ЭСИ ВРМС (м/z): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 710.1968; найдено: 710.1988. СНН: вычислено для C<sub>88</sub>H<sub>68</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>PtS<sub>2</sub>+0.5CHCl<sub>3</sub>: С, 59,78; Н, 3,88 %. Найдено: С, 59,77; Н, 4,10%. ИК (KBr): 2087 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания). Монокристаллы nP[OTf] были получены методом медленной диффузии через газовую фазу при комнатной температуре в системе ДХМ/пентан. nP[OTf]:  $P\bar{1}$  (2),  $a = 9,5089(2)$ ,  $b = 11,4039(2)$ ,  $c = 19,8310(3)$  Å;  $\alpha = 77,297(2)$ ,  $\beta = 78,273(2)$ ,  $\gamma = 66,447(2)$  °;  $V = 1906,97(7)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 1$ ;  $R_1 = 4,15\%$ ; CCDC 2360484.

Соединения CN серии были синтезированы по оптимизированной литературной методике [136]. Раствор 4 эквивалентов NaCN в метаноле был добавлен к раствору соответствующих комплексов серии P[OTf] в дихлорметане. Беловатые порошки комплексов 1CN и 2CN начали образовываться незамедлительно, и реакционная смесь перемешивалась в течение часа. Образование комплекса nCN длилось 24 часа. Полученные суспензии были отцентрифугированы, промыты метанолом (2 раза), ацетоном (2 раза), дихлорметаном (2 раза), диэтиловым эфиром (2 раза) и высушены в вакууме.

**[Pt(CN)<sub>2</sub>(P<sub>1</sub>)<sub>2</sub>], 1CN.** Беловатый порошок, выход 92%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7,86 (дд, *J* = 8,7, 4,8 Гц, 4Н, пара-Ph), 7,77–7,70 (м, 16Н, орто-Ph, мета-Ph), 7,53 (дд, *J* = 12,9, 8,5 Гц, 4Н, линкер-Н), 7,44 (дд, *J* = 8,5, 3,2 Гц, 4Н, линкер-Н), 3,06 (д, *J* = 14,5 Гц, 6Н, Me (P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (202 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 21,86 (с, 2P, P<sub>1</sub>).

CHN: вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt+0.7CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: С, 59,18; Н, 3,93; N, 3,09 %.  
Найдено: С, 59,22; Н, 4,13; N, 2,14%. АТР-ИК: 2109 см<sup>-1</sup> (C≡N колебания); 2097 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**[Pt(CN)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2CN.** Беловатый порошок, выход 91%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8,09–8,03 (м, 4Н, линкер-Н), 7,89 (м, 4Н, орто-Ph), 7,83–7,73 (м, 20Н, пара-Ph, мета-Ph, линкер-Н), 7,67 (д, *J* = 8,4 Гц, 4Н, линкер-Н), 7,27 (д, *J* = 8,4 Гц, 4Н, линкер-Н), 3,14 (д, *J* = 14,5 Гц, 6Н, Me (P<sub>2</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (202 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 22,07 (с, 2P, P<sub>2</sub>).

ЭСИ ВРМС (м/з): вычислено для [M+2H+MeOH]<sup>2+</sup>: 516,6442; найдено: 516,6439. CHN: вычислено для C<sub>56</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt+0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0.2 Et<sub>2</sub>O: С, 64,42; Н, 5,07; N, 2,64 %. Найдено: С, 64,59; Н, 4,82; N, 1,51%. АТР-ИК: 2104 см<sup>-1</sup> (C≡N колебания); 2087 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**[Pt(CN)<sub>2</sub>(P<sub>n</sub>)<sub>2</sub>], nCN.** Светло-жёлтый порошок, выход 71%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8,88 (д, *J* = 8,4 Гц, 2Н, линкер-Н), 7,88 (м, 4Н, пара-Ph), 7,81 (м, 8Н, мета-Н), 7,75 (тд, *J* = 7,8, 3,5 Гц, 8Н, орто-Н), 7,67 (м, 2Н, линкер-Н), 7,61 (д, *J* = 8,4 Гц, 2Н, линкер-Н), 7,56–7,48 (м, 4Н, линкер-Н), 7,44 (дд, *J* = 16,9, 7,8 Гц, 2Н, линкер-Н), 3,21 (д, *J* = 13,9 Гц, 6Н, Me (P<sub>n</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (202 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 21,18 (с, 2P, P<sub>n</sub>).

ЭСИ ВРМС (м/з): вычислено для [M+2H]<sup>2+</sup>: 474,6154; найдено: 474,6164. CHN: вычислено для C<sub>52</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt+0,6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+0,1Et<sub>2</sub>O: С, 62,91; Н, 4,44; N, 2,78 %. Найдено: С, 63,10; Н, 4,64; N 1,71%. АТР-ИК: 2114 см<sup>-1</sup> (C≡N колебания); 2076 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

### 3.4. Синтез моно-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным C<sup>N</sup>N лигандом

Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным C<sup>N</sup>N лигандом **phbpy** были синтезированы по общей методике. К продукту аргоном раствору [Pt(phbpy)Cl] и соответствующей алкинилфосфониевой соли в эквимолярном соотношении были добавлены 5 мол.% CuI и триэтиламин до объёмного отношения 2:7 к дихлорметану. Реакционная смесь была дополнительно продута аргоном в течение 10 минут и перемешивалась в течение ночи при комнатной температуре. После упаривания она была очищена при помощи колоночной хроматографии (силикагель, ДХМ→ацетон→ДХМ+20% метанол). В результате образовались две хорошо разделяющиеся фракции, содержащие комплексы с трифлат- и хлорид-ионами.

**1C[BF<sub>4</sub>]** и **1C[BArF]** были синтезированы следующим образом. К раствору 1 эквивалента **1C[Cl]** в дихлорметане были добавлены 5 эквивалентов NaBF<sub>4</sub> в метаноле или 1 эквивалент NaBArF в диэтиловом эфире соответственно. Реакционные смеси перемешивались в течение часа при комнатной температуре, затем были профильтрованы через целиты, промыты гексаном и высушены в вакууме.

**Pt(phbpy)(P<sub>1</sub>)Cl, 1C[Cl]**. Оранжевый порошок, выход 63%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, метанол-d<sub>4</sub>) δ 8,91 (м, 1H, phbpy), 8,13 (м, 2H, phbpy), 7,94–7,83 (м, 4H, P<sub>1</sub>), 7,83–7,75 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,74–7,58 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 7,63 (м, 4H, phbpy), 7,61 (м, 1H, phbpy), 7,41 (м, 1H, phbpy), 7,05 (м, 2H, phbpy), 2,98 (д, J = 14,0 Гц, 3H, Me(P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>) δ 21,70 (с, 1P, P<sub>1</sub>).

ЭСИ ВРМС (m/z): рассчитано для [M]<sup>+</sup>: 726,1636; найдено: 726,1668. CHN: рассчитано для C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>2</sub>PPT: C, 58,31; H, 3,70; N, 3,68%. Найдено: C, 56,29; H, 4,02; N, 3,63%. ИК (KBr): 2091 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**Pt(phbpy)(P<sub>1</sub>)BF<sub>4</sub>, 1C[BF<sub>4</sub>]**. Оранжевый порошок, выход 87%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>) δ 9,15 (м, 1H, phbpy), 8,47 (м, 1H, phbpy), 8,38 (тд, J = 7,9, 1,7 Гц, 1H, phbpy), 8,19–8,12 (м, 2H, phbpy), 8,00–7,88 (м, 7H, P<sub>1</sub>, phbpy), 7,89–7,80 (м, 6H,

$P_1$ ), 7,73 (м, 4Н,  $P_1$ ), 7,62 (м, 1Н, phbpy), 7,11 (тд,  $J = 16,5, 7,9, 1,7$  Гц, 2Н, phbpy), 3,19 (д,  $J = 14,0$  Гц, 3Н, Me( $P_1$ )).  $^{31}P$  ЯМР (162 МГц, ацетон- $d_6$ , 1P,  $P_1$ )  $\delta$  21,64 (с, 1P,  $P_1$ ).  $^{19}F$  ЯМР (376 МГц, ацетон- $d_6$ )  $\delta$  -151,79, 151,85 ( $^{10}B$  и  $^{11}B$  соответственно, м, 4F,  $BF_4$ ).

CHN: рассчитано для  $C_{37}H_{28}BF_4N_2Ppt + 0,25 CH_2Cl_2 + 0,1 MeCN$ : С, 53,62; Н, 3,46; N, 3,51%. Найдено: С, 53,60; Н, 3,39; N, 3,46 %.

**Pt(phbpy)( $P_1$ )OTf, 1C[OTf]**. Тёмно-зелёный порошок, выход 34%.  $^1H$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  9,00 (д,  $J = 5,5$  Гц, 1Н, phbpy), 8,55 (м, 1Н, phbpy), 8,38 (м, 1Н, phbpy), 8,27 ( $d_{AB}$ ,  $J = 7,9$  Гц, 1Н, phbpy), 8,17 (м, 1Н, phbpy), 8,05 ( $d_{AB}$ ,  $J = 7,9$  Гц, 1Н, phbpy), 7,88 (м, 4Н,  $P_1$ ), 7,83–7,73 (м, 10Н,  $P_1$ ), 7,73–7,59 (м, 6Н,  $P_1$ , phbpy), 7,11 (м, 2Н, phbpy), 3,12 (д,  $J = 14,5$  Гц, 3Н, Me( $P_1$ )).  $^{31}P$  ЯМР (162 МГц, ацетон- $d_6$ )  $\delta$  21,65 (с, 1P,  $P_1$ ).  $^{19}F$  ЯМР (376 МГц, ацетон- $d_6$ )  $\delta$  -78,84 (с, 3F, OTf).

CHN: рассчитано для for  $C_{38}H_{28}F_3N_2O_3PptS + 2,1 CHCl_3$ : С, 42,76; Н, 2,69; N, 2,49 %. Найдено: С, 42,87; Н, 2,80; N, 2,67 %.

**Pt(phbpy)( $P_1$ )BArF, 1C[BArF]**. Коричневый порошок, выход 83%.  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ацетон- $d_6$ )  $\delta$  9,17 (м, 1Н, phbpy), 8,49 (м, 1Н, phbpy), 8,40 (тд,  $J = 7,8, 1,7$  Гц, 1Н, phbpy), 8,21–8,14 (м, 2Н, phbpy), 8,02–7,91 (м, 6Н,  $P_1$ , phbpy), 7,91–7,82 (м, 7Н,  $P_1$ ), 7,82–7,78 (м, 8Н, BArF), 7,77–7,71 (м, 4Н,  $P_1$ ), 7,69 (с, 4Н, BArF), 7,63 (дд,  $J = 7,8, 1,7$  Гц, 1Н, phbpy), 7,11 (м, 2Н, phbpy), 3,20 (д,  $J = 14,1$  Гц, 3Н, Me( $P_1$ )).  $^{31}P$  ЯМР (162 МГц, ацетон- $d_6$ )  $\delta$  21,64 (с, 1P,  $P_1$ ).  $^{19}F$  ЯМР (376 МГц, ацетон- $d_6$ )  $\delta$  -63,28 (с, 24F, BArF).

CHN: рассчитано для  $C_{69}H_{40}BF_{24}N_2Ppt$ : С, 52,13; Н, 2,54; N, 1,76%. Найдено: С, 52,19; Н, 2,59; N, 1,81%.

**Pt(phbpy)( $P_2$ )Cl, 2C[Cl]**. Оранжевый порошок, выход 77%.  $^1H$  ЯМР (400 МГц, метанол- $d_4$ )  $\delta$  9,03 (м, 1Н, phbpy), 8,09 (м, 2Н, phbpy), 8,04 (м, 2Н,  $P_2$ ), 7,90–7,63 (м, 14Н,  $P_2$ ), 7,68 (м, 4Н, phbpy), 7,59 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2Н,  $P_2$ ), 7,52 (м, 1Н, phbpy), 7,39 (м, 1Н, phbpy), 7,06 (с, 2Н, phbpy), 2,96 (д,  $J = 14,0$  Гц, 3Н, Me( $P_2$ )).  $^{31}P$  ЯМР (162 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  22,41 (с, 1P,  $P_2$ ).

ЭСИ ВРМС (м/z): рассчитано для  $[M]^+$ : 802,1931; найдено: 802,1957. CHN: рассчитано для  $C_{43}H_{32}ClN_2Ppt + 0,6 CH_2Cl_2$ : С, 58,89; Н, 3,76 N, 3,15%. Найдено: С,



58,80; H, 3,93; N, 3,21%. ИК (KBr): 2102  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$  колебания). Монокристаллы **2C[Cl]** были получены методом медленной диффузии через газовую фазу при комнатной температуре в системе MeOH/пентан.

**Pt(phbpy)(P<sub>n</sub>)Cl, nC[Cl]**. Оранжевый порошок, выход 35%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, метанол-d<sub>4</sub>)  $\delta$  9,09 (д, J = 5,5 Гц, 1H, phbpy), 9,01 (д, J = 8,4 Гц, 1H, P<sub>n</sub>), 8,28 (м, 1H, phbpy), 8,21 (тд, J = 7,8, 1,6 Гц, 1H, phbpy), 8,00 (м, 2H, P<sub>n</sub>), 7,95–7,66 (м, 11H, P<sub>n</sub>), 7,78 (м, 1H, phbpy), 7,69 (м, 4H, phbpy), 7,57 (м, 2H, P<sub>n</sub>), 7,52 (м, 1H, phbpy), 7,09 (м, 2H, phbpy), 3,14 (д, J = 13,5 Гц, 3H, Me(P<sub>n</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, метанол-d<sub>4</sub>)  $\delta$  20,96 (с, 1P, P<sub>n</sub>).

ЭСИ ВРМС (m/z): рассчитано для [M]<sup>+</sup>: 776,1806; найдено: 776,1791. CHN: рассчитано для C<sub>41</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>2</sub>PPt + 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.2 MeOH: C, 58,17; H, 3,72; N, 3,25%. Найдено: C, 58,00; H, 4,05; N, 3,43%. ИК (KBr): 2083  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$  колебания). Монокристаллы **nC[Cl]** были получены методом медленной диффузии через газовую фазу при комнатной температуре в системе MeOH/пентан. **nC[Cl]**:  $P\bar{1}$  (2),  $a = 8,8549(4)$ ,  $b = 14,5893(4)$ ,  $c = 15,8516(6)$  Å;  $\alpha = 97,417(3)$ ,  $\beta = 103,085(4)$ ,  $\gamma = 100,285(3)$  °;  $V = 1931,65(13)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $R_1 = 6,48\%$ ; CCDC 2352281.

### 3.5. Синтез моно-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N лигандом

Моно-алкинильные комплексы платины(II) с дополнительным N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N лигандом **terpy** были синтезированы по следующей методике. Эквимолярные количества исходного комплекса [Pt(terpy)Cl]Cl и соответствующей алкинилфосфониевой соли были растворены в метаноле. Через полученный раствор продували аргон в течение 5 минут, затем в реакционную смесь были добавлены 5 мол.% CuI в токе аргона и триэтиламин, до достижения объёмного соотношения 2:7 к метанолу. Продувание аргона продолжали в течение 10 минут, затем колба была закрыта септой, нагрета до 55°C и оставлена при перемешивании на 60 часов. После этого, реакционная смесь была остужена на ледяной бане и к ней было добавлено 2,3 эквивалента AgOTf с последующим перемешиванием в течение часа. Полученная суспензия была центрифугирована, перерастворена в

смеси ацетон:метанол (3:1) и профильтрована через целиты. После упаривания и высаживания диэтиловым эфиром образовался тёмный порошок комплекса **N[OTf]**.

Для синтеза чистых хлоридных производных порошки **N[OTf]** были растворены в ацетоне с последующим добавлением пяти эквивалентов тетраэтиламмоний хлорида. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение суток, полученная суспензия центрифугирована и промыта ацетоном. Полученный порошок с остаточным количеством тетраэтиламмониевых солей был растворён в смеси дихлорметан:метанол 9:1 и пропущен через пипетку с силикагелем. После осаждения диэтиловым эфиром были получены тёмные порошки комплексов с условным обозначением **N[Cl]**.

На второй стадии был проведён метатезис полученных комплексов с различными противоионами. Комплекс **1N[BF<sub>4</sub>]** был синтезирован путём суспензирования **1N[OTf]** и пяти эквивалентов NaBF<sub>4</sub> в смеси ацетон/метанол и перемешивания этой смеси в течение 24 часов. Полученная зелёная суспензия была центрифугирована, промыта водой, ацетоном, диэтиловым эфиром и высушена. Комплекс **1N[BArF]** был получен при помощи NaBArF. 1 эквивалент комплекса **1N[Cl]** был растворён в дихлорметане, и к нему был добавлено 2 эквивалента NaBArF, растворённых в минимальном объёме диэтилового эфира. Реакционная смесь перемешивалась в течение часа при комнатной температуре, после чего была профильтрована через целиты для удаления NaCl, упарена, промыта гексаном и высушена в вакууме.

**Pt(terpy)(P<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>, 1N[Cl]**. Тёмно-красный порошок, выход 63%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,18 (д, *J* = 4,7 Гц, 2H, terpy), 8,73 (м, 4H, terpy), 8,65 (м, 1H, terpy), 8,55 (т, *J* = 7,3 Гц, 2H, terpy), 7,94 (м, 2H, terpy), 7,93 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 7,86 (дд, *J* = 8,3, 3,0 Гц, 2H, P<sub>1</sub>), 7,83–7,76 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,72 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 3,16 (д, *J* = 14,6 Гц, 3H, Me(P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 22,53 (с, 1P, P<sub>1</sub>).

ЭСИ ВРМС (*m/z*): вычислено для [M]<sup>2+</sup>: 364,0823; найдено: 364,0830. CHN: вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>PPt + 1.2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 1.1 MeOH: C, 49,11; H, 3,74; N, 4,49%. Найдено: C, 49,04; H, 4,09; N, 4,79%. ИК (KBr): 2120 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**Pt(terpy)(P<sub>1</sub>)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 1N[BF<sub>4</sub>]**. Тёмно-зелёный порошок, выход 83%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,18 (м, 2H, terpy), 8,72 (м, 4H, terpy), 8,65 (м, 1H, terpy), 8,55 (тд, *J* = 8,0, 7,7, 1,4 Гц, 2H, terpy), 7,94 (м, 2H, terpy), 7,93 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 7,86 (дд, *J* = 8,3, 3,0 Гц, 2H, P<sub>1</sub>), 7,79 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,72 (дд, *J* = 12,9, 8,4 Гц, 2H, P<sub>1</sub>), 3,16 (д, *J* = 14,6 Гц, 3H, Me(P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 22,53 (с, 1P, P<sub>1</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ -148,27, -148,32 (<sup>10</sup>B и <sup>11</sup>B соответственно, м, 8F, BF<sub>4</sub>).

CHN: вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>PPt + 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 46,40; H, 3,09; N, 4,45%. Найдено: C, 46,60; H, 3,05; N, 4,49%.

**Pt(terpy)(P<sub>1</sub>)(OTf)<sub>2</sub>, 1N[OTf]**. Тёмно-зелёный порошок, выход 88%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,19 (д, *J* = 4,9 Гц, 2H, terpy), 8,72 (м, 4H, terpy), 8,66 (м, 1H, terpy), 8,55 (тд, *J* = 7,9, 1,3 Гц, 2H, terpy), 7,94 (м, 2H, terpy), 7,93 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 7,86 (дд, *J* = 8,5, 3,0 Гц, 2H, P<sub>1</sub>), 7,79 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,72 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 3,16 (д, *J* = 14,6 Гц, 3H, Me(P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 22,53 (с, 1P, P<sub>1</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ -77,74 (с, 3F, OTf).

CHN: вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>PPtS<sub>2</sub> + 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 43,25; H, 2,73; N, 3,93%. Найдено: C, 43,01; H, 2,81; N, 4,00%.

**Pt(terpy)(P<sub>1</sub>)(BArF)<sub>2</sub>, 1N[BArF]**. Красный порошок, выход 81%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,19 (д, *J* = 5,4 Гц, 2H, terpy), 8,72 (т, *J* = 8,2 Гц, 4H, terpy), 8,65 (м, 1H, terpy), 8,55 (м, 2H, terpy), 7,94 (м, 2H, terpy), 7,93 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 7,86 (дд, *J* = 8,5, 3,0 Гц, 2H, P<sub>1</sub>), 7,79 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,74 (с, 8H, BArF), 7,72 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 7,63 (м, 16H, BArF), 3,16 (д, *J* = 14,6 Гц, 3H, Me(P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 22,53 (с, 1P, P<sub>1</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ -61,57 (с, 48F, BArF).

CHN: вычислено для C<sub>100</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>3</sub>PPt: C, 48,92; H, 2,13; N, 1,71%. Найдено: C, 49,21; H, 2,60; N, 1,90%.

**Pt(terpy)(P<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>, 2N[Cl]**. Тёмно-красный порошок, выход 52%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,23 (д, *J* = 4,7 Гц, 2H, terpy), 8,73 (м, 4H, terpy), 8,64 (м, 1H, terpy), 8,55 (тд, *J* = 8,0, 1,3 Гц, 2H, terpy), 8,12 (дд, *J* = 8,4, 2,7 Гц, 2H, P<sub>2</sub>), 7,97 (м, 2H, terpy), 7,94–7,89 (м, 2H, P<sub>2</sub>), 7,88–7,75 (м, 12H, P<sub>2</sub>), 7,69 (м, 2H, P<sub>2</sub>), 3,21 (с, 3H, P<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 22,52 (с, 1P, P<sub>2</sub>).

ЭСИ ВРМС (м/z): вычислено для  $[M]^{2+}$ : 402,0980; найдено: 402,0987. СНН: вычислено для  $C_{42}H_{32}Cl_2N_3PPt + 1.3 CH_2Cl_2 + 1 MeOH$ : С, 52,26; Н, 3,82; N, 4,13%. Найдено: С, 52,16; Н, 4,06; N, 4,40%. ИК (KBr): 2118  $cm^{-1}$  ( $C\equiv C$  колебания).

**Pt(terpy)(P<sub>n</sub>)Cl<sub>2</sub>, nN[Cl]**. Тёмно-зелёный порошок, выход 48%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,21 (д,  $J = 4,7$  Гц, 2H, terpy), 8,80 (м, 1H, P<sub>n</sub>), 8,76 (м, 4H, terpy), 8,68 (м, 1H, terpy), 8,57 (тд,  $J = 7,4, 1,0$  Гц, 2H, terpy), 7,96 (м, 2H, terpy), 8,01–7,73 (м, 13H, P<sub>n</sub>), 7,62 (т,  $J = 8,1$  Гц, 1H, P<sub>n</sub>), 7,55 (дд,  $J = 16,9, 7,7$  Гц, 1H, P<sub>n</sub>), 3,29 (с, 3H, P<sub>n</sub>). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 22,07 (с, 1P, P<sub>n</sub>).

ЭСИ ВРМС (м/z): вычислено для  $[M]^{2+}$ : 389,0909; найдено: 389,0884. СНН: вычислено для:  $C_{40}H_{30}Cl_2N_3PPt + 1.3 CH_2Cl_2 + 1 MeOH$ : С, 51,21; Н, 3,72; N, 4,24%. Найдено: С, 51,22; Н, 4,00; N, 4,61%. ИК (KBr): 2107  $cm^{-1}$  ( $C\equiv C$  колебания).

### 3.6. Синтез моно-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным C<sup>N</sup>C лигандом

Комплексы CNC серии были синтезированы по модифицированной литературной методике [97]. На первой стадии 2 эквивалента соответствующего алкинилфосфониевого лиганда P<sub>i</sub> были растворены в 10 мл свежеперегнанного ТГФ, дегазированы в шленк-колбе и охлаждены до  $-50^{\circ}C$ . Затем к полученному раствору был добавлен 10% избыток 2,5М раствора nBuLi в гексане. Полученный жёлтый раствор перемешивался в течение 30 минут. Затем в токе аргона был добавлен 1 эквивалент [Pt(CNC)dmsol] и реакционная смесь была оставлена на ночь при перемешивании медленно нагреваться до комнатной температуры. Полученная суспензия была отцентрифугирована, осадок промыт ДХМ (4 раза), MeOH (1 раз), диэтиловым эфиром (1 раз) и высушен в вакууме.

**[Pt(CNC)(P<sub>1</sub>)], 1CNC**. Оранжевый порошок, выход 56%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7,87 (м, 2H, P<sub>1</sub>), 7,77 (м, 8H, P<sub>1</sub>), 7,76 (м, 2H, CNC), 7,66 (т,  $J = 7,9$  Гц, 1H, CNC), 7,50 (м, 6H, P<sub>1</sub>), 7,49 (м, 2H, CNC), 7,03 (м, 2H, CNC), 6,92 (м, 2H, CNC), 3,06 (д,  $J = 14,3$  Гц, 3H, Me(P<sub>1</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 21,74 (с, 1P, P<sub>1</sub>).

ЭСИ ВРМС (м/z): вычислено для  $[M+H]^+$ : 725,1687; найдено: 725,1689. ИК (KBr): 2068  $cm^{-1}$  ( $C\equiv C$  колебания). Монокристаллы соединения 1CNC были

получены медленным упариванием раствора ацетона. **1CNC**: (I2/c (15),  $a = 24,9558(8)$ ,  $b = 12,2843(3)$ ,  $c = 21,9034(7)$  Å;  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 115,373(4)$ ,  $\gamma = 90$  °;  $V = 6067,1(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $R_1 = 4,82\%$ ; CCDC 2383597).

**[Pt(CNC)(P<sub>2</sub>)], 2CNC**. Оранжевый порошок, выход 66%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  8,07 (dd,  $J = 8,5, 2,8$  Гц, 2H, P<sub>2</sub>), 7,90 (м, 2H, P<sub>2</sub>), 7,84 (м, 2H, CNC), 7,77 (м, 10H, P<sub>2</sub>), 7,70 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2H, P<sub>2</sub>), 7,65 (т,  $J = 7,9$  Гц, 1H, CNC), 7,48 (д,  $J = 7,9$  Гц, 2H, CNC), 7,38 (д,  $J = 24,3, 8,4$  Гц, 4H, P<sub>2</sub>), 7,06 (м, 2H, CNC), 6,93 (м, 2H, CNC), 3,13 (с, 3H, Me(P<sub>2</sub>)). <sup>31</sup>P ЯМР (162 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  22,21 (с, 1P, P<sub>2</sub>).

ЭСИ ВРМС (м/з): вычислено для [M+H]<sup>+</sup>: 801,2004; найдено: 801,2001. ИК (KBr): 2073 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

**[Pt(CNC)(P<sub>n</sub>)], nCNC**. Тёмно-коричневый порошок, выход 8%. ЭСИ ВРМС (м/з): вычислено для [M+H]<sup>+</sup>: 775,1845; найдено: 775,1840. ИК (KBr): 2053 см<sup>-1</sup> (C≡C колебания).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**В ходе проведённой работы были получены следующие результаты:**

1. Синтезирован набор алкинилфосфониевых солей, соединений типа D-π-A с различными линкерами, которые могут выступать в роли лиганда за счет донорного сайта C≡C (всего 4 соединения).

2. Синтезированы 6 серий алкинилфосфониевых комплексов платины(II) (всего 29 соединений), среди них:

- (1) Бис-алкинилфосфониевые комплексы на основе 4,4'-ди-третбутил-2,2'-бипиридина в цис-конфигурации (8 соединений);
- (2) Бис-алкинилфосфониевые комплексы с дополнительными трифенилфосфиновым и цианидным лигандами в транс-конфигурации (6 соединений);
- (3) Моно-алкинилфосфониевые комплексы на основе тридентатного N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N 2,2':6',2"-терпиридина, а также циклометаллирующих C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N и C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C лигандов 6-фенил-2,2'-бипиридина и 2,6-дифенилпиридина (15 соединений).

3. Исследовано влияние заряженной фосфониевой группы в алкинилфосфониевом лиганде на протекание реакций медь-катализируемого замещения хлорида на алкин, проведена оптимизация соответствующих методик синтеза.

4. Полученные комплексы были охарактеризованы полным набором современных физико-химических методов анализа, среди которых полядерная (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H}) спектроскопия ЯМР и двумерная спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY; масс-спектрометрия высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией в положительной моде (ЭСИ+), ИК-спектроскопия и элементный анализ. Структуры семи соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

5. Оптические и фотофизические свойства всех полученных комплексов платины (II) были охарактеризованы с помощью спектроскопии поглощения в

растворе и люминесцентной спектроскопии как в растворе, так и в твёрдой фазе. Было выполнено измерение времён жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов люминесценции как в аэрированном и деаэрированном растворе, так и в твёрдой фазе, исследованы *stimuli-responsive* и нелинейно-оптические свойства полученных соединений.

**На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:**

1. Для бис-алкинилфосфониевых комплексов платины(II) в цис-конфигурации серий NN[Cl] и NN[BArF] люминесценция зависит не только от строения алкинилфосфониевых лигандов, но и от агрегационных эффектов. Увеличение длины или конденсированности линкера приводит к батохромному сдвигу люминесценции в растворе, позволяя провести корреляцию «структура–свойство» и использовать это для получения эмиттеров с заданными фотофизическими характеристиками. Введение алкинилфосфониевого фрагмента наряду с объёмными *tert*-бутильными группами в дииминовом лиганде приводит к появлению *stimuli-responsive* свойств и усилению нелинейно-оптических свойств (двухфотонное поглощение и эмиссия) полученных комплексных соединений.

2. Геометрическое расположение алкинилфосфониевых лигандов в различных позициях вокруг металла способно принципиально менять характер люминесценции в твёрдой фазе. Транс-расположение алкинилфосфониевых лигандов улучшает сопряжение между ними, приводя к доминирующей лиганд-центрированной эмиссии. Управляемость эмиссии за счёт изменения длины или конденсированности линкера, тем не менее, прослеживается и в транс-системах, что позволяет конструировать люминофоры с заданной длиной волны излучения. Введение фосфониевого фрагмента на периферию лигандного окружения приводит как к появлению двойной эмиссии в некоторых системах, так и к возникновению яркой <sup>3</sup>LC эмиссии в серии P[OTf]. Эта серия является первым примером транс-алкинильных комплексов платины(II) с дополнительным арильным фосфиновым лигандом, обладающей триплетной эмиссией в твёрдой фазе.

3. Моно-алкинилфосфониевые комплексы платины(II) с дополнительными  $N^N$  и  $C^N$  лигандами также подчиняются общему тренду на батохромный сдвиг длины волны максимума эмиссии в растворе при увеличении длины или конденсированности линкера, однако в меньшей степени, чем бис-алкинилфосфониевые производные. Характер люминесценции этих систем в твёрдой фазе определяется упаковкой и металлофильными взаимодействиями. Также в данной работе было впервые показано, что увеличение размера противоиона в катионных комплексах платины(II) позволяет контролируемо увеличивать энергию эмиссии в твёрдой фазе.

4. Введение систем с переносом заряда в качестве лигандов в координационное окружение позволяет «включить» люминесценцию моно-алкинилфосфониевых комплексах платины(II) на основе  $C^N$  лигандов. Было впервые показано наличие эмиссии в растворе и твёрдой фазе при комнатной температуре для подобных соединений. К сожалению, по-видимому, ведущую роль в гашении фосфоресценции в  $C^N$  системах играют искажения структуры при возбуждении, что и не позволяет получить эффективную люминесценцию.

5. Наличие нефтильного линкера в алкинилфосфониевом лиганде является определяющим фактором природы люминесценции для алкинилфосфониевых комплексов в растворе вне зависимости от природы дополнительных лигандов.



## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1,2-ДХЭ	–	1,2-дихлорэтан
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$	–	ядра $^{19}\text{F}$ с «развязкой» от протонов, т.е. без спин-спинового взаимодействия между ядрами $^{19}\text{F}$ и $^1\text{H}$
BODIPY	–	boron-dipyrromethene, бор-дипиррометен
COSY	–	correlation spectroscopy, корреляционная спектроскопия
dpbz	–	2,6-дипиридилбензол
dphpy	–	2,6-дифенилпиридин
dtbpy	–	4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин
ILCT	–	intra-ligand charge-transfer, внутрилигандный перенос заряда
LC	–	ligand-centered, лиганд-центрированное
LLCT	–	ligand-to-ligand charge-transfer, перенос заряда с лиганда на лиганд
MC	–	metal-centered, металл-центрированное
MLCT	–	metal-to-ligand charge-transfer, перенос заряда с металла на лиганд
MMLCT	–	metal/metal-to-ligand charge transfer, перенос заряда с металл/металла на лиганд
MTHF	–	2-метилтетрагидрофуран
NHC	–	N-heterocyclic carbene, N-гетероциклический карбен
OLED	–	organic light-emitting diodes, органические светоизлучающие диоды
OFET	–	organic field-effect transistor, органические полевые транзисторы
phbpy	–	6-фенил-2,2'-бипиридин
$R_f$	–	фактор удерживания
TD-DFT	–	временно-зависимая теория функционала плотности
TEACl	–	хлорид тетраэтиламмония

terpy	–	2,2':6',2''-терпиридин
TMACl	–	хлорид тетраметиламмония
ВЗМО	–	высшая занятая молекулярная орбиталь
DMCO	–	диметилсульфоксид
DMFA	–	N,N-диметилформаид
DXM	–	дихлорметан
ИК	–	инфракрасный
МО	–	молекулярная орбиталь
НСМО	–	низшая свободная молекулярная орбиталь
ПММА	–	полиметилметакрилат
РСА		рентгеноструктурный анализ
ССВ	–	спин-спиновое взаимодействие
ТГФ	–	тетрагидрофуран
ЭСИ+	–	электроспрей (электрораспылительная) ионизация в положительной моде
ЯМР	–	ядерный магнитный резонанс

## БЛАГОДАРНОСТИ

Эта работа была бы невозможной без многих людей. Во-первых, я хотела бы поблагодарить свою научную руководительницу, Грачёву Елену Валерьевну, за веру в меня, интересные задачи, ответы на мои вопросы и продуктивные обсуждения. Спасибо, что приняли меня в нашу группу в магистратуре, несмотря на мой не особенно релевантный опыт!

Говоря про научную группу, хочу выразить свою искреннюю благодарность всему коллективу LMCO Group, а особенно Лугинину Максиму, Абрамовой Евгении и Снеткову Дмитрию. Научные и не очень дискуссии с вами – мой отдельный вид удовольствия! Спасибо и за поддержание лёгкой атмосферы в лаборатории. Также благодарю коллег из дружественной научной группы С.П. Туника: Шакирову Юлию, Критченкова Илью и Анастасию Соломатину, и бывшего коллегу нашей группы Станислава Петровского. Ваши консультации по измерению фотофизических свойств и синтетическим проблемам очень мне помогли.

Огромную поддержку оказали сотрудники Научного Парка СПбГУ из ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества». Особую благодарность выражаю Александру Юльевичу Иванову, Сергею Николаевичу Смирнову, Шамилю Сакратовичу Шаяхмедову и Илье Евгеньевичу Колесникову, а также Мельникову Алексею Сергеевичу (СПбГПУ «Политех»). За проведение квантово-химических расчётов благодарю Софью Славову и Анастасию Сизову.

Хочу отдельно поблагодарить мою школьную учительницу по химии, Копнину Ольгу Павловну, за то, что привила мне любовь к этой прекрасной науке. Спасибо, что тратили своё личное время на мою подготовку к олимпиадам!

Наконец, спасибо моей маме, Падериной Татьяне, и мужу, Алексею Чупикову, за любовь, поддержку и готовность вникать в мои длинные рассказы о «фо-солевых комплексах, которые я сейчас варю».

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials / ed. Yersin H. Wiley, 2007.
2. Belyaev A., Chou P., Koshevoy I.O. Cationic Organophosphorus Chromophores: A Diamond in the Rough among Ionic Dyes // *Chem. – A Eur. J.* 2021. Vol. 27, № 2. P. 537–552.
3. Kondrasenko I. et al. Ambipolar Phosphine Derivatives to Attain True Blue OLEDs with 6.5% EQE // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8, № 17. P. 10968–10976.
4. Lee C.-H. et al. Highly luminescent phosphine oxide-containing bipolar alkynylgold(III) complexes for solution-processable organic light-emitting devices with small efficiency roll-offs // *Chem. Sci.* 2018. Vol. 9, № 29. P. 6228–6232.
5. Yam V.W.-W., Law A.S.-Y. Luminescent d8 metal complexes of platinum(II) and gold(III): From photophysics to photofunctional materials and probes // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 414. P. 213298.
6. Petrovskii S. et al. Homoleptic Alkynylphosphonium Au(I) Complexes as Push–Pull Phosphorescent Emitters // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62, № 13. P. 5123–5133.
7. Paderina A. et al. Alkynylphosphonium Pt(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Features of Photophysical Properties in Solution and in the Solid State // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62, № 44. P. 18056–18068.
8. Grachova E., Paderina A., Sizova A. Cationic or Neutral: Dependence of Photophysical Properties of Bis-alkynylphosphonium Pt(II) Complexes on Ancillary Ligand // *Chem. – A Eur. J.* 2024. P. e202402242.
9. Paderina A. et al. Aggregation Game: Changing Solid-State Emission Using Different Counterions in Monoalkynylphosphonium Pt(II) Complexes // *Inorg. Chem.* 2024, Vol. 63, № 38. P. 17548–17560.
10. Mauro M. et al. When self-assembly meets biology: Luminescent platinum complexes for imaging applications // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 12. P. 4144–4166.

11. Yang X., Yao C., Zhou G. Highly efficient phosphorescent materials based on platinum complexes and their application in organic light-emitting devices (OLEDs) // *Platin. Met. Rev.* 2013. Vol. 57, № 1. P. 2–16.
12. Tang M.C. et al. Platinum and Gold Complexes for OLEDs // *Top. Curr. Chem.* 2016. Vol. 374, № 4. P. 46.
13. Fuertes S. et al. Green light-emitting electrochemical cells based on platinum(ii) complexes with a carbazole-appended carbene ligand // *J. Mater. Chem. C.* 2022. Vol. 10, № 41. P. 15491–15500.
14. Sinn S. et al. A Ratiometric Luminescent Switch Based on Platinum Complexes Tethered to a Crown-Ether Scaffold // *ChemPhysChem.* 2016. Vol. 17, № 12. P. 1829–1834.
15. Colombo A. et al. An excursion in the second-order nonlinear optical properties of platinum complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 446. P. 214113.
16. Zhu S. et al. AIPE-active Pt(ii) complexes with a tunable triplet excited state: Design, mechanochromism and application in anti-counterfeiting // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7, № 23. P. 4677–4686.
17. Pang C. et al. An Excellent Platinum Piezoresistive Pressure Sensor Using Adhesive Bonding with SU-8 // *Adv. Mater. Res.* 2009. Vol. 60–61. P. 68–73.
18. Chan A.K.W. et al. Synthesis and Characterization of Luminescent Cyclometalated Platinum(II) Complexes with Tunable Emissive Colors and Studies of Their Application in Organic Memories and Organic Light-Emitting Devices // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 31. P. 10750–10761.
19. Williams J.A.G. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Platinum // *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II.* Berlin, Heidelberg, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. Vol. 281. P. 205–268.
20. Fleeman W.L., Connick W.B. Self-quenching and Cross-quenching Reactions of Excited Platinum(II) Diimine Complexes // *Comments Inorg. Chem.* 2002. Vol. 23, № 3. P. 205–230.
21. Castellano F.N. et al. Photophysics in bipyridyl and terpyridyl platinum(II)

- acetylides // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250, № 13–14. P. 1819–1828.
22. Chi Y., Chou P.-T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: fundamentals and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 2. P. 638–655.
  23. Lazzaro D.P., McGuire R., McMillin D.R. Regiospecific Quenching of a Photoexcited Platinum(II) Complex at Acidic and Basic Sites // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 10. P. 4437–4444.
  24. Catherine E. Housecroft; Alan G. Sharpe. *Inorganic chemistry*. 4th ed. Pearson, 2012.
  25. Preston D.M. et al. Unusual spectroscopic features in the emission and absorption spectra of single-crystal potassium tetrachloroplatinate(II) ( $K_2[PtCl_4]$ ) caused by multiple-mode excited-state distortions // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110, № 17. P. 5628–5633.
  26. Miskowski V.M., Houlding V.H. Electronic Spectra and Photophysics of Platinum(II) Complexes with  $\alpha$ -Diimine Ligands. Solid-State Effects. 1. Monomers and Ligand  $\pi$  Dimers // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28, № 8. P. 1529–1533.
  27. Miskowski V.M. et al. Electronic spectra and photophysics of platinum(II) complexes with  $\alpha$ -diimine ligands. Mixed complexes with halide ligands // *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32, № 11. P. 2518–2524.
  28. Yersin H. et al. Franck-Condon analysis of transition-metal complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, № 3. P. 951–955.
  29. Vogler A., Kunkely H. Luminescent Metal Complexes: Diversity of Excited States // *Transition Metal and Rare Earth Compounds* / ed. Yersin H. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001. P. 143–182.
  30. Wang X., Del Guerso A., Schmehl R.H. Photophysical behavior of transition metal complexes having interacting ligand localized and metal-to-ligand charge transfer states // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2004. Vol. 5, № 1. P. 55–77.
  31. Endicott J.F., Chen Y.-J. Charge transfer-excited state emission spectra of mono-

- and bi-metallic coordination complexes: Band shapes, reorganizational energies and lifetimes // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251, № 3–4. P. 328–350.
32. Nigam S., Rutan S. Principles and Applications of Solvatochromism // *Appl. Spectrosc.* 2001. Vol. 55, № 11. P. 362A-370A.
  33. Rijavec T., Bračko S. Smart dyes for medical and other textiles // *Smart Textiles for Medicine and Healthcare.* Elsevier, 2007. P. 123–149.
  34. Kalyanasundaram K. Luminescence and redox reactions of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of tricarbonylchloro-(polypyridyl)rhenium(I) complexes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 1986. Vol. 82, № 12. P. 2401.
  35. Wong K.M.C., Yam V.W.W. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes- From fundamental studies to sensory functions // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251, № 17–20. P. 2477–2488.
  36. Aldridge T.K., Stacy E.M., McMillin D.R. Studies of the Room-Temperature Absorption and Emission Spectra of [Pt(trpy)X]<sup>+</sup> Systems // *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33, № 4. P. 722–727.
  37. Whittle C.E. et al. Photophysics of diimine platinum(II) bis-acetylide complexes // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, № 16. P. 4053–4062.
  38. Poveda D. et al. Luminescent Platinum(II) Complexes with Terdentate NACAC Ligands // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62, № 51. P. 20987–21002.
  39. Vogler A., Kunkely H. Charge Transfer Excitation of Coordination Compounds. Generation of Reactive Intermediates. 1993. P. 71–111.
  40. Cummings S.D., Eisenberg R. Tuning the Excited-State Properties of Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 8. P. 1949–1960.
  41. Tong G.S.M. et al. Ligand-to-Ligand Charge-Transfer Transitions of Platinum(II) Complexes with Arylacetylide Ligands with Different Chain Lengths: Spectroscopic Characterization, Effect of Molecular Conformations, and Density Functional Theory Calculations // *Chem. - A Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 22. P. 6540–6554.
  42. Shiotsuka M. et al. Photoluminescence of platinum(II) diethynylphenanthroline

- organometallic complexes with bis-arylethynyl derivatives in solution and solid state // *J. Organomet. Chem.* 2019. Vol. 880. P. 116–123.
43. Nolan D. et al. Propellers and Planes: Phosphorescent Pt II  $\sigma$ -Acetylides from Polyaromatic Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 2011, № 21. P. 3248–3256.
  44. Wu W. et al. Red-light excitable fluorescent platinum(ii) bis(aryleneethynylene) bis(trialkylphosphine) complexes showing long-lived triplet excited states as triplet photosensitizers for triplet-triplet annihilation upconversion // *J. Mater. Chem. C.* 2013. Vol. 1, № 4. P. 705–716.
  45. Prusakova V., McCusker C.E., Castellano F.N. Ligand-Localized Triplet-State Photophysics in a Platinum(II) Terpyridyl Perylenediimideacetylide // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 15. P. 8589–8598.
  46. Pomestchenko I.E. et al. Room Temperature Phosphorescence from a Platinum(II) Diimine Bis(pyrenylacetylide) Complex // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 5. P. 1394–1396.
  47. Pomestchenko I.E., Castellano F.N. Solvent Switching between Charge Transfer and Intraligand Excited States in a Multichromophoric Platinum(II) Complex // *J. Phys. Chem. A.* 2004. Vol. 108, № 16. P. 3485–3492.
  48. Jackel A. et al. Turning-On of Coumarin Phosphorescence in Acetylacetonato Platinum Complexes of Cyclometalated Pyridyl-Substituted Coumarins // *Inorganics.* 2015. Vol. 3, № 2. P. 55–81.
  49. He R. et al. High-Purity and Saturated Deep-Blue Luminescence from trans -NHC Platinum(II) Butadiyne Complexes: Properties and Organic Light Emitting Diode Application // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13, № 4. P. 5327–5337.
  50. Farley S.J. et al. Controlling Emission Energy, Self-Quenching, and Excimer Formation in Highly Luminescent NACAN-Coordinated Platinum(II) Complexes // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 26. P. 9690–9703.
  51. Liao K.-Y. et al. Pt(II) Metal Complexes Tailored with a Newly Designed Spiro-Arranged Tetradentate Ligand; Harnessing of Charge-Transfer Phosphorescence and Fabrication of Sky Blue and White OLEDs // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, №



8. P. 4029–4038.
52. Kozina D.O. et al. Unusual Reactivity and Photophysical Properties of Platinum(II) Pincer Complexes Containing 6,6'-Diphenyl-2,2'-bipyridine Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 2021, № 2. P. 117–125.
53. Houlding V.H., Miskowski V.M. The effect of linear chain structure on the electronic structure of Pt(II) diimine complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1991. Vol. 111. P. 145–152.
54. Bailey J.A., Miskowski V.M., Gray H.B. Spectroscopic and structural properties of binuclear platinum-terpyridine complexes // *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32, № 4. P. 369–370.
55. Büchner R. et al. Luminescence properties of salts of the [Pt(4'Ph-terpy)Cl]<sup>+</sup> chromophore: crystal structure of the red form of [Pt(4'Ph-terpy)Cl]BF<sub>4</sub> (4'Ph-terpy = 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine) // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1999. № 5. P. 711–718.
56. Yersin H., Gliemann G. SPECTROSCOPIC STUDIES OF M<sub>x</sub> [Pt(CN)<sub>4</sub>] · yH<sub>2</sub>O // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1978. Vol. 313, № 1. P. 539–559.
57. Connick W.B. et al. Emission Spectroscopic Properties of the Red Form of Dichloro(2,2'-bipyridine)platinum(II). Role of Intermolecular Stacking Interactions // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35, № 21. P. 6261–6265.
58. Yam V.W.-W., Wong K.M.-C., Zhu N. Solvent-Induced Aggregation through Metal···Metal/ $\pi$ ··· $\pi$  Interactions: Large Solvatochromism of Luminescent Organoplatinum(II) Terpyridyl Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 23. P. 6506–6507.
59. Strassert C.A., Mauro M., De Cola L. Photophysics of soft and hard molecular assemblies based on luminescent complexes. 2011. P. 47–103.
60. Lai S.-W. et al. Probing d<sub>8</sub>–d<sub>8</sub> Interactions in Luminescent Mono- and Binuclear Cyclometalated Platinum(II) Complexes of 6-Phenyl-2,2'-bipyridines // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 18. P. 4046–4055.
61. Lu W. et al. Structural and Spectroscopic Studies on Pt···Pt and  $\pi$ – $\pi$  Interactions in Luminescent Multinuclear Cyclometalated Platinum(II) Homologues Tethered

- by Oligophosphine Auxiliaries // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 24. P. 7639–7651.
62. Leung S.Y.-L. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Photophysical Study of Luminescent Face-to-Face Dinuclear Platinum(II) Alkynyl Phosphine Complexes and Their Tetranuclear Mixed-Metal Platinum(II)–Silver(I) and –Copper(I) Complexes // *Organometallics*. 2010. Vol. 29, № 21. P. 5558–5569.
63. Hudson Z.M. et al. Probing the structural origins of vapochromism of a triarylboron- functionalized platinum(II) acetylide by optical and multinuclear solid-state NMR spectroscopy // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 8. P. 3447–3457.
64. Wenger O.S. Vapochromism in organometallic and coordination complexes: Chemical sensors for volatile organic compounds // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, № 5. P. 3686–3733.
65. Sivchik V. V. et al. Solid-State and Solution Metallophilic Aggregation of a Cationic [Pt(NCN)L] + Cyclometalated Complex // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 7. P. 3351–3363.
66. Cuerva C. et al. Multi-Stimuli-Responsive Properties of Aggregation-Enhanced Emission-Active Unsymmetrical Pt II Metallomesogens through Self-Assembly // *Chem. – A Eur. J.* 2019. Vol. 25, № 52. P. 12046–12051.
67. Soto M.A., Kandel R., MacLachlan M.J. Chromic Platinum Complexes Containing Multidentate Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 2021, № 10. P. 894–906.
68. Martínez-Junquera M., Lalinde E., Moreno M.T. Multistimuli-Responsive Properties of Aggregated Isocyanide Cycloplatinated(II) Complexes // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 28. P. 10898–10914.
69. Mei J. et al. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 21. P. 11718–11940.
70. Yoshida M., Kato M. Regulation of metal–metal interactions and chromic phenomena of multi-decker platinum complexes having  $\pi$ -systems // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 355. P. 101–115.
71. Li B. et al. Visual self-assembly and stimuli-responsive materials based on recent

- phosphorescent platinum(II) complexes // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2020. Vol. 5, № 10. P. 1578–1605.
72. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S.Y.-L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d 8 and d 10 Transition Metal Complexes // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 15. P. 7589–7728.
73. Muro M.L. et al. Platinum II Acetylide Photophysics. 2009. P. 1–35.
74. Li Y. et al. Synthesis of Unsymmetric Bipyridine–Pt II –Alkynyl Complexes through Post-Click Reaction with Emission Enhancement Characteristics and Their Applications as Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes // *Chem. – A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 42. P. 13710–13715.
75. Petrovskii S. et al. Post-Functionalization of Organometallic Complexes via Click-Reaction // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 19. P. 6494.
76. Chan C.W., Cheng L.K., Che C.M. Luminescent donor-acceptor platinum(ii) complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Vol. 132, № C. P. 87–97.
77. Berenguer J.R., Lalinde E., Teresa Moreno M. An overview of the chemistry of homo and heteropolynuclear platinum complexes containing bridging acetylide ( $\mu\text{-C}\equiv\text{CR}$ ) ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, № 7–8. P. 832–875.
78. Berenguer J.R. et al. Self-Assembly of Luminescent Alkynyl-Based Platinum–Cadmium Complexes Containing Auxiliary Diimine or Terpyridine Ligands. // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, № 12. P. 5250–5262.
79. Wei Q.-H. et al. Luminescent heterohexanuclear complexes with platinum alkynyl and silver diphosphine as components // *Chem. Commun.* 2003. № 17. P. 2188.
80. Cebrián C., Mauro M. Recent advances in phosphorescent platinum complexes for organic light-emitting diodes // *Beilstein J. Org. Chem.* 2018. Vol. 14. P. 1459–1481.
81. Bullock J.D. et al. In Search of Deeper Blues: Trans -N-Heterocyclic Carbene Platinum Phenylacetylide as a Dopant for Phosphorescent OLEDs // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 47. P. 41111–41114.
82. Maganti T., Venkatesan K. The Search for Efficient True Blue and Deep Blue Emitters: An Overview of Platinum Carbene Acetylide Complexes //

- Chempluschem. 2022. Vol. 87, № 5.
83. Yam V.W.-W., Cheng Y.-H. Stimuli-Responsive and Switchable Platinum(II) Complexes and Their Applications in Memory Storage // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2022. Vol. 95, № 6. P. 846–854.
  84. Lee J.K.-W. et al. A Photochromic Platinum(II) Bis(alkynyl) Complex Containing a Versatile 5,6-Dithienyl-1,10-phenanthroline // *Organometallics*. 2007. Vol. 26, № 1. P. 12–15.
  85. Wong H.L. et al. Photochromic alkynes as versatile building blocks for metal alkynyl systems: Design, synthesis, and photochromic studies of diarylethene-containing platinum(II) phosphine alkynyl complexes // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 2. P. 471–481.
  86. Yam V.W.-W. et al. Synthesis, Luminescence, Electrochemistry, and Ion-Binding Studies of Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Complexes // *Organometallics*. 2001. Vol. 20, № 22. P. 4476–4482.
  87. Yu C. et al. Polymer-Induced Self-Assembly of Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Complexes by Metal···Metal/ $\pi$ ··· $\pi$  Interactions // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 5. P. 791–794.
  88. Tam A.Y.-Y. et al. Luminescent metallogels of platinum(II) terpyridyl complexes: interplay of metal···metal,  $\pi$ - $\pi$  and hydrophobic–hydrophobic interactions on gel formation // *Chem. Commun.* 2007. № 20. P. 2028–2030.
  89. Yang Q. et al. Switch of the Lowest Excited-States of Terpyridylplatinum(II) Acetylide Complexes Bearing Amino or Azacrown Moieties by Proton and Cations // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. Vol. 2004, № 9. P. 1948–1954.
  90. Wong K.M.-C. et al. Functionalized Platinum(II) Terpyridyl Alkynyl Complexes as Colorimetric and Luminescence pH Sensors // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 5. P. 1492–1498.
  91. Tang W.-S. et al. Synthesis, photophysics and binding studies of Pt(II) alkynyl terpyridine complexes with crown ether pendant. Potential luminescent sensors for metal ions // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15, № 27–28. P. 2714.

92. Han X. et al. Switching between Ligand-to-Ligand Charge-Transfer, Intraligand Charge-Transfer, and Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States in Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Complexes Induced by pH Change and Metal Ions // *Chem. – A Eur. J.* 2007. Vol. 13, № 4. P. 1231–1239.
93. Chan C.W.-T., Chan K., Yam V.W.-W. Induced Self-Assembly and Disassembly of Alkynylplatinum(II) 2,6-Bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine Complexes with Charge Reversal Properties: “Proof-of-Principle” Demonstration of Ratiometric Förster Resonance Energy Transfer Sensing of pH // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. Vol. 15, № 21. P. 25122–25133.
94. Lam Y.Y. et al. Organometallic d6, d8 and d10 metal complexes for biosensing and imaging, cancer therapy and theranosis // *J. Organomet. Chem.* 2024. Vol. 1005. P. 122982.
95. Chan M.H.Y., Yam V.W.W. Toward the Design and Construction of Supramolecular Functional Molecular Materials Based on Metal-Metal Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, № 50. P. 22805–22825.
96. Haque A. et al. Cyclometallated tridentate platinum(ii) arylacetylide complexes: Old wine in new bottles // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, № 23. P. 5547–5563.
97. Berenguer J.R., Lalinde E., Torroba J. Synthesis, Characterization and Photophysics of a New Series of Anionic C,N,C Cyclometalated Platinum Complexes // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 23. P. 9919–9930.
98. Tong G.S., Che C. Emissive or Nonemissive? A Theoretical Analysis of the Phosphorescence Efficiencies of Cyclometalated Platinum(II) Complexes // *Chem. – A Eur. J.* 2009. Vol. 15, № 29. P. 7225–7237.
99. Cocchi M. et al. Highly efficient near-infrared organic excimer electrophosphorescent diodes // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, № 2. P. 023506.
100. Cocchi M. et al. Single-dopant organic white electrophosphorescent diodes with very high efficiency and its reduced current density roll-off // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, № 16. P. 163508.
101. Chen Y. et al. Photoresponsive Supramolecular Organometallic Nanosheets Induced by Pt II  $\cdots$  Pt II and C-H $\cdots$  $\pi$  Interactions // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2009.

- Vol. 48, № 52. P. 9909–9913.
102. Sato S. et al. Coassembly-Directed Fabrication of an Exfoliated Form of Alternating Multilayers Composed of a Self-assembled Organoplatinum(II) Complex–Fullerene Dyad // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 24. P. 11581–11583.
  103. Shao P. et al. Cyclometalated Platinum(II) 6-Phenyl-4-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-2,2'-bipyridine Complexes: Synthesis, Photophysics, and Nonlinear Absorption // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 10. P. 4507–4517.
  104. Zhang B. et al. Synthesis, Structural Characterization, Photophysics, and Broadband Nonlinear Absorption of a Platinum(II) Complex with the 6-(7-Benzothiazol-2'-yl-9,9-diethyl-9 H -fluoren-2-yl)-2,2'-bipyridinyl Ligand // *Chem. – A Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 15. P. 4593–4606.
  105. Rossi E. et al. Tuning the Dipolar Second-Order Nonlinear Optical Properties of Cyclometalated Platinum(II) Complexes with Tridentate N<sup>C</sup>N Binding Ligands // *Chem. – A Eur. J.* 2013. Vol. 19, № 30. P. 9875–9883.
  106. Wu W. et al. Long-Lived Room-Temperature Near-IR Phosphorescence of BODIPY in a Visible-Light-Harvesting N<sup>C</sup>N Pt II –Acetylide Complex with a Directly Metalated BODIPY Chromophore // *Chem. – A Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 7. P. 1961–1968.
  107. Wu W. et al. Tridentate cyclometalated platinum(II) complexes with strong absorption of visible light and long-lived triplet excited states as photosensitizers for triplet–triplet annihilation upconversion // *Dye. Pigment.* 2013. Vol. 96, № 1. P. 220–231.
  108. Yang Q.-Z. et al. A Luminescent Chemosensor with Specific Response for Mg<sup>2+</sup> // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 17. P. 5195–5197.
  109. Lanoë P.H. et al. Cyclometallated platinum(II) complexes incorporating ethynyl-flavone ligands: Switching between triplet and singlet emission induced by selective binding of Pb<sup>2+</sup> ions // *Chem. Commun.* 2008. № 36. P. 4333–4335.
  110. Zhang L.-K. et al. A highly selective and sensitive luminescent chemosensor for Zn<sup>2+</sup> ions based on cyclometalated platinum(II) complexes // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 12. P. 4244.

111. Bureš F. Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules // RSC Adv. 2014. Vol. 4, № 102. P. 58826–58851.
112. Ching K.C. et al. A new zwitterionic salt for non-linear optics: {4'-[methyl(diphenyl)phosphonio]biphenyl-4-yl}triphenylborate // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. Vol. 87, № 14. P. 2225–2228.
113. Allen D.W., Li X. Solvatochromic and halochromic properties of some phosphonioarylimino- and phosphonioarylazo-phenolate betaine dyes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1997. № 6. P. 1099–1104.
114. Lambert C. et al. Synthesis and nonlinear optical properties of three-dimensional phosphonium ion chromophores // Chem. - A Eur. J. 1998. Vol. 4, № 3. P. 512–521.
115. Allen D.W., Mifflin J.P., Skabara P.J. Synthesis and solvatochromism of some dipolar aryl-phosphonium and -phosphine oxide systems // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 601, № 2. P. 293–298.
116. Lee M.H. et al. Fluoride ion complexation by a cationic borane in aqueous solution // Chem. Commun. 2007. № 11. P. 1133.
117. Kim Y., Gabbai F.P. Cationic Boranes for the Complexation of Fluoride Ions in Water below the 4 ppm Maximum Contaminant Level // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 9. P. 3363–3369.
118. Li Y. et al. A Dual-Emissive Phosphine–Borane Lewis Pair with a U-Shaped Linker: Impact of Methylation and Complexation on Fluoride Binding Affinity // Organometallics. 2014. Vol. 33, № 4. P. 964–973.
119. Belyaev A. et al. A Facile Molecular Machine: Optically Triggered Counterion Migration by Charge Transfer of Linear Donor- $\pi$ -Acceptor Phosphonium Fluorophores // Angew. Chemie Int. Ed. 2019. Vol. 58, № 38. P. 13456–13465.
120. Partanen I. et al. From Terminal to Spiro-Phosphonium Acceptors, Remarkable Moieties to Develop Polyaromatic NIR Dyes // Chem. – A Eur. J. 2023. Vol. 29, № 44.
121. Zielonka J. et al. Mitochondria-Targeted Triphenylphosphonium-Based Compounds: Syntheses, Mechanisms of Action, and Therapeutic and Diagnostic

- Applications // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 15. P. 10043–10120.
122. Nigam S. et al. Structurally optimised BODIPY derivatives for imaging of mitochondrial dysfunction in cancer and heart cells // Chem. Commun. 2016. Vol. 52, № 44. P. 7114–7117.
123. Adams C.J. et al. Synthesis and characterisation of new platinum-acetylide complexes containing diimine ligands // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 2000. P. 63–67.
124. Melekhova A.A. et al. Synthesis, characterization, luminescence and non-linear optical properties of diimine platinum(II) complexes with arylacetylene ligands // J. Organomet. Chem. 2014. Vol. 763–764. P. 1–5.
125. Partanen I. et al. Fast and Tunable Phosphorescence from Organic Ionic Crystals // Angew. Chemie Int. Ed. 2023. Vol. 62, № 36.
126. NIST Chemistry WebBook [Electronic resource]. 2022. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
127. Siu P.K.M. et al. A diiminoplatinum(II) complex of 4-ethynylbenzo-15-crown-5 as a luminescent sensor for divalent metal ions // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 2003, № 15. P. 2749–2752.
128. Lu W. et al. Structural Basis for Vapoluminescent Organoplatinum Materials Derived from Noncovalent Interactions as Recognition Components // Chem. - A Eur. J. 2003. Vol. 9, № 24. P. 6155–6166.
129. Al-Rasbi N.K. et al. Bimetallic Pt(II)-bipyridyl-diacetylide/Ln(III) tris-diketonate adducts based on a combination of coordinate bonding and hydrogen bonding between the metal fragments: Syntheses, structures and photophysical properties // Polyhedron. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 28, № 2. P. 227–232.
130. Yu B. et al. Synthesis and characterization of a luminescence metallosupramolecular hyperbranched polymer // Chem. Commun. 2013. Vol. 49, № 32. P. 3333–3335.
131. Bastien G. et al. C 60 Recognition from Extended Tetrathiafulvalene Bis - acetylide Platinum(II) Complexes // Org. Lett. 2016. Vol. 18, № 22. P. 5856–5859.



132. Haskins-Glusac K. et al. Photophysics and Photochemistry of Stilbene-Containing Platinum Acetylides // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 16. P. 4969–4978.
133. Saha R. et al. A new series of luminescent phosphine stabilised platinum ethynyl complexes // *Dalt. Trans.* 2005. № 16. P. 2760.
134. Campbell K. et al. Using ligand exchange reactions to control the coordination environment of Pt(II) acetylide complexes: applications to conjugated metallacyclines // *J. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 683, № 2. P. 379–387.
135. Lang H., Villar A. de., Walfort B. {trans-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> Pt[(μ-σ,η 2-CCPh)AgOTf]<sub>2</sub>}<sub>n</sub>: a novel coordination polymer with Pt(CCPh)<sub>2</sub> and Ag[μ-OS(O)(CF<sub>3</sub>)O]<sub>2</sub>Ag linkages // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. Vol. 7, № 5. P. 694–697.
136. Berenguer J.R. et al. New trans-configured acetylide-cyanide platinum(II) anions: Spectroscopic and optical studies // *Organometallics*. 2013. Vol. 32, № 3. P. 835–845.
137. Grim S.O., Keiter R.L., McFarlane W. A phosphorus-31 nuclear magnetic resonance study of tertiary phosphine complexes of platinum(II) // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 6. P. 1133–1137.
138. Rahman M.M., Younus M., Ogawa A. Synthesis of the First Example of Selenium-Containing Platinum(II)–Alkenylaryalkynyl Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 8. P. 1340–1344.
139. Berenguer J.R. et al. Novel mixed anion [trans-Pt(C≡CTol)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup> as a building block of new luminescent PtII–TII and PtII–PbII coordination polymers // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, № 51. P. 6384–6386.
140. Lara R., Lalinde E., Moreno M.T. Phosphorescent platinum(II) alkynyls end-capped with benzothiazole units // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 14. P. 4628–4641.
141. Sadowy A.L. et al. Chiral cis -Platinum Acetylide Complexes via Diphosphine Ligand Exchange: Effect of the Ligand // *Organometallics*. 2008. Vol. 27, № 23. P. 6321–6325.
142. Mukhopadhyay S. et al. Activation of C–CN bond of propionitrile: An alternative route to the syntheses of 5-substituted-1H-tetrazoles and dicyano-platinum(II)

- species // *Polyhedron*. 2008. Vol. 27, № 13. P. 2883–2888.
143. Khairul W.M. et al. Transition metal alkynyl complexes by transmetallation from Au(C $\equiv$ CAr)(PPh<sub>3</sub>) (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> or C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4) // *Dalt. Trans.* 2009. № 4. P. 610–620.
144. Miyagi Y. et al. Ligand Exchange Reaction for Controlling the Conformation of Platinum-Containing Polymers // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51, № 3. P. 815–824.
145. Schneider J. et al. Cyclometalated 6-Phenyl-2,2'-bipyridyl (CNN) Platinum(II) Acetylide Complexes: Structure, Electrochemistry, Photophysics, and Oxidative- and Reductive-Quenching Studies // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, № 10. P. 4306–4316.
146. Hans Reich's Collection. NMR Spectroscopy. [Electronic resource]. URL: [https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?index=nmr\\_index%2F31P\\_shift](https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?index=nmr_index%2F31P_shift).
147. McCarthy J.S. et al. Role of the Trifluoropropynyl Ligand in Blue-Shifting Charge-Transfer States in Emissive Pt Diimine Complexes and an Investigation into the PMMA-Imposed Rigidoluminescence and Rigidochromism // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 29. P. 11366–11376.
148. Chan S.C. et al. Organic light-emitting materials based on bis(arylacetylide)platinum(II) complexes bearing substituted bipyridine and phenanthroline ligands: Photo- and electroluminescence from 3MLCT excited states // *Chem. - A Eur. J.* 2001. Vol. 7, № 19. P. 4180–4190.
149. Clark M.L. et al. Spectroscopic properties of orthometalated platinum(II) bipyridine complexes containing various ethynylaryl groups // *Chem. - A Eur. J.* 2008. Vol. 14, № 24. P. 7168–7179.
150. Lu W. et al. Light-Emitting Tridentate Cyclometalated Platinum(II) Complexes Containing  $\sigma$ -Alkynyl Auxiliaries: Tuning of Photo- and Electrophosphorescence // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 15. P. 4958–4971.
151. Kang J. et al. Facile and Equipment-Free Data Encryption and Decryption by Self-Encrypting Pt(II) Complex // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 14.

- P. 13350–13358.
152. Ni J. et al. A new sensor for detection of CH<sub>3</sub>CN and ClCH<sub>2</sub>CN vapors based on vapoluminescent platinum(ii) complex // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans. Chemistry College, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China, 2013. Vol. 42, № 36. P. 13092–13100.*
153. Ni J. et al. Vapor-and mechanical-grinding-triggered color and luminescence switches for Bis( $\theta$ -fluorophenylacetylde) platinum(II) complexes // *Chem. - A Eur. J. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, 155 Yangqiao Road West, Fuzhou, Fujian 350002, China, 2011. Vol. 17, № 4. P. 1171–1183.*
154. Kang J. et al. 1-D “platinum Wire” Stacking Structure Built of Platinum(II) Diimine Bis( $\sigma$ -acetylde) Units with Luminescence in the NIR Region // *Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 20. P. 10208–10217.*
155. Ni J. et al. Luminescence Vapochromism of a Platinum(II) Complex for Detection of Low Molecular Weight Halohydrocarbon // *Inorg. Chem. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China, 2009. Vol. 48, № 21. P. 10202–10210.*
156. Zhang X. et al. Vapochromic and Mechanochromic Phosphorescence Materials Based on a Platinum(II) Complex with 4-Trifluoromethylphenylacetylde // *Inorg. Chem. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China, 2012. Vol. 51, № 10. P. 5569–5579.*
157. Giordano P.J., Wrighton M.S. The Nature of the Lowest Excited State in fac-Tricarbonylhalobis(4-phenylpyridine)rhenium(I) and fac-Tricarbonylhalobis(4, 4'-bipyridine)rhenium(I): Emissive Organometallic Complexes in Fluid Solution // *J. Am. Chem. Soc. 1979. Vol. 101, № 11. P. 2888–2897.*
158. Guo H. et al. Naphthalimide phosphorescence finally exposed in a platinum(II) diimine complex // *Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, № 15. P. 6802–6804.*
159. Sillen A., Engelborghs Y. The Correct Use of “Average” Fluorescence Parameters

- // Photochem. Photobiol. 1998. Vol. 67, № 5. P. 475–486.
160. Joseph R. Lakowicz. Solvent and Environmental Effects // Principles of Fluorescence Spectroscopy. Boston, MA: Springer US, 2006. P. 205–235.
  161. Lees A.J. The Luminescence Rigidochromic Effect Exhibited by Organometallic Complexes: Rationale and Applications // Comments Inorg. Chem. 1995. Vol. 17, № 6. P. 319–346.
  162. Hua F. et al. Luminescent charge-transfer platinum(II) metallacycle // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 21. P. 8771–8783.
  163. Koo C.K. et al. A bioaccumulative cyclometalated platinum(II) complex with two-photon-induced emission for live cell imaging // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, № 3. P. 872–878.
  164. Melnikov A.S. et al. Two-photon absorption cross section for Coumarins 102, 153 and 307 // J. Phys. Conf. Ser. 2017. Vol. 917, № 6. P. 062029.
  165. Botchway S.W. et al. Time-resolved and two-photon emission imaging microscopy of live cells with inert platinum complexes // Proc. Natl. Acad. Sci. 2008. Vol. 105, № 42. P. 16071–16076.
  166. Yao X. et al. Turning on two-photon activity over  $\text{N}\wedge\text{N}\wedge\text{N}$  cyclometalated Pt(II) complex by introducing flexible chains // Dye. Pigment. 2021. Vol. 184. P. 108788.
  167. Rozhkov A. V. et al. Reverse Arene Sandwich Structures Based upon  $\pi$ -Hole-[MII] ( $d8$  M = Pt, Pd) Interactions, where Positively Charged Metal Centers Play the Role of a Nucleophile // Angew. Chemie Int. Ed. 2019. Vol. 58, № 13. P. 4164–4168.
  168. Rozhkov A. V. et al. Hole $\cdots$   $d_{z^2}$ [PtII] Interactions with Electron-Deficient Arenes Enhance the Phosphorescence of PtII-Based Luminophores // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 13. P. 9308–9314.
  169. Rawashdeh-Omary M.A. et al. Chemistry and optoelectronic properties of stacked supramolecular entities of trinuclear gold(I) complexes sandwiching small organic acids [9] // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 39. P. 9689–9691.
  170. Ni J. et al. Thermo- and mechanical-grinding-triggered color and luminescence

- switches of the diimine-platinum(ii) complex with 4-bromo-2,2'-bipyridine // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 1. P. 352–360.
171. Ni J. et al. Mechanochromic luminescence switch of platinum(II) complexes with 5-trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridine // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 18. P. 9090–9096.
172. Perry M. et al. Effect of hexafluorobenzene on the photophysics of pyrene // *J. Phys. Chem. A.* 2007. Vol. 111, № 23. P. 4884–4889.
173. Lu J. et al. “ $\pi$ -Hole- $\pi$ ” Interaction Promoted Photocatalytic Hydrodefluorination via Inner-Sphere Electron Transfer // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 49. P. 15805–15808.
174. Faizullin B.A. et al. pH-responsive composite nanomaterial engineered from silica nanoparticles and luminescent mitochondrion-targeted Pt(II) complex as anticancer agent // *J. Mol. Liq.* 2024. Vol. 399. P. 124381.
175. Russo M. et al. Synthesis of highly ethynylated mono and dinuclear Pt(II) tethers bearing the 4,4'-bis(ethynyl)biphenyl (debp) unit as central core // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 619, № 1–2. P. 49–61.
176. Sina A.A.I. et al. Synthesis, Structures and Properties of Novel Platinum(II) Acetylide Complexes and Polymers with Tri(tolyl)phosphine as the Auxiliary Ligand // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2015. Vol. 25, № 3. P. 427–436.
177. Miyagi Y. et al. Effect of phosphine ligand on the optical absorption/emission properties of platinum-containing conjugated polymers // *Polym. Chem.* 2018. Vol. 9, № 14. P. 1772–1779.
178. Tao C.-H., Yam V.W.-W. Branched carbon-rich luminescent multinuclear platinum(II) and palladium(II) alkynyl complexes with phosphine ligands // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2009. Vol. 10, № 3. P. 130–140.
179. Chan C.K.M. et al. Design, synthesis, characterization, luminescence and non-linear optical (NLO) properties of multinuclear platinum(ii) alkynyl complexes // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40, № 40. P. 10670–10685.
180. D'Amato R. et al. Synthesis, characterisation and optical properties of symmetrical and unsymmetrical Pt(II) and Pd(II) bis-acetylides. Crystal structure

- of trans-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CC-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)] // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 627, № 1. P. 13–22.
181. Ogilby P.R. Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 8. P. 3181.
182. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Electronic resource]. URL: [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi).
183. Yam V.W.-W. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence Properties of Branched Palladium(II) and Platinum(II) Acetylide Complexes // *Organometallics*. 2001. Vol. 20, № 3. P. 453–459.
184. Emmert L.A. et al. The Excited-State Symmetry Characteristics of Platinum Phenylacetylene Compounds // *J. Phys. Chem. A*. 2003. Vol. 107, № 51. P. 11340–11346.
185. Hebenbrock M. et al. Phosphorescent Pt(ii) complexes bearing a monoanionic C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N luminophore and tunable ancillary ligands // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 10. P. 3160–3169.
186. Chung C.Y.-S., Yam V.W.-W. Induced Self-Assembly and Förster Resonance Energy Transfer Studies of Alkynylplatinum(II) Terpyridine Complex Through Interaction With Water-Soluble Poly(phenylene ethynylene sulfonate) and the Proof-of-Principle Demonstration of this Two-Component Ensem // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 46. P. 18775–18784.
187. Po C. et al. Design, synthesis, luminescence and non-linear optical properties of 1,3,5-triethynylbenzene-based alkynylplatinum(II) terpyridine complexes // *J. Organomet. Chem.* 2019. Vol. 881. P. 13–18.
188. Wong K.M.-C. et al. Synthesis, Photophysical Properties, and Biomolecular Labeling Studies of Luminescent Platinum(II)-Terpyridyl Alkynyl Complexes // *Organometallics*. 2004. Vol. 23, № 14. P. 3459–3465.
189. Liu R. et al. The synthesis, crystal structure and photophysical properties of mononuclear platinum(II) 6-phenyl-[2,2']bipyridinyl acetylide complexes // *Dye. Pigment*. 2011. Vol. 88, № 1. P. 88–94.

190. Harris C.F. et al. Synthesis, Structure, Photophysics, and a DFT Study of Phosphorescent C\*N^N- and C^N^N-Coordinated Platinum Complexes // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 20. P. 11711–11722.
191. Yang Q.-Z. et al. Long-Lived Emission from Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Complexes // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 22. P. 5653–5655.
192. Wang X. et al. Excited State Absorption Properties of Pt(II) Terpyridyl Complexes Bearing  $\pi$ -Conjugated Arylacetylides // *J. Phys. Chem. B.* 2010. Vol. 114, № 45. P. 14440–14449.
193. Yam V.W.-W. et al. Luminescent Platinum(II) Terpyridyl Complexes: Effect of Counter Ions on Solvent-Induced Aggregation and Color Changes // *Chem. - A Eur. J.* 2005. Vol. 11, № 15. P. 4535–4543.
194. Lu W. et al. [(C<sub>λ</sub>N<sub>λ</sub>N)Pt(C-C)nR] (HC<sub>λ</sub>N<sub>λ</sub>N = 6-aryl-2,2'-bipyridine, n = 1–4, R = aryl, SiMe<sub>3</sub>) as a new class of light-emitting materials and their applications in electrophosphorescent devices // *Chem. Commun.* 2002. № 3. P. 206–207.
195. Wang J. et al. Organo- and hydrogelators based on luminescent monocationic terpyridyl platinum(II) complexes with biphenylacetylide ligands // *Chem. - An Asian J.* 2011. Vol. 6, № 11. P. 3011–3019.
196. Liu R. et al. Photophysics and Nonlinear Absorption of Cyclometalated 4,6-Diphenyl-2,2'-bipyridyl Platinum(II) Complexes with Different Acetylide Ligands // *J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 114, № 48. P. 12639–12645.
197. Yam V.W.W. Luminescent metal alkynyls - From simple molecules to molecular rods and materials // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689, № 8. P. 1393–1401.
198. Tobisu M., Hyodo I., Chatani N. Nickel-Catalyzed Reaction of Arylzinc Reagents with N-Aromatic Heterocycles: A Straightforward Approach to C–H Bond Arylation of Electron-Deficient Heteroaromatic Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 34. P. 12070–12071.
199. Eskelinen T. et al. Photophysics and Excited State Dynamics of Cyclometalated [M(Phbp)(CN)] (M = Ni, Pd, Pt) Complexes: A Theoretical and Experimental Study // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 12. P. 8777–8789.
200. Mathew I., Sun W. Photophysics of Pt(II) 4,6-diphenyl-2,2'-bipyridyl complexes

- in solution and in LB film // *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694, № 17. P. 2750–2756.
201. Zi-Xin W. et al. Tuning the Excited-state Properties of Cyclometalated Platinum (II) Complexes of 6-Phenyl-2,2'-bipyridine by Ancillary Acetylide Ligand // *Chinese J. Chem.* 2003. Vol. 21, № 2. P. 196–199.
202. Taylor S.D. et al. Solid-state materials for anion sensing in aqueous solution: highly selective colorimetric and luminescence-based detection of perchlorate using a platinum(ii) salt // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 7. P. 1070.
203. Muro M.L., Daws C.A., Castellano F.N. Microarray pattern recognition based on PtII terpyridyl chloride complexes: vapo-chromic and vapoluminescent response // *Chem. Commun.* 2008. № 46. P. 6134.
204. Liu H.Q. et al. Novel luminescent cyclometalated and terpyridine gold(III) complexes and DNA binding studies // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. № 17. P. 1787–1788.
205. Büchner R. et al. Synthesis, crystal structure and solid state photoluminescence of [Pt(trpy)(CCPh)]SbF<sub>6</sub> (trpy=2,2':6',2''-terpyridine) // *Inorganica Chim. Acta.* 2007. Vol. 360, № 5. P. 1633–1638.
206. Lu W. et al.  $\pi$ - $\pi$  interactions in organometallic systems. Crystal structures and spectroscopic properties of luminescent mono-, bi-, and trinuclear trans-cyclometalated platinum(II) complexes derived from 2,6-diphenylpyridine // *Organometallics.* 2001. Vol. 20, № 12. P. 2477–2486.
207. Yam V.W.W. et al. Syntheses, electronic absorption, emission, and ion-binding studies of platinum(II) C<sup>N</sup>C and terpyridyl complexes containing crown ether pendants // *Chem. - A Eur. J.* 2002. Vol. 8, № 17. P. 4066–4076.
208. Leung S.Y. et al. Luminescent Cyclometalated Alkynylplatinum(II) Complexes with a Tridentate Pyridine-Based N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Characterization, Electrochemistry, Photophysics, and Computational Studies // *Chem. - A Eur. J.* 2013. Vol. 19, № 31. P. 10360–10369.
209. Prokhorov A.M. et al. Brightly luminescent Pt(II) pincer complexes with a sterically demanding carboranyl-phenylpyridine ligand: A new material class for



- diverse optoelectronic applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 27. P. 9637–9642.
210. Fang B. et al. Series of C<sup>N</sup>C Cyclometalated Pt(II) Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Nonlinear Optical Properties in the Near-Infrared Region // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 22. P. 14134–14143.
211. Ogawa T. et al. Phosphorescence properties of anionic cyclometalated platinum(II) complexes with fluorine-substituted tridentate diphenylpyridine in the solid state // *Chem. Phys. Lett.* 2020. Vol. 739. P. 137024.
212. Stengel I. et al. Postfunctionalization of luminescent bipyridine Pt II bisacetylides by click chemistry // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 2012, № 11. P. 1795–1809.
213. Gao, C., Zhang, Z., Chen J. Synthetic method of cis-bis(triphenylphosphine)platinum(II) dichloride: pat. CN2016-10133853 USA. China, 2016.
214. Peng K., Moreth D., Schatzschneider U. C<sup>N</sup>N Coordination Accelerates the iClick Reaction of Square-Planar Palladium(II) and Platinum(II) Azido Complexes with Electron-Poor Alkynes and Enables Cycloaddition with Terminal Alkynes // *Organometallics*. 2021. Vol. 40, № 15. P. 2584–2593.
215. Cave G.W. V. et al. C–H Activation Induced by Water. Monocyclometalated to Dicyclicometalated: CANAC Tridentate Platinum Complexes // *Organometallics*. 2000. Vol. 19, № 7. P. 1355–1364.
216. Armareg W.L.F., Cha C. Purification of Laboratory Chemicals // Elsevier. Elsevier, 2013. 1–1002 p.
217. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction: 1.171.39.35a // CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction. Yarnton, UK: Agilent Technologies, 2017. P. Version 1.171.39.35a, 2017.
218. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
219. Dolomanov O. V. et al. OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography*,

2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
220. Spek A.L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. Sect. C. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 9–18.
221. Brouwer A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC technical report) // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83, № 12. P. 2213–2228.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

- Рисунок П1. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1NN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1NN[Cl]**..... 153
- Рисунок П2. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2NN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2NN[Cl]**. ..... 154
- Рисунок П3. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **3NN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **3NN[Cl]**. ..... 155
- Рисунок П4. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **nNN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **nNN[Cl]**. ..... 156
- Рисунок П5. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1NN[BArF]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1NN[BArF]**..... 157
- Рисунок П6. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2NN[BArF]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2NN[BArF]**..... 158
- Рисунок П7. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **3NN[BArF]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **3NN[BArF]**..... 159
- Рисунок П8. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **nNN[BArF]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **nNN[BArF]**. ..... 160
- Рисунок П9. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **NN[Cl]** серии и расчётные изотопные распределения  $[\text{M}]^{2+}$ . ..... 161

- Рисунок П10. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **NN[BArF]** серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^{2+}$ . ..... 162
- Рисунок П11. ИК спектры комплексов серии **NN[BArF]** в области  $C\equiv C$  колебаний, КВт. .... 163
- Рисунок П12. Катионный фрагмент структуры комплекса **2NN[Cl]**. Противоионы и молекулы растворителя не показаны для наглядности. .... 163
- Рисунок П13. Фрагмент кристаллографической упаковки комплекса **2NN[Cl]**. Противоионы не показаны для наглядности..... 164
- Рисунок П14. (А) <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{H} (средний) и <sup>19</sup>F (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1P[OTf]**; (В) <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY спектр ЯМР в ароматической области **1P[OTf]**..... 165
- Рисунок П15. (А) <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{H} (средний) и <sup>19</sup>F (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2P[OTf]**; (В) <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY спектр ЯМР в ароматической области **2P[OTf]**..... 166
- Рисунок П16. (А) <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{H} (средний) и <sup>19</sup>F (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **nP[OTf]**; (В) <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY спектр ЯМР в ароматической области **nP[OTf]**. .... 167
- Рисунок П17. <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{H} (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1CN**. .... 168
- Рисунок П18. <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{H} (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2CN**. .... 169
- Рисунок П19. <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{H} (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **nCN**. .... 170
- Рисунок П20. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **P[OTf]** серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^{2+}$ . .... 171
- Рисунок П21. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **CN** серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^{2+}$ . .... 172

- Рисунок П22. ИК спектры комплексов **P[OTf]** и **CN** серий в области  $C\equiv C$  и  $C\equiv N$  колебаний, KBr. .... 173
- Рисунок П23. (А)  $^1H$  (верхний),  $^{31}P\{H\}$  (средний) и  $^{19}F$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**; (В)  $^1H^1H$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**. .... 174
- Рисунок П24. (А)  $^1H$  (верхний),  $^{31}P\{H\}$  (средний) и  $^{19}F$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2C[Cl]**; (В)  $^1H^1H$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2C[Cl]**. .... 175
- Рисунок П25. (А)  $^1H$  (верхний),  $^{31}P\{H\}$  (средний) и  $^{19}F$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**; (В)  $^1H^1H$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**. .... 176
- Рисунок П26. Наложённые  $^1H$  (верхний) и  $^{19}F$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области серии **1C[X]**. Противоионы отмечены на соответствующих спектрах, измерено в ДМСО-дб. .... 177
- Рисунок П27. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **C[Cl]** серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^+$ . .... 178
- Рисунок П28. ИК спектры комплексов серии **C[Cl]** в области  $C\equiv C$  колебаний, KBr. .... 179
- Рисунок П29. Катионный фрагмент структуры комплекса **2C[Cl]**. Противоионы и молекулы растворителя не показаны для наглядности. .... 179
- Рисунок П30. Фрагмент кристаллографической упаковки комплекса **nC[Cl]**. Противоионы не показаны для наглядности. .... 180
- Рисунок П31. Схемы проведённых синтезов с целью получения алкинилфосфониевых комплексов Pt(II) с дополнительным NCN лигандом. **1:** MeOH, 1 экв. KOH, 18/48/72 часа, или ДХМ:Et<sub>3</sub>N 7:2, 5 мол.% CuI, 24/48 часов. **2:** MeCN, 1 экв. AgOTf. **3:** 2 экв. KOH, 24 часа. .... 180

- Рисунок П32. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1N[Cl]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1N[Cl]**. ..... 181
- Рисунок П33. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2N[Cl]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2N[Cl]**. ..... 182
- Рисунок П34. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **nN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **nN[Cl]**. ..... 183
- Рисунок П35. Наложённые  $^1\text{H}$  (верхний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области серии **1N[X]**. Противоионы отмечены на соответствующих спектрах, измерено в ДМСО-дб. .... 184
- Рисунок П36. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **N[Cl]** серии и расчётные изотопные распределения  $[\text{M}]^+$ . ..... 185
- Рисунок П37. ИК спектры комплексов серии **N[Cl]** в области  $\text{C}\equiv\text{C}$  колебаний, КВт. .... 186
- Рисунок П38.  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1CNC**. ..... 187
- Рисунок П39.  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2CNC**. ..... 188
- Рисунок П40. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **CNC** серии и расчётные изотопные распределения  $[\text{M}]^+$ . ..... 189
- Рисунок П41. ИК спектры комплексов серии **CNC** в области  $\text{C}\equiv\text{C}$  колебаний, КВт. .... 190
- Рисунок П42. Фрагмент кристаллографической упаковки комплекса **1CNC**.  
..... 190

Рисунок П43. Зависимость интенсивности двухфотонной люминесценции от квадрата мощности накачки для комплексов серии <b>NN[BArF]</b> (MeCN, к.т.). R-факторы линейных аппроксимаций указаны рядом с графиками.....	191
Рисунок П44. Нормализованные спектры эмиссии комплексов <b>2NN[BArF]–nNN[BArF]</b> , полученные в серии экспериментов по выявлению <i>stimuli-responsive</i> свойств, к.т.....	192
Рисунок П45. CIE 1931 координаты цветности для соединений <b>NN[BArF]</b> серии при разных условиях.....	193
Рисунок П46. Схематическое изображение процессов, предположительно происходящих при исследовании <i>stimuli-responsive</i> свойств комплекса <b>3NN[BArF]</b> под ультрафиолетовым облучением (365 нм).....	194
Рисунок П47. Схематическое изображение процессов, предположительно происходящих при исследовании <i>stimuli-responsive</i> свойств комплекса <b>nNN[BArF]</b> под ультрафиолетовым облучением (365 нм).....	194
Рисунок П48. Спектр поглощения комплекса <b>2P[OTf]</b> до и после облучения ультрафиолетовым излучением (365 нм).....	195
Рисунок П49. Лиганды, использованные в работе [43]. .....	195
Рисунок П50. Спектры поглощения <b>C[X]</b> и <b>N[X]</b> серий.....	196
Рисунок П51. Фрагмент спектра поглощения <b>CNC</b> серии.....	196
Таблица П1. Основные кристаллографические параметры соединений серии <b>NN[Cl]</b> .....	197
Таблица П2. Избранные структурные параметры соединений серии <b>NN[Cl]</b> . . .....	198
Таблица П3. Избранные структурные параметры соединений серии <b>P[OTf]</b> . .....	198
Таблица П4. Основные кристаллографические параметры соединений серии <b>P[OTf]</b> и <b>CNC</b> . .....	199

Таблица П5. Избранные структурные параметры соединения <b>1CNC</b> . .....	200
Таблица П6. Люминесцентные характеристики однофотонных и двухфотонных измерений комплексов <b>NN[BArF]</b> серии в растворе ацетонитрила, к.т. ....	200
Таблица П7. Фотофизические свойства комплексов <b>NN[BArF]</b> серии после растирания и обработки парами $\text{Et}_2\text{O}$ .....	201



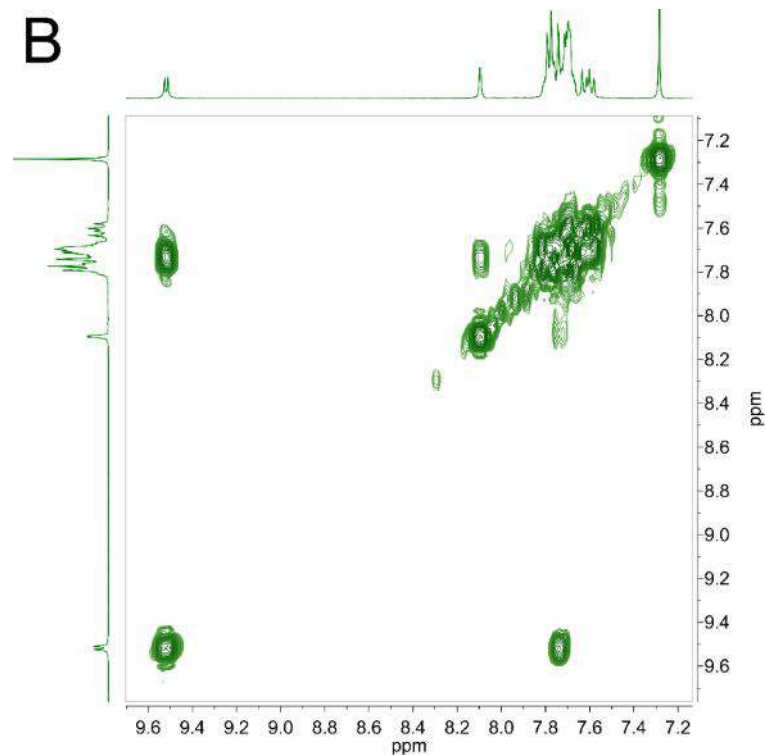
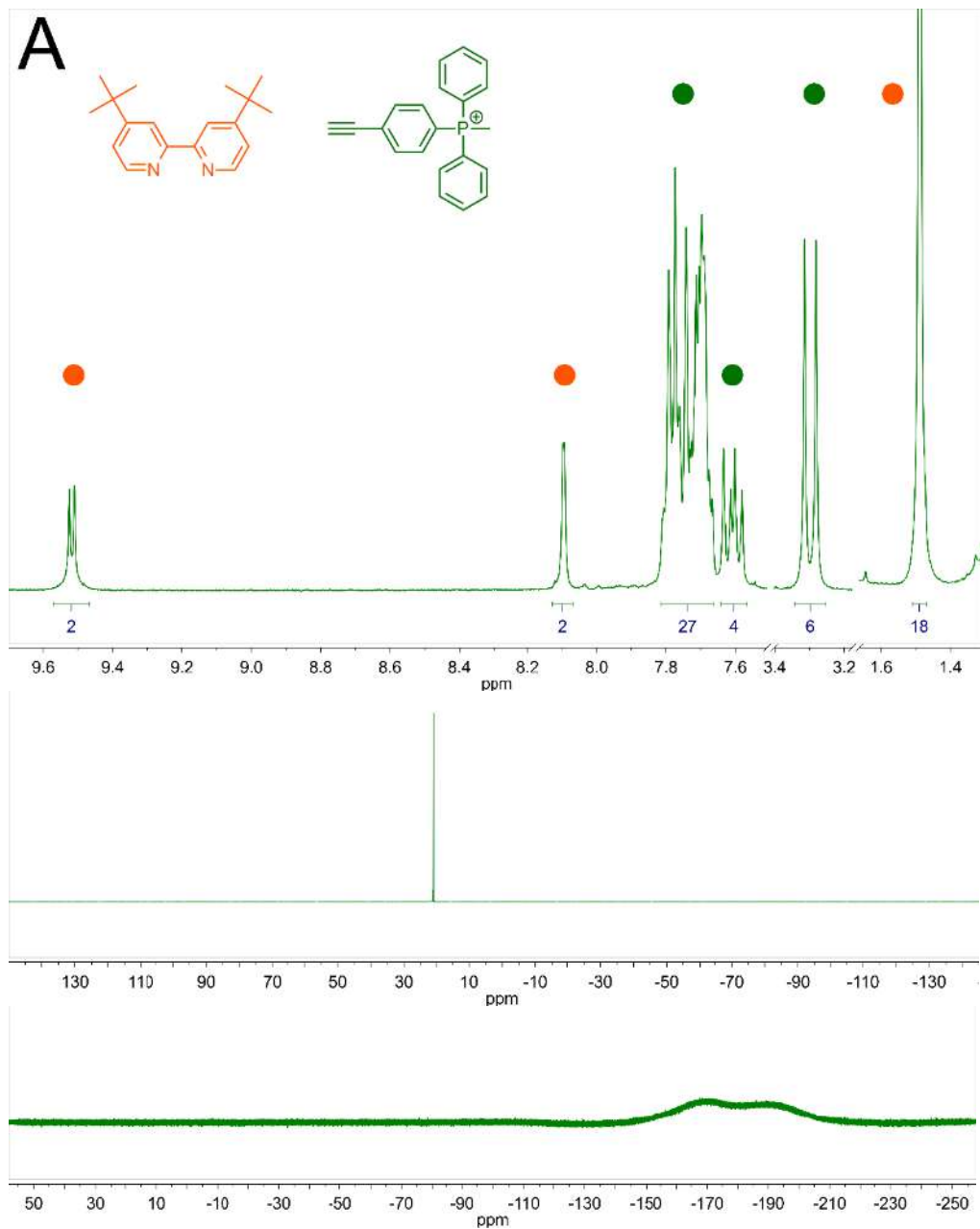


Рисунок П1. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области 1NN[Cl]; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области 1NN[Cl].

$^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектры ЯМР измерены в  $\text{CDCl}_3$ ,  $^{31}\text{P}$  спектр измерен в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298К.

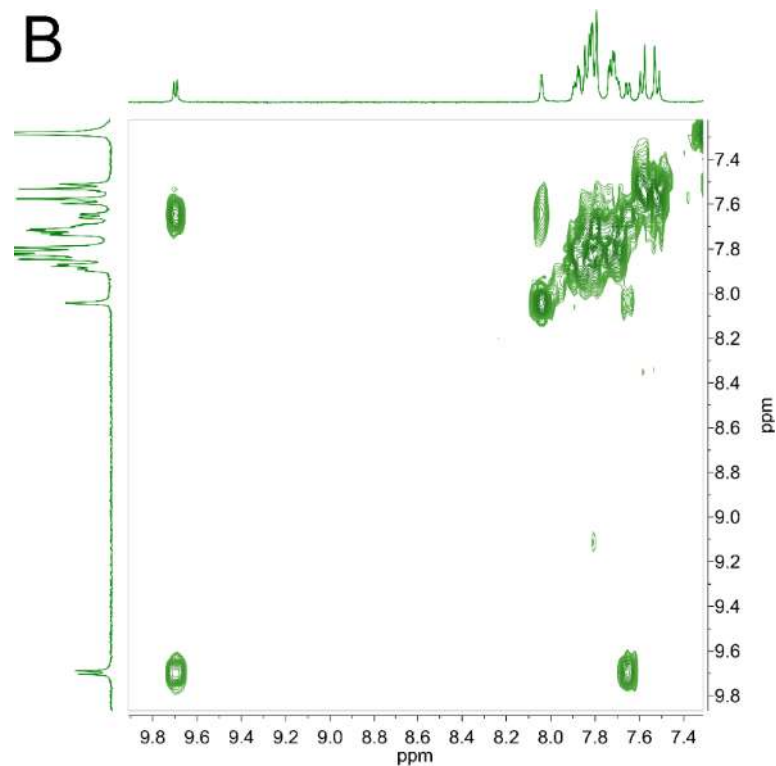
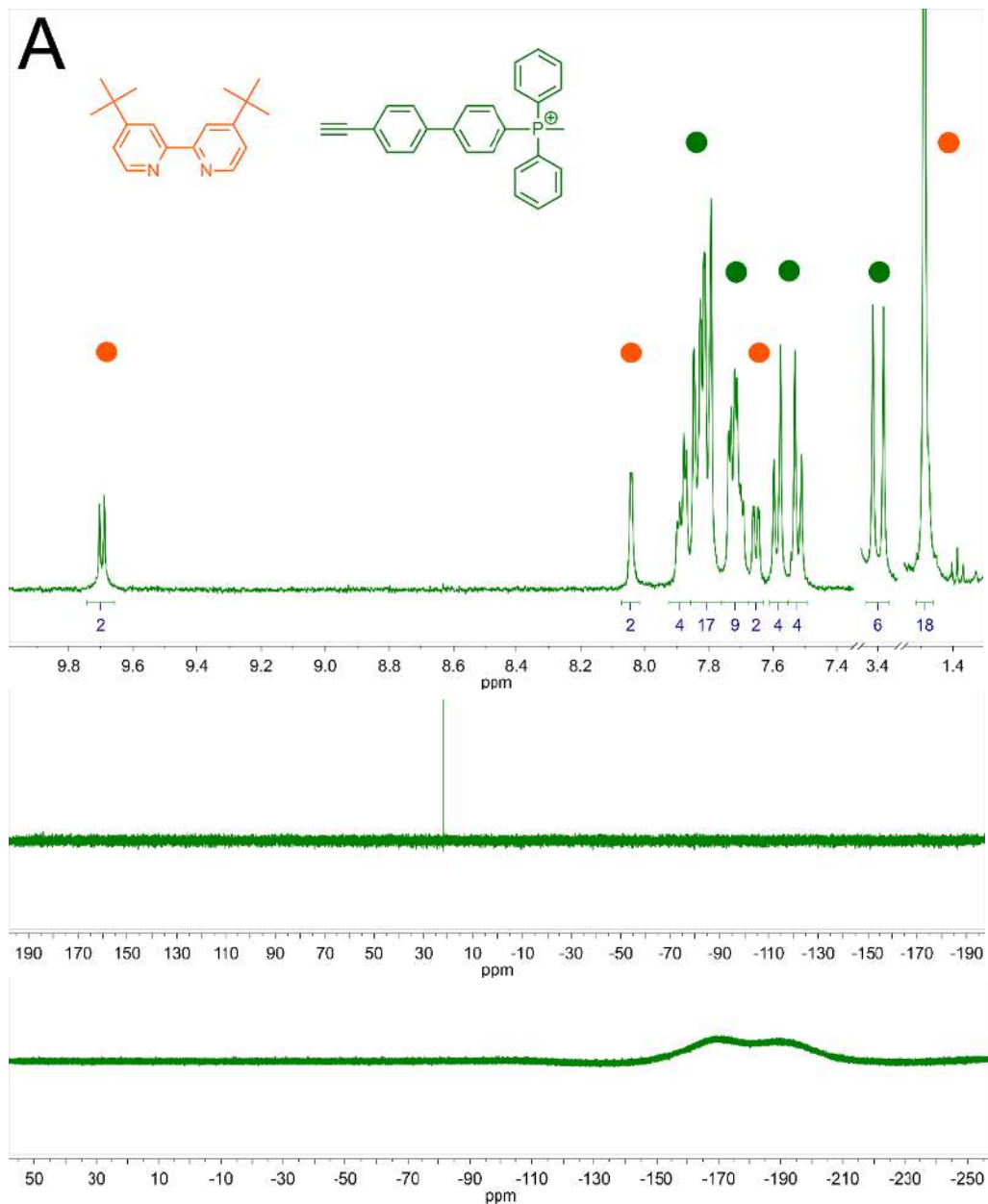


Рисунок П2. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2NN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2NN[Cl]**. Все спектры ЯМР измерены при 298К в  $\text{CDCl}_3$ .

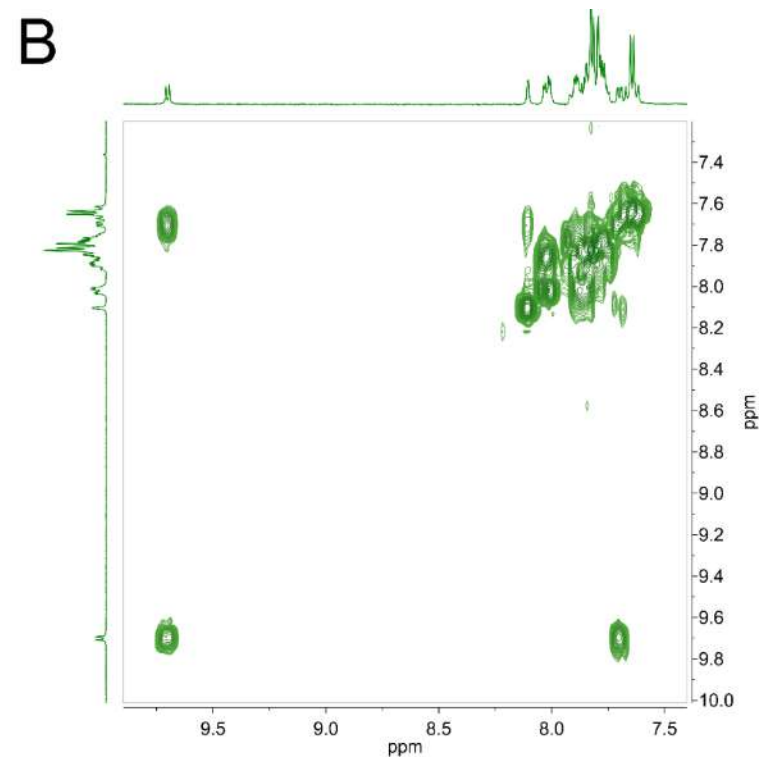
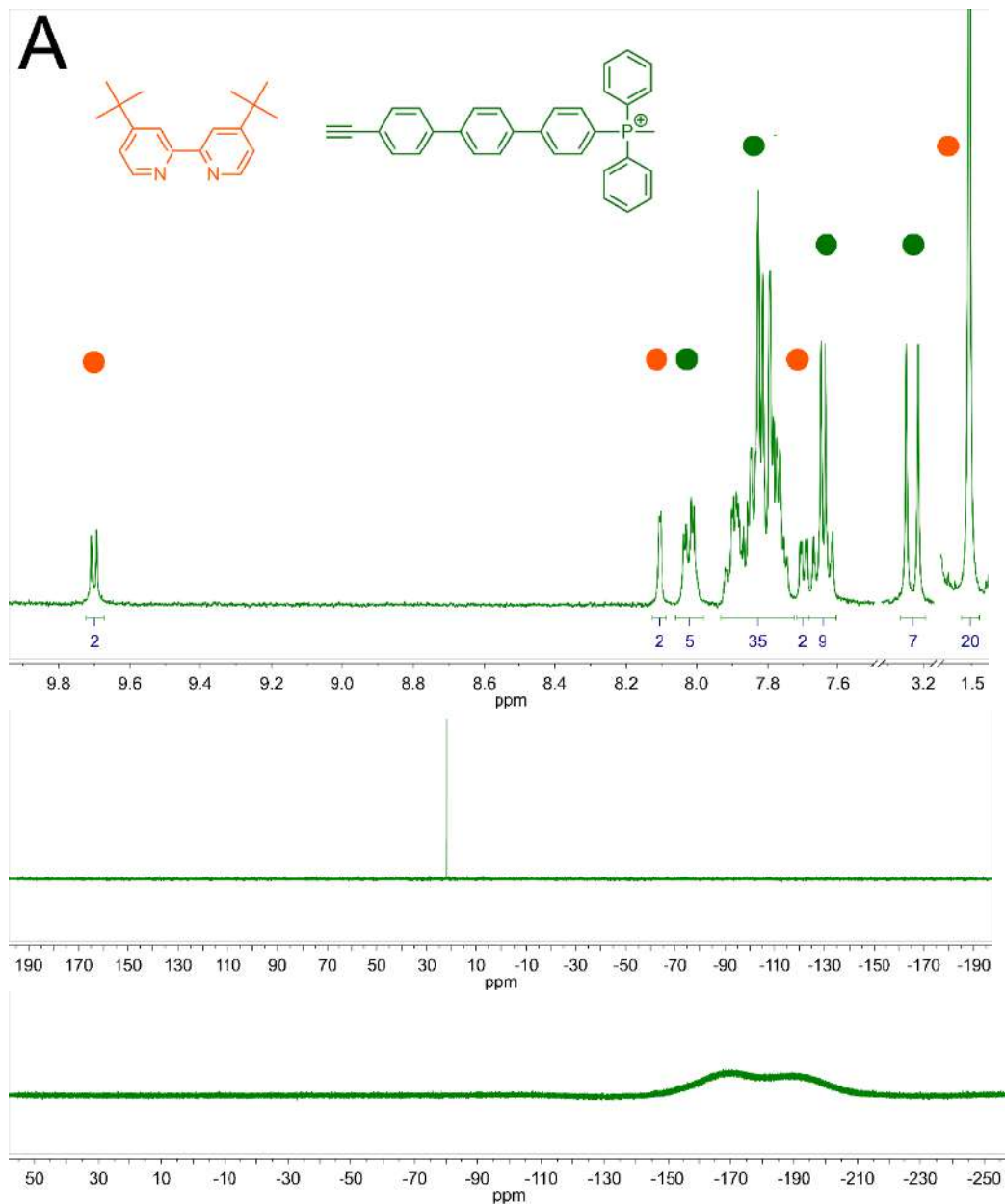


Рисунок ПЗ. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области  $3\text{NN}[\text{Cl}]$ ; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области  $3\text{NN}[\text{Cl}]$ .

$^1\text{H}$  и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектры ЯМР измерены в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  и  $^{19}\text{F}$  спектры ЯМР измерены в  $\text{CDCl}_3$ , 298K.

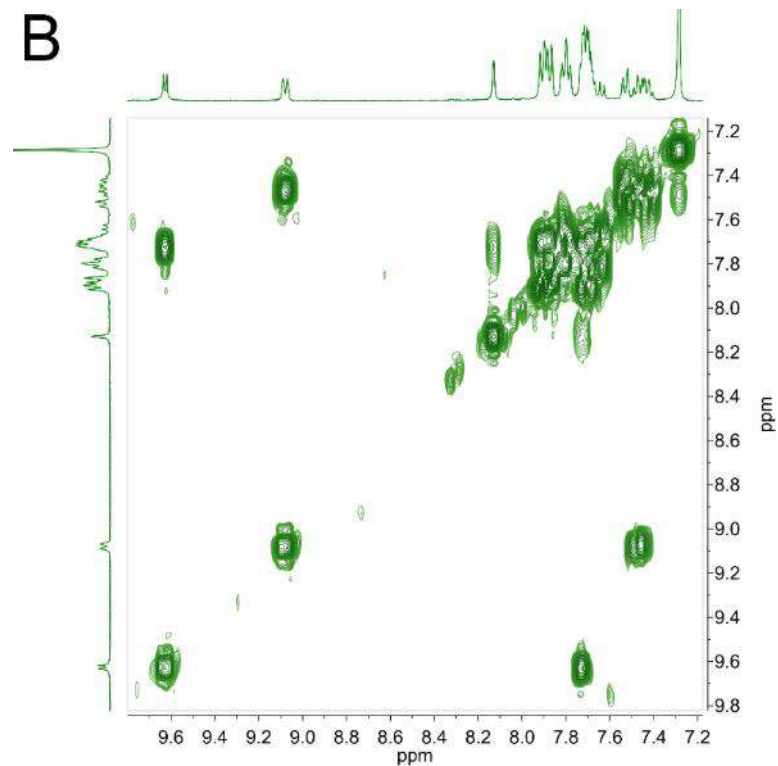
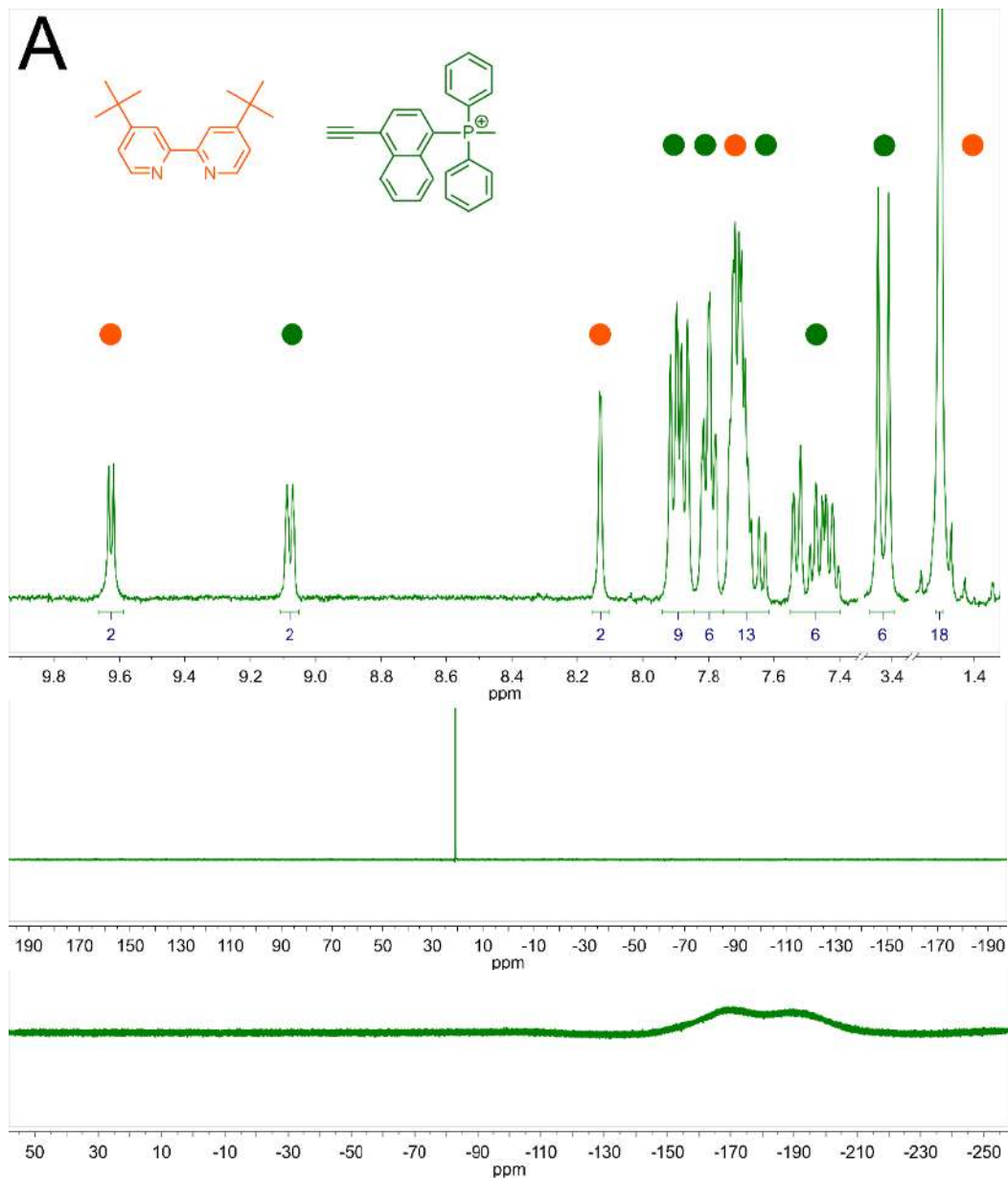


Рисунок П4. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **nNN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **nNN[Cl]**. Все спектры ЯМР измерены при 298К в  $\text{CDCl}_3$ .

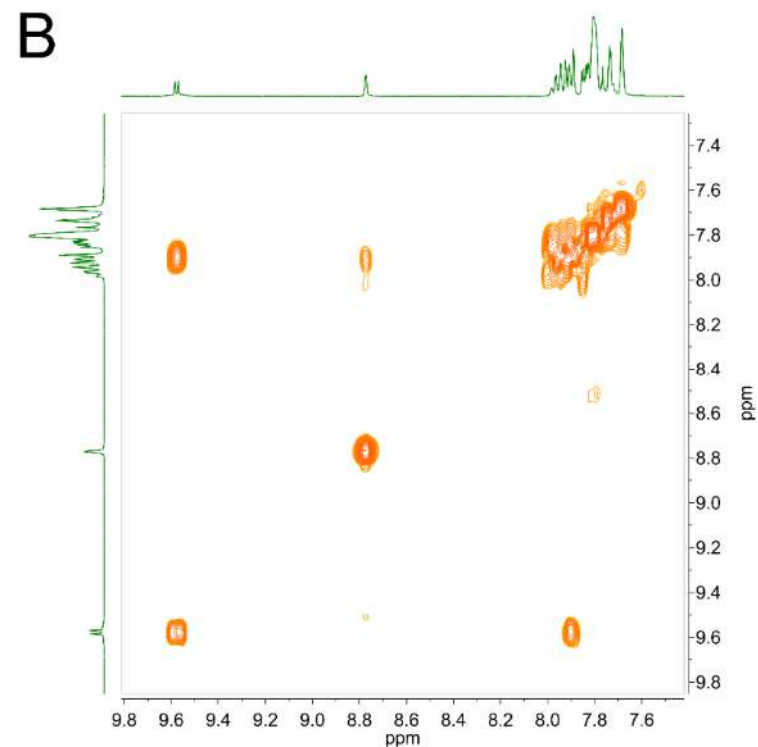
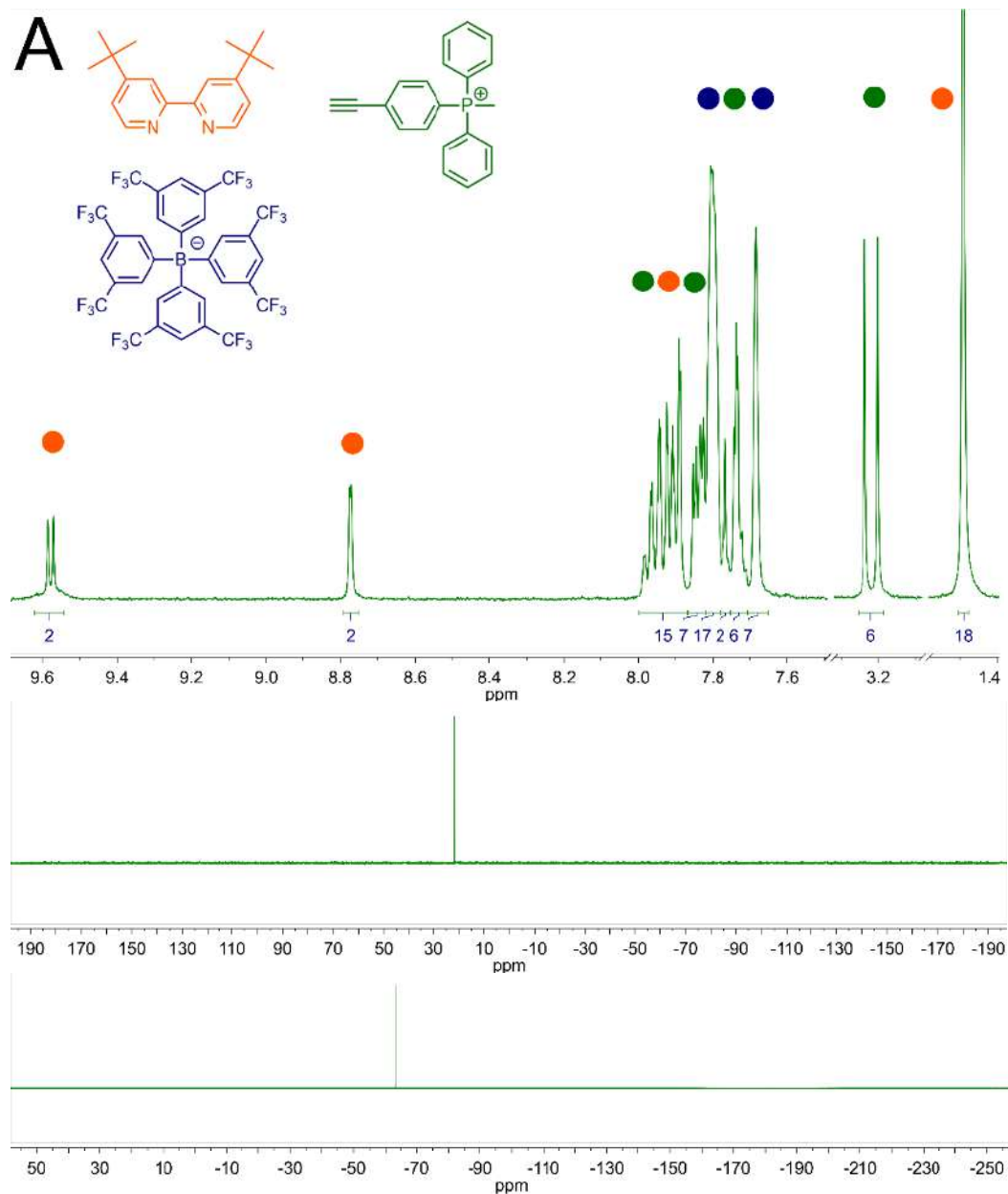
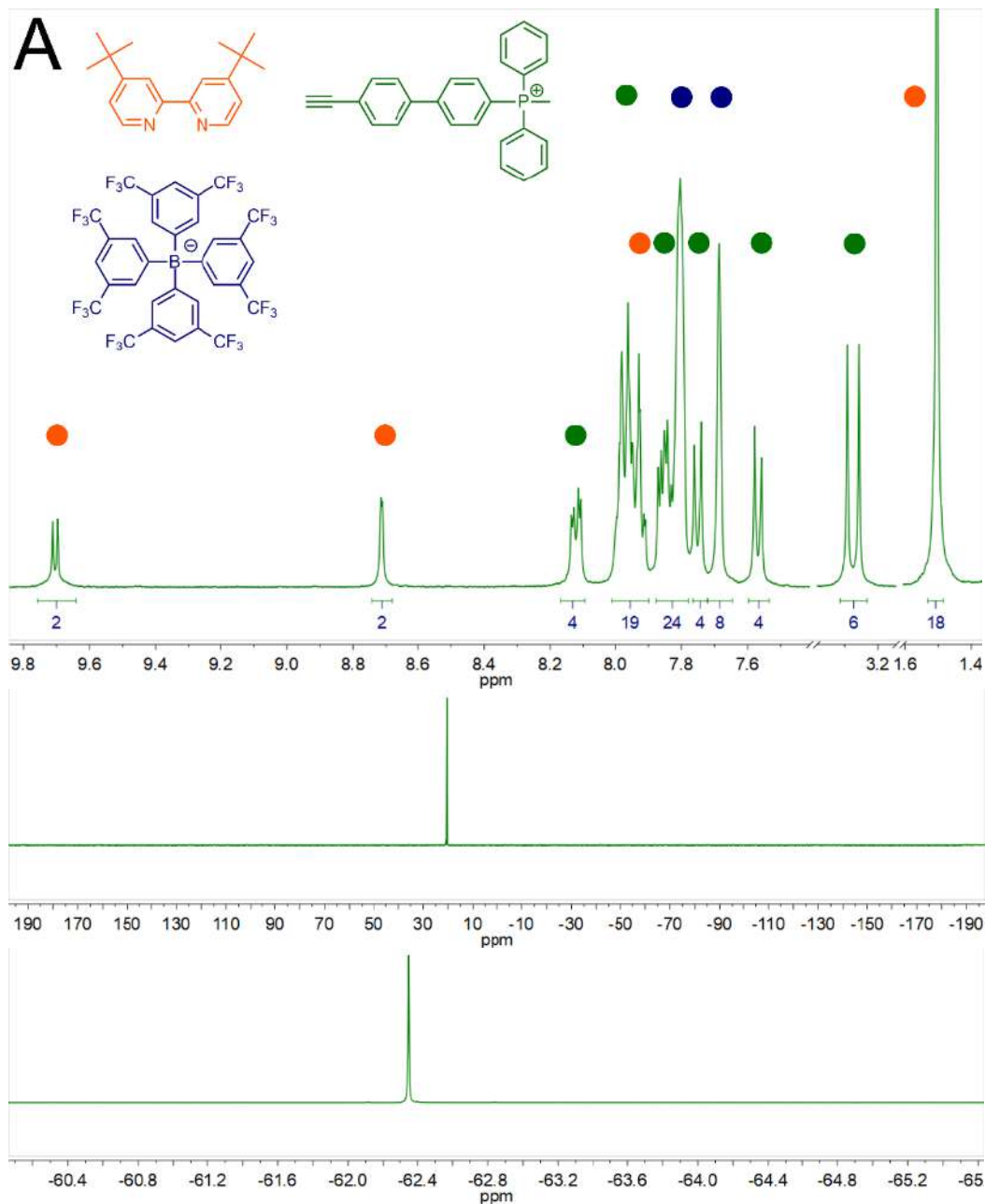


Рисунок П5. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1NN[BArF]**; (В)  $^1\text{H}\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1NN[BArF]**. Все спектры ЯМР измерены при 298К в ацетоне- $\text{d}_6$ .



**B**

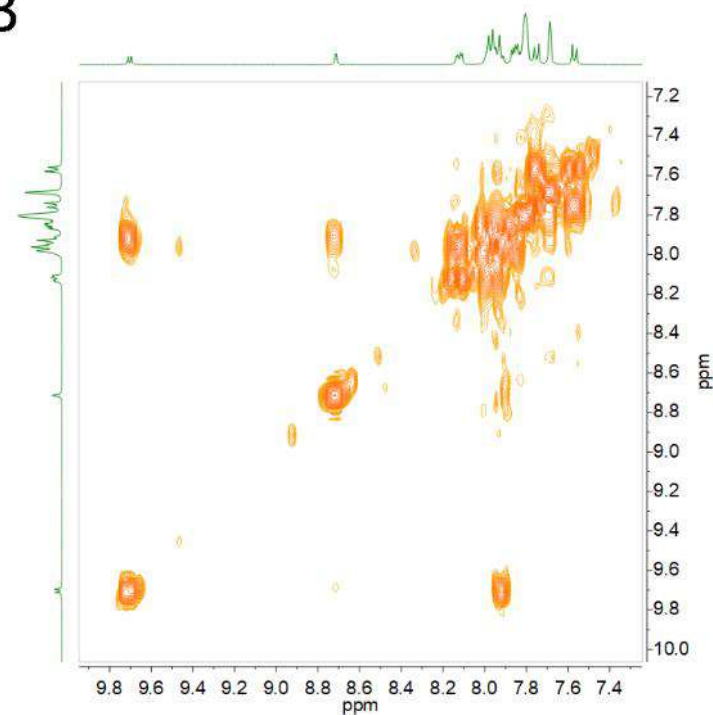


Рисунок Пб. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2NN[BArF]**; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2NN[BArF]**. Все спектры ЯМР измерены при 298К в ацетоне- $d_6$ .

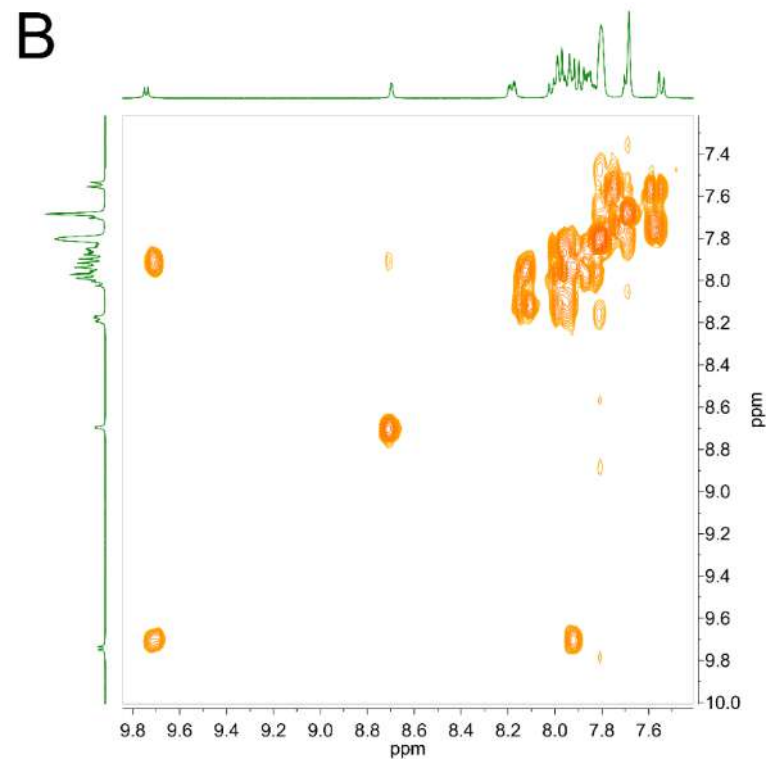
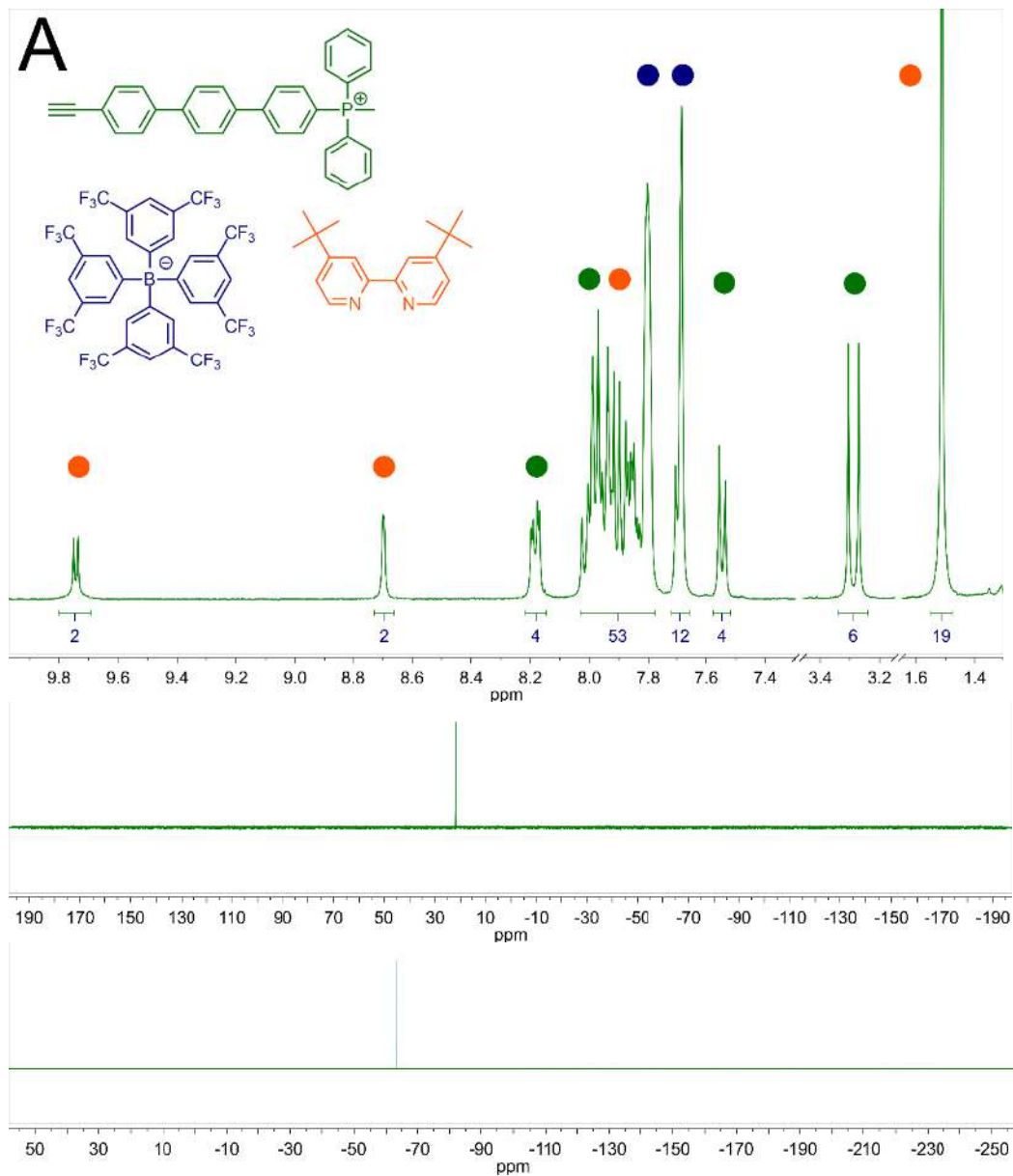


Рисунок П7. (A)  $^1H$  (верхний),  $^{31}P\{^1H\}$  (средний) и  $^{19}F$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области  $3NN[BArF]$ ; (B)  $^1H$ - $^1H$  COSY спектр ЯМР в ароматической области  $3NN[BArF]$ . Все спектры ЯМР измерены при 298К в ацетоне- $d_6$ .

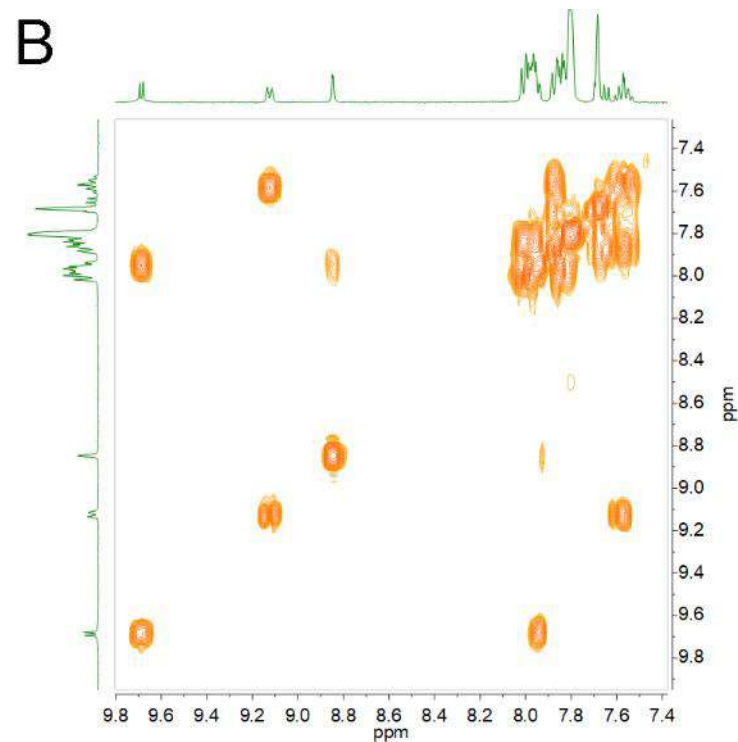
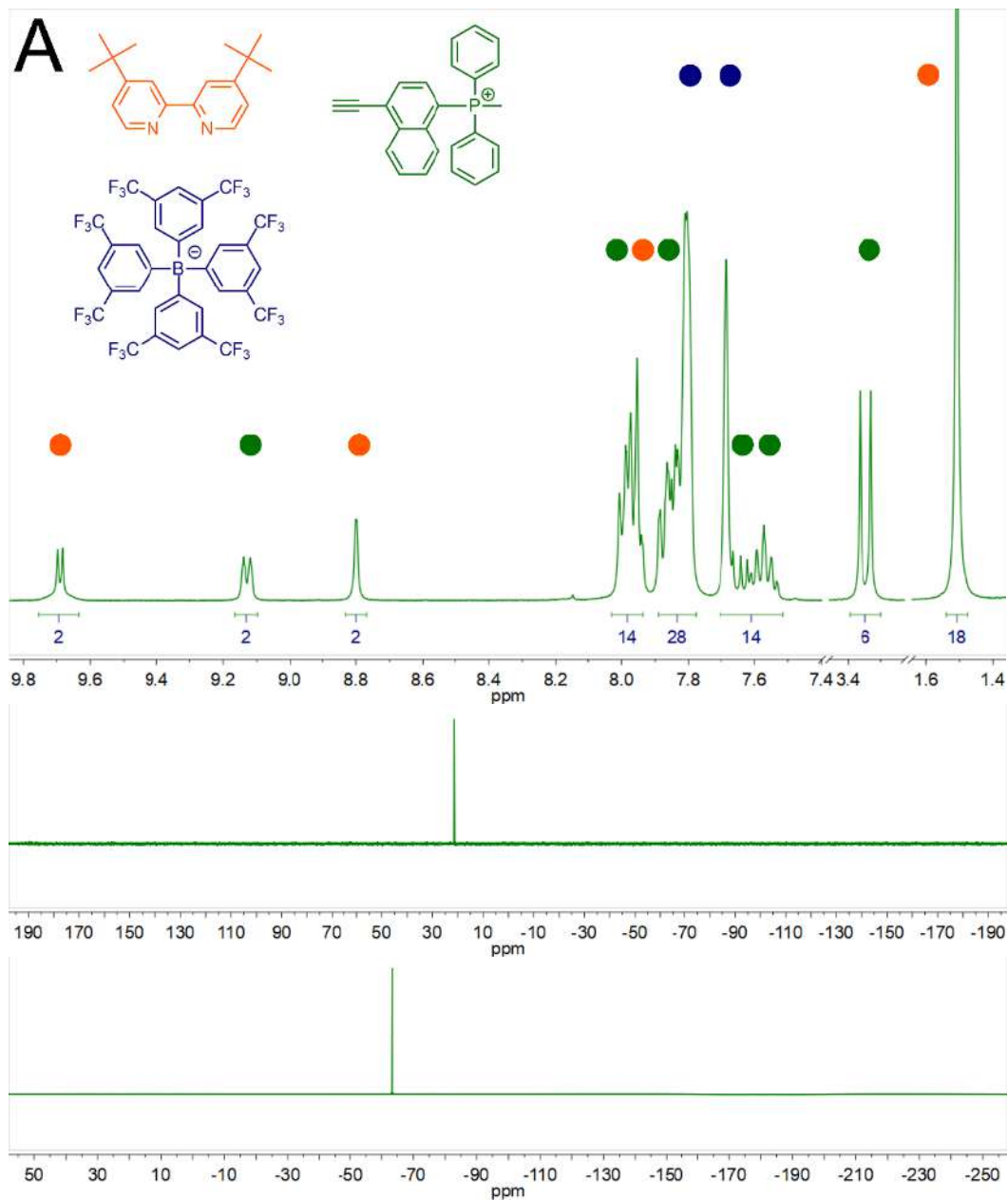


Рисунок П8. (A)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области  $\mathbf{nNN[BArF]}$ ; (B)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области  $\mathbf{nNN[BArF]}$ . Все спектры ЯМР измерены при 298К в  $\text{CDCl}_3$ .



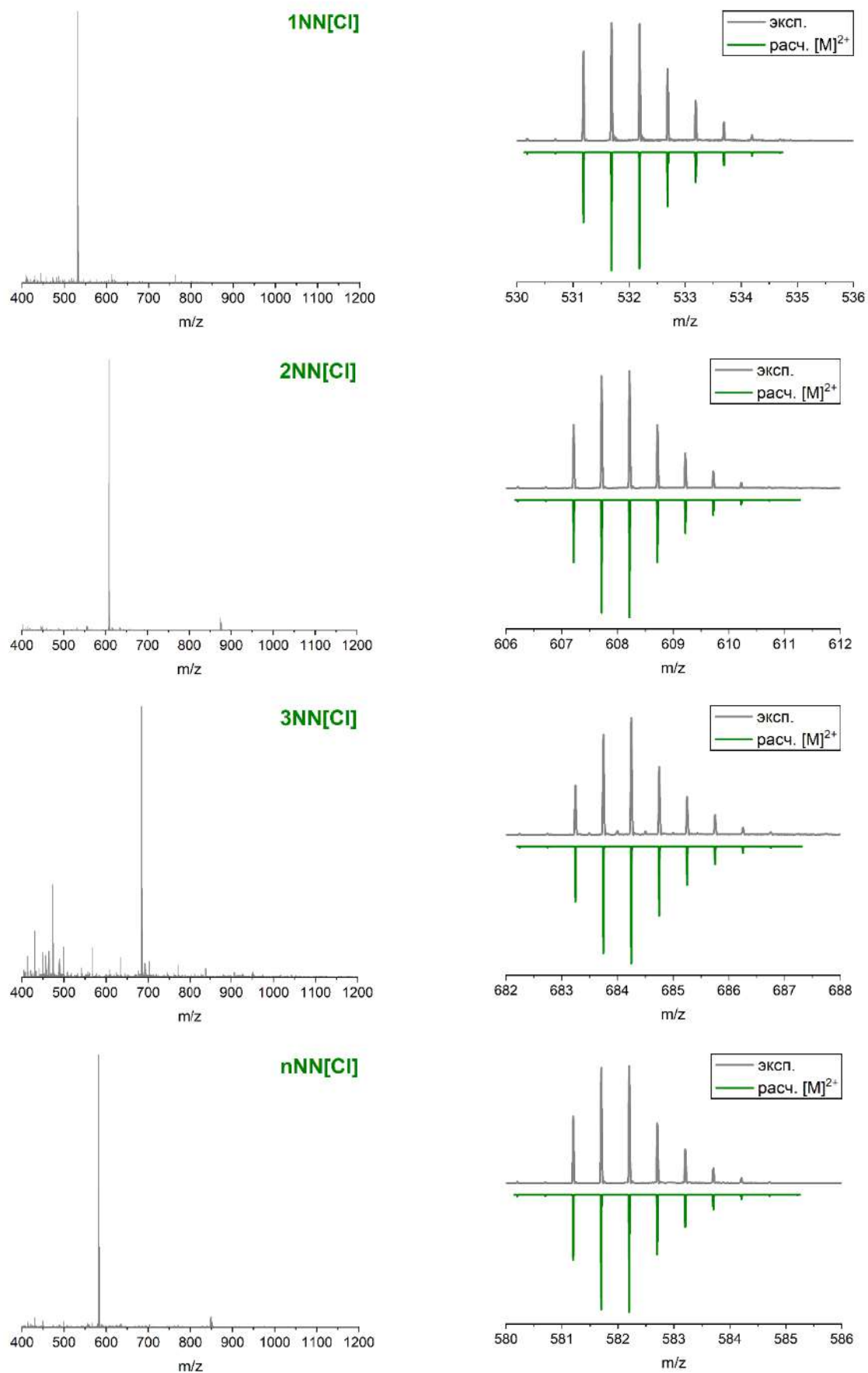


Рисунок П9. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов NN[Cl] серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^{2+}$ .

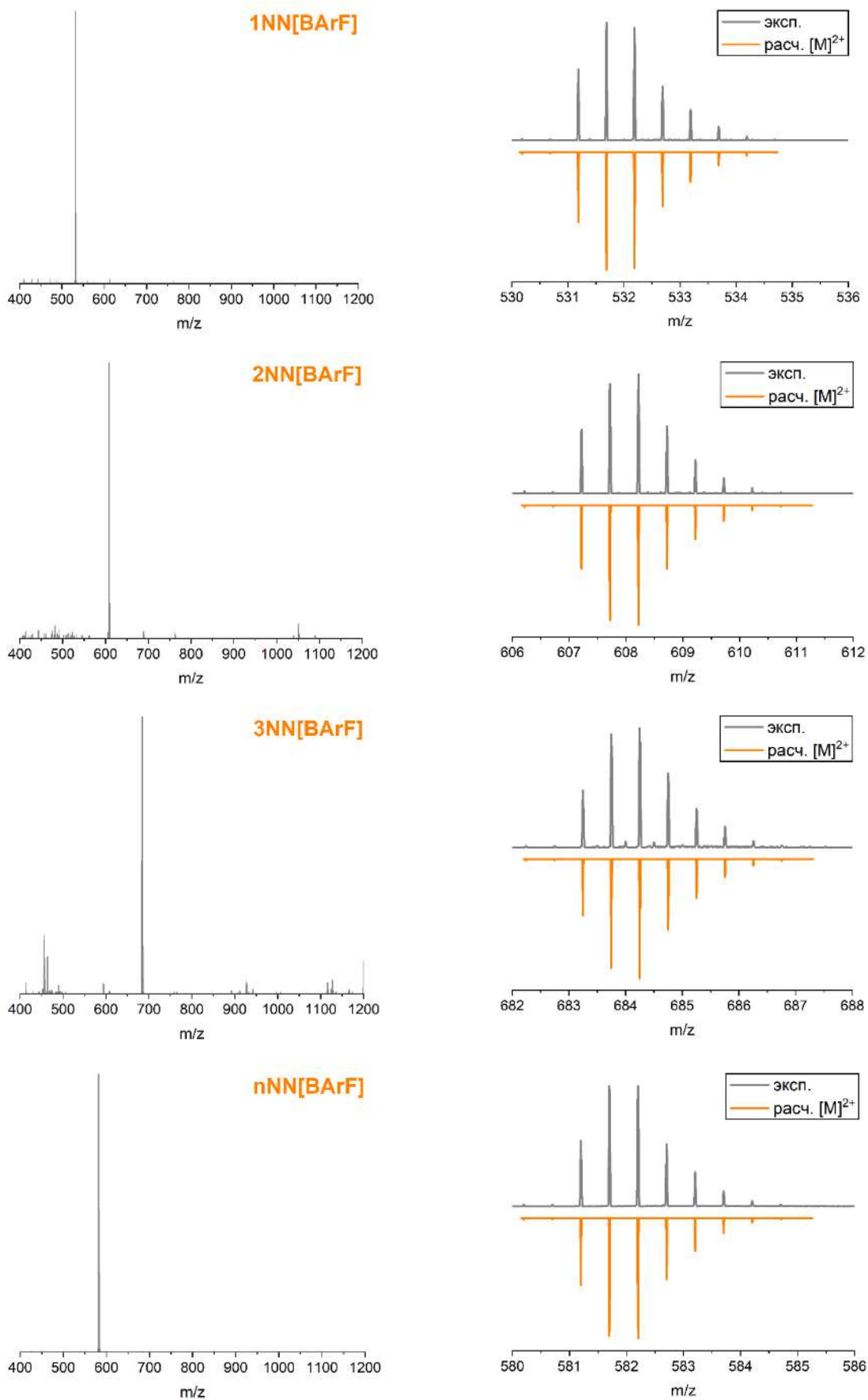


Рисунок П10. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **NN[BArF]** серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^{2+}$ .

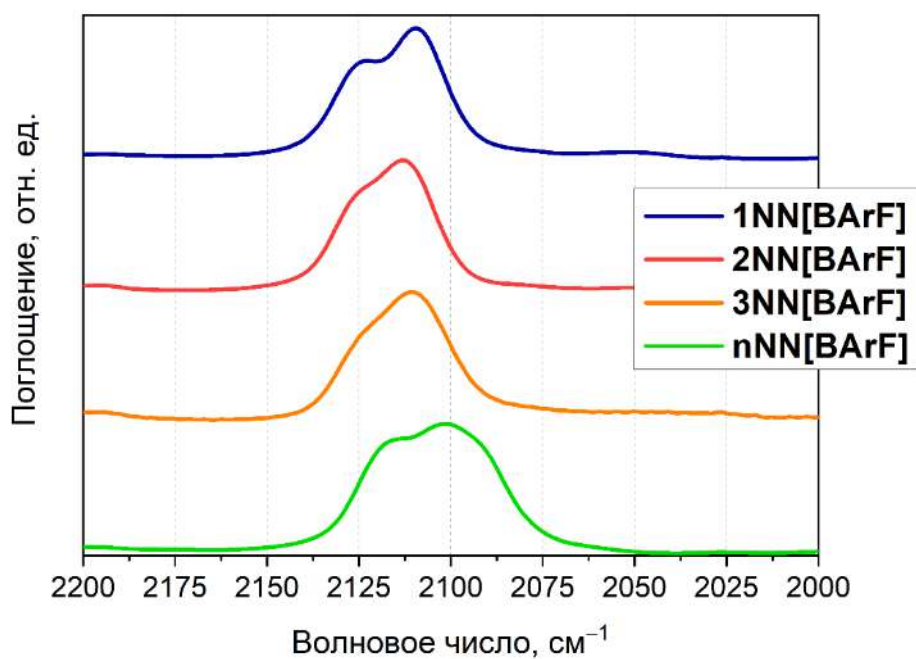


Рисунок П11. ИК спектры комплексов серии NN[BArF] в области C≡C колебаний, KBr.

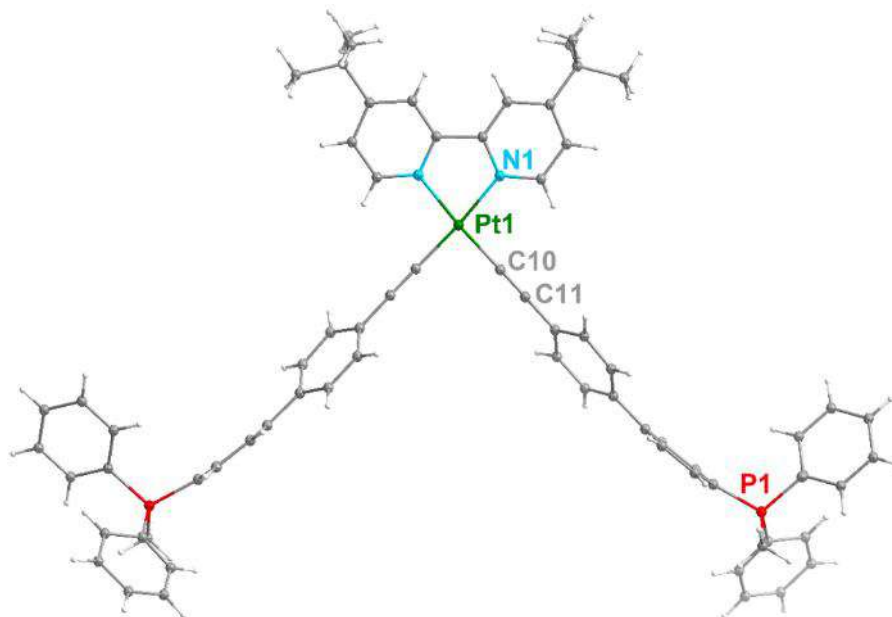


Рисунок П12. Катионный фрагмент структуры комплекса 2NN[Cl]. Противоионы и молекулы растворителя не показаны для наглядности.

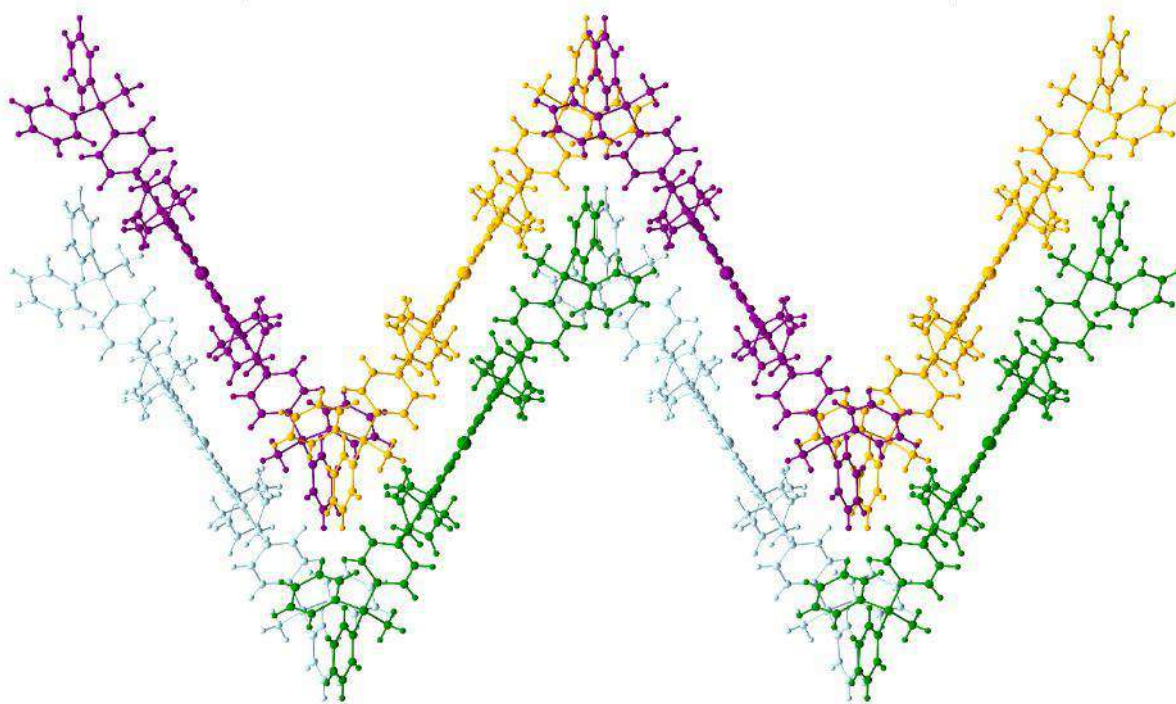


Рисунок П13. Фрагмент кристаллографической упаковки комплекса  $2\text{NN}[\text{Cl}]$ . Противоионы не показаны для наглядности.

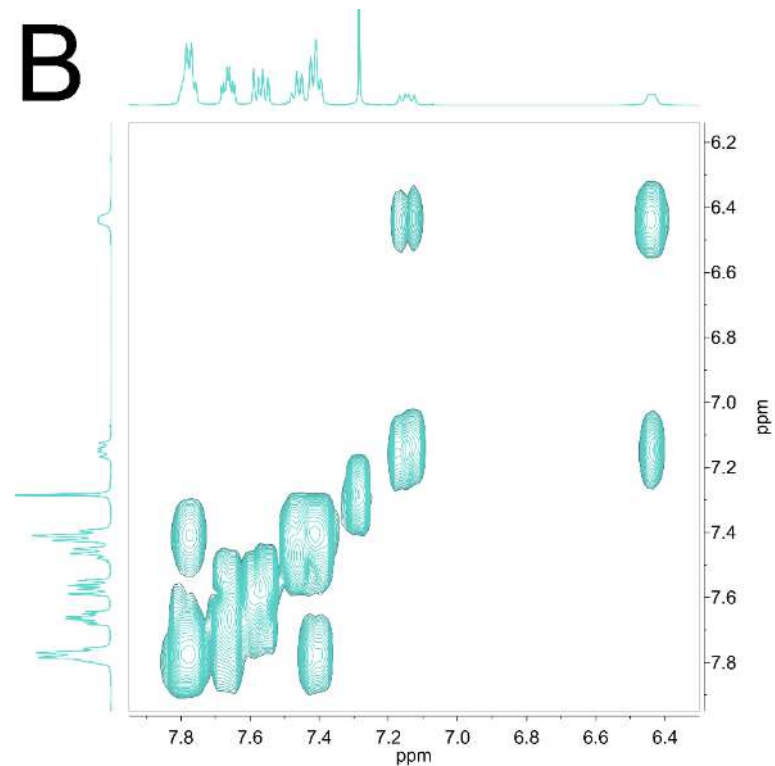
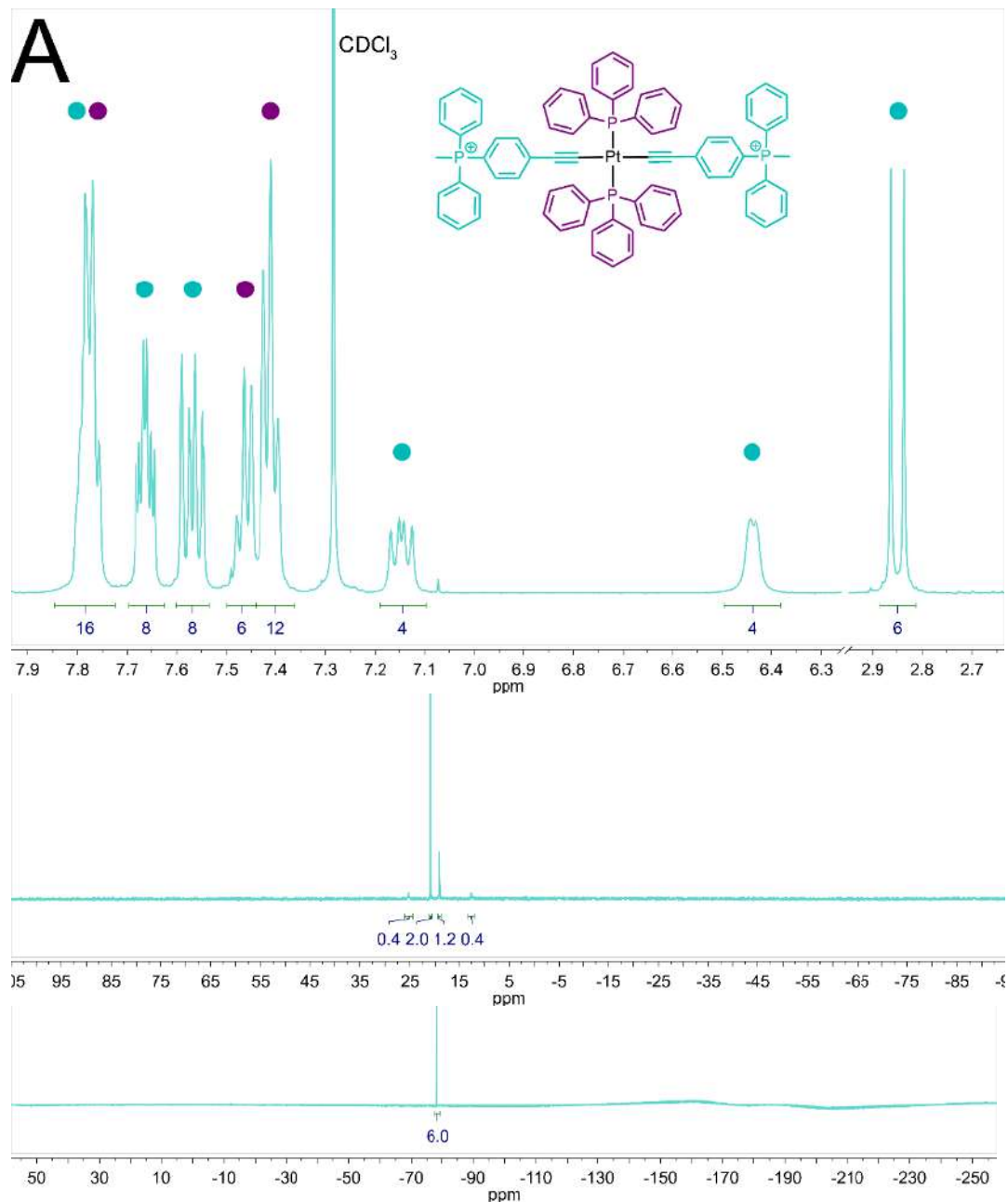


Рисунок П14. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1P[OTf]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1P[OTf]**.

$^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектры ЯМР измерены в CDCl<sub>3</sub>,  $^{19}\text{F}$  спектр – в DMSO-d<sub>6</sub>.

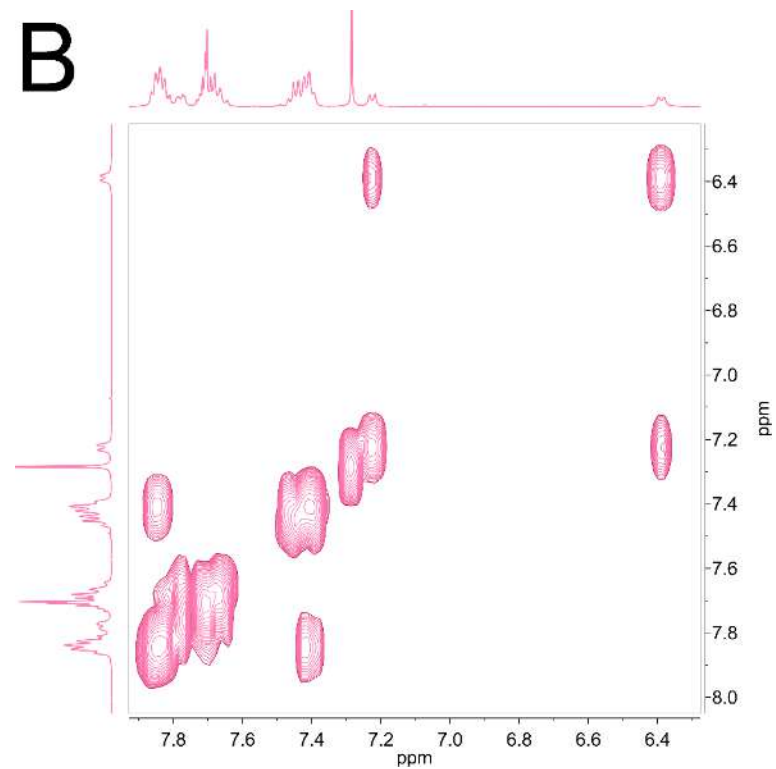
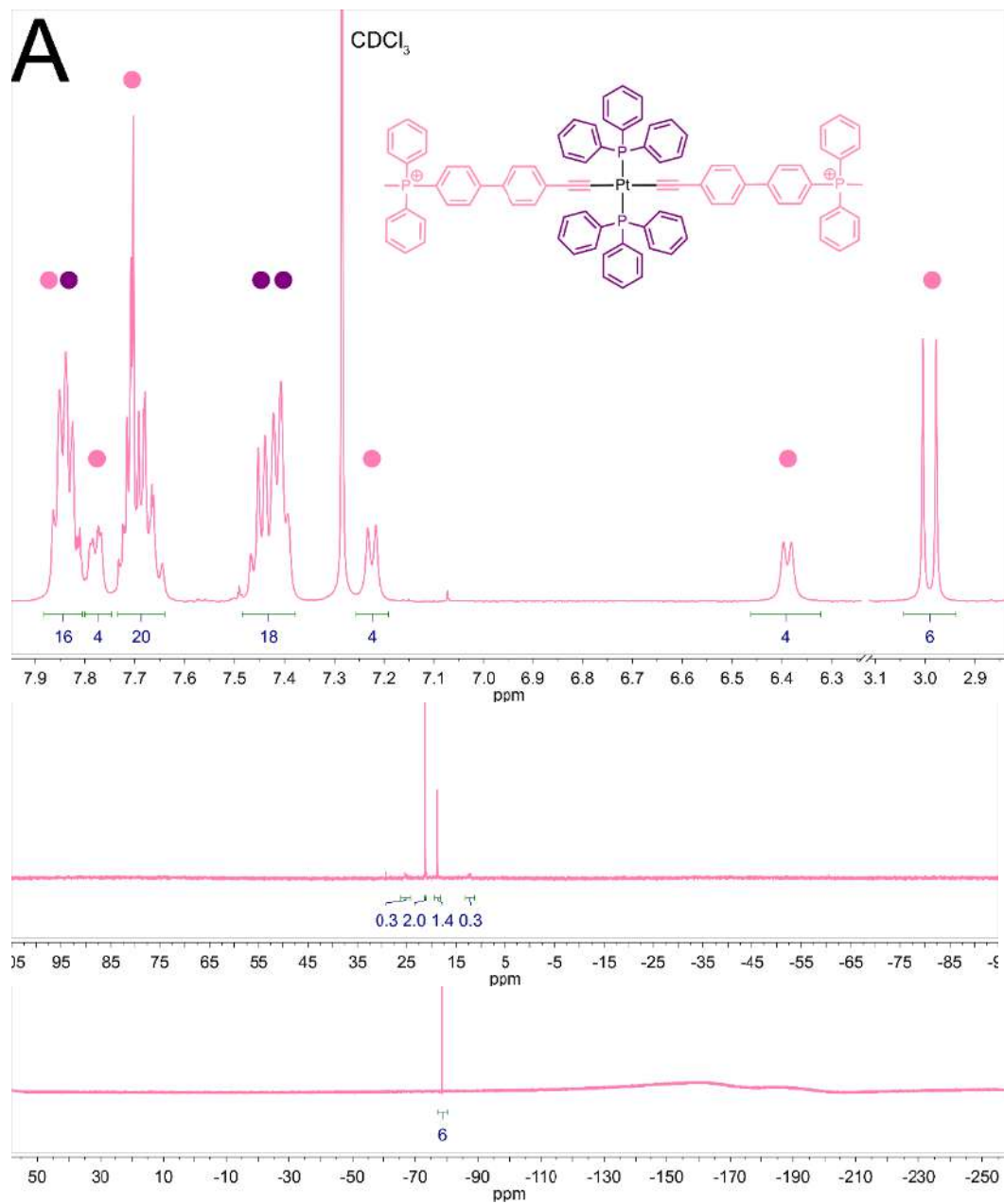


Рисунок П15. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2P[OTf]**; (В)  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2P[OTf]**.  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY спектры ЯМР измерены в  $\text{CDCl}_3$ ,  $^{19}\text{F}$  спектр – в  $\text{DMSO-d}_6$ .

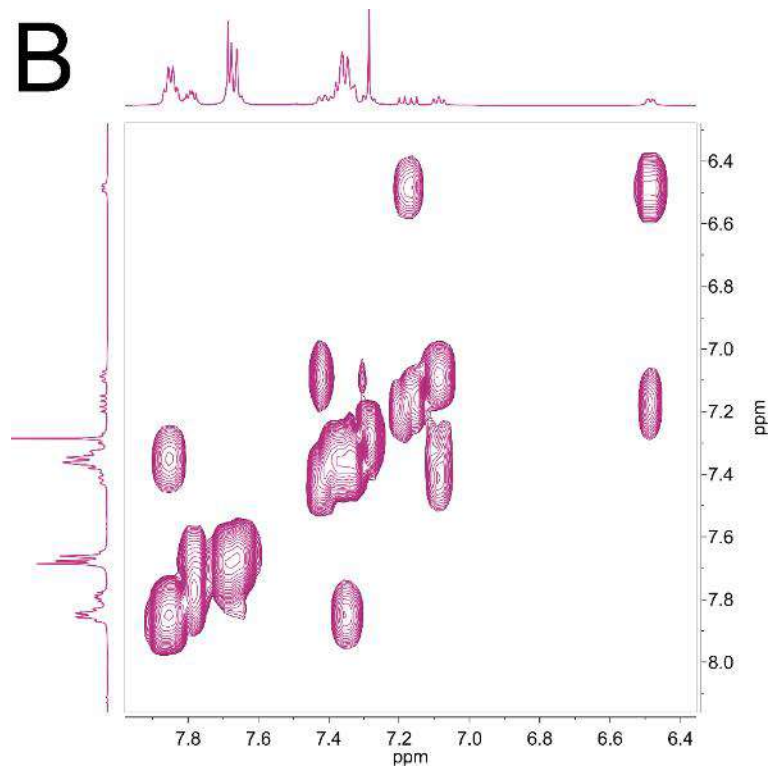
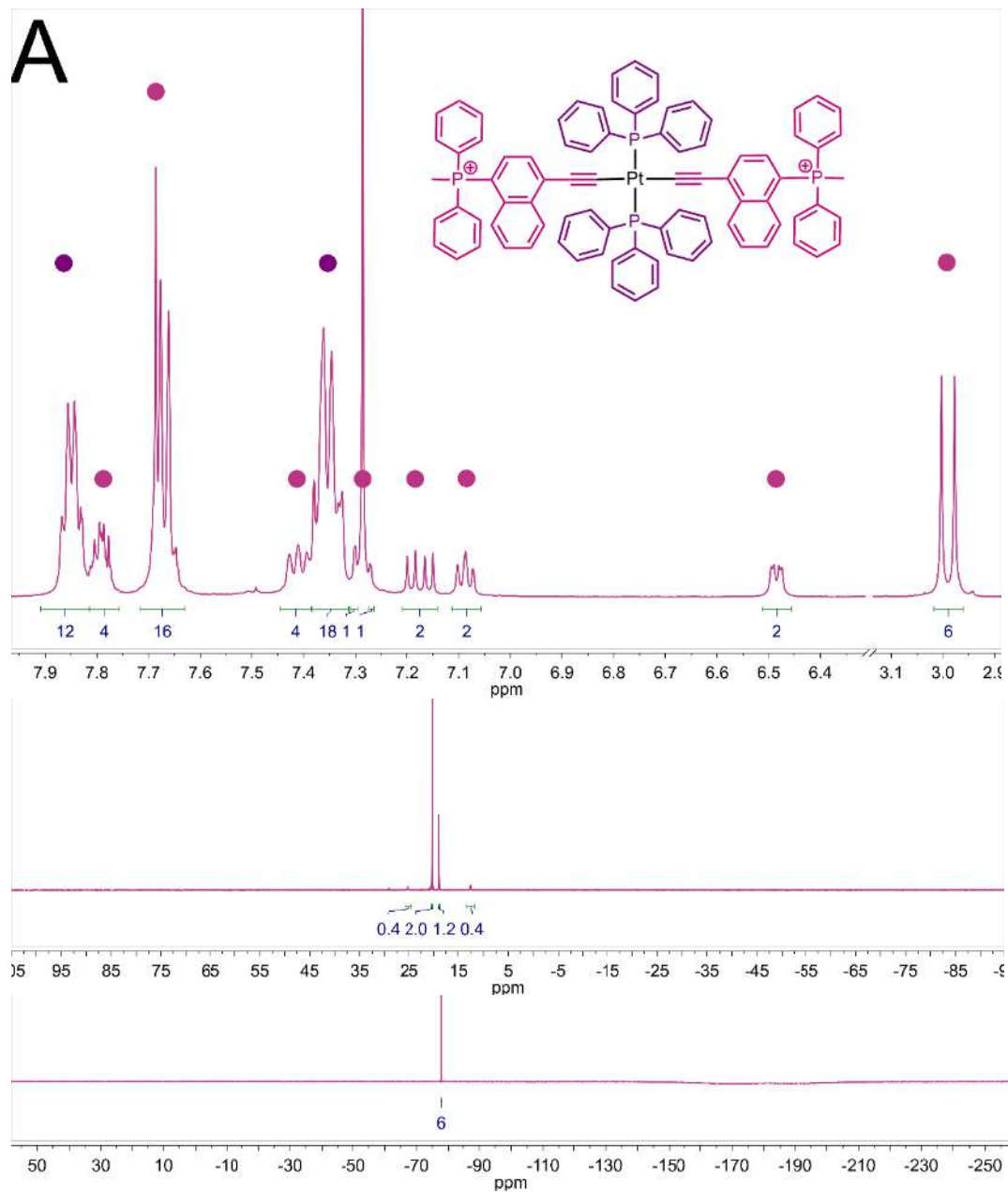


Рисунок П16. (А)  $^1H$  (верхний),  $^{31}P\{^1H\}$  (средний) и  $^{19}F$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области  $nP[OTf]$ ; (В)  $^1H^1H$  COSY спектр ЯМР в ароматической области  $nP[OTf]$ .

$^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$  и  $^1H^1H$  COSY спектры ЯМР измерены в  $CDCl_3$ ,  $^{19}F$  спектр – в  $DMSO-d_6$ .

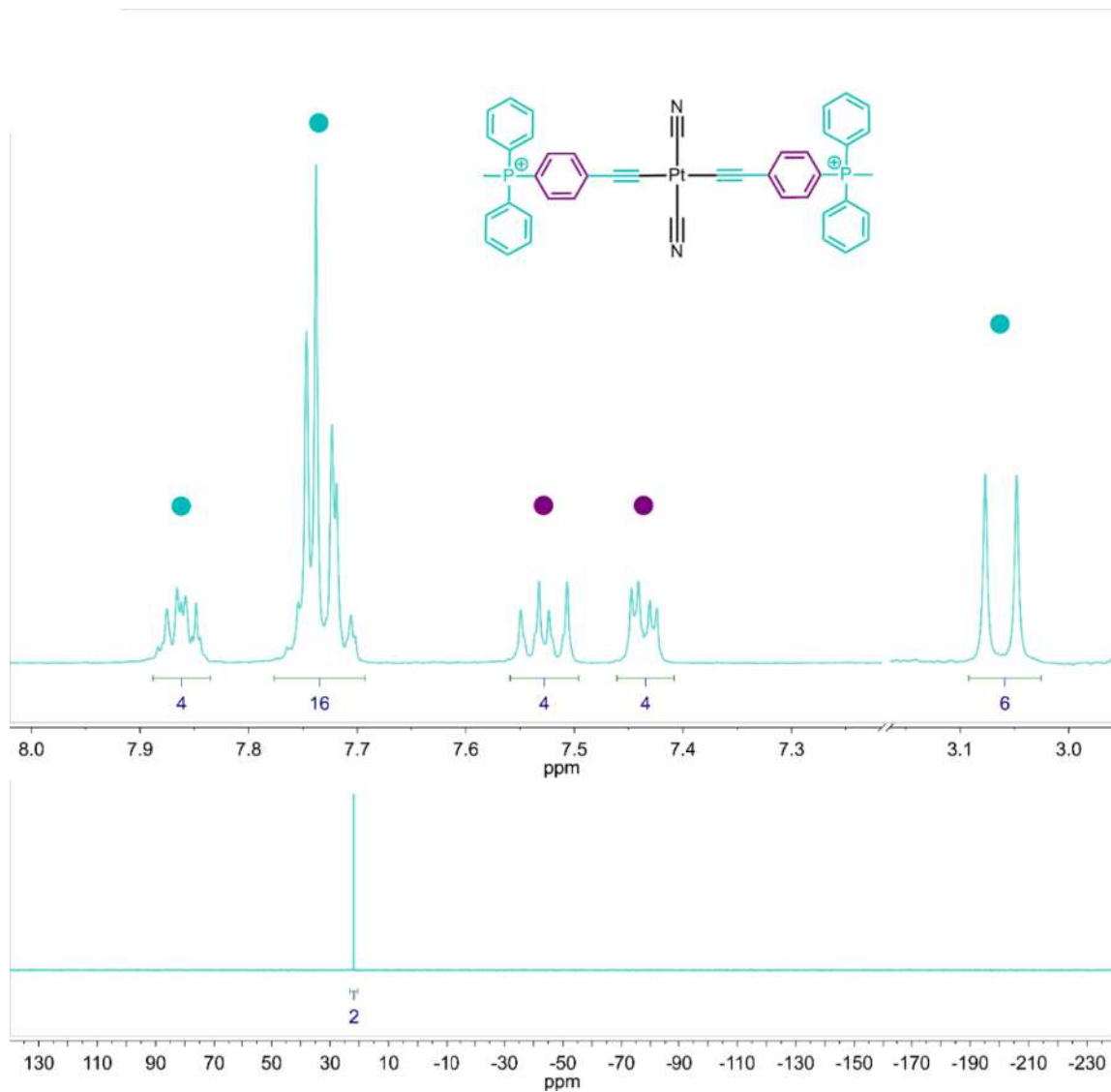


Рисунок П17.  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области 1CN.

Все спектры ЯМР измерены в  $\text{DMSO-d}_6$ .



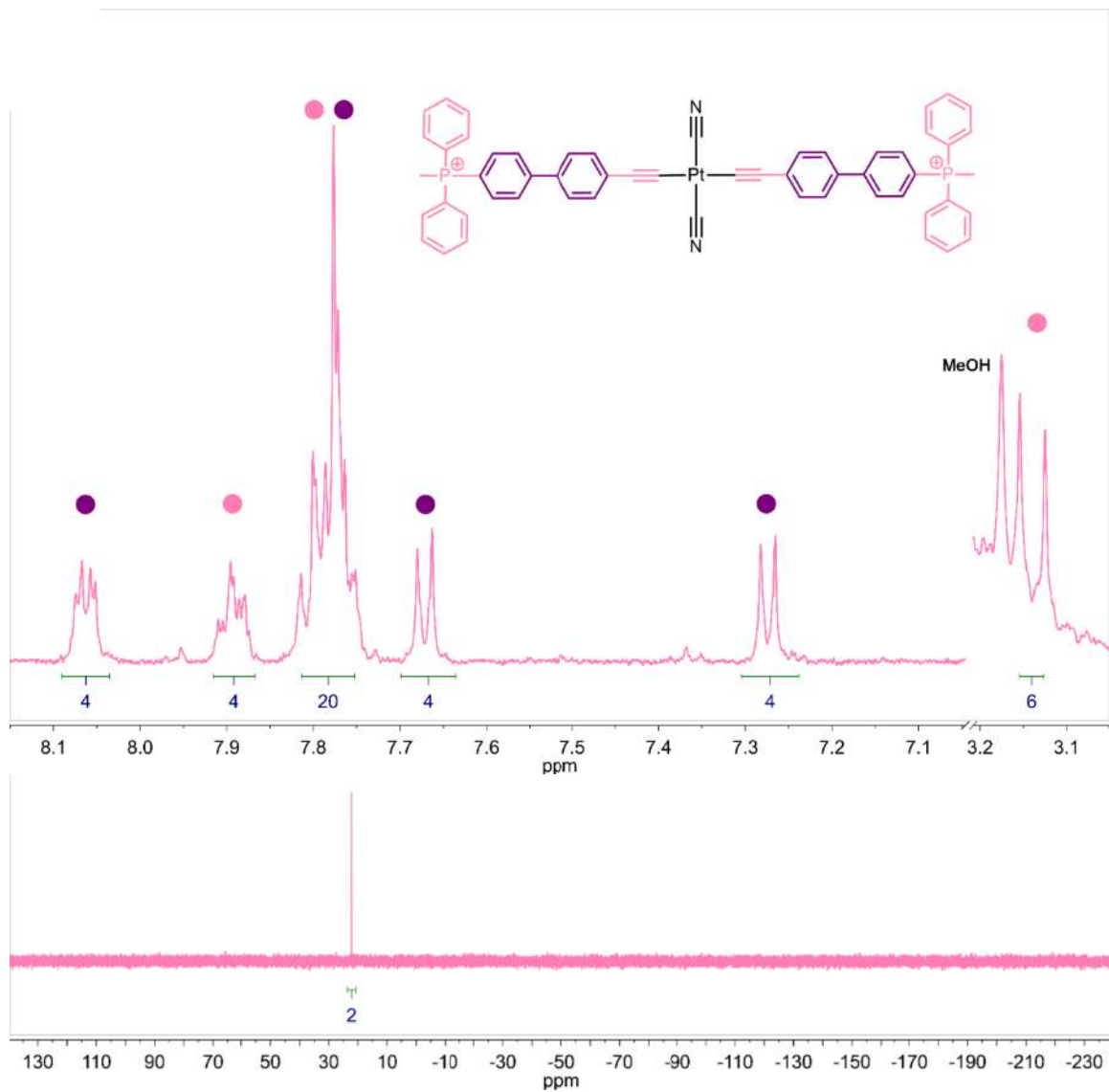


Рисунок П18.  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области  $2\text{CN}$ .

Все спектры ЯМР измерены в  $\text{DMSO-d}_6$ .

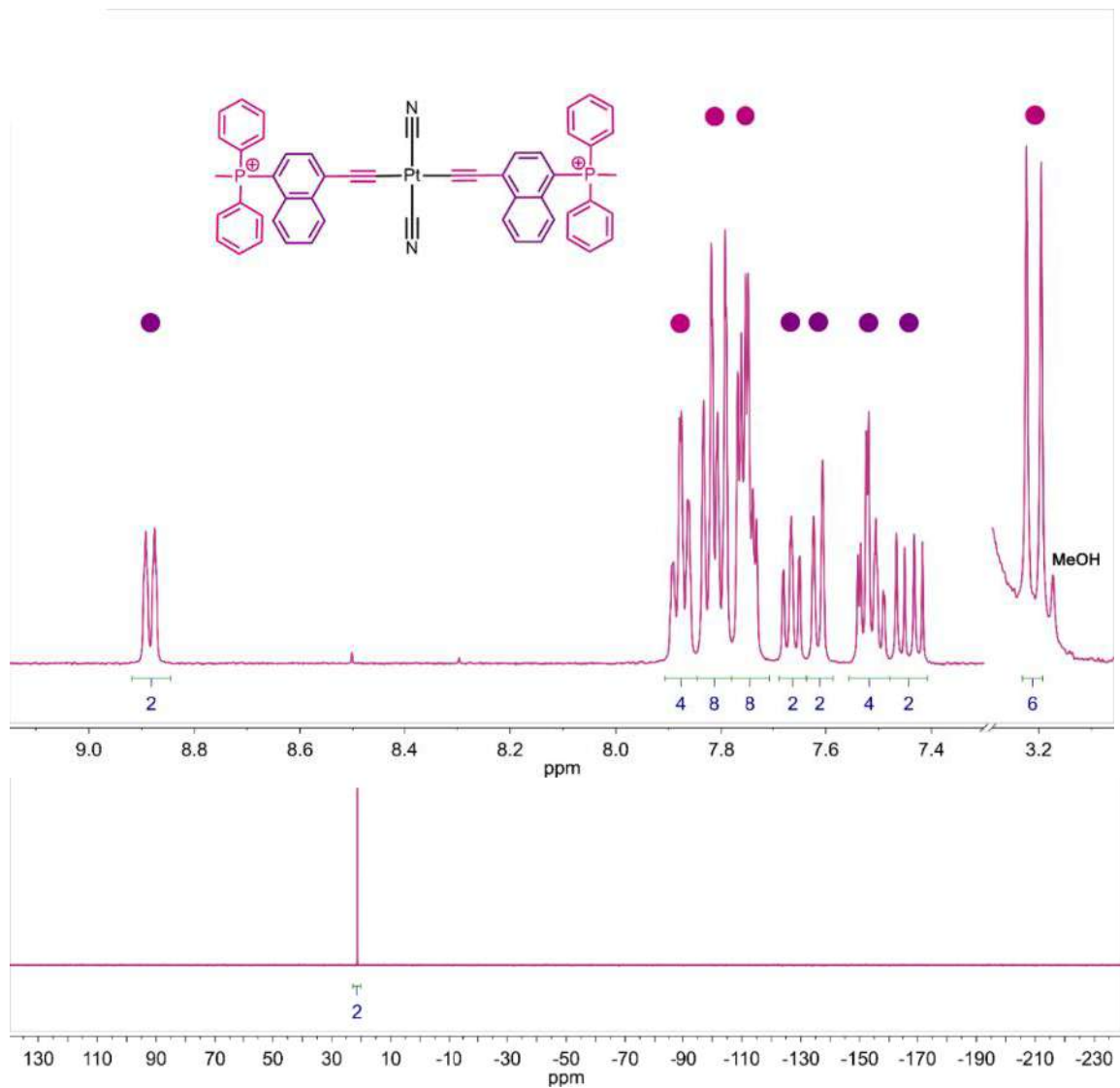


Рисунок П19.  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области  $n\text{CN}$ .

Все спектры ЯМР измерены в  $\text{DMSO-}d_6$ .

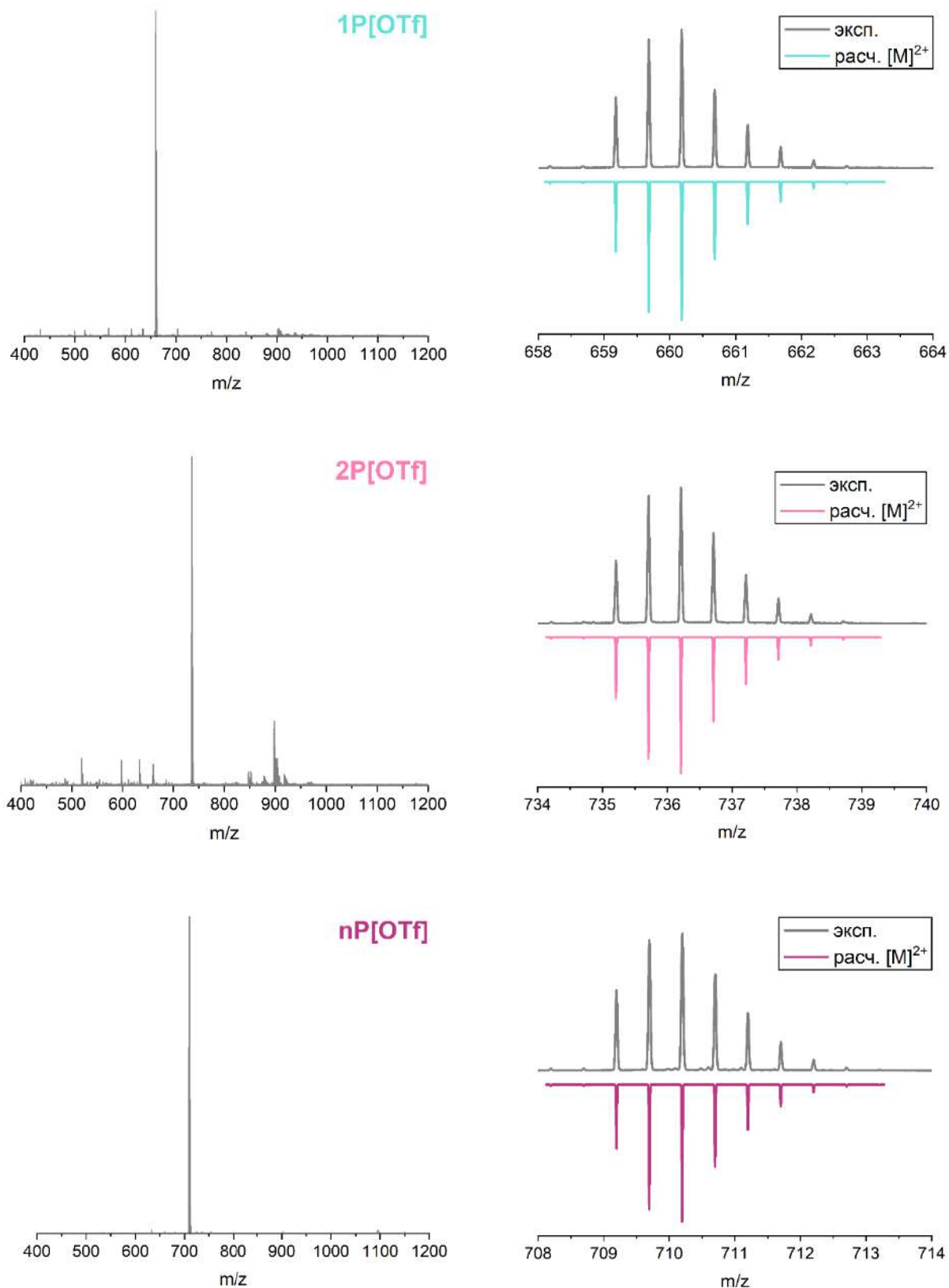


Рисунок П20. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **P[OTf]** серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^{2+}$ .

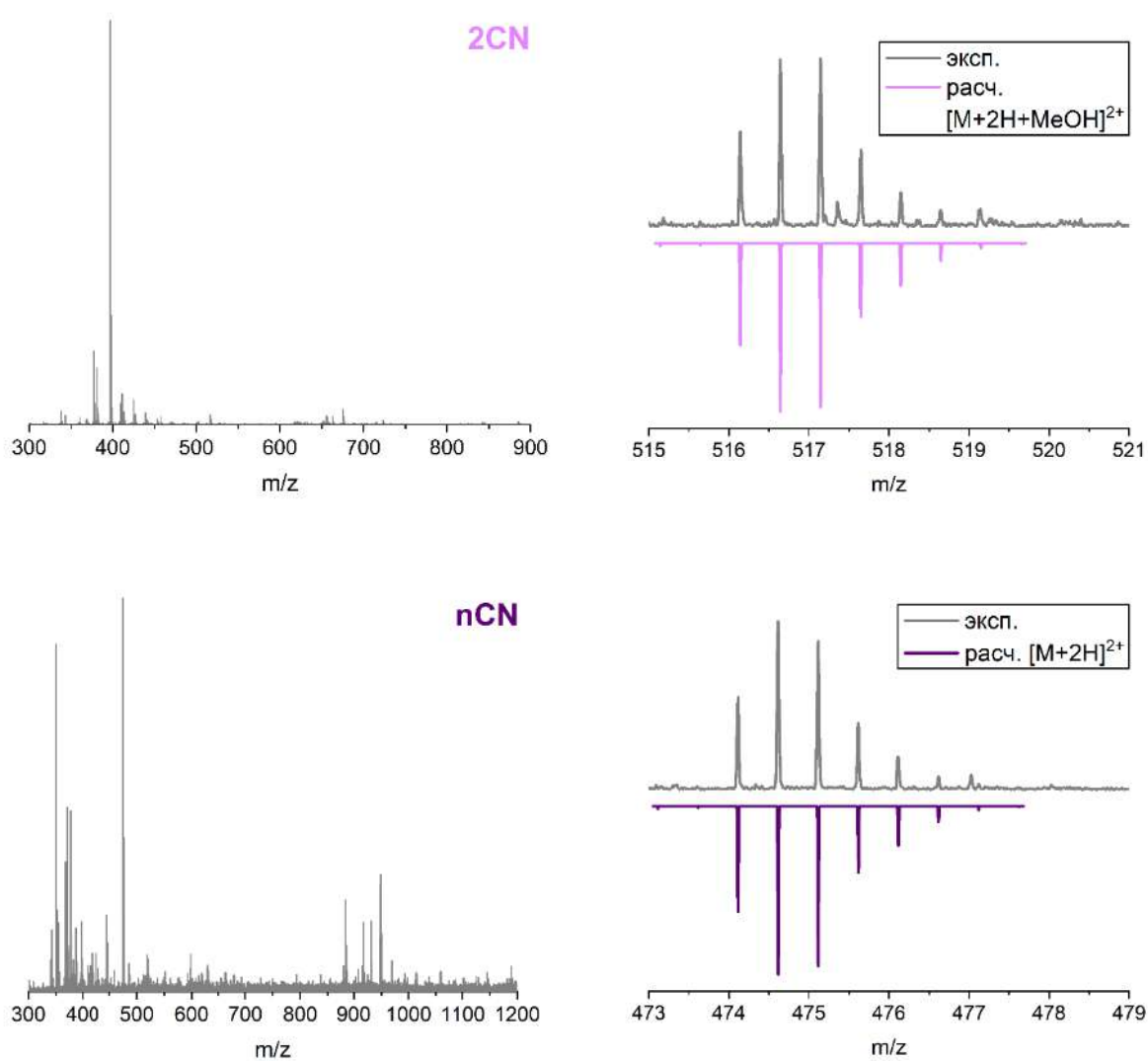


Рисунок П21. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов CN серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^{2+}$ .

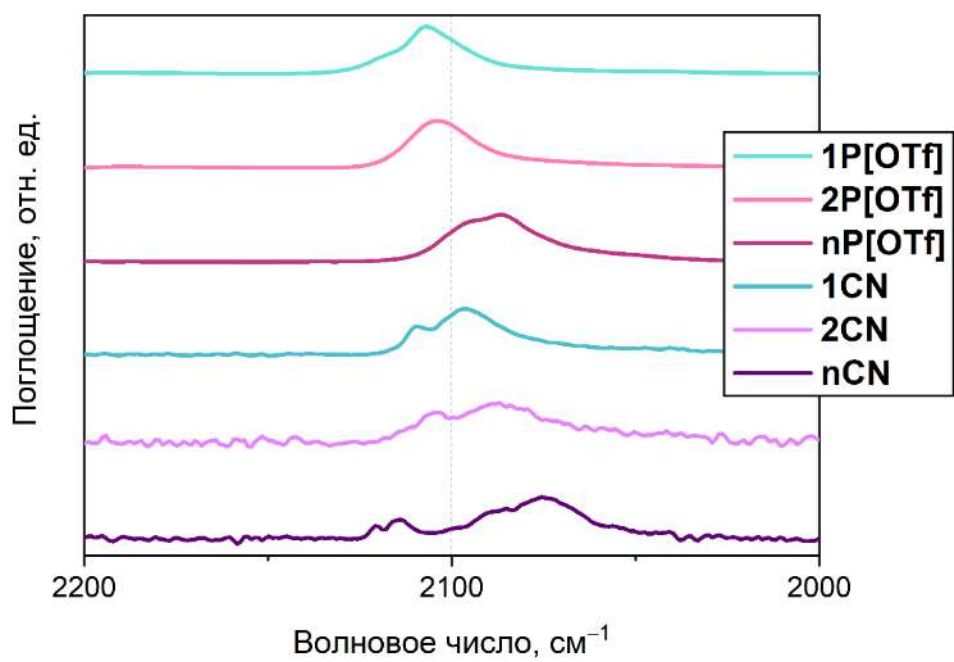


Рисунок П22. ИК спектры комплексов **P[OTf]** и **CN** серий в области  $C\equiv C$  и  $C\equiv N$  колебаний, KBr.

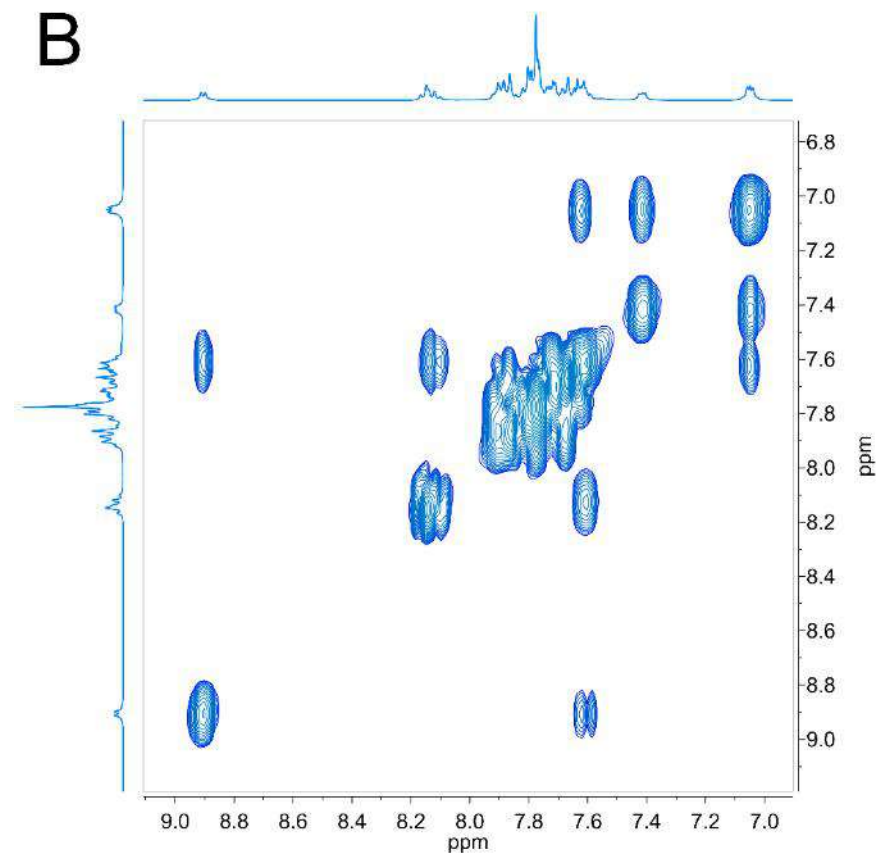
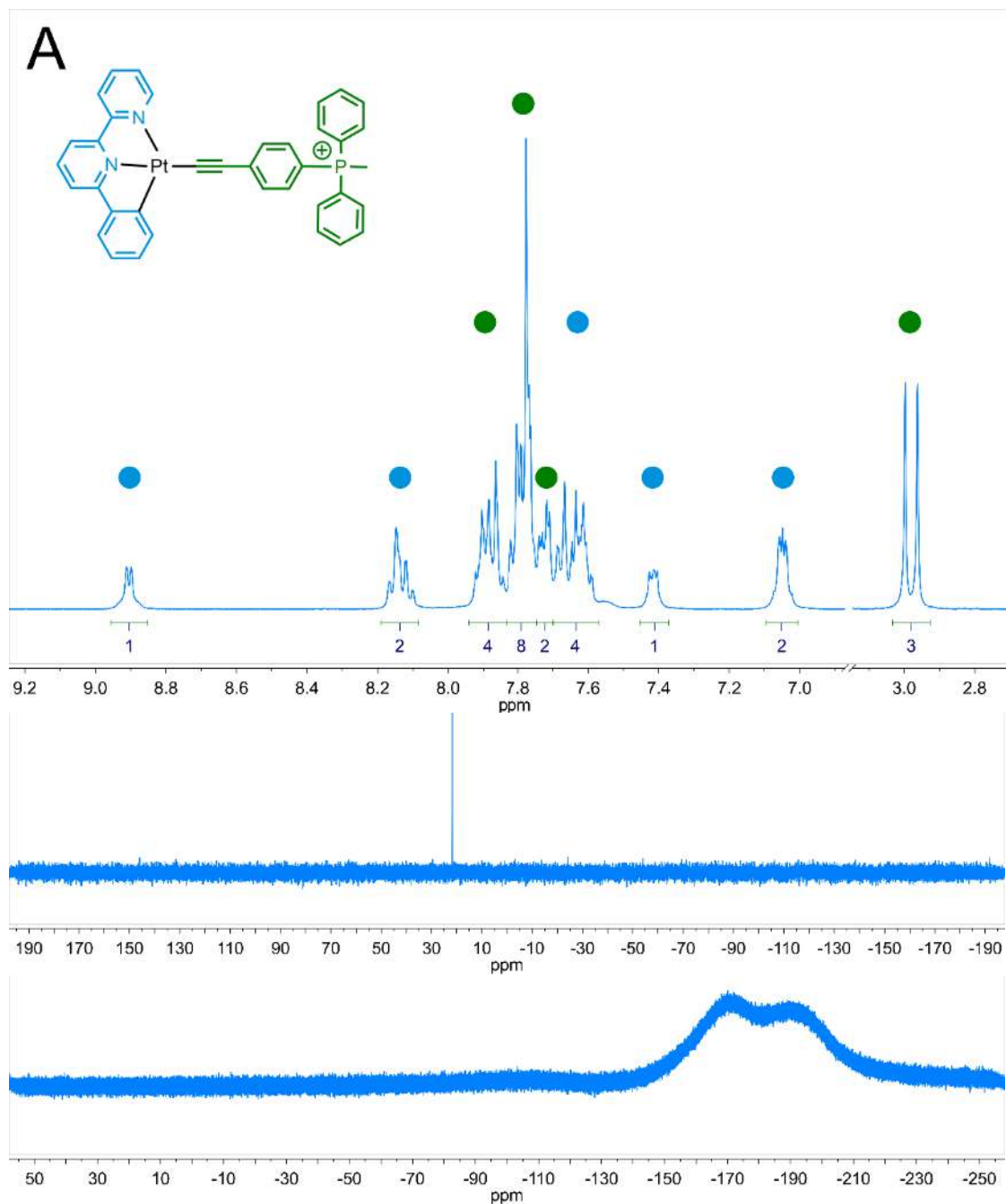


Рисунок П23. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**.

$^1\text{H}$  и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектры ЯМР измерены в MeOD,  $^{31}\text{P}$  и  $^{19}\text{F}$  спектры – в ацетоне- $d_6$ .

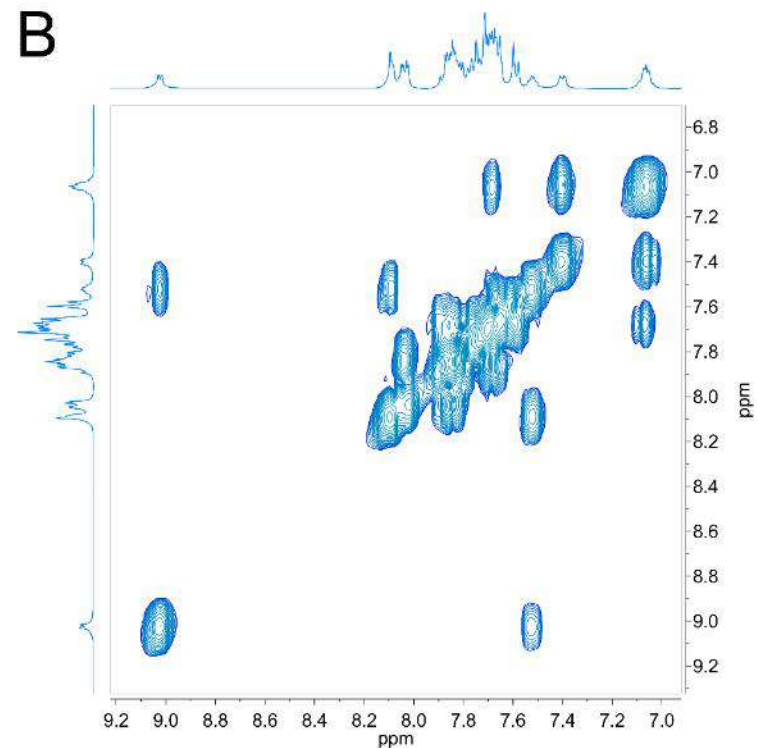
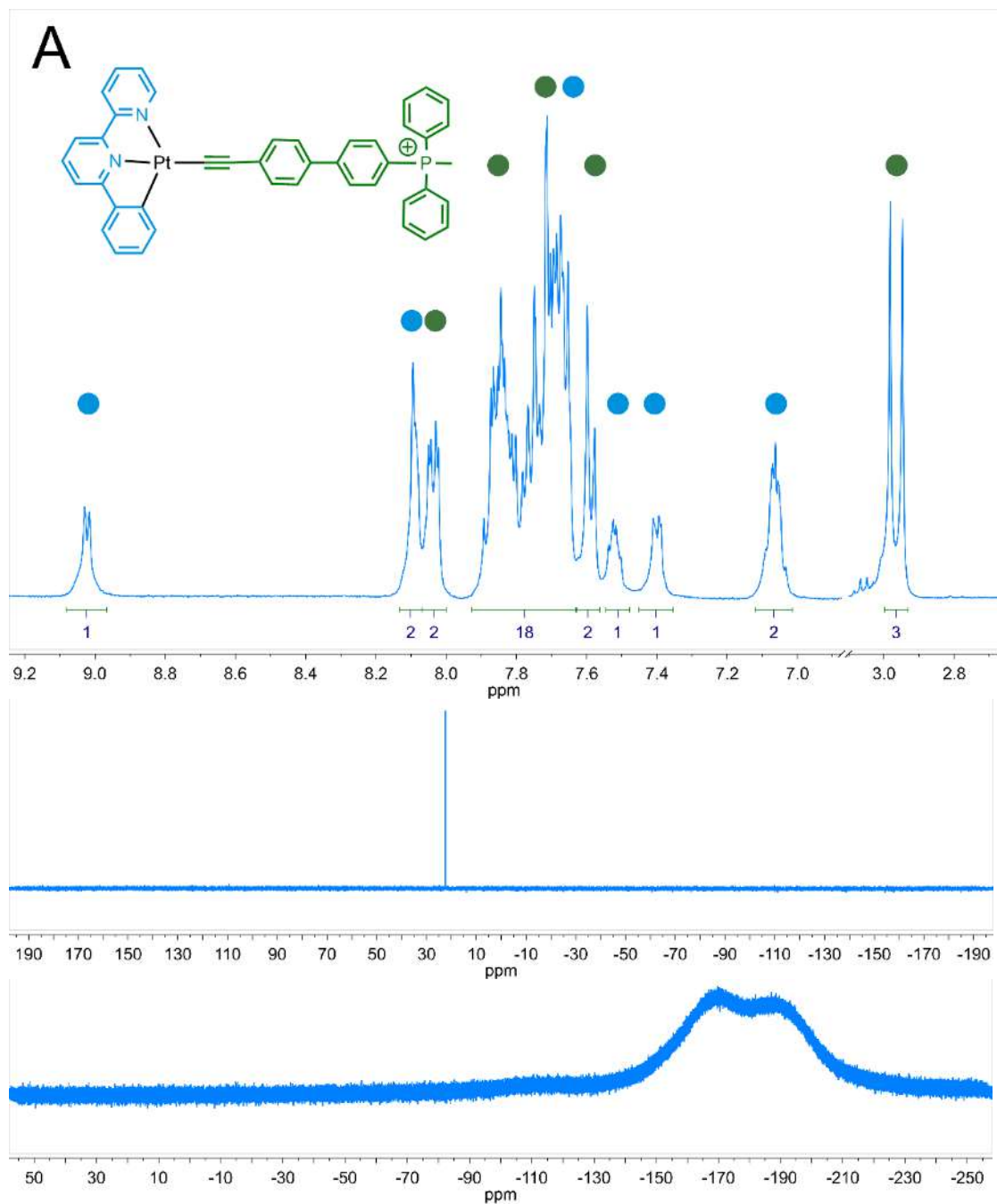


Рисунок П24. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2C[Cl]**; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2C[Cl]**.

$^1\text{H}$  и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектры ЯМР измерены в MeOD,  $^{31}\text{P}$  и  $^{19}\text{F}$  спектры – в ДМСО- $d_6$ .

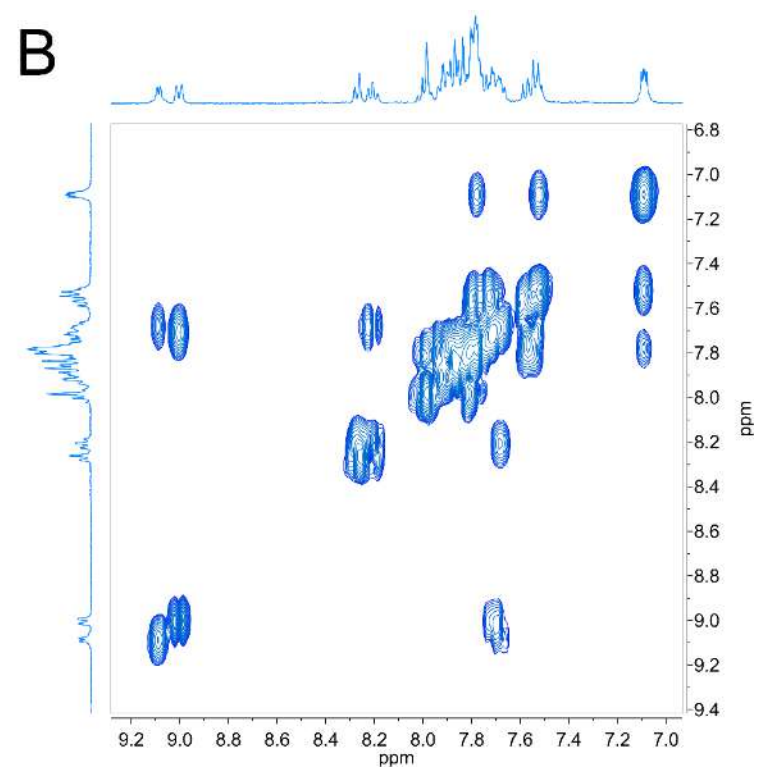
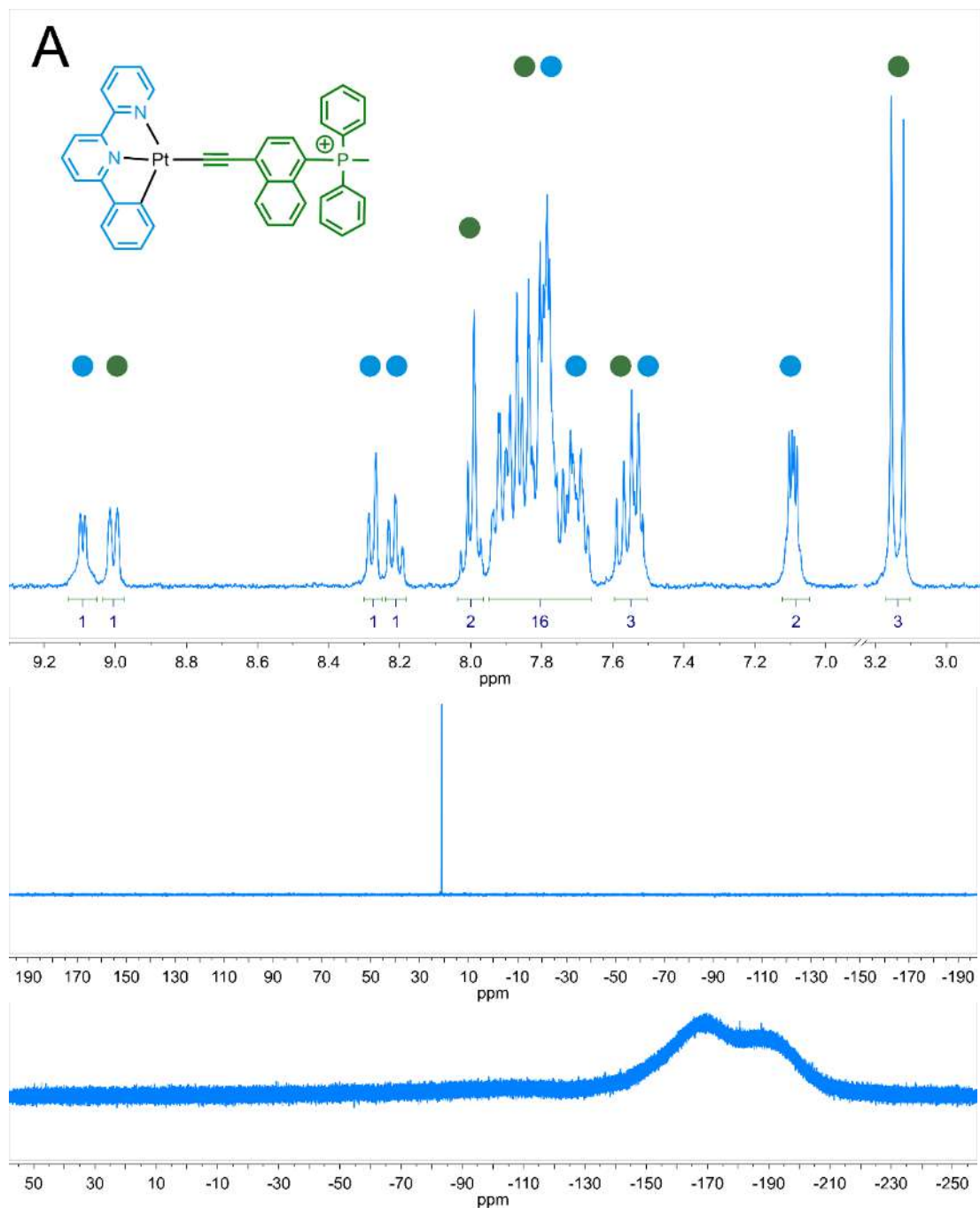


Рисунок П25. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **1C[Cl]**.

Все спектры ЯМР измерены в ацетоне- $d_6$ .



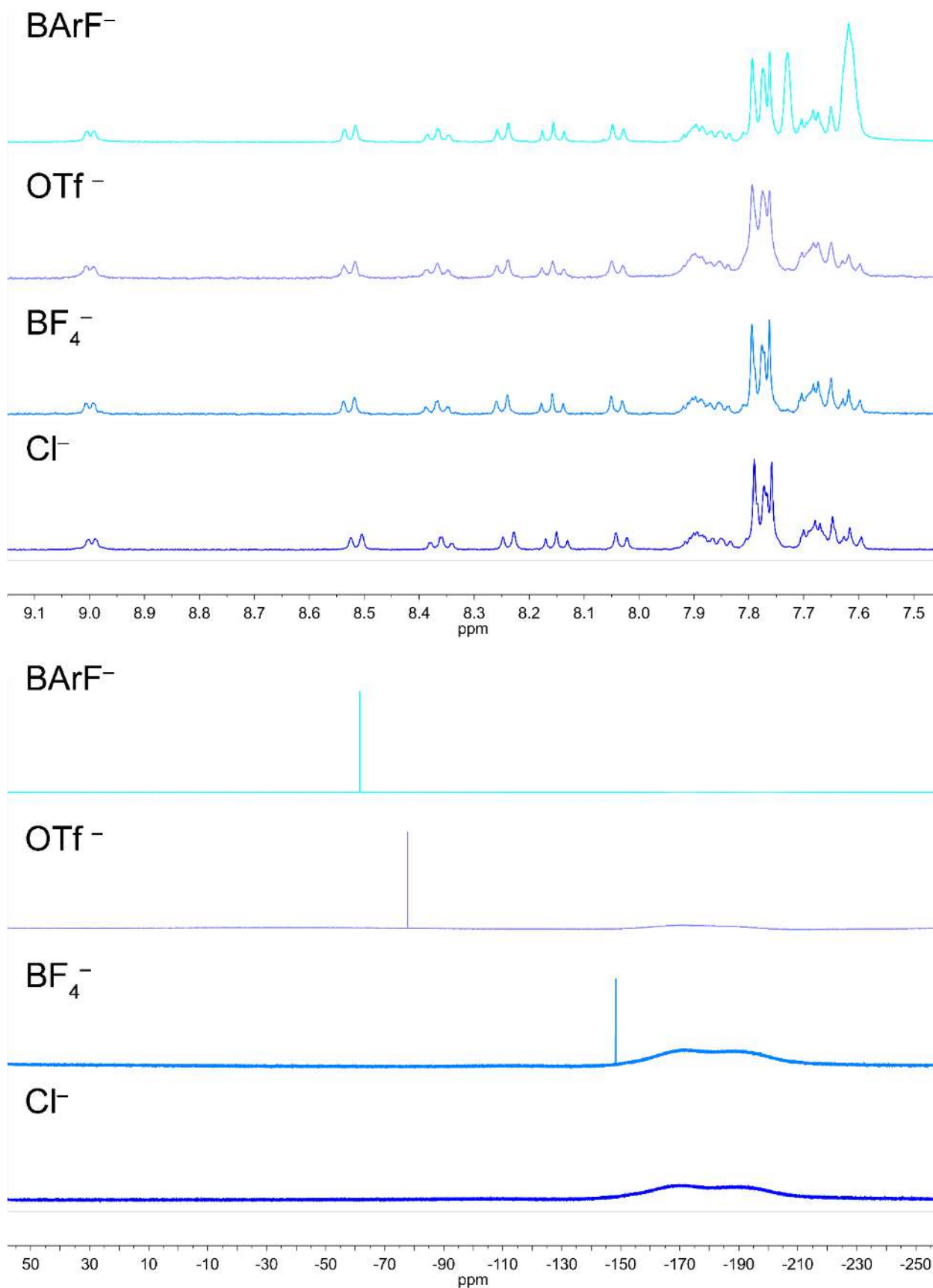


Рисунок П26. Наложенные <sup>1</sup>H (верхний) и <sup>19</sup>F (нижний) спектры ЯМР в ароматической области серии **1C[X]**. Противоионы отмечены на соответствующих спектрах, измерено в ДМСО-дб.

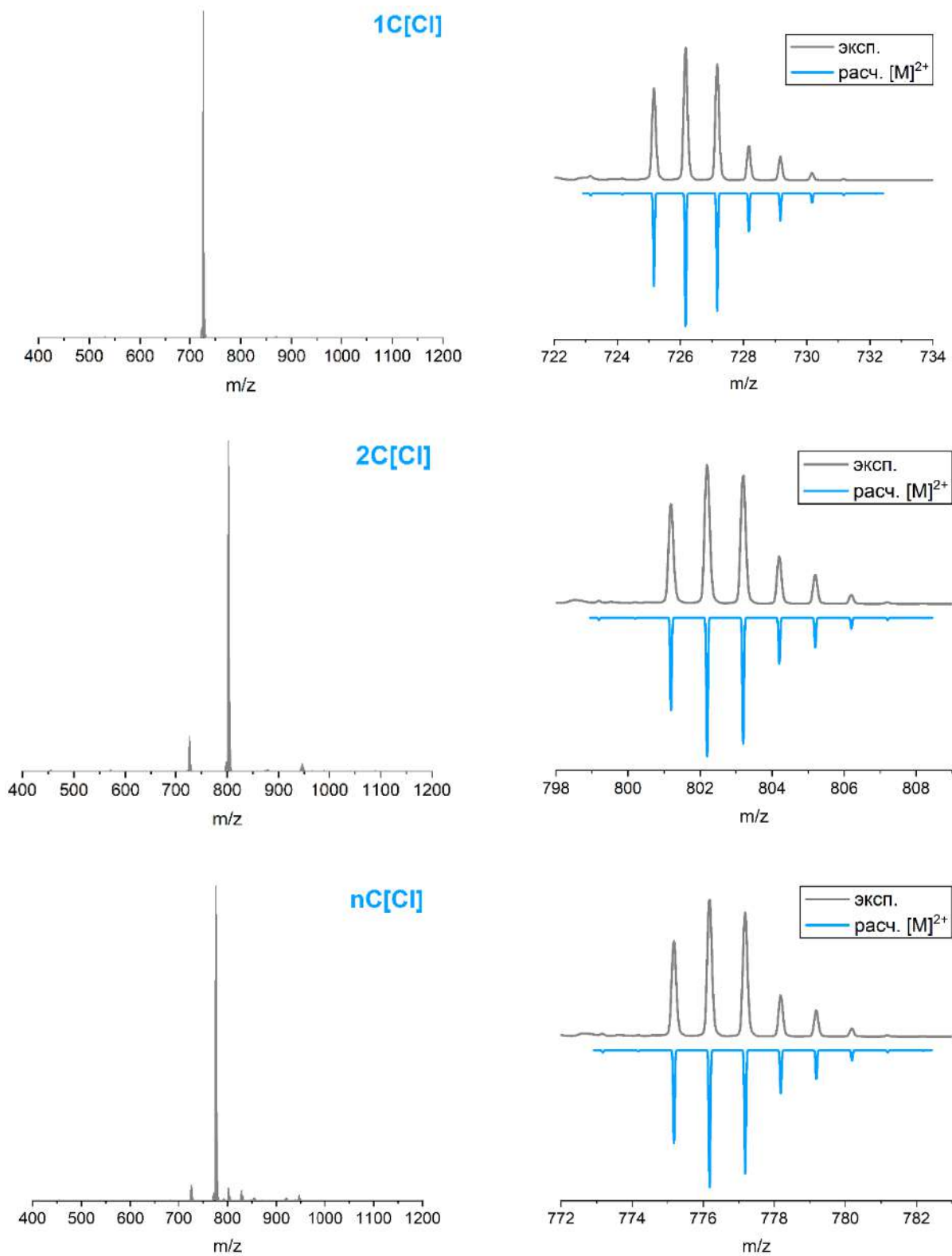


Рисунок П27. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов С[Cl] серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^+$ .

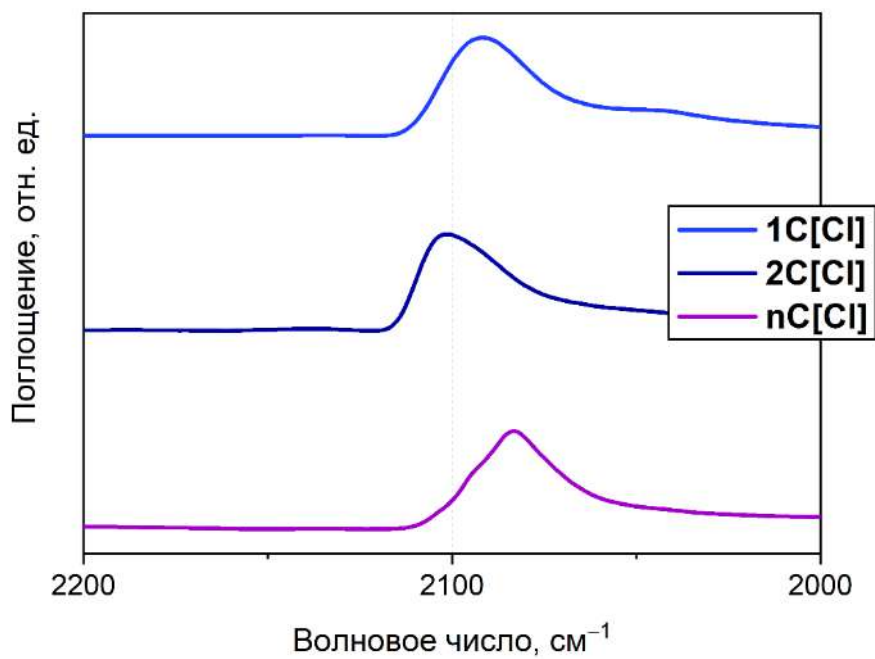


Рисунок П28. ИК спектры комплексов серии **C[Cl]** в области  $\text{C}\equiv\text{C}$  колебаний, КВт.

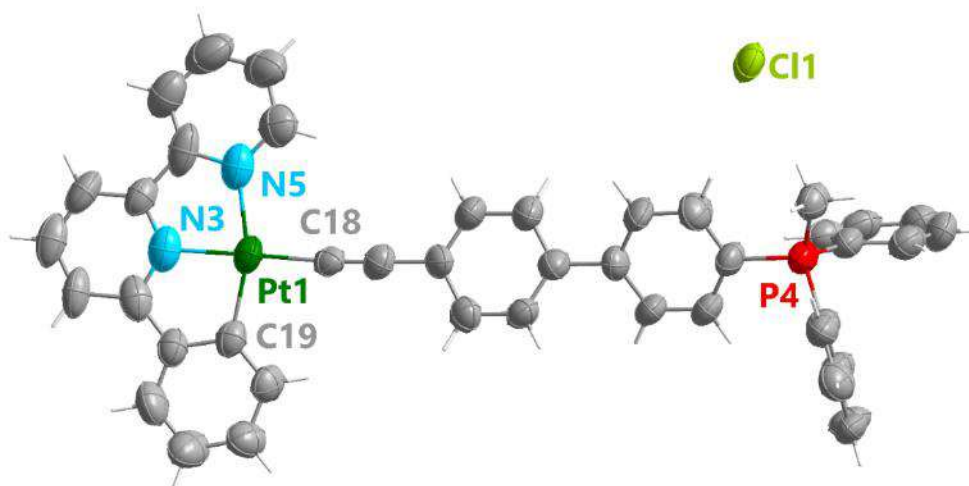


Рисунок П29. Катионный фрагмент структуры комплекса **2C[Cl]**. Молекулы растворителя не показаны для наглядности.

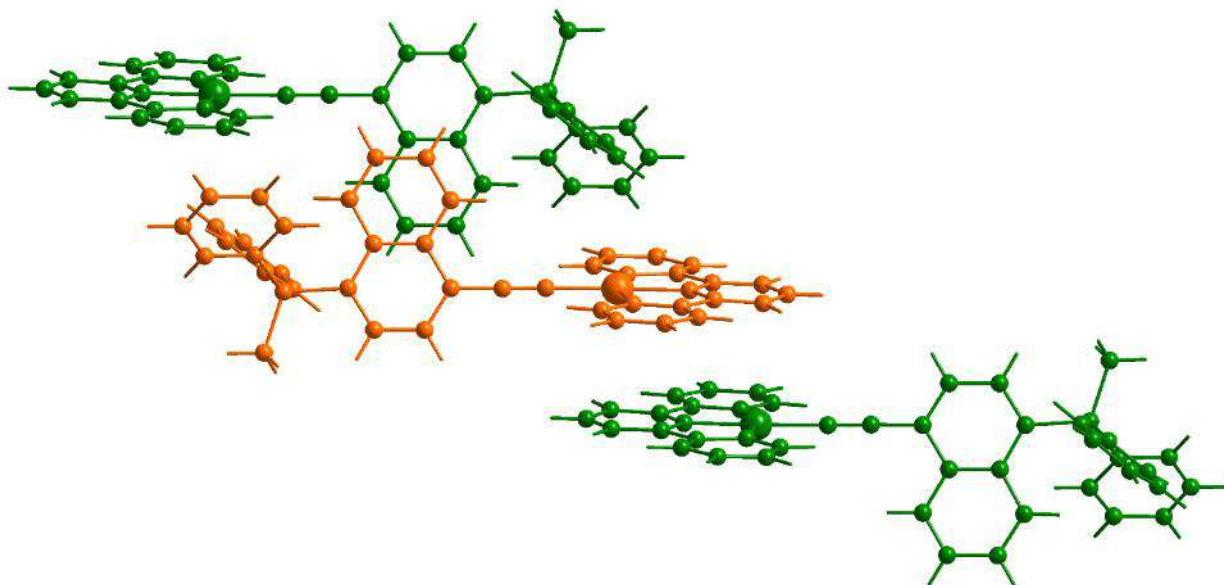


Рисунок П30. Фрагмент кристаллографической упаковки комплекса  $nC[Cl]$ . Противоионы не показаны для наглядности.

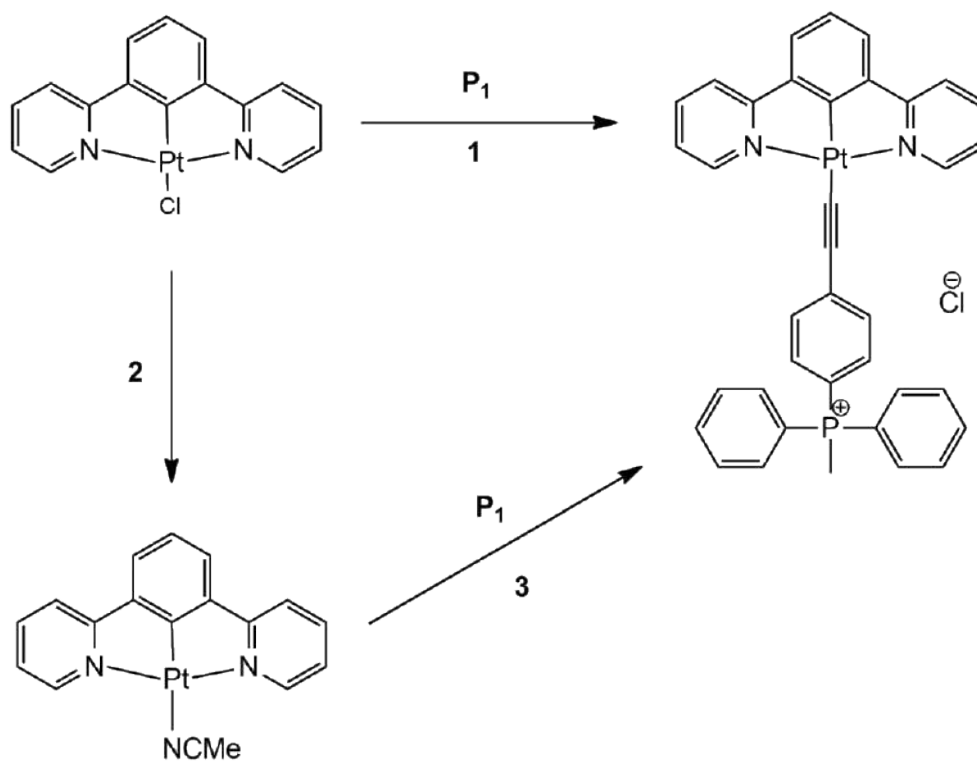


Рисунок П31. Схемы проведённых синтезов с целью получения алкинилфосфониевых комплексов Pt(II) с дополнительным NCN лигандом. **1:** MeOH, 1 экв. KOH, 18/48/72 часа, или ДХМ:Et<sub>3</sub>N 7:2, 5 мол.% CuI, 24/48 часов. **2:** MeCN, 1 экв. AgOTf. **3:** 2 экв. KOH, 24 часа.

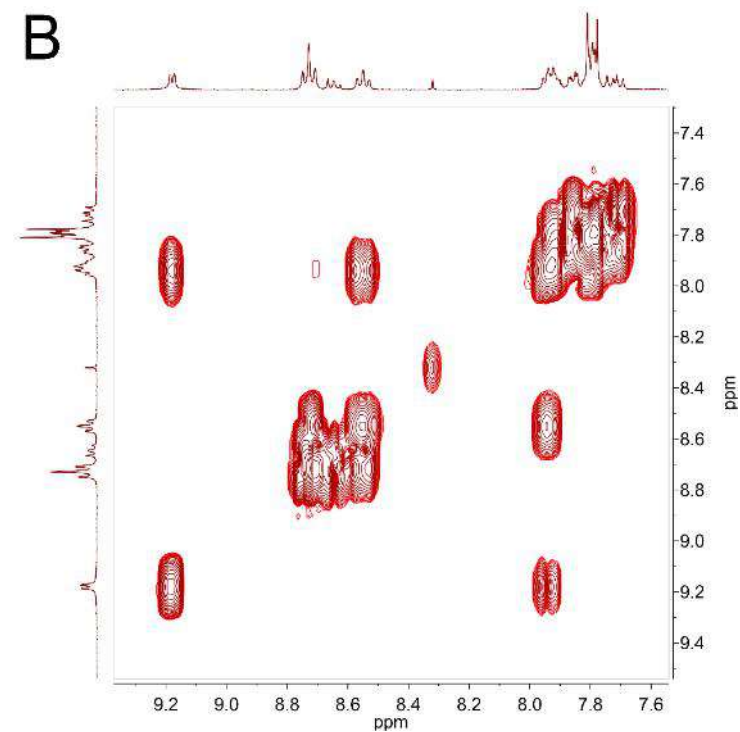
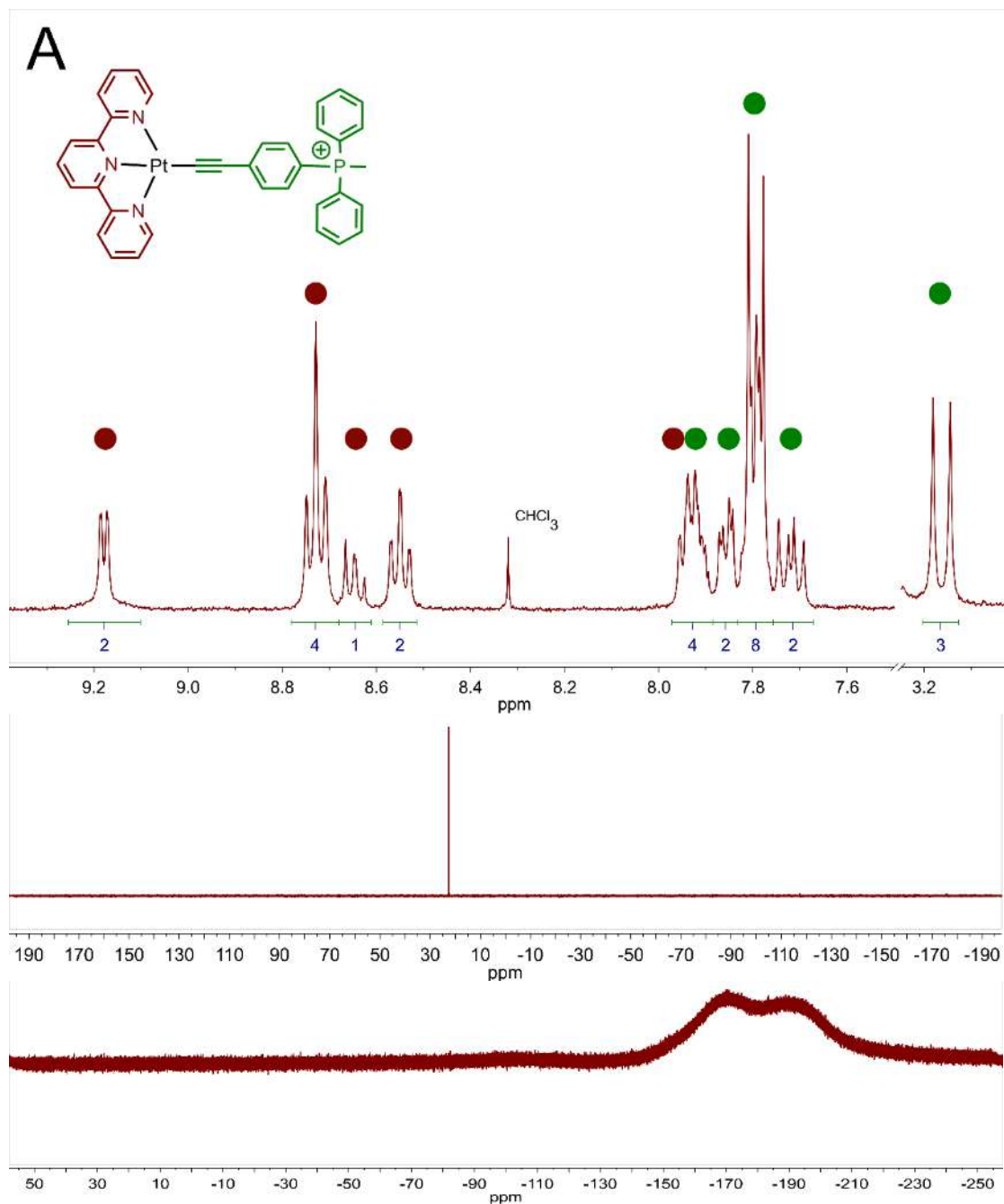


Рисунок П32. (А) <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (средний) и <sup>19</sup>F (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **1N[Cl]**; (В) <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H COSY спектр ЯМР в ароматической области **1N[Cl]**.

Все спектры ЯМР измерены в ДМСО-d<sub>6</sub>.

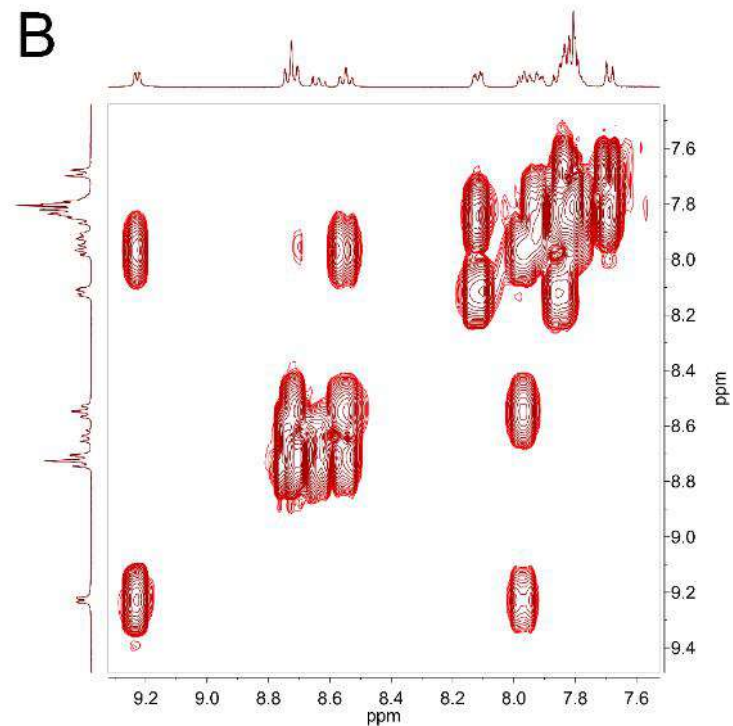
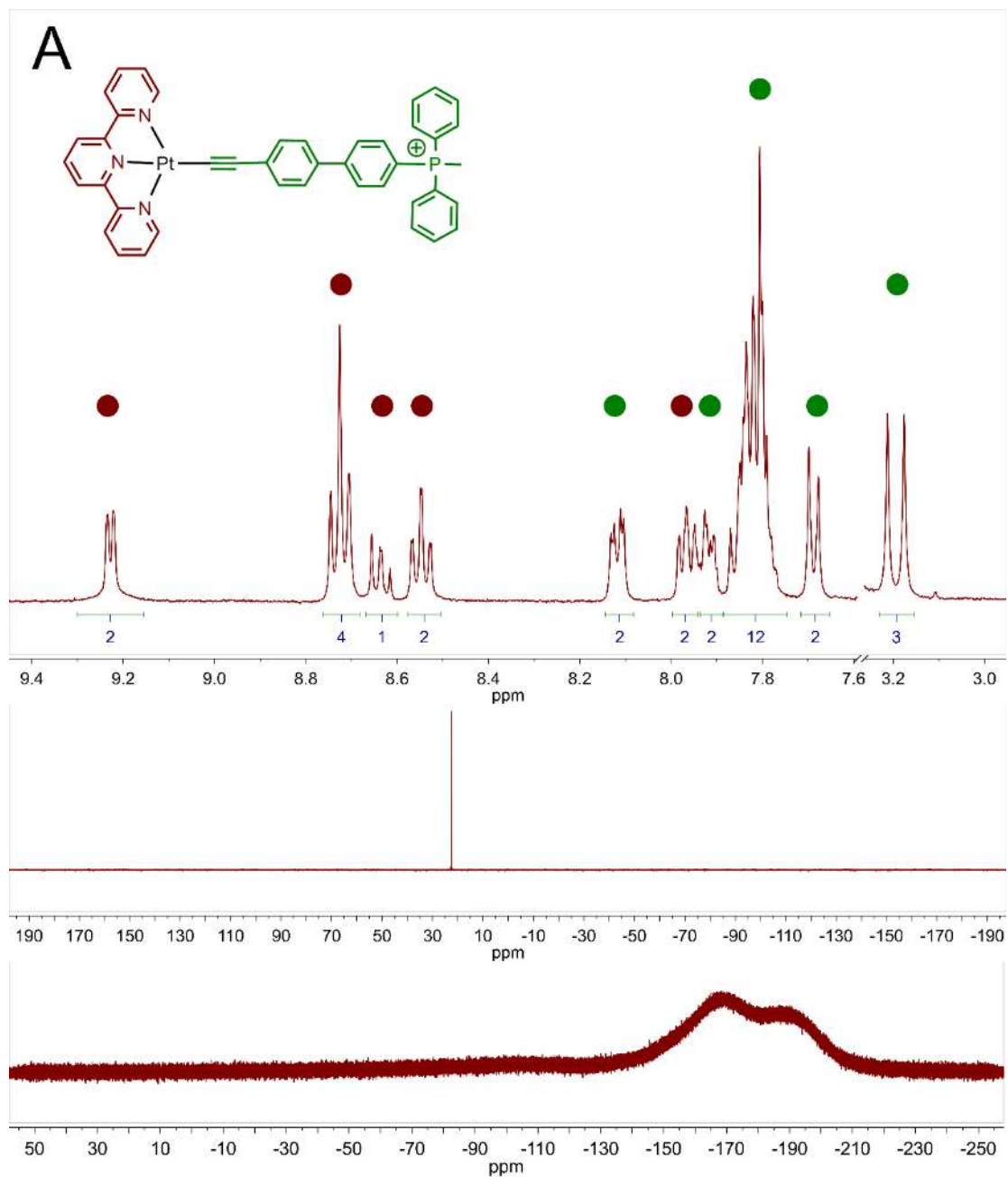


Рисунок ПЗЗ. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2N[Cl]**; (В)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **2N[Cl]**.

Все спектры ЯМР измерены в  $\text{DMSO-d}_6$ .

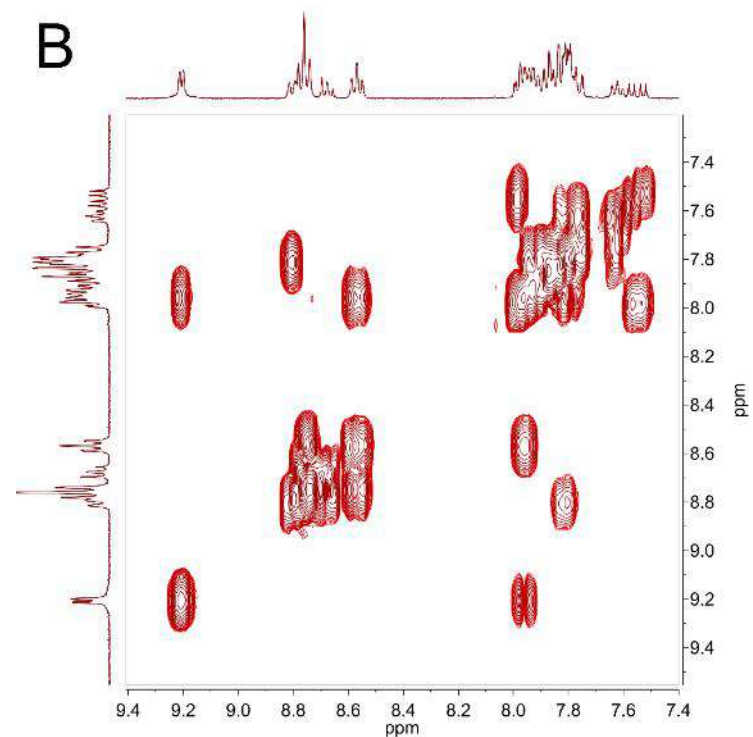
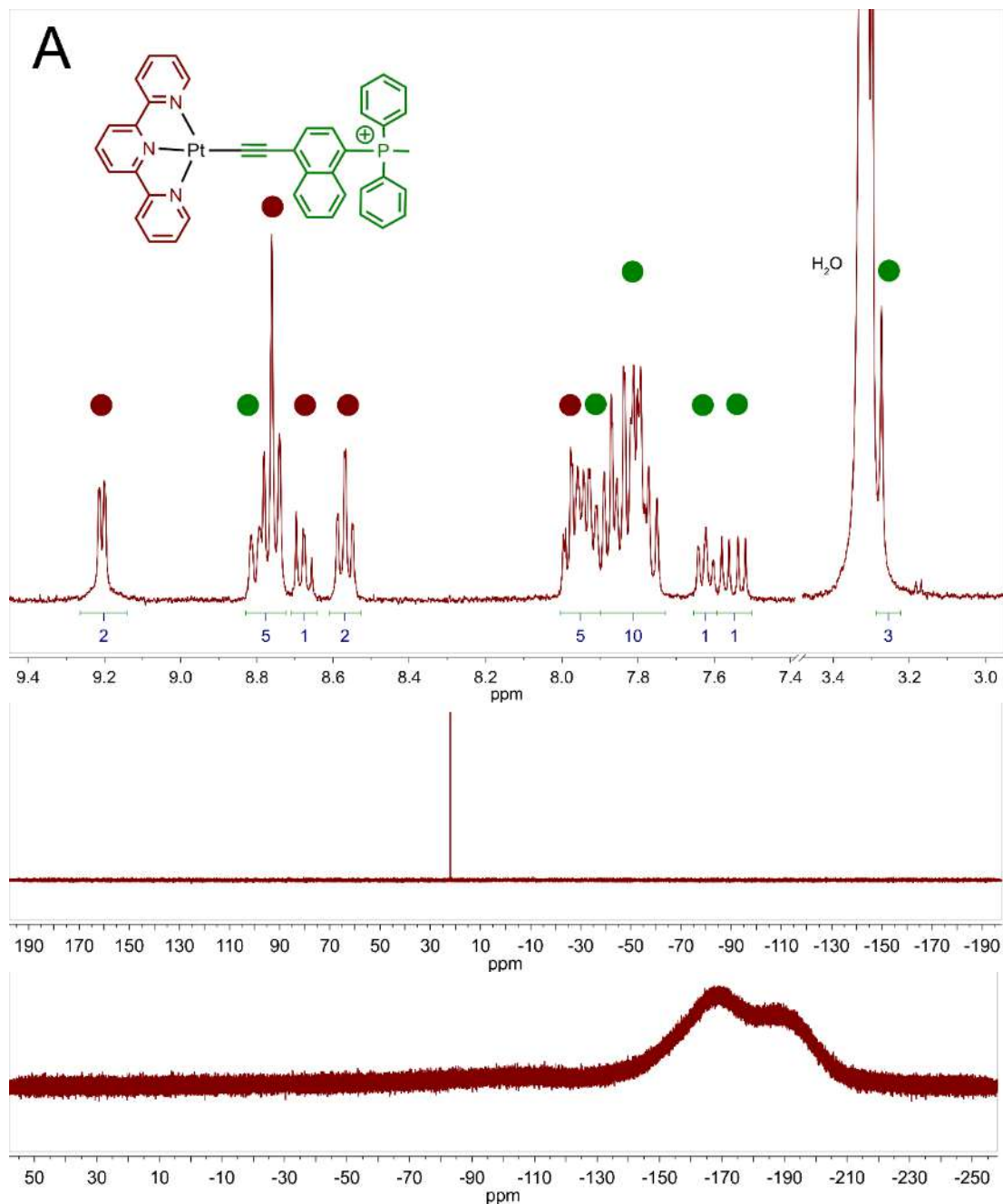


Рисунок П34. (А)  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (средний) и  $^{19}\text{F}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **nN[Cl]**; (В)  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  COSY спектр ЯМР в ароматической области **nN[Cl]**.

Все спектры ЯМР измерены в ДМСО- $d_6$ .

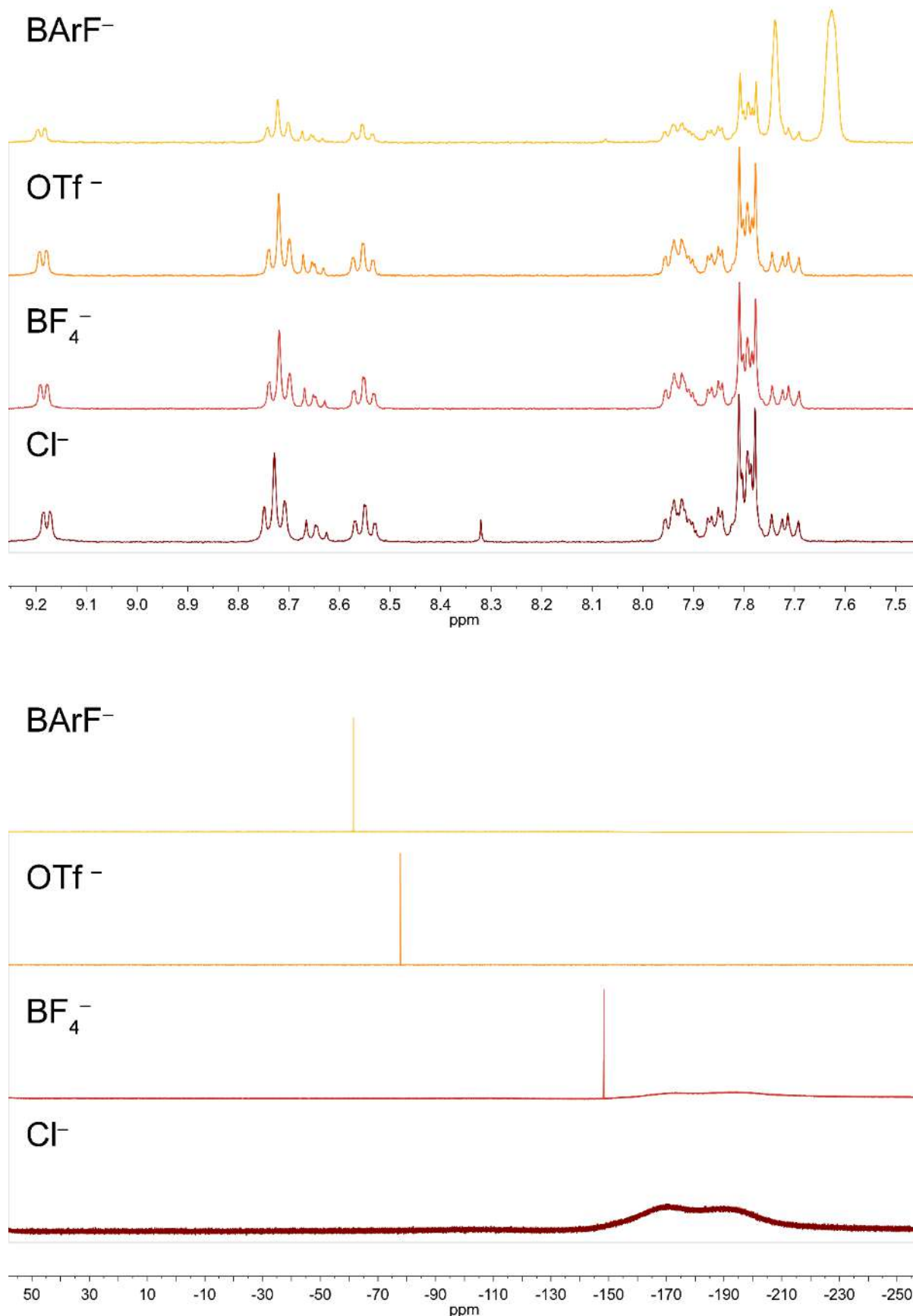


Рисунок ПЗ5. Наложенные <sup>1</sup>H (верхний) и <sup>19</sup>F (нижний) спектры ЯМР в ароматической области серии **1N[X]**. Противоионы отмечены на соответствующих спектрах, измерено в ДМСО-*d*<sub>6</sub>.



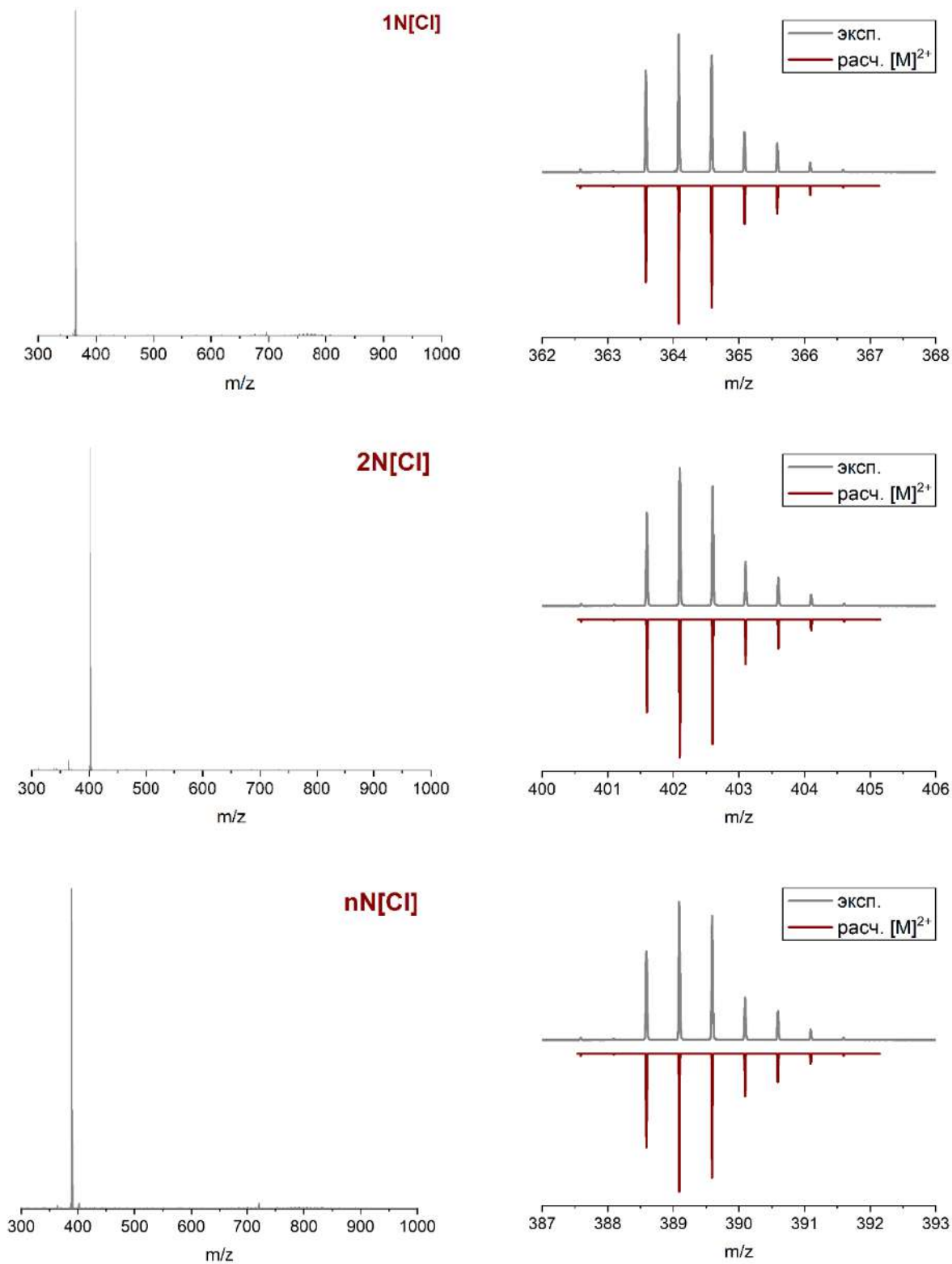


Рисунок ПЗ6. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов  $N[Cl]$  серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^+$ .

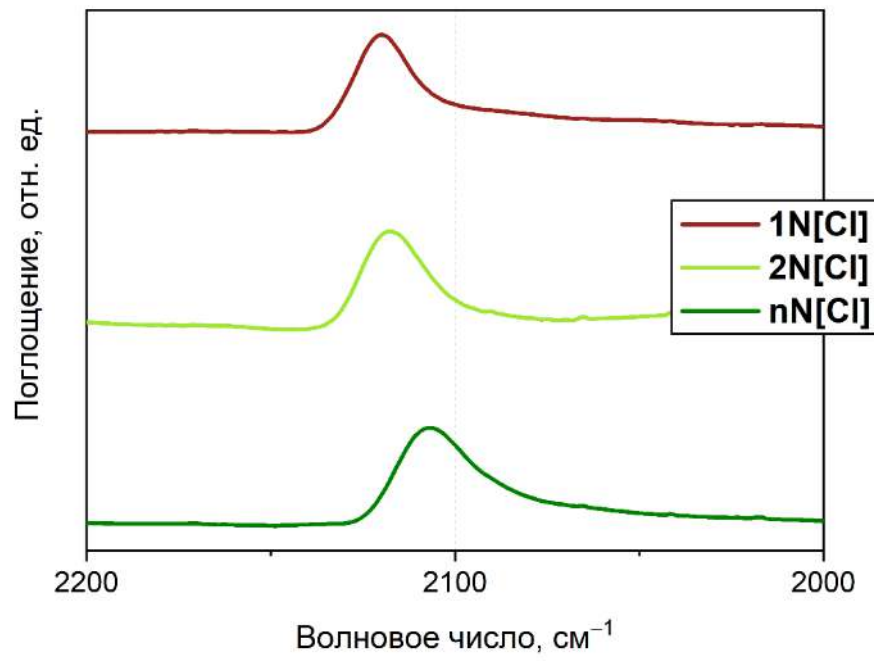


Рисунок П37. ИК спектры комплексов серии  $N[Cl]$  в области  $C\equiv C$  колебаний, KBr.

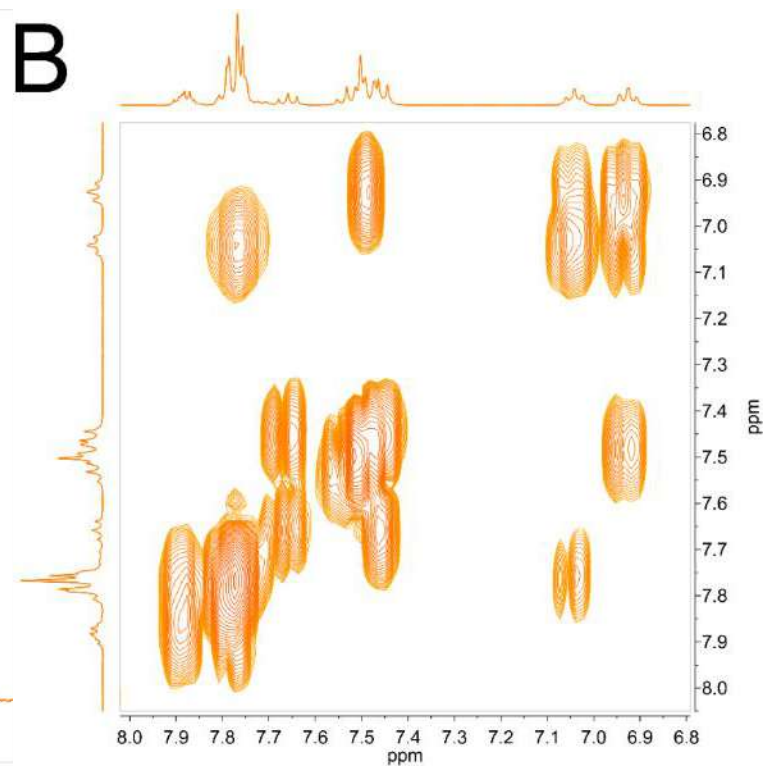
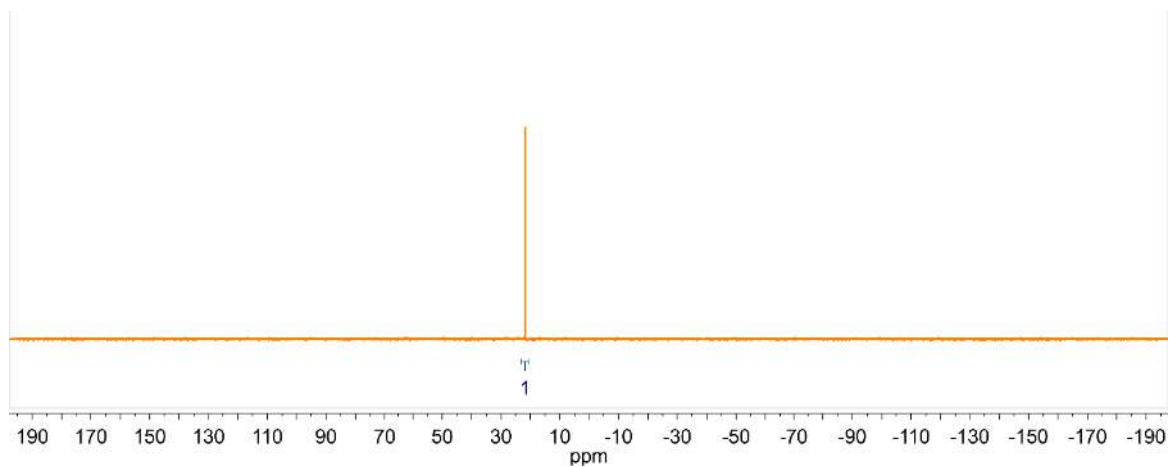
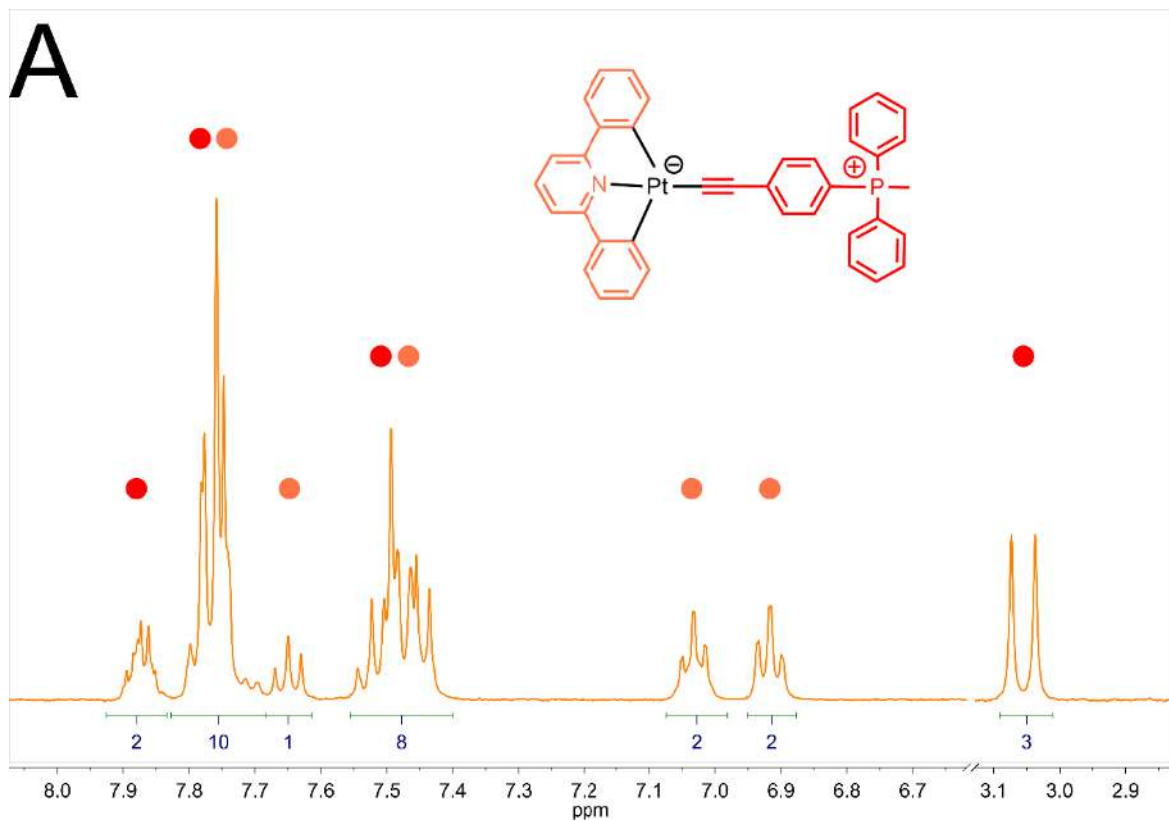


Рисунок П38.  $^1\text{H}$  (верхний),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (нижний) спектры ЯМР в ароматической области 1CNC.

Все спектры ЯМР измерены в ДМСО- $d_6$ .

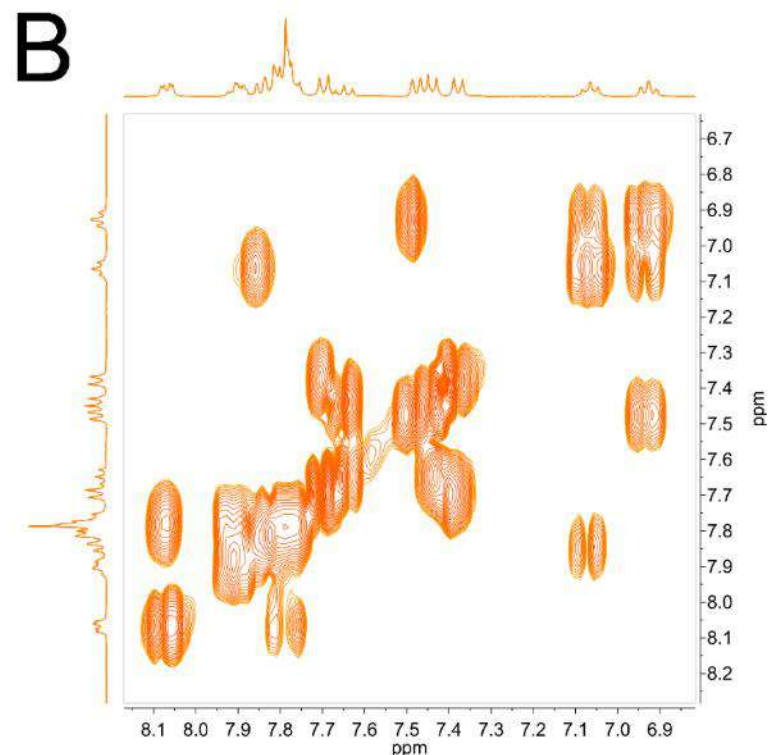
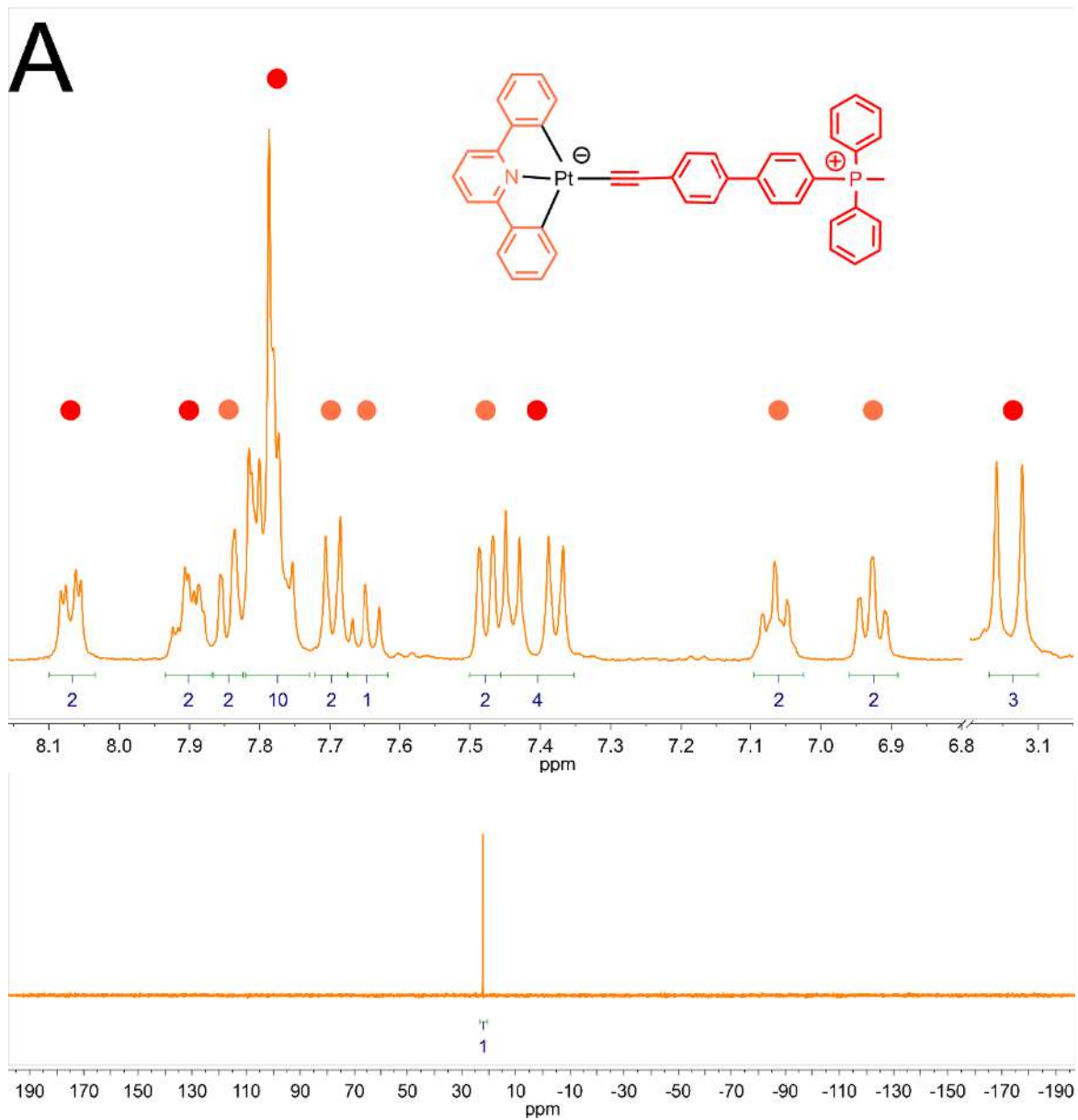


Рисунок П39. <sup>1</sup>H (верхний), <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (нижний) спектры ЯМР в ароматической области **2CNC**.

Все спектры ЯМР измерены в ДМСО-d<sub>6</sub>.

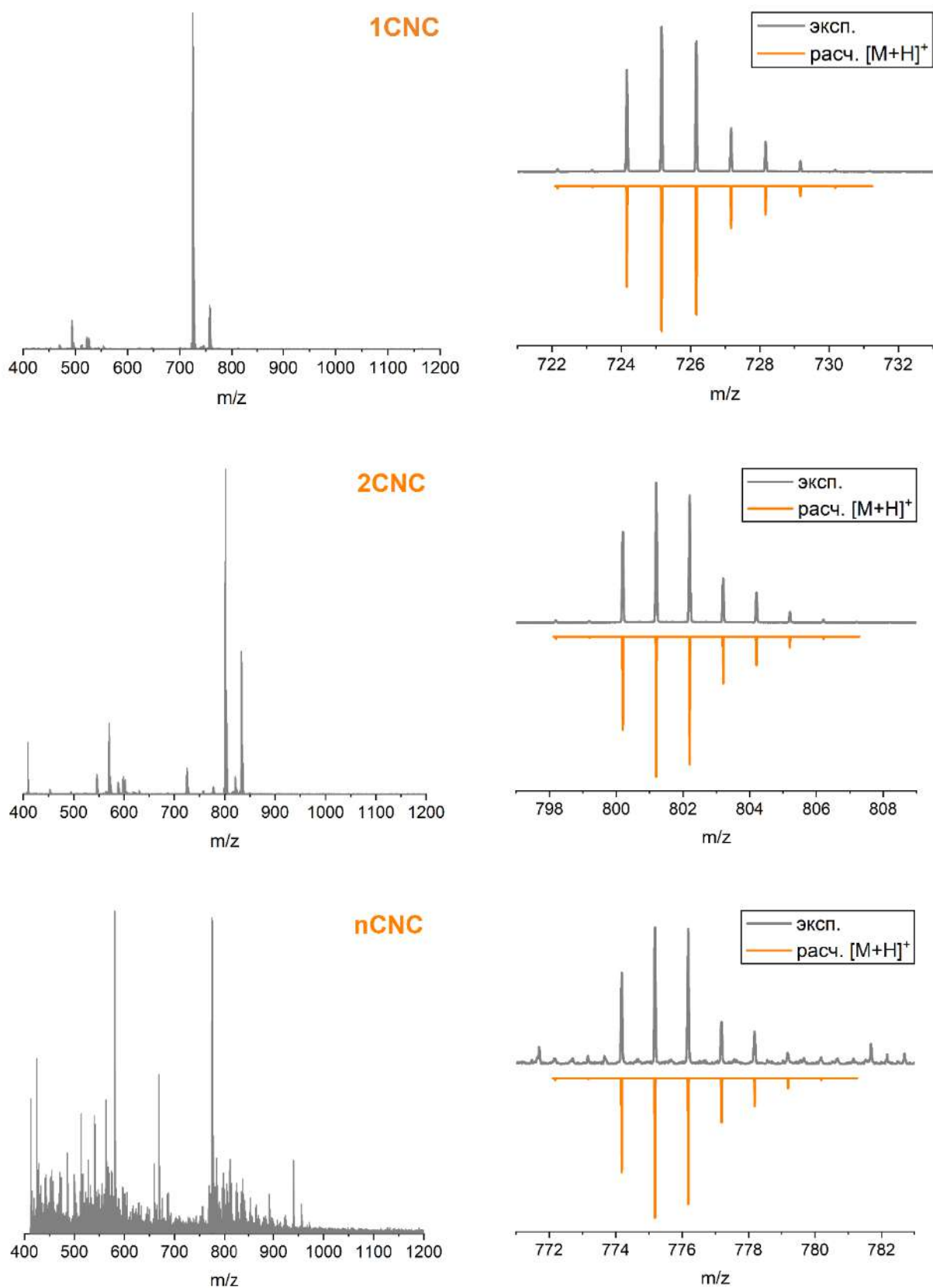


Рисунок П40. Экспериментальные (серый) ЭСИ<sup>+</sup> масс-спектры комплексов **CNC** серии и расчётные изотопные распределения  $[M]^+$ .

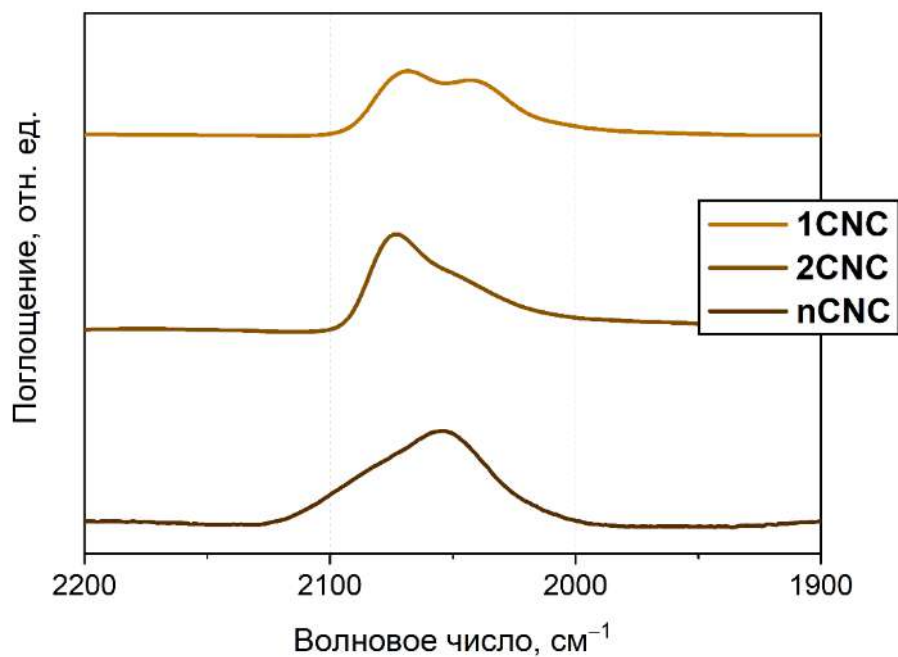


Рисунок П41. ИК спектры комплексов серии CNC в области C≡C колебаний, KBr.

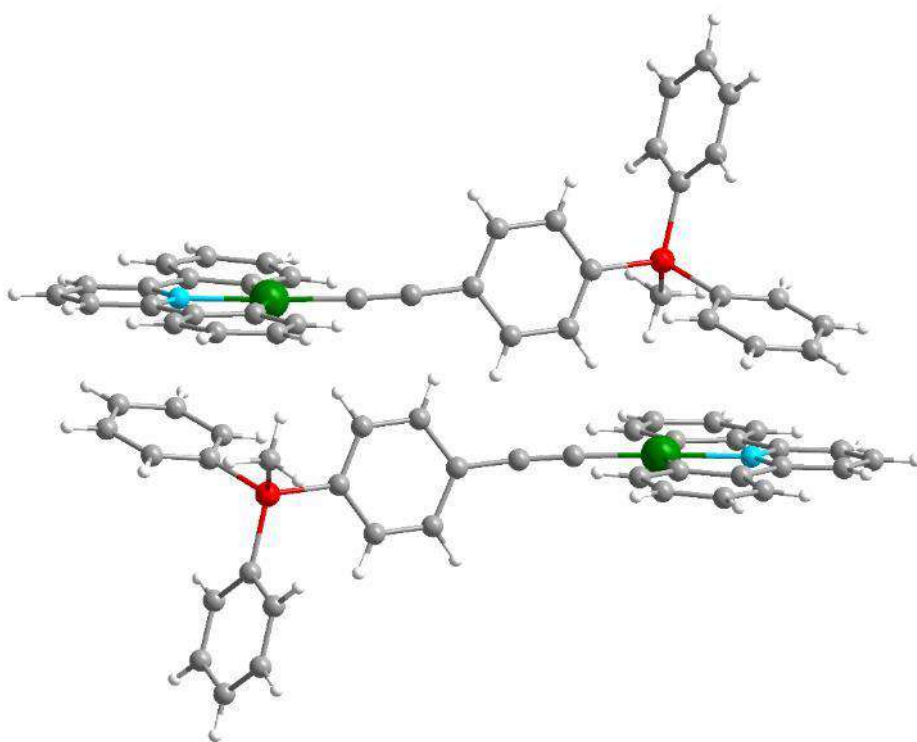


Рисунок П42. Фрагмент кристаллографической упаковки комплекса 1CNC.

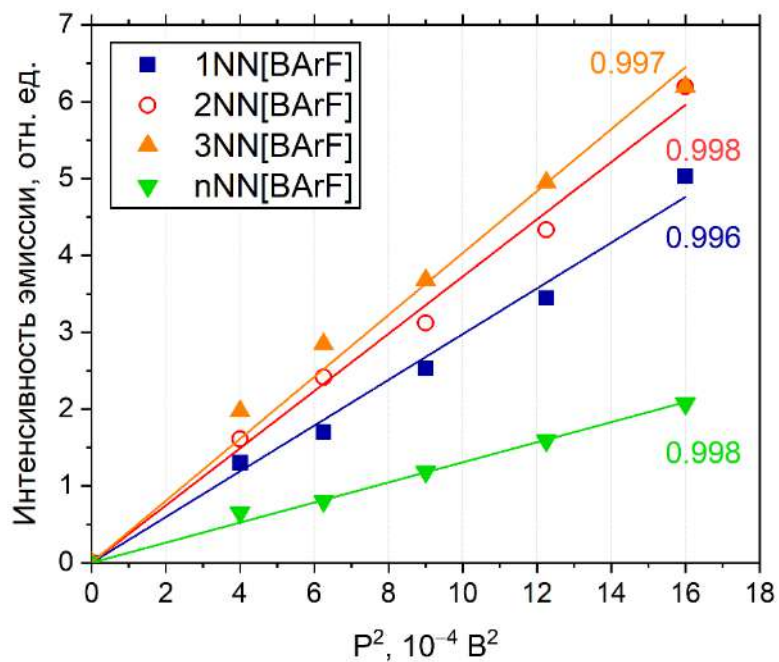


Рисунок П43. Зависимость интенсивности двухфотонной люминесценции от квадрата мощности накачки для комплексов серии NN[BArF] (MeCN, к.т.). R-факторы линейных аппроксимаций указаны рядом с графиками.

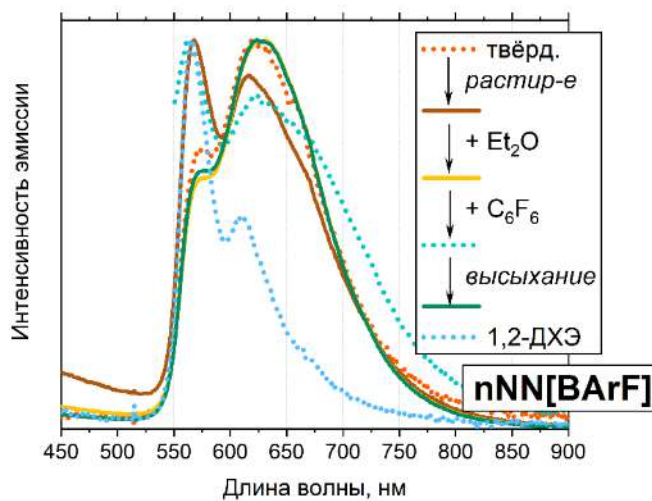
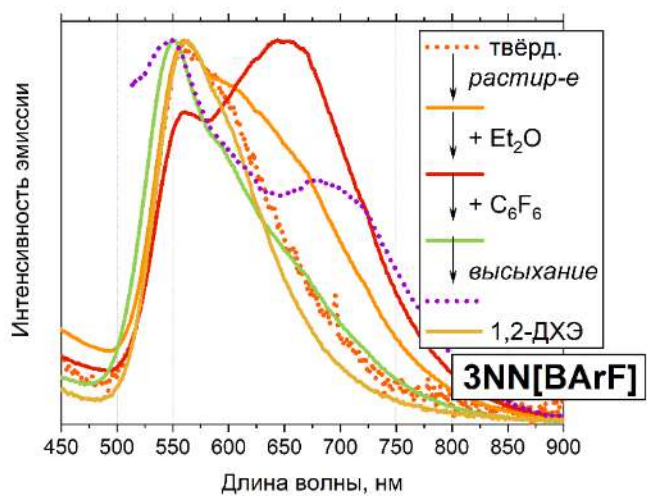
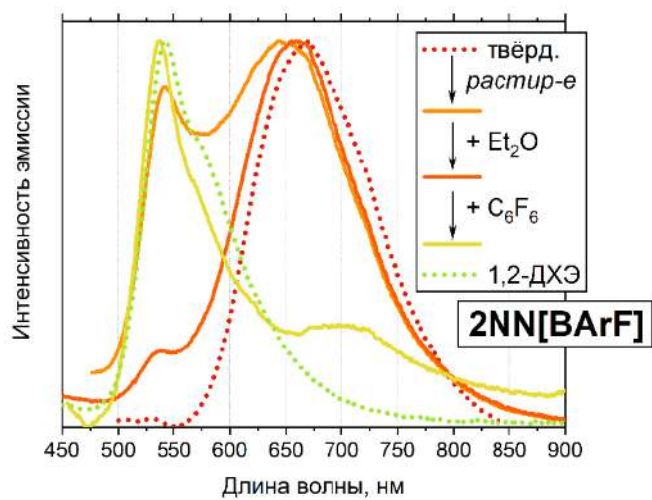


Рисунок П44. Нормализованные спектры эмиссии комплексов 2NN[BArF]–nNN[BArF], полученные в серии экспериментов по выявлению *stimuli-responsive* свойств, к.т.



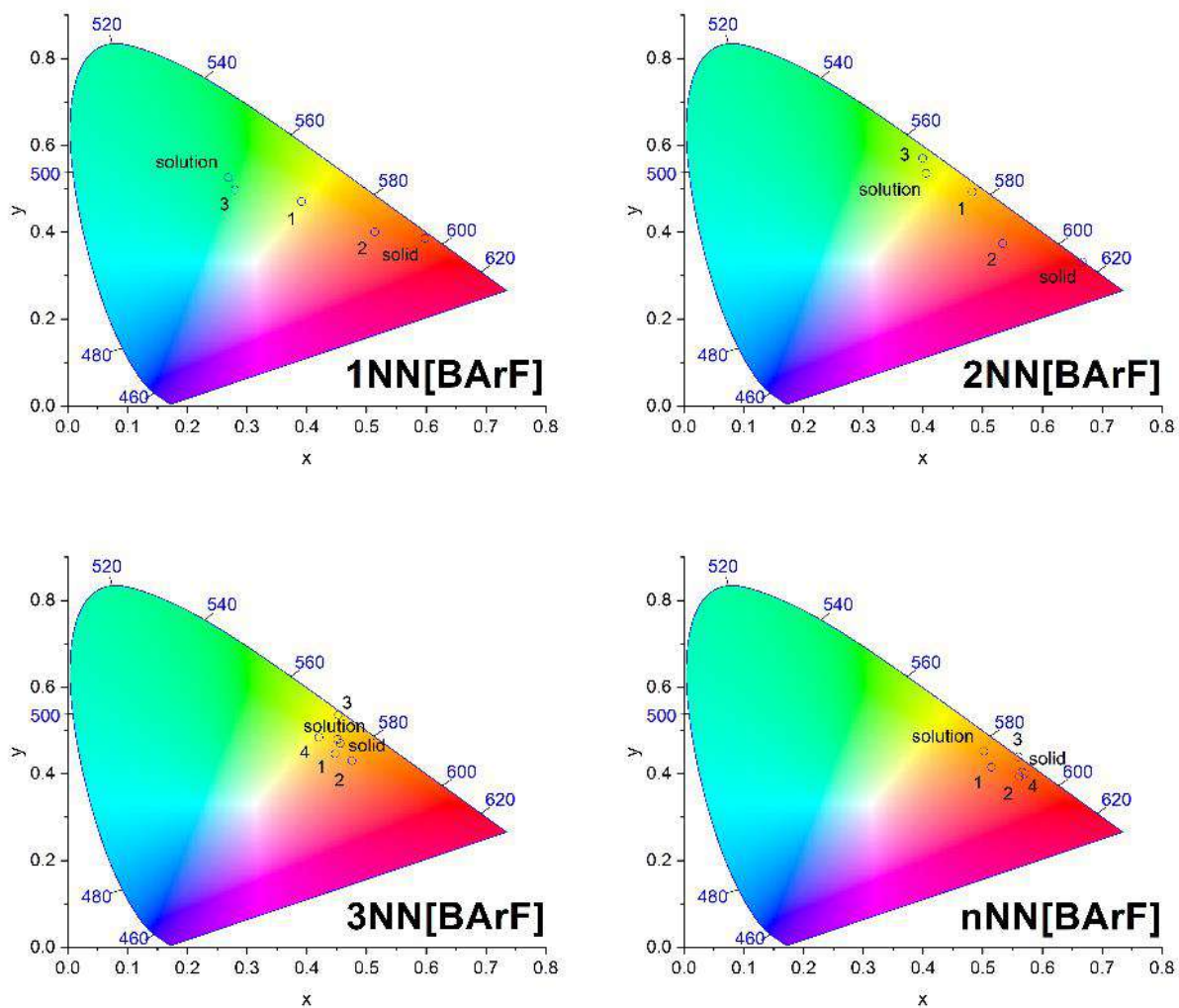


Рисунок П45. CIE 1931 координаты цветности для соединений NN[BArF] серии при разных условиях.

*Легенда:* **solution** [раствор 1,2-ДХЭ,  $10^{-5}$  М, к.т.], **solid** [аморфный порошок до растирания, к.т.], **1** [порошок после растирания]  $\rightarrow$  **2** [+ Et<sub>2</sub>O]  $\rightarrow$  **3** [+ C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>]  $\rightarrow$  **4** [высушенный после всех манипуляций порошок].

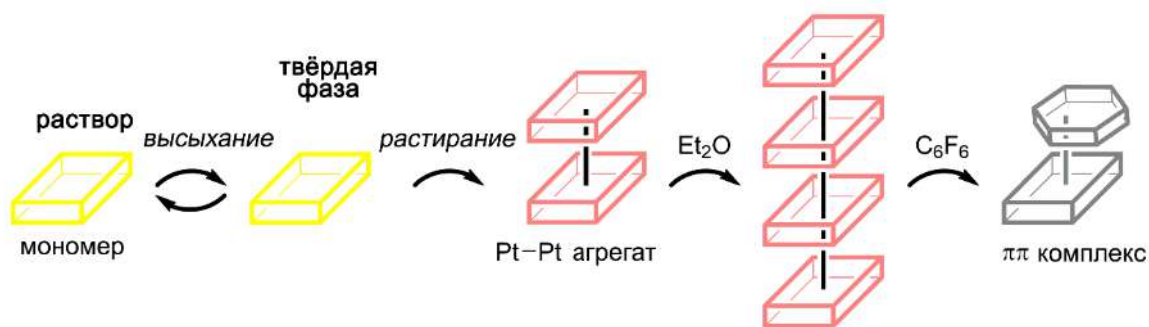


Рисунок П46. Схематическое изображение процессов, предположительно происходящих при исследовании *stimuli-responsive* свойств комплекса  $3\text{NN}[\text{BArF}]$  под ультрафиолетовым облучением (365 нм).

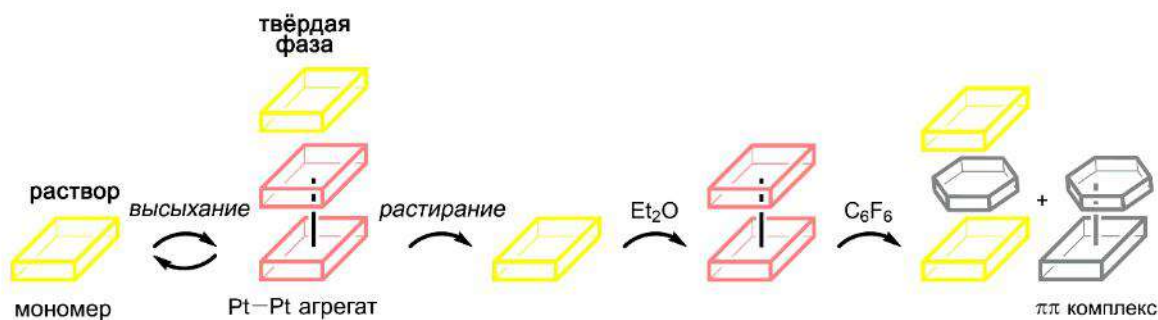


Рисунок П47. Схематическое изображение процессов, предположительно происходящих при исследовании *stimuli-responsive* свойств комплекса  $n\text{NN}[\text{BArF}]$  под ультрафиолетовым облучением (365 нм).

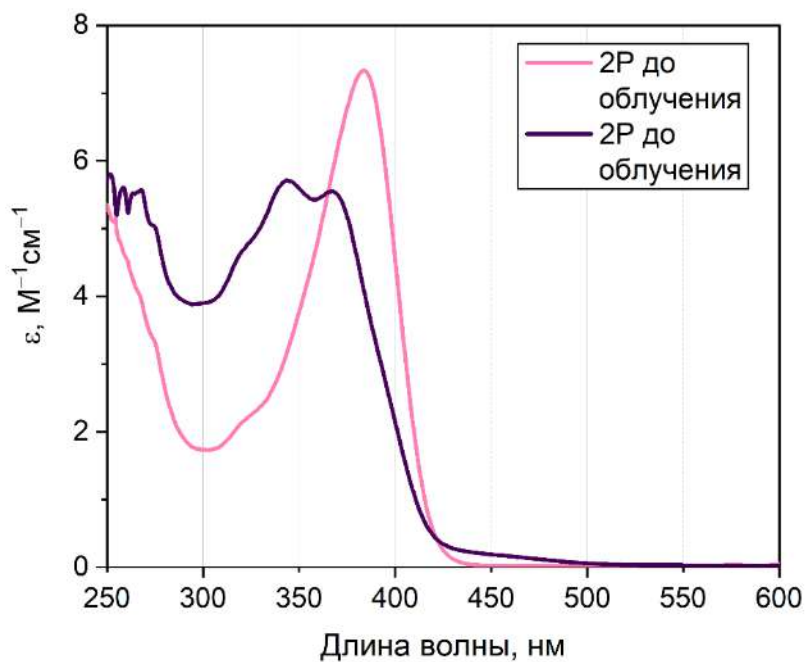


Рисунок П48. Спектр поглощения комплекса **2P[OTf]** до и после облучения ультрафиолетовым излучением (365 нм).

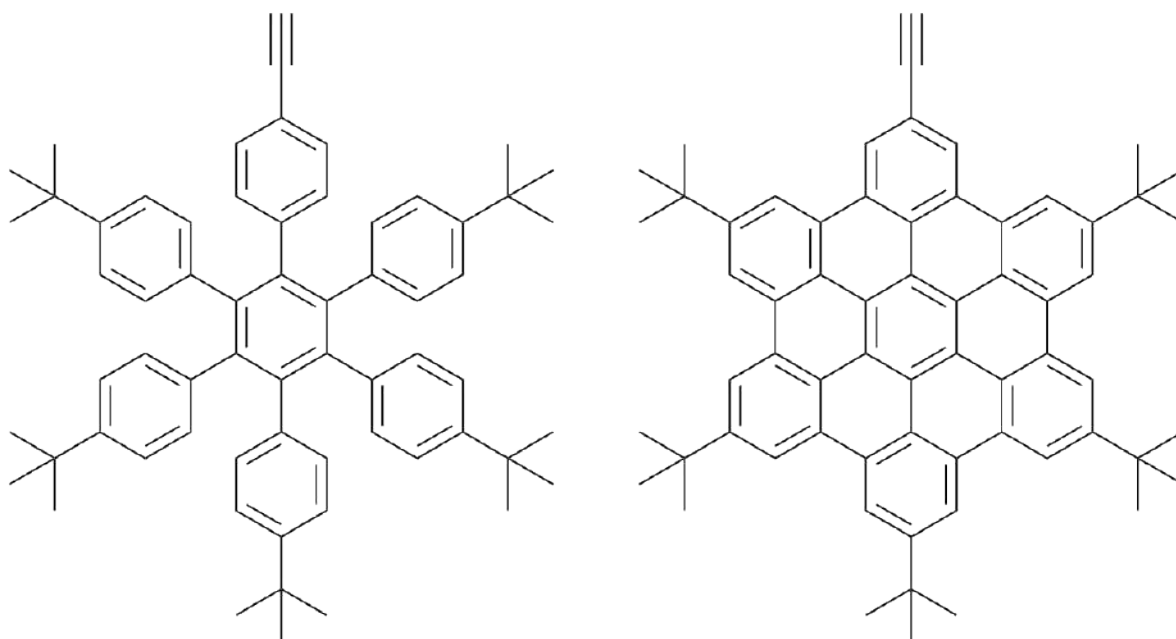


Рисунок П49. Лиганды, использованные в работе [43].

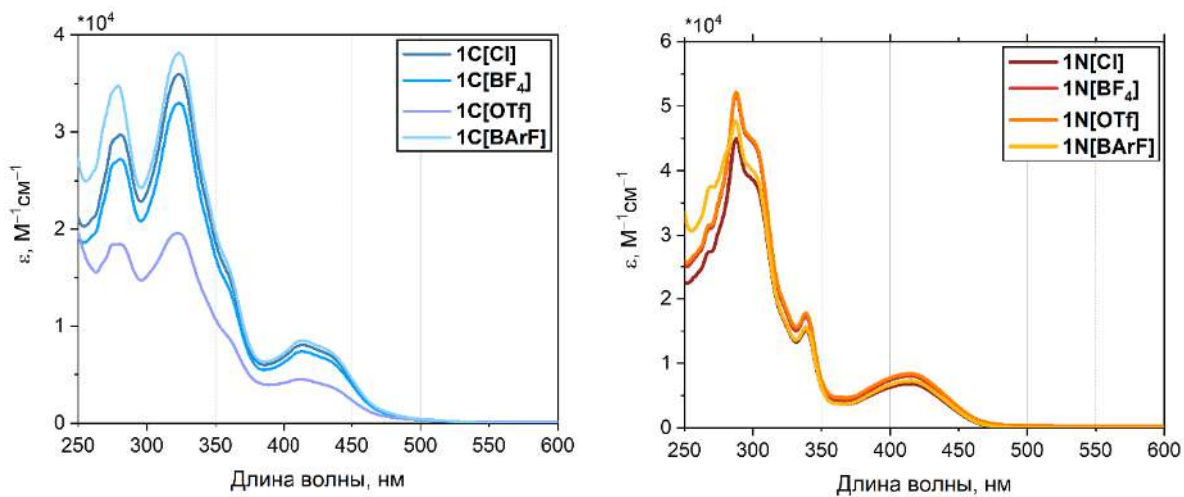


Рисунок П50. Спектры поглощения **C[X]** и **N[X]** серий.

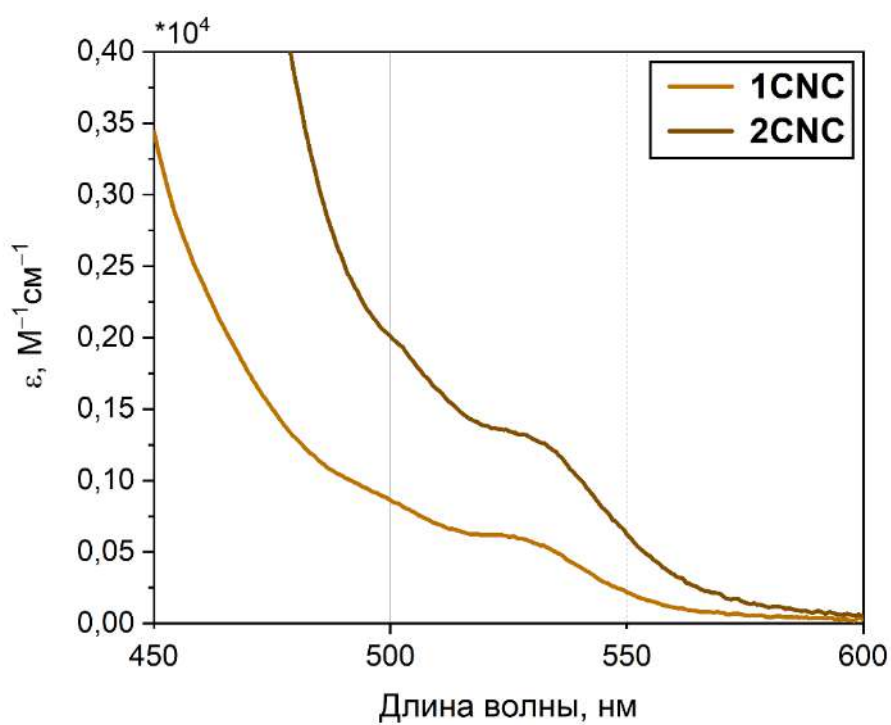


Рисунок П51. Фрагмент спектра поглощения **CNC** серии.

Таблица П1. Основные кристаллографические параметры соединений серии NN[Cl].

Соединение	1NN[Cl]	2NN[Cl]
Формула	C <sub>62</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>72</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt
Сингония	триклинная	орторомбическая
<i>a</i> (Å)	12.22580(10)	26.5050(5)
<i>b</i> (Å)	15.0341(2)	15.4826(3)
<i>c</i> (Å)	19.24880(10)	17.1901(4)
$\alpha$ (°)	89.8380(10)	90
$\beta$ (°)	73.6110(10)	90
$\gamma$ (°)	69.2840(10)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3156.20(6)	7054.2(3)
Молекулярная масса	1269.41	1287.19
Кристаллографическая группа (номер)	$P\bar{1}$ (2)	Pbcn (60)
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	6.864	5.132
Температура (К)	100.00(10)	99.9(3)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>-3</sup> )	1.336	1.212
Размер кристалла (мм <sup>3</sup> )	0.06×0.12×0.12	0.1×0.13×0.17
Дифрактометр	SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000	SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000
Излучение	Cu <i>K</i> <sub>α</sub>	Cu <i>K</i> <sub>α</sub>
Общие рефлексы	68717	25297
Уникальные рефлексы	11527	6504
Диапазон углов 2 $\theta$ (°)	8.09–138.15 (0.83 Å)	6.61–138.80 (0.82 Å)
Рефлексы с $ F_o  \geq 4\sigma_F$	10954	4730
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0317	0.0324
<i>R</i> <sub>σ</sub>	0.0182	0.0261
<i>R</i> <sub>1</sub> ( $ F_o  \geq 4\sigma_F$ )	0.0409	0.0480
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( $ F_o  \geq 4\sigma_F$ )	0.1116	0.1333
<i>R</i> <sub>1</sub> (все данные)	0.0426	0.0621
<i>wR</i> <sub>2</sub> (все данные)	0.1131	0.1527
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.049	1.024
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	2.41/–1.27	1.30/–0.61
CCDC номер	2269523	2269524
$R_1 = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $ ; $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ ; $w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP ]$ , где $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ ; $s = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p) \}^{1/2}$ где <i>n</i> число рефлексов, а <i>p</i> число уточняющих параметров.		

Таблица П2. Избранные структурные параметры соединений серии NN[Cl].

Длины связей, Å			Литературные данные, Å
	1NN[Cl]	2NN[Cl]	
Pt1–N1	2.054(3)	2.064(4)	1.959–2.077
Pt1–N2	2.062(3)	2.064(4)	
Pt1–C19	1.951(4)	1.966(6)	1.932–1.994
Pt1–C40	1.968(4)	1.966(6)	
C19–C20	1.211(6)	1.189(7)	1.072–1.247
C40–C41	1.205(6)	1.189(7)	
Углы между связями, °			Литературные данные, °
N1–Pt1–N2	78.88(13)	78.6(3)	76.81–79.27
C19–Pt1–C40	87.91(15)	87.4(3)	85.75–91.88

Таблица П3. Избранные структурные параметры соединений серии P[OTf].

Длины связей, Å			Литературные данные, Å
	1P[OTf]	nP[OTf]	
Pt1–C1	2.020(3)	2.024(4)	1.981–2.053
Pt1–P2	2.3143(7)	2.3053(9)	2.286–2.325
C1–C2	1.195(5)	1.186(6)	1.188–1.223
Углы между связями, °			Литературные данные, Å
C1–Pt1–C1'	180.0	180.0	179.68–180.0
P2–Pt1–P2'	180.0	180.0	179.68–180.0
C1–Pt1–P2	92.85(8)	92.16(11)	92.54–94.10
C1–Pt1–P2'	87.15(8)	87.84(11)	85.90–87.46

Таблица П4. Основные кристаллографические параметры соединений серии P[OTf] и CNC.

Соединение	1P[OTf]	nP[OTf]	1CNC
Formula	C <sub>86</sub> H <sub>76</sub> F <sub>6</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>88</sub> H <sub>68</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>79</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
<i>a</i> (Å)	9.27050(10)	9.5089(2)	24.9558(8)
<i>b</i> (Å)	14.1404(2)	11.4039(2)	12.2843(3)
<i>c</i> (Å)	14.58660(10)	19.8310(3)	21.9034(7)
$\alpha$ (°)	85.9460(10)	77.297(2)	90
$\beta$ (°)	79.6510(10)	78.273(2)	115.373(4)
$\gamma$ (°)	88.9410(10)	66.447(2)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1876.29(4)	1906.97(7)	6067.1(4)
Молекулярная масса	1734.55	1718.51	1507.42
Кристаллографическая группа (номер)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>I</i> 2/ <i>c</i> (15)
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	5.440	5.329	9.385
Температура (К)	99.99(10)	100.00(10)	100.00(10)
<i>Z</i>	1	1	4
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>-3</sup> )	1.535	1.496	1.650
Размер кристалла (мм <sup>3</sup> )	0.08×0.1×0.23	0.05×0.07×0.09	0.08×0.14×0.18
Дифрактометр	SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000	SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000	SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000
Излучение	Cu <i>K</i> $\alpha$	Cu <i>K</i> $\alpha$	Cu <i>K</i> $\alpha$
Общие рефлексy	36952	18463	5420
Уникальные рефлексy	6965	7051	5420
Диапазон углов 2 $\theta$ (°)	6.17–138.46 (0.82 Å)	4.61–138.33 (0.82 Å)	7.84–138.18 (0.83 Å)
Рефлексy с $ F_o  \geq 4\sigma_F$	6772	6883	5196
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0859	0.0430	0.0395
<i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0507	0.0492	0.0348
<i>R</i> <sub>1</sub> ( $ F_o  \geq 4\sigma_F$ )	0.0382	0.0415	0.0482
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( $ F_o  \geq 4\sigma_F$ )	0.0914	0.1052	0.1425
<i>R</i> <sub>1</sub> (все данные)	0.0397	0.0425	0.0494
<i>wR</i> <sub>2</sub> (все данные)	0.0924	0.1063	0.1441
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.037	1.064	1.074
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	2.35/–1.88	1.43/–1.58	3.83/–1.41
CCDC номер	2360483	2360484	2383597
<i>R</i> <sub>1</sub> = $\Sigma  F_o  -  F_c  /\Sigma F_o $ ; <i>wR</i> <sub>2</sub> = $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ; <i>w</i> = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , где <i>P</i> = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; <i>s</i> = $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)]/(n - p)\}^{1/2}$ где <i>n</i> число рефлексов, а <i>p</i> – число уточняющих параметров.			

Таблица П5. Избранные структурные параметры соединения **1CNС**.

Длины связей, Å		Углы между связями, °	
Pt1–N1	2.016(6)	C1–Pt1–C17	160.5(3)
Pt1–C1	2.064(7)	N1–Pt1–C1	80.4(3)
Pt1–C17	2.063(7)	N1–Pt1–C17	80.1(3)
Pt1–C18	1.944(7)	C1–Pt1–C18	99.1(3)
C18–C19	1.228(10)	C17–Pt1–C18	100.3(3)

Таблица П6. Люминесцентные характеристики однофотонных и двухфотонных измерений комплексов **NN[BArF]** серии в растворе ацетонитрила, к.т.

Комплекс	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{эм}}$ , нм	$\tau$ , ** нс		$\Phi$ , *	$\sigma_{\text{TPA}}$ ***, ГМ	$\sigma_{\text{TPF}}$ ***, ГМ
			аэр.	деаэр.	% аэр.		
<b>1NN[BArF]</b>	307, 318, 372	510	20.1	20.8	<1	24	0.2
<b>2NN[BArF]</b>	266, 321, 339, 390	537	203.4	2533.7	<1	56	0.3
<b>3NN[BArF]</b>	273, 323, 336, 390	558	182.7	5026.9	<1	397	0.3
<b>nNN[BArF]</b>	320, 350, 386	563	377.8	21189.3	<1	178	0.1

\*  $\lambda_{\text{возб}}$  365 нм. \*\*  $\lambda_{\text{возб}}$  351 нм \*\*\*  $\lambda_{\text{возб}}$  790 нм



Таблица П7. Фотофизические свойства комплексов NN[BArF] серии после растирания и обработки парами Et<sub>2</sub>O

Комплекс	$\lambda_{эм}$ после растирания,* нм	$\lambda_{эм}$ после обработки Et <sub>2</sub> O,* нм	$\tau$ после растирания** нс	$\tau$ после обработки Et <sub>2</sub> O,** нс	QY после растирания,* %
1NN[BArF]	503, 634	500, 638	598 [503 нм] 904 [634 нм]	250 [500 нм] 713 [638 нм]	20.8
2NN[BArF]	541, 649	537***, 659	1010 [541 нм] 808 [649 нм]	529 [659 нм]	7.4
3NN[BArF]	560, ~648	562, 648	1026 [560 нм] 863 [648 нм]	850 [562 нм] 796 [648 нм]	3.5
4NN[BArF]	568, 617	574, 628	4247 [568 нм] 2601 [617 нм]	3110 [574 нм] 2222 [628 нм]	2.4

\*  $\lambda_{возб}$  365 нм. \*\*  $\lambda_{возб}$  351 нм. \*\*\* очень низкая интенсивность