

Химия элементоорганических соединений

УДК 547.1+548.3+548.312.4+548.312.5+548.314.5

DOI: 10.14529/chem230301

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОДНУ СВЯЗЬ ПЛАТИНА – УГЛЕРОД. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В.В. Шарутин, А.Р. Зыкова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2023 г., систематизированы и описаны методы синтеза и особенности строения органических соединений платины, содержащих одну связь платина – углерод. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к их получению. Представлены химические свойства этих соединений платины, схемы получения и некоторые механизмы реакций. Приведены сведения о биологической активности, каталитических и фотолюминесцентных свойствах.

Ключевые слова: синтез, строение, органические соединения платины, связь платина – углерод

Введение

Органические соединения платины могут иметь в своем составе одну, две, три и четыре связи Pt–C. В настоящем обзоре рассматриваются соединения платины, содержащие одну связь Pt–C. Известно, что координационное число атома платины может достигать высоких значений из-за высокой координационной емкости атома платины, в координационную сферу которой могут входить полидентатные лиганды, содержащие потенциальные координирующие центры, наряду с одноэлектронным органическим заместителем.

Вопросы синтеза и строения некоторых ионных комплексов платины(VI) с катионами тетраорганилфосфония ранее обсуждались в обзоре [1]. В настоящем обзоре обсуждаются различные методы получения соединений платины, содержащие одну связь Pt–C, как, например, по реакции циклометаллирования, являющейся наиболее простым и удобным методом активации химически инертных связей C–N и получения соединений со связью металл – углерод, для которых рассмотрены реакции *цис*-, *транс*-окислительного присоединения, восстановительного отщепления, Мак-Мурри, [3+2]-циклоприсоединения и др.

Комплексы платины представляют практический интерес, поскольку благодаря уникальным свойствам применяются во многих сферах. Так, открытие цитотоксических свойств соединений платины положило начало их интенсивным исследованиям химиками разных стран, что привело к созданию препаратов, используемых в медицине для лечения онкологических заболеваний. Показано, что соединения платины проявляют противовоспалительные, противомикробные и противогрибковые свойства. В литературе известно, что некоторые полученные ранее соединения платины обладают цитотоксичностью, которая в значительной степени определяется лигандным окружением, и при правильной настройке целевых комплексов могут быть получены соединения, не обладающие существенной токсичностью. В то же время известны многочисленные примеры применения комплексов платины как катализаторов, например, в реакциях гидросилилирования, межмолекулярного гидроаминирования, фотокаталитического окисления сульфидов. Комплексы платины проявляют уникальные фотофизические и химические свойства.

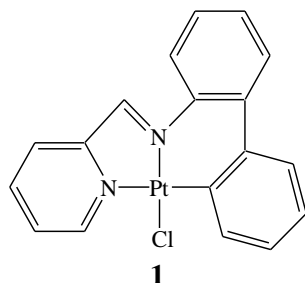
Таким образом, преимуществом органических соединений платины является возможность относительно легкой настройки их свойств, что позволяет создавать соединения, обладающие необходимыми характеристиками, под конкретные прикладные задачи.

Поэтому синтез новых соединений платины и исследование взаимосвязи строения и свойств остается актуальной темой в химии элементоорганических соединений.

I. Синтез и реакционная способность соединений платины со связью C–Pt

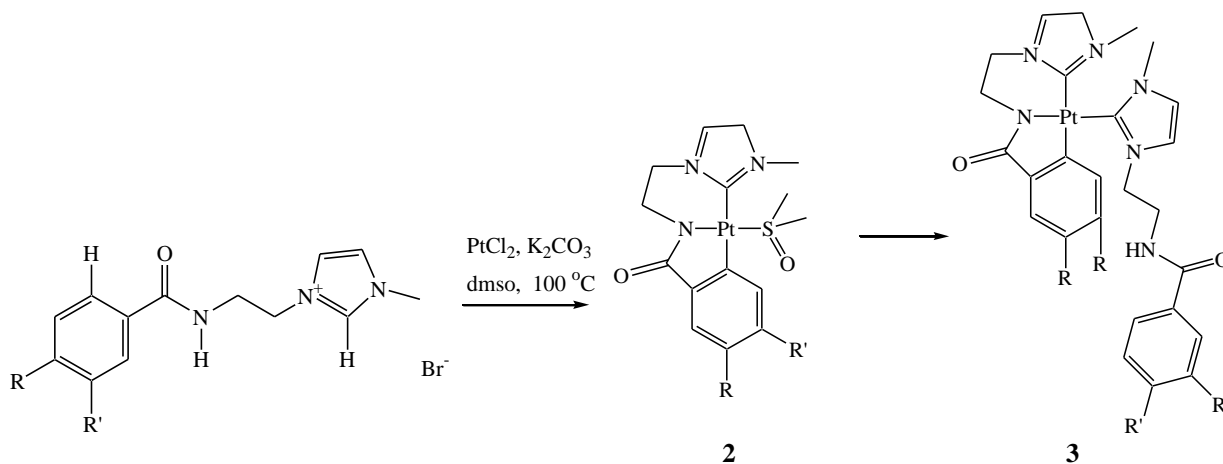
Методы синтеза

Синтезированы и структурно охарактеризованы циклометаллированные и нециклометаллированные комплексы Pt(II) с лигандами на основе азо- или имида [2], например, комплекс (1):



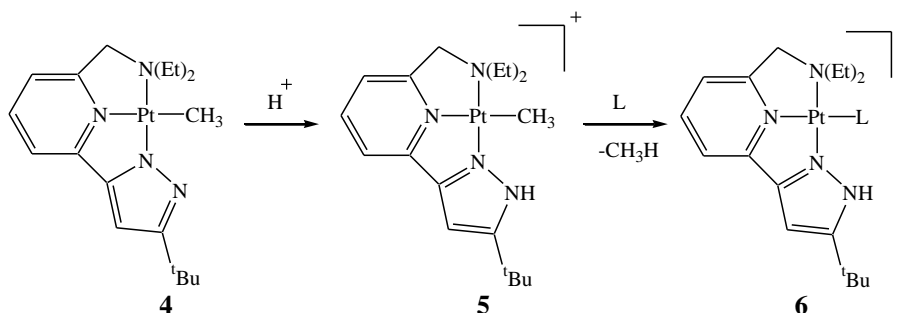
Такие комплексы имеют искаженную плоско-квадратную структуру, циклометаллирование приводит к образованию шестичленного кольца, причем на направления реакций циклометаллирования оказывает присутствие воды в растворителе.

Найдено, что бромиды имидазолия, функционализированные ариламиноэтилом, полученные из соответствующих N-(2-бромэтил)бензамидов $\text{ArC(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ($\text{Ar} = 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, Ph, 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$) и 1-метилимидазола, реагируют с дихлоридом платины в ДМСО в присутствии основания при 100 °С с образованием *орто*-металлированных комплексов платины(II) (2, 3) [3].

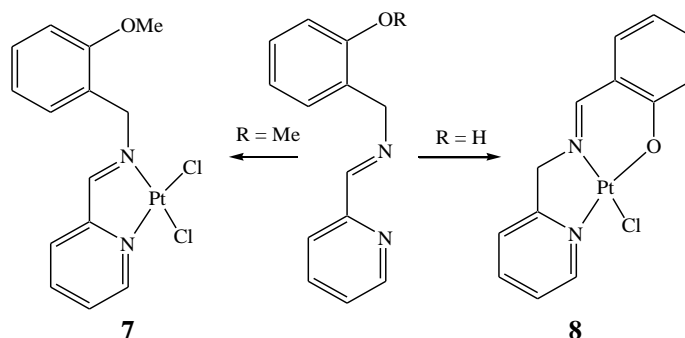


Образующийся лиганд в комплексе 3 представляет собой тридентатную дианионную систему $[\text{C,N,C}]^{2-}$ клещевого типа, связанную с плоско-квадратным металлическим центром через атомы углерода карбена и *орто*-металлированного арена, а также атом азота амидной группы. Координированный ДМСО может быть заменен другими N-гетероциклическими карбенами, что приводит к образованию как гомо-, так и гетеролептических *бис*(карбеновых) комплексов платины(II).

Реакции металлирования 2-(5-*трет*-бутилпиразол-3-ил)-6-(диэтиламинотетил)пиридина (HNNN)Et и 2,6-*бис*(5-*трет*-бутил-1H-пиразол-3-ил)пиридина (HNNNH) соединениями Pt(II) приводит к образованию нейтральных комплексов Pt(*NNN)EtCH₃ (4), для которых исследованы реакции с кислотами [4]. Показано, что протонирование происходит преимущественно на пиразолатном участке (комплекс (5)), а для высвобождения метана требуется дополнительная кислота (комплекс (6)).

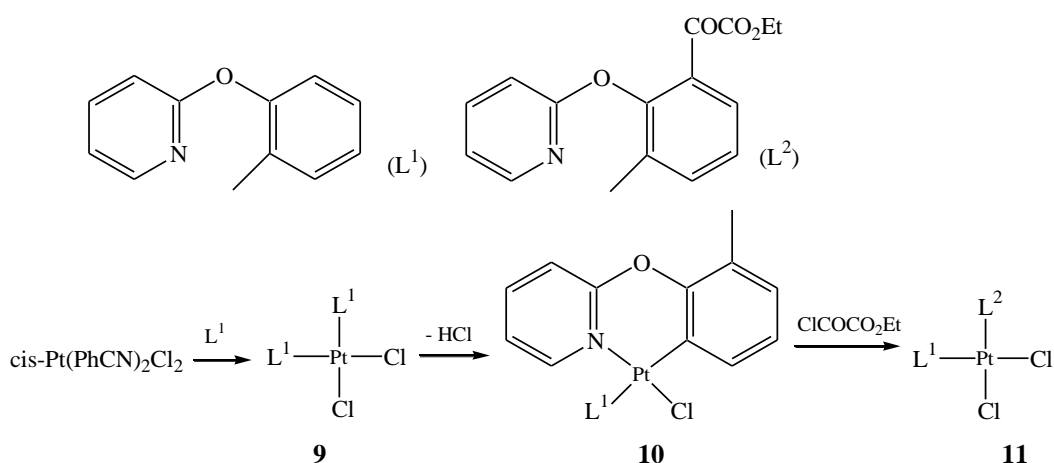


Заметные отличия наблюдаются в реакциях комплексов платины(II) с пиридиновыми лигандами $2-C_5H_4NCH=NCH_2-C_6H_4OR$ ($R = Me, H$) [5].



При взаимодействии с лигандом $2-C_5H_4NCH=N-2-C_6H_4OMe$ (L^1) происходит образование комплекса $[PtCl_2(L^1)]$ (**7**). Однако при взаимодействии с $2-C_5H_4NCH=N-2-C_6H_4OH$ (L^2) лиганд L^2 подвергается протонной миграции и происходит депротонирование с образованием комплекса (**8**).

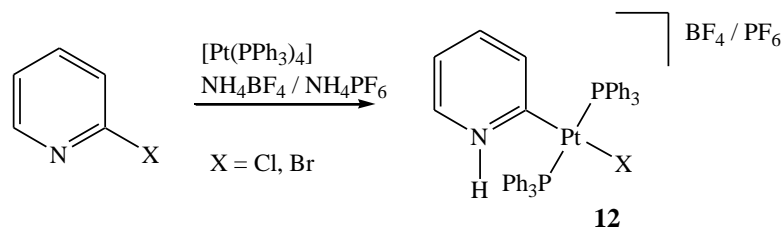
При катализируемом Pt C–H ацилировании 2-(2-метилфенокси)пиридина (L^1) этилхлороацетатом с получением этил-2-(3-метил-2-(пиридин-2-илокси))фенил-2-оксоацетата (L^2) исследованы возможные стадии реакции, участвующие в каталитическом цикле, которые включают лигандный обмен прекатализаторов *cis*- и *trans*- $Pt(PhCN)_2Cl_2$ с L^1 (комплекс (**9**)), внутримолекулярную C–H-активацию (циклометаллирование) *cis*- и *trans*- $Pt(L^1)_2Cl_2$ (**10**) и ацилирование *trans*-циклометаллированного комплекса платины (**11**), образующегося в результате реакции активации C–H [6].



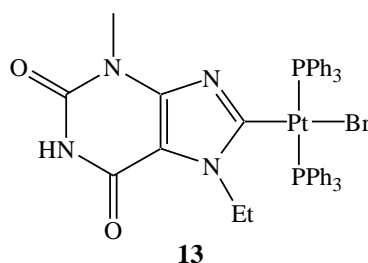
Cis-координационные соединения, включая промежуточные комплексы платины, показали гораздо более высокую реакционную способность в отношении лигандного обмена и активации C–H, чем их *trans*-изомеры. При ацилировании *trans*-циклоплатинированного комплекса образуются как *cis*-, так и *trans*-платиновые комплексы $Pt(L^1)(L^2)Cl_2$.

Химия элементоорганических соединений

Окислительное присоединение 2-галогенпиридинов или 2-хлорхинолина к нульвалентному комплексу платины в присутствии источника протонов приводит к комплексам, содержащим пиридиновые лиганды. Так, окислительное присоединение 2-галогенфункционализированных производных пиридина к комплексу платины $Pt(PPh_3)_4$ в присутствии NH_4BF_4 или NH_4PF_6 приводит к образованию комплекса платины с *транс*-расположением двух лигандов PPh_3 (**12**), где $X = Cl, Br$ [7].

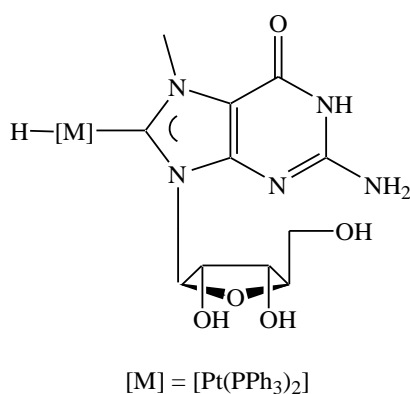


По той же реакции окислительного присоединения 8-бром-7-этил-3-метилксантина к нульвалентному комплексу платины $Pt(PPh_3)_4$ получен нейтральный *транс*-комплекс (**13**), включающий азолатный лиганд теобромина [8].

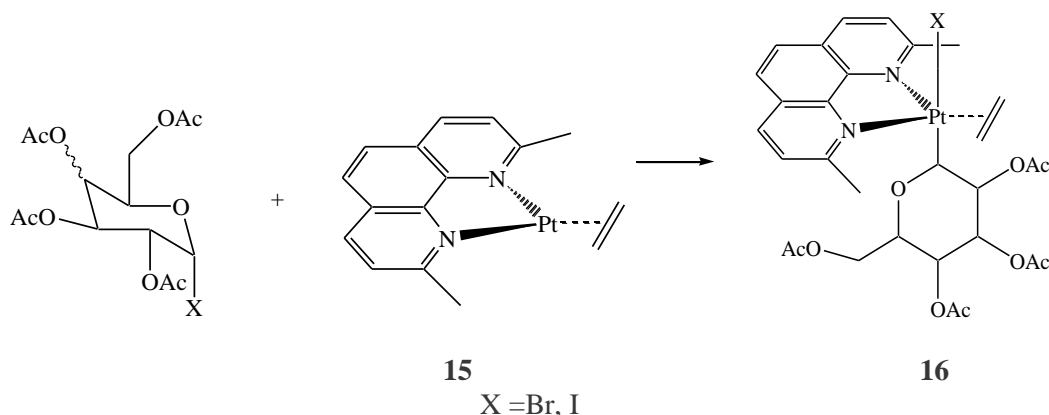


Показано, что вначале образуется *цис*-производное, которое полностью превращается в термодинамически более устойчивый *транс*-комплекс при нагревании в течение 3 суток.

7-Метилгуанозин, способность которого образовывать ирид/ННС известна десятилетиями, реагирует с $Pt(PPh_3)_4$ в диметилформамиде посредством C–H окислительного присоединения с образованием новых связей: платиноуглеродной и платиногидридной. В результате был выделен гидридо–Pt(II)-карбеновый комплекс **14** [9].

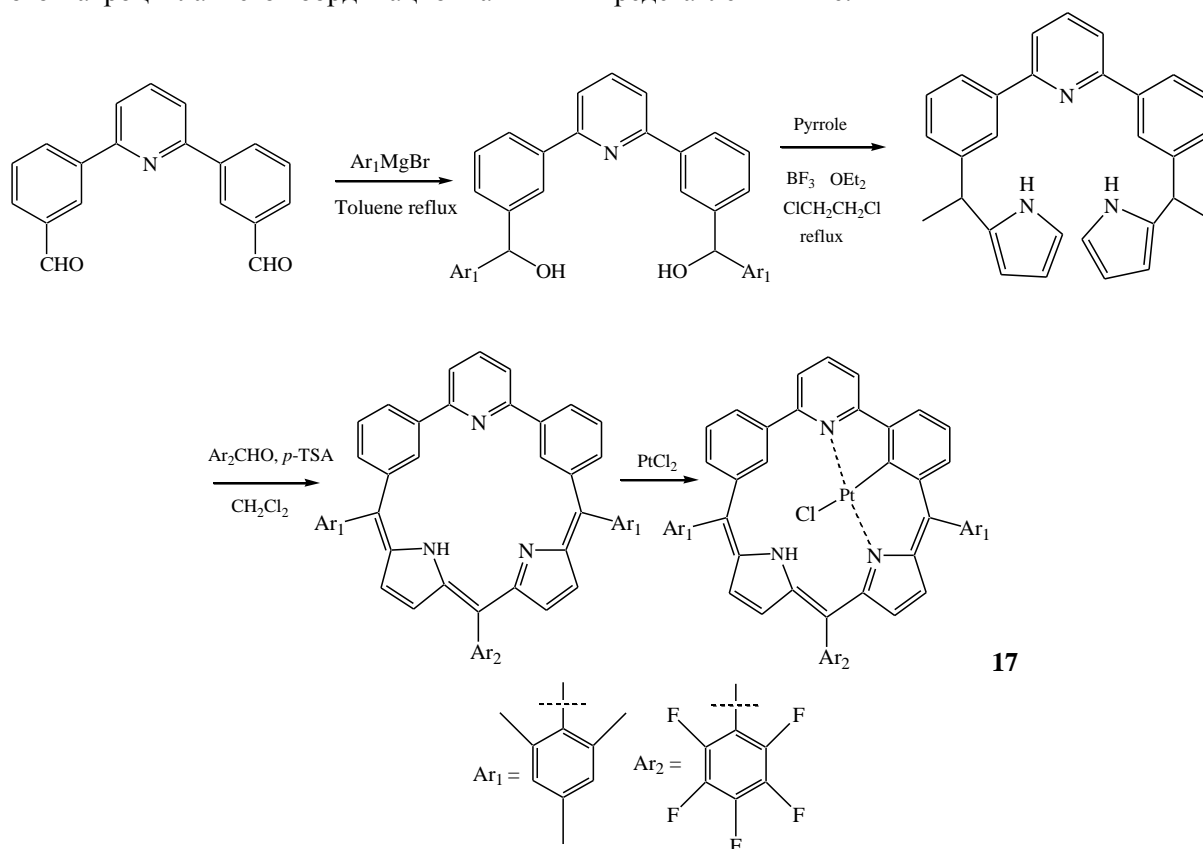


Основным продуктом реакции окислительного присоединения α -глюкозил- и α -галактозилгалогенидов с комплексом платины (**15**) является комплекс пятикоординационной платины(II) (**16**), содержащий в аксиальном положении α -гликозильный фрагмент в необычной конформации [10].

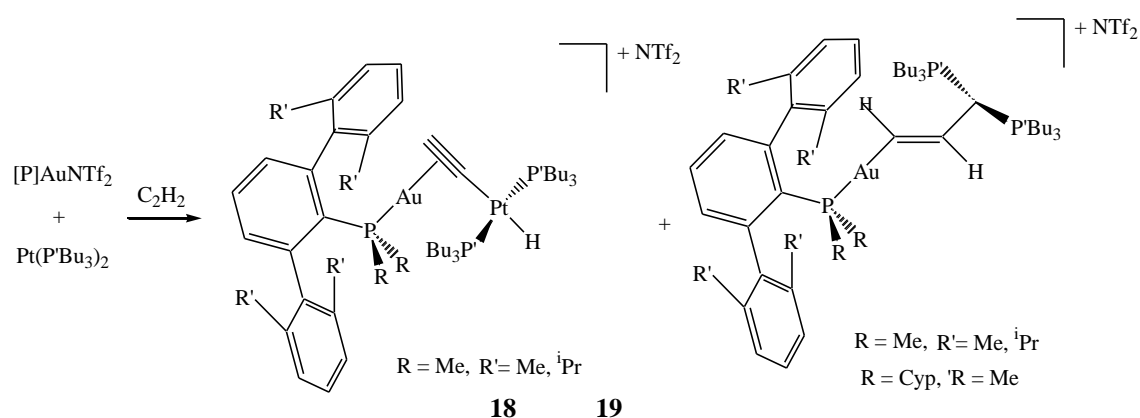


Экспериментальные данные, наряду с расчетами DFT, указывают на радикально-цепной механизм реакции.

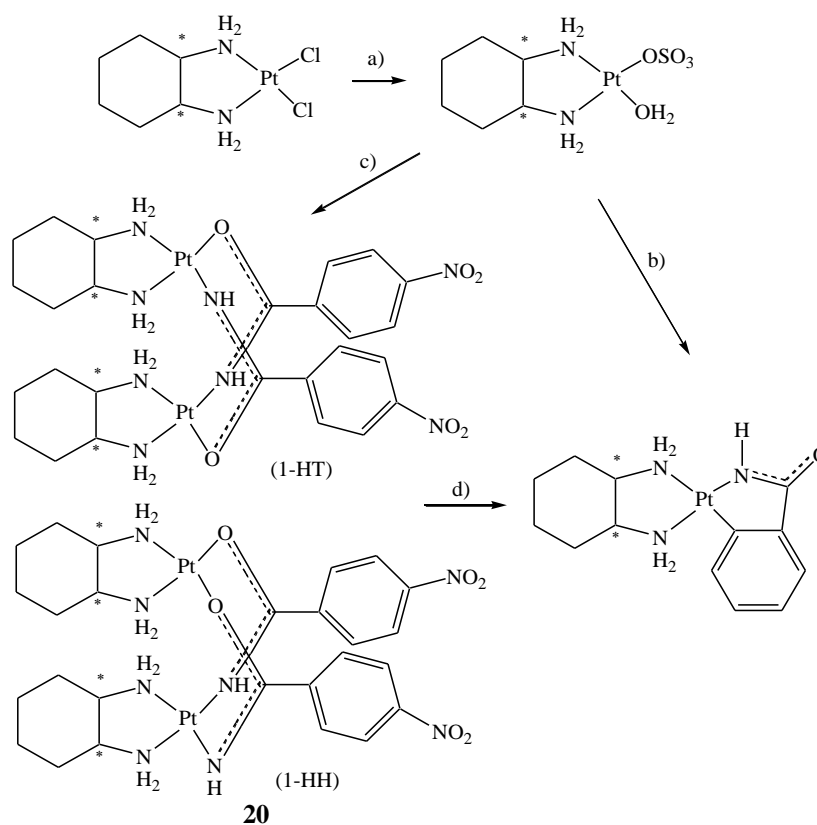
Макроцикл с ядром N_3C_2 успешно получают введением звена 2,6-ди-*m*-фенилпиридина [11]. Ядро используется для стабилизации иона Rh(I) в режиме связей N–Rh(I)–N и иона Pt(II) в режиме (N \wedge C)N с образованием несимметричного металлоорганического комплекса (**17**). Синтез целевого макроцикла и его координационная химия представлены ниже.



Введение переходных металлов в системы фрустрированных пар Льюиса в последние годы привлекает значительное внимание. В работе [12] сообщается о трех фрустрированных системах, содержащих металлы, на основе комбинаций Au(I)/Pt(0) и их реакционной способности по отношению к ацетилену и фенилацетилену. Фрагменты золота(I) стабилизированы тремя объемными фосфинами, несущими терфенильные группы. Найдено, что тонкие модификации заместителей этих лигандов оказались критически важными для контроля региоселективности активации ацетилена и распределения продуктов (R = Me, R' = Me (**18**), R = Me, R' = ⁱPr (**19**)), возникающих в результате расщепления связей C(sp)–H ацетилена.



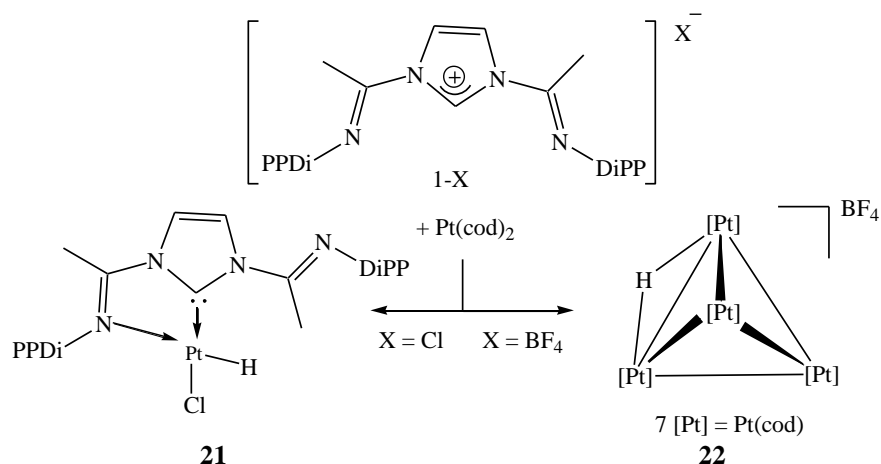
Методом одnoreакторного синтеза получены σ -связанные органические соединения платины, содержащие *орто*-металлированный *пара*-нитробензамидат или 1-нафталинметиламин [13]. Был выделен димер с бензамидатным лигандом (**20**), соединяющим две единицы Pt, и он, по-видимому, представляет собой смесь изомеров «голова к голове» (НН) и «голова к хвосту» (НТ).



a) $Ag_2SO_4, H_2O, 25\text{ }^\circ C$, b) 4-нитробензонитрил, $90\text{ }^\circ C$, c) 4-нитробензонитрил $70\text{ }^\circ C$, d) $90\text{ }^\circ C$

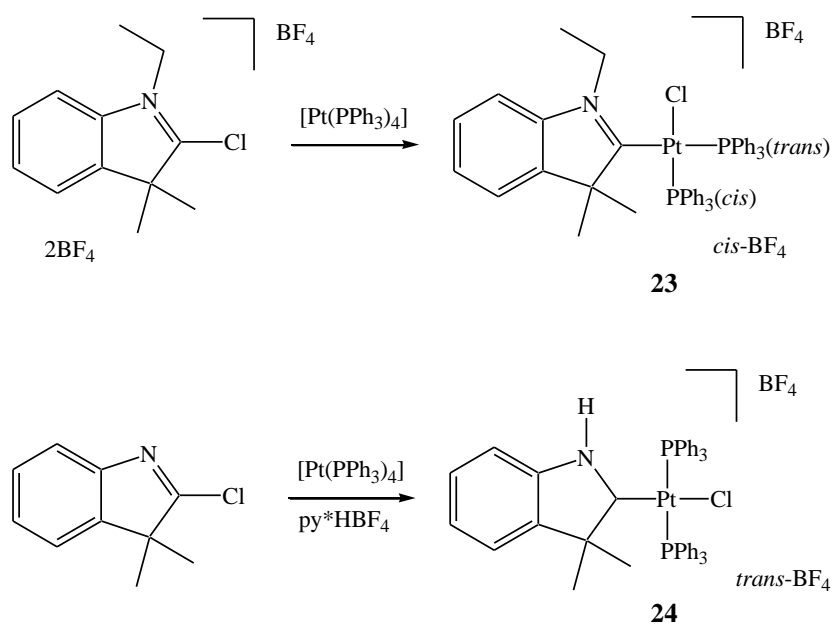
Расстояния между металлическим центром и двумя атомами азота существенно различаются (2,139 и 2,055 Å) из-за более сильного *транс*-влияния σ -связанного углерода по отношению к атому азота; однако обе связи длиннее, чем связь с NH (2,011 Å), которая имеет sp^2 -гибридизацию.

Потенциальный предшественник лиганда пинцера типа NimineCNHCNimine бис(имин)имидазолиевая соль $\cdot Cl$ реагирует с $[Pt(cod)_2]$ с образованием гидридного комплекса $Pt(II)NHC$ (**21**), в котором предпочтительнее является координация хлорида и хелатирование CNHCNimine [14].

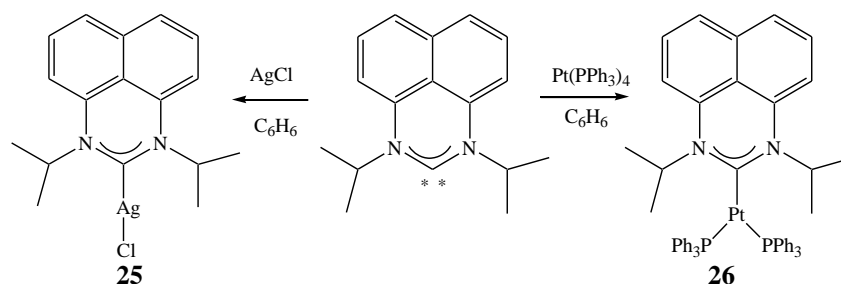


Реакцией *бис*(имин)имидазолиевой соли $\cdot \text{BF}_4$, которая является известным источником хорошо изученных лигандов NHC, с $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ был получен тетраэдрический кластер $[\text{Pt}_4(\mu\text{-H})(\text{cod})_4]\text{BF}_4$ (**22**).

Показано, что прекурсор циклического (алкил)(амино)карбена (СААС) 2BF_4 реагирует с $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ с образованием *цис*-комплекса (**23**). Незамещенный атом азота в кольце может быть протонирован с образованием *транс*-комплекса (**24**), несущего протонный лиганд СААС (pСААС) [15].

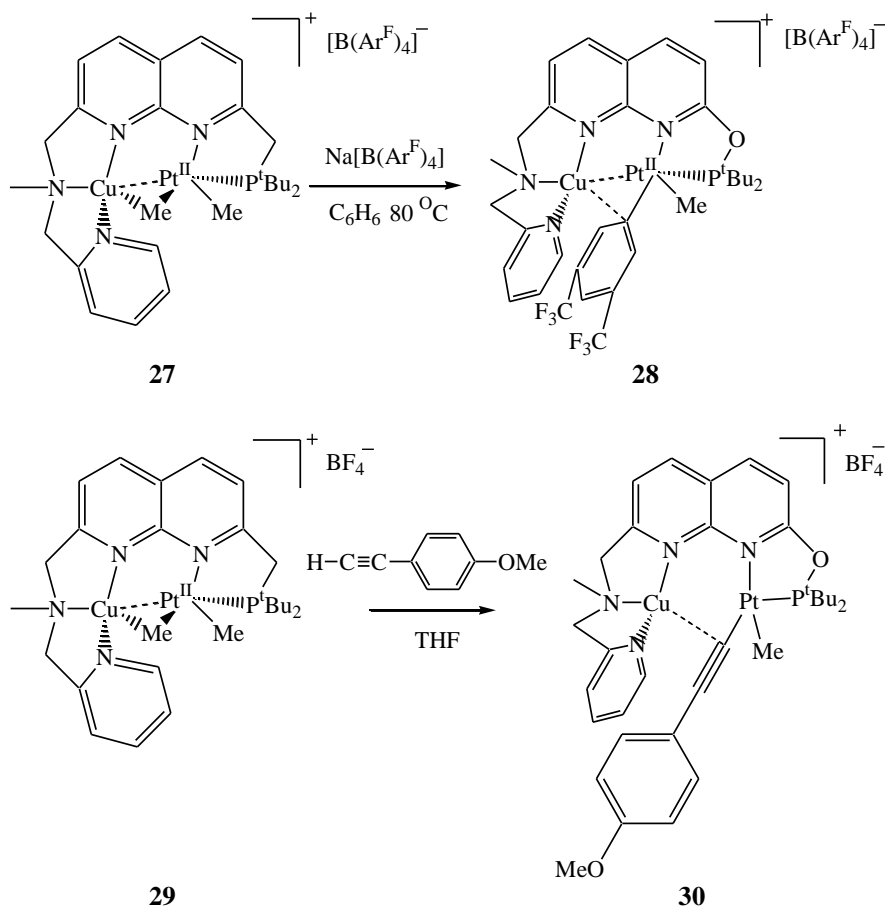


N-гетероциклические карбены (NHC) являются важными вспомогательными лигандами для металлоорганической химии и, хотя было синтезировано много представителей этого типа соединений, наиболее распространенные из них содержат пятичленные кольца имидазола или бензимидазола. Отмечено, что в отличие от комплексов NHC, построенных на пятичленных циклах, которые обычно сопряжены, исследование вариантов NHC с шестичленным циклом было сосредоточено на $\text{N,N}'$ -диамидокарбенах. Имеющиеся в литературе сообщения о сопряженных шестичленных циклах NHC ограничены комплексами металлов с пиримидиновым каркасом, которые находятся в узком диапазоне от шести до восьми d-электронов (для металлов из 8–10 групп). Поэтому в работе [16] демонстрируется синтез двух комплексов металлов d^{10} с пиримидиновым каркасом (**25**, **26**).



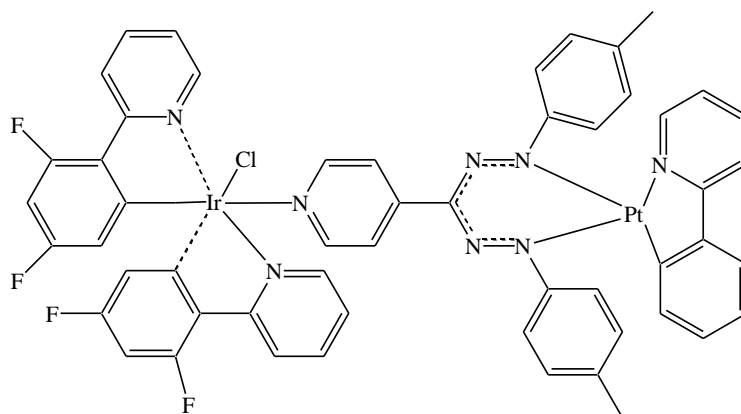
Все комплексы охарактеризованы методами РСА, ЯМР и дополнительными спектроскопическими методами.

В работе [17] сообщается о селективном образовании гетеробиметаллических комплексов Pt(II)/Cu(I) (**27–30**), с помощью которых можно легко добиться процессов активации связи путем изменения реакционной способности обычных платиноорганических соединений за счет их взаимодействия с другим металлическим центром.



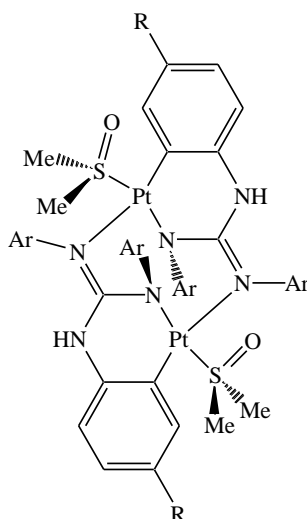
Взаимодействие центра Cu с центром Pt и с алкильной группой, связанной с Pt, повышает устойчивость $PtMe_2$ к нежелательному циклометаллированию. Наличие центра CuI также обеспечивает легкое трансметаллирование из электронодефицитного тетраарилборатного аниона $[B(ArF)_4]^-$ и мягкий разрыв связи C–H терминального алкина, чего не наблюдалось в отсутствие электрофильного центра Cu. Исследование DFT показывает, что центр Cu связывает алкиновый субстрат и активирует его концевую связь C–H.

Конструкции с пиридин-замещенными лигандами обеспечивают простую и модульную сборку двухъядерных координационных соединений, связанных с окислительно-восстановительными мостиковыми лигандами. Например, так получен биядерный комплекс платины и иридия (**31**), в котором наблюдаются различные способы связывания лиганда [18].



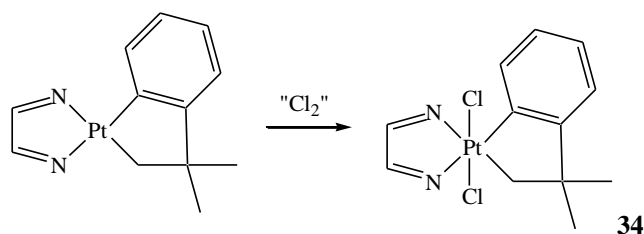
31

В работе [19] сообщается о синтезе двух биядерных циклоплатинированных гуанидинатных комплексов (32) и (33), строение которых установлено методом РСА.

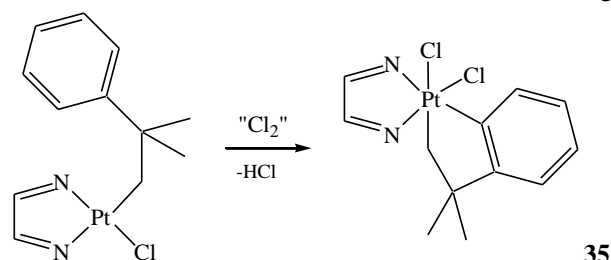
32: Ar = Ph, R = H; 33: Ar = 4-MeC₆H₄, R = Me

Реакционная способность некоторых соединений платины

Сообщается о реакциях галогенов или их эквивалентов с циклонофилплатиновым комплексом [Pt(CH₂CMe₂C₆H₄)(phen*)], phen* = 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин [20].



34

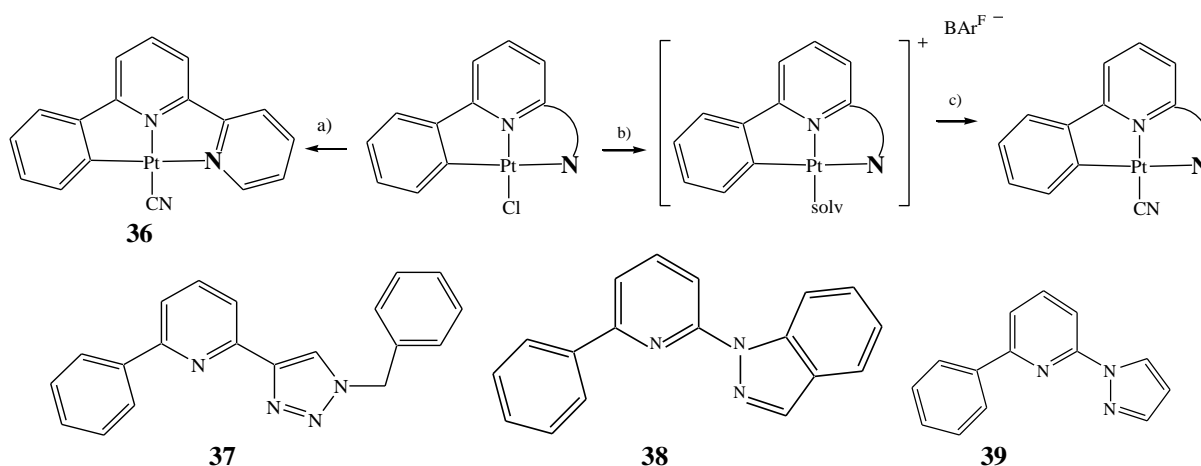


35

Химия элементоорганических соединений

Реакции протекают путем кинетически контролируемого *транс*-окислительного присоединения с образованием *транс*-[PtX₂(CH₂СMe₂С₆H₄)(phen*)], X = Cl (**34**). Когда X = Br или I, происходит образование продуктов *цис*-окислительного присоединения *цис*-[PtX₂(CH₂СMe₂С₆H₄)(phen*)], X = Br, I. Комплекс *цис*-[PtCl₂(CH₂СMe₂С₆H₄)(phen*)] (**35**) получен реакцией [PtCl(CH₂СMe₂С₆H₅)(phen*)] с эквивалентом хлора в реакции, которая включает стадию циклометаллирования платины(IV).

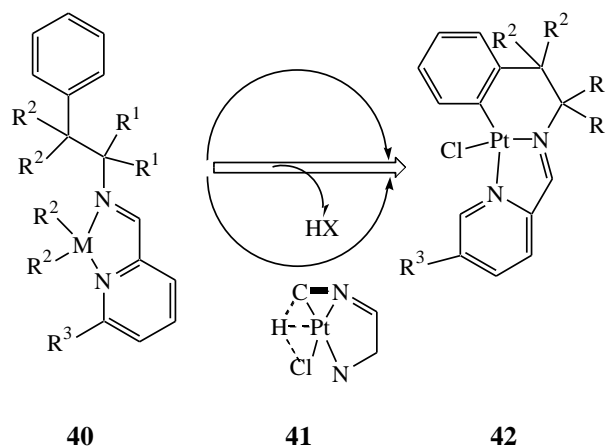
Плоские циклометаллированные комплексы [Pt(C[^]N[^]N)CN], содержащие цианидный лиганд, могут участвовать в образовании галогенсвязанных аддуктов [21]. Это позволяет влиять на их молекулярную упаковку и оптические свойства посредством нековалентных взаимодействий. Синтез таких комплексов осуществляли по классическим схемам:



- a) AgNO₃ в ДМСО, 25 °С (72 %); b) NaBAR^F в ДМСО/СН₂Сl₂/Н₂О, 17 ч, 25 °С;
c) NaCN в NСMe/MeOH 20 ч, 25 °С (68–91 %)

Кристаллизация хлоридных комплексов (**36**)–(**39**) в присутствии иодопентафторбензола (IC₆F₅) проходит без образование аддуктов. Цианидные соединения **36**–**39** образуют двухкомпонентные сокристаллы **36**–**39**·IC₆F₅, в которых нуклеофильные CN-лиганды выступают в качестве акцепторов и генерируют взаимодействия Pt–C≡N···I–C₆F₅.

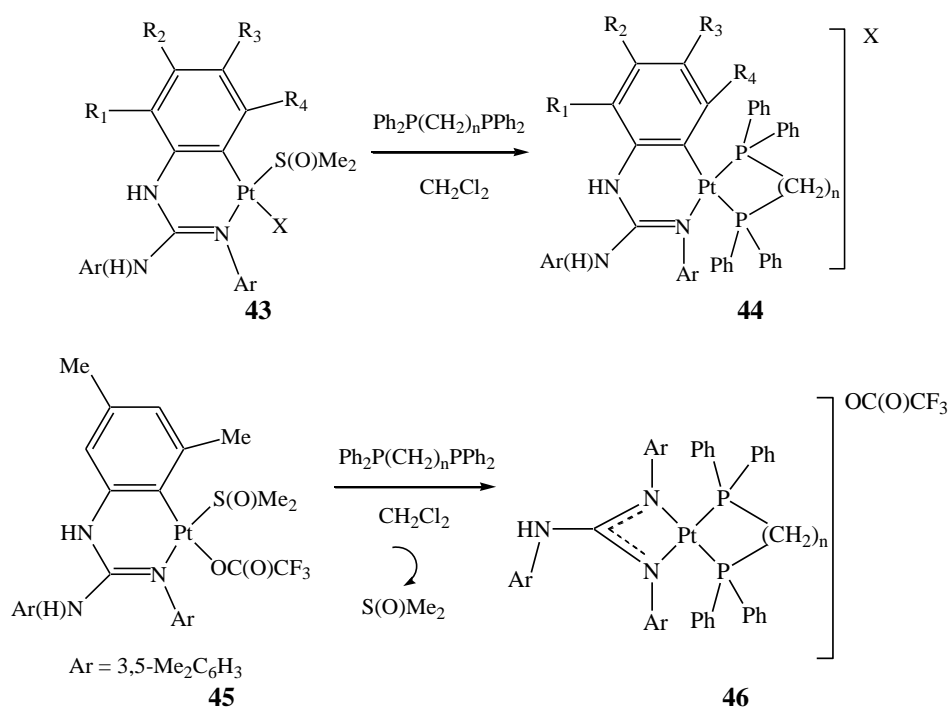
В работе [22] описана C–H-активация широкого круга иминов соединениями двухвалентной платины (**40**)–(**42**), связанных с 2-пиридинкарбоксальдегидом, ArCH=NCH₂(CH₂)_nPh (Ar = 2-пиридинил, 2-пиколинил, 2-хиолинил, n = 0, 1), которая может быть полезна для функционализации связи с помощью бидентатных направляющих групп.



Авторами показано, что присутствие двух метильных групп у α-углерода по отношению к иминному атому азота облегчает металлизацию. Гетероциклический фрагмент хелатирующего лиганда также оказывает существенное влияние на весь процесс, причем циклометаллированные соединения легче образуются для 2-пиколинилла, чем для 2-хиолинильных производных, тогда

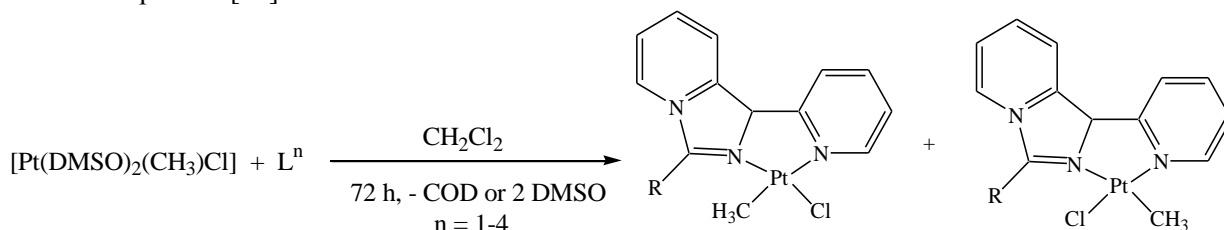
как для 2-пиридинильных производных реакция менее благоприятна. Особенно предпочтительным является образование шестичленных платинациклов.

Металлокомплексы N-замещенных гуанидинов хорошо известны в области неорганической, металлоорганической химии, катализа и химии материалов. Реакции $[\text{Pt}\{\kappa^2(\text{C},\text{N})\}\text{X}(\text{S}(\text{O})\text{Me}_2)]$ (**43**) ($\kappa^2(\text{C},\text{N}) = \text{N},\text{N}',\text{N}''$ -триарилгуанидинат(1-); Ar = 2-(MeO)C₆H₄ (a), 2-MeC₆H₄ (b), 4-MeC₆H₄ (c), 2,4-Me₂C₆H₃ (d), 2,5-Me₂C₆H₃ (e) и 3,4-Me₂C₆H₃ (f)) с 1,1-бис(дифенилфосфино)метаном (dppm) дали соответствующие катионные комплексы $[\text{Pt}\{\kappa^2(\text{C},\text{N})\}\{\kappa^2(\text{dppm})\}][\text{X}]$ (**44 a-f**) с высокими выходами [23].



Напротив, реакции $[\text{Pt}\{\kappa^2(\text{C},\text{N})\}\{\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3\}(\text{S}(\text{O})\text{Me}_2)]$ (**45**) ($\kappa^2(\text{C},\text{N}) = \text{N},\text{N}',\text{N}''$ -трис(3,5-ксилил)гуанидинат(1-); 9) с dppm и 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dprpe) приводили к образованию катионных комплексов гуанидиноплатины(II) $[\text{Pt}\{\kappa^2(\text{N},\text{N})\}\{\kappa^2(\text{P},\text{P})\}][\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ (**46**) (P,P = dppm (a), dprpe (b) соответственно) с высокими выходами.

Взаимодействие комплекса $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2(\text{CH}_3\text{Cl})]$ с различными 3-замещенными 1-(2-пиридил)имидазо[1,5-а]пиридинами, где $\text{L}^n = 1$ -(2-пиридил)-3-арилимидазо[1,5-а]пиридин (R = фенил (**47**); *o*-толил (**48**); мезитил (**49**) и 1-(2-пиридил)-3-бензилимидазо[1,5-а]пиридин (**50**)), описано в работе [24].



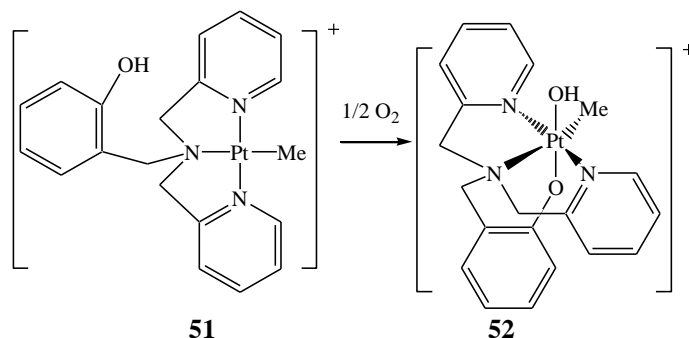
R = Ph **47**, *o*-Tol **48**, Mes **49**, CH₂Ph **50**

Перечисленные L^n функционируют как N,N-бидентатные лиганды и координируют атомы платины хелатным образом через пиридил (N_{py}) и пиридиноподобный атом азота имидазо[1,5-а]пиридиновой группы (N_{im}).

В работе [25] сообщается о редком примере окисления комплекса монометилплатины(II) (**51**) молекулярным кислородом с помощью присоединенной фенольной группы. Лиганды X-2-НО-

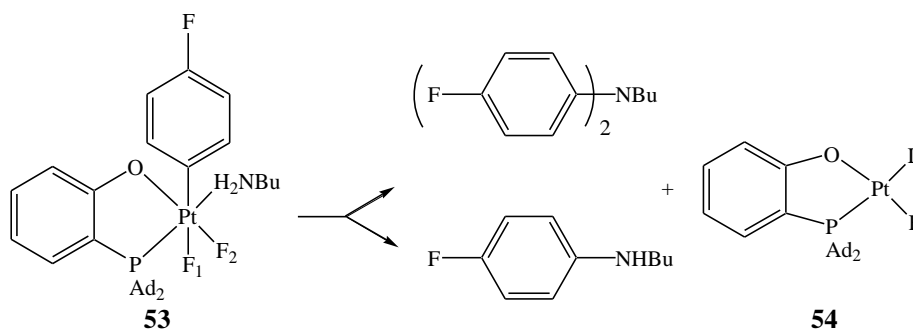
Химия элементоорганических соединений

$C_6H_3CH_2N(CH_2-2-C_5H_4N)_2$ (a: X=H; b: X=5-Cl; c: X=5-NO₂; d: X=4-Me) реагируют с $PtClMe(SMe_2)_2$ с образованием соответствующих комплексов $[PtMe(\kappa^3-N,N',N''-L)]Cl$ (**52**), в которых L действует как тридентатный клещевой лиганд.



При a–c комплексы быстро реагируют с перекисью водорода и медленно с молекулярным кислородом воздуха с образованием соответствующих комплексов платины(IV) $[Pt(OH)Me(\kappa^4-N,N',N'',O-L-H)]Cl$ (**52**), в котором депротонированная фенольная группа *транс*-координирована к гидроксиллиганду. Определены структуры трех из этих комплексов, которые с молекулами воды участвуют в образовании супрамолекулярных полимеров с водородными связями. Обсуждаются механизмы реакций окисления.

Авторы работы [26] представляют первый пример быстрого восстановительного отщепления арила $C(sp^2)-X$ ряда изолированных арильных комплексов Pt(IV) ($Ar = p-FC_6H_4$) $LPt^{IV}F(py)(Ar)X$ ($X = CN, Cl, 4-OC_6H_4NO_2$) и $LPt^{IV}F_2(Ar)(HX)$ ($X = NHAlk$; $Alk = n-Bu, PhCH_2, \text{цикло-}C_6H_{11}, t-Bu, \text{циклопропилметил}$) содержащие объемный бидентат 2-[бис(адаман-1-ил)фосфино]феноксидный лиганд (L) (например, комплекс **53**). Реакции восстановительного отщепления $C(sp^2)-X$ всех выделенных комплексов Pt(IV) следуют кинетике первого порядка и были смоделированы с использованием расчетов теории функционала плотности (DFT).

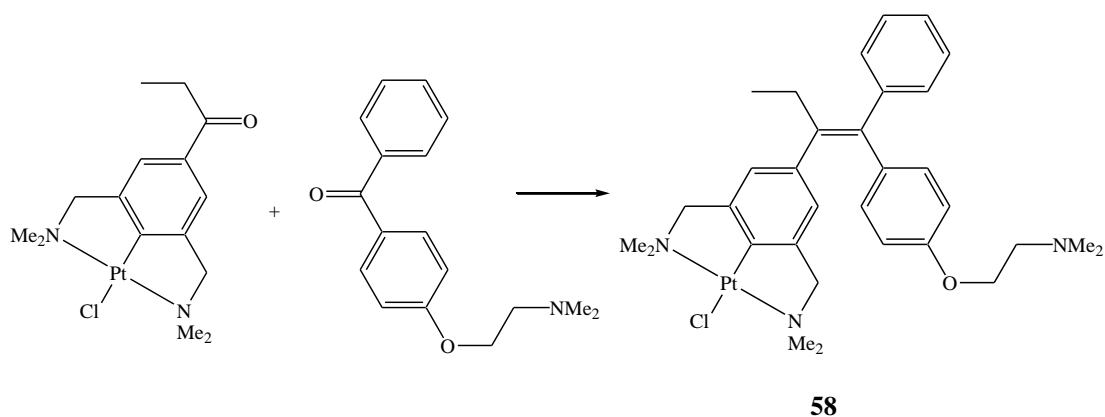


При обработке дифторкомплекса $LPt^{IV}F_2(Ar)(py)$ TMC-X (TMC = триметилсилил; $X = NMe_2, SPh, OPh, CPh$) он также дает соответствующие продукты сочетания $Ar-X$, но без наблюдаемого $LPt^{IV}F(py)(Ar)X$ интермедиата. Примечательно, что комплексы $LPt^{IV}F_2(Ar)(HX)$ с алкиламиновыми лигандами ($HX = NH_2Alk$) селективно образуют либо моно- $(ArNHAlk)$, либо диариллированные (Ar_2NAlk) продукты в присутствии или в отсутствие Et_3N соответственно. Этот метод позволяет получить диарилалкиламин, содержащий различные арильные группы, в одном реакторе. Такие же результаты были также получены при моно- и ди-N-ариллировании производных аминокислот (лизина и триптофана) в очень мягких условиях.

Три класса комплексов Pt(II) типа $[PtMe_2(NHC)]$ ($NHC = 1,1'$ -диметил-3,3'-метиленидиимидазолин-2,2'-диилден) (**55**), $[PtMe_2(N^{\wedge}N)]$ ($N^{\wedge}N = 2,2'$ -бипиридин, 1,10-фенантролин) (**56**) и $[PtMe(C^{\wedge}N)(SMe_2)]$ ($C^{\wedge}N = 2$ -фенилпиридинат, бензо[h]хинолинат) (**57**) с систематическим изменением хелатирующего лиганда были выбраны для исследования окислительного присоединения комплексов Pt(II) с ацетилгалогенидами и последующего восстановительного отщепления C–C от соответствующих комплексов Pt(IV) [27]. Отмечено, что если энергетические барьеры окислительного присоединения ацетилгалогенидов к комплексу **55** практиче-

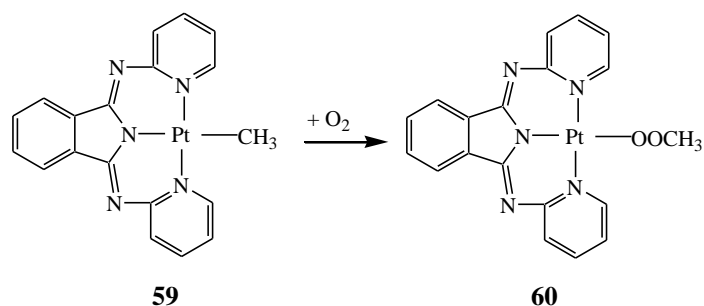
ски одинаковы, то барьеры восстановительного отщепления Csp^3-Csp^2 (CH_3-COMe) из $[PtMe_2(NHC)(MeCO)X]$ для $X = Cl, Br, I$ составляют 23,5; 16,3 и 10,3 ккал/моль соответственно, что ниже, чем при окислительном присоединении ацетилгалогенида к $[PtMe_2(NHC)]$, и свидетельствует о легком восстановительном элиминировании ($X = I$) комплекса Pt(IV) по сравнению с родственными аналогами Cl и Br.

В работе [28] описана модификация синтеза ряда NCN-пинцерных комплексов платины(II) $[PtX(NCN-R-4)]$ ($NCN = [C_6H_2(CH_2NMe_2)_2-2,6]$, $R = C(O)H, C(O)Me$ и $C(O)Et$, $X = Cl$ или Br) в *para*-положении с использованием реакции Мак-Мурри (на примере образования комплекса (58)).



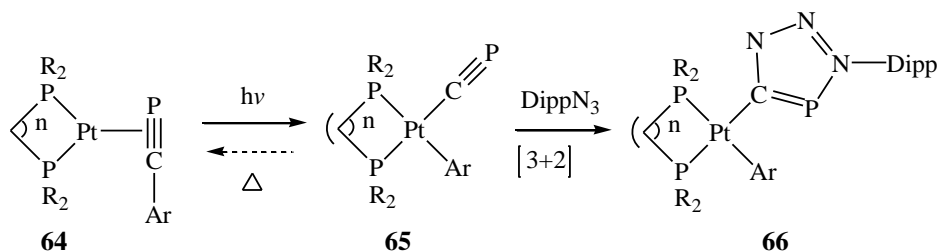
Показано, что применение клещевых комплексов в реакции открывает путь к синтезу производных тамоксифенового типа, в которых одно фенильное кольцо самого тамоксифена заменено NCN-арилплатиновым клещевым фрагментом.

Исследована фотоактивация комплекса платины(II) $[Pt(BPI)Me]$ (59) с пинцерным лигандом 1,3-бис(2-пиридилимино)изоиндола (BPI) в различных растворителях [29]. Показано, что возбуждение УФ-облучением (365 нм) комплекса 59 приводит к искажению плоско-квадратной координационной геометрии в возбужденном триплетном состоянии и изменению электронной структуры комплекса, допускающей взаимодействие с кислородом.



Для алкильного комплекса 59, в котором связь металл – углерод достаточно слаба, фотоактивация приводит к внедрению кислорода в связь металл – углерод с образованием алкилпероксокомплекса $[Pt(BPI)OOMe]$ (60), который был выделен и структурно охарактеризован. Для более прочных связей M–C(арил) реакция $[Pt(BPI)Ph]$ (61) с O_2 и светом приводит к пероксокомплексу $[Pt(BPI)(\kappa^2-O_2)Ph]$ (62), который в хлорированных растворителях далее реагирует с образованием $[Pt(BPI)Cl_2Ph]$ (63).

Фотохимическая активация связи $C(sp)-C(sp^2)$ в комплексах Pt(0)- η^2 -арилфосфаалкинов (64) приводит селективно к координационным соединениям типа $LnPt(арил)(C\equiv P)$ (65). Реакция окислительного присоединения представляет собой новый, чистый и экономичный путь синтеза реакционноспособных концевых комплексов Pt(II)-циано, которые могут подвергаться реакциям [3+2]-циклоприсоединения с органическими азидами с образованием соответствующих Pt(II) – триазафосфолато-комплексов (66) [30].

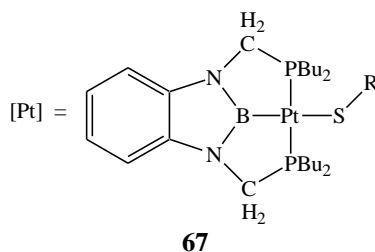


Реакция разрыва связи С–С является термодинамически восходящей. При нагревании наблюдается обратное и количественное восстановительное отщепление в сторону Pt(0)-фосфалкин-π-комплекса.

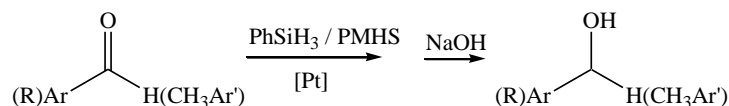
II. Применение

Каталитические свойства комплексов платины

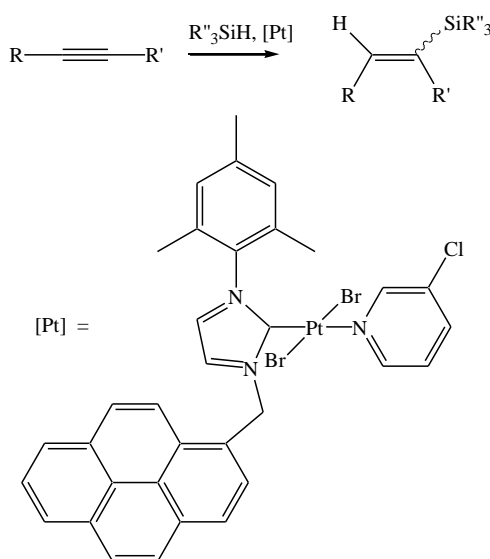
Авторами работы [31] был получен и охарактеризован пинцерный комплекс тиолата платины на основе дифосфиноборила PBP, [Pt(SR){B(NCH₂PtBu₂)₂-1,2-C₆H₄}] (R = H, Ph) (**67**).



Исследовано применение этого комплекса в каталитическом гидросилилировании альдегидов и кетонов. Установлено, что полученный тиолатный комплекс платины является эффективным катализатором гидросилилирования альдегидов и кетонов при 65–75 °С. В качестве силильных реагентов можно использовать как фенилсилан, так и полиметилгидросилоксан. Ожидаемые спирты были получены с высокими выходами после основного гидролиза продуктов гидросилилирования, и многие функциональные группы не были затронуты.

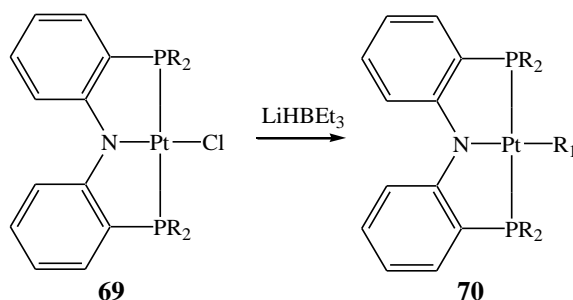


Комплекс платины (**68**), несущий N-гетероциклический карбеновый (NHC) лиганд, функционализированный пиреновой меткой, иммобилизованный на поверхности восстановленного оксида графена (rGO), является превосходным катализатором гидросилилирования алкинов [32].



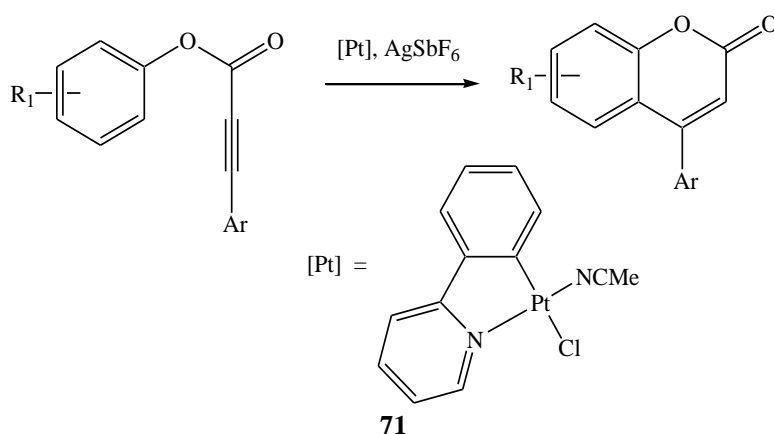
Гибридный материал, состоящий из металлоорганического комплекса и производного графена, получен при одностадийном процессе в мягких условиях. Эта методика сохраняет присущие свойства активного каталитического центра и носителя. Платиновый гибридный материал является эффективным катализатором гидросилилирования алкинов и может быть переработан и повторно использован без значительной потери активности благодаря его высокой стабильности.

Сообщается о синтезе ряда комплексов платины (**69**), содержащих амидо-PNP-пинцерные лиганды типа $[N(o-C_6H_4PR_2)_2]^-$ ($R_1 = Ph, iPr, R = Me, Et, nBu, nHexyl, H$) [33].



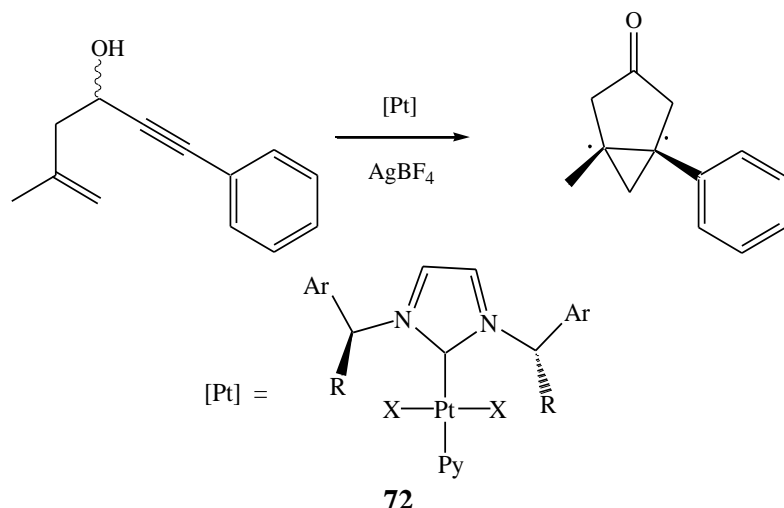
Их реакции метатезиса с различными алкильными реагентами Гриньяра или LiHBEt_3 в эфирных или ареновых растворах приводят к образованию соответствующих алкильных или гидридных комплексов (**70**). Почти все полученные комплексы термостабильны, в том числе содержащие β -атомы водорода, даже при повышенных температурах. Обсуждаются стабильность и реакционная способность этих комплексов, некоторые из которых являются превосходными предшественниками катализаторов в реакциях образования соединений Кумады, давая, например, *n*-бутиларены почти количественно.

Циклометаллированные (ppy)комплексы Pt(II) (ppy = 2-фенилпиридинато-C2,N) катализируют внутримолекулярную циклизацию арилпропиоатов с образованием кумаринов и бензокумаринов [34].

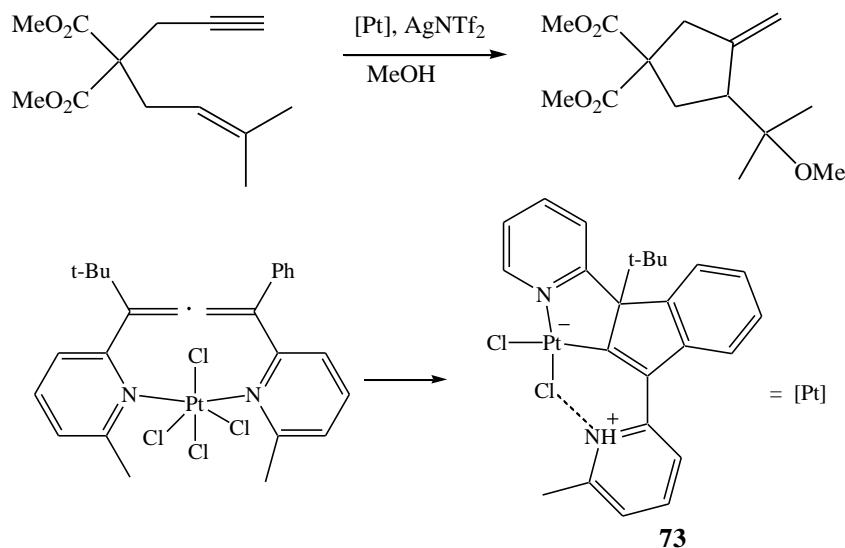


Комплекс $[(\text{ppy})\text{PtCl}(\text{MeCN})]$ (**71**) (5 мол. %) оказался наиболее активным и эффективным катализатором реакции, особенно в присутствии AgSbF_6 (15 мол. %) в 1,2-дихлорэтаноле. В этой каталитической системе широкий спектр заместителей и функциональных групп является совместимым с процессом циклизации, что приводит к большому количеству замещенных кумаринов и бензокумаринов (77–99 %).

Ряд комплексов дигалогенидов платины(II) с пиридином $[\text{Pt}(\text{NHC}^*)(\text{Py})(\text{Hal})_2]$ (**72**), содержащих хиральные C2-симметричные N-гетероциклические карбеновые (NHC) лиганды, синтезирован и охарактеризован методами ЯМР-спектроскопии и РСА [35]. Полученные комплексы были исследованы в качестве катализаторов асимметричной циклоизомеризации енола в бицикло[3.1.0]гексанон и продемонстрировали превосходную каталитическую активность при комнатной температуре.

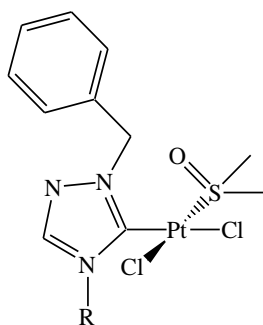


В работе [36] сообщается о первом применении в катализе комплексов карбенового типа Pt(II), образованных из *бис*(пиридил)алленов (например, комплекс **73**). Синтез комплексов осуществлялся в присутствии водного раствора аскорбиновой кислоты при 25 °С.



Каталитическая активность новых комплексов Pt(II) в реакции циклизации 1,6-енинов сопоставима с активностью современных катализаторов Au(I); реакция протекает в более мягких условиях, чем с AuCl₃ и PtCl₂.

Пять комплексов платины(II) *цис*-[PtCl₂(R-тази)(DMCO)] (**74–78**) с N-гетероциклическими карбеноидными лигандами на основе 1,2,4-триазола (R-тазы) были синтезированы в работе [37].

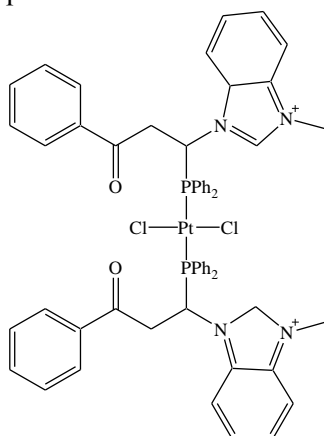


R = ⁱPr (**74**), Cy (**75**), Ph (**76**), Mes (**77**), DiPP (**78**)

Комплексы отличаются заместителем у второго атома азота (R = изопропил, циклогексил, фенил, мезитил, 2,6-диизопропилфенил). Показано, что все пять комплексов оказались активными катализаторами межмолекулярного гидроаминирования фенилацетилена с использованием ароматических аминов в присутствии трифлата серебра(I). Кроме того, все пять комплексов проявляют высокую цитотоксичность по отношению к клеточным линиям карциномы полости рта человека (KB), карциномы молочной железы человека (MCF-7) и колоректальной карциномы человека (HT-29).

Биологическая активность комплексов платины

Ряд активированных винилазолов гидрофосфинировали в присутствии хирального катализатора палладацикла в мягких условиях с получением энантиобогащенных фосфиназолов с умеренными энантиоселективностью и выходами. В работе [38] получены и охарактеризованы новые хелатирующие комплексы платины с фосфин-N-гетероциклическим карбеном (NHC), строение которых представлено на примере комплекса **79**.

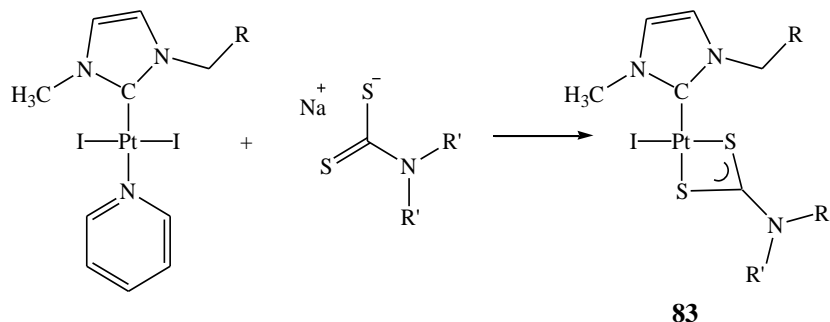


79

В работе представлены результаты по исследованию противораковой активности некоторых хлоридов фосфин-NHC платины(II) в отношении линии раковых клеток молочной железы MCF7, и обнаружено, что комплексы проявляют активность, сравнимую с активностью цисплатина.

Цитотоксичность комплексов платины (II): $[Pt(\kappa^2-(CN)Cl(L))]$, где $CNPrpy = 2$ -фенилпиридинат, а $L = 1$ -метилимидазол (MeIm) для $[Pt-MeIm]$ (**80**); $L =$ клотримазол (CTZ) для $[Pt-CTZ]$ (**81**) и $L =$ бифоназол (BFZ) для $[Pt-BFZ]$ (**82**) была изучена в работе [39]. Комплексы **81** и **82** проявляют более высокую цитотоксичность, чем цисплатин, в клеточных линиях SW480 (аденокарцинома толстой кишки), A549 (аденокарцинома легкого) и A2780 (рак яичников). Комплекс **80** демонстрирует самое высокое накопление в клетках A549, что согласуется с его неспособностью взаимодействовать с сывороточным альбумином. Напротив, комплексы **81** и **82** взаимодействуют с белками сыворотки, что снижает их биодоступность. Все комплексы способны ковалентно взаимодействовать с ДНК.

Получена и полностью охарактеризована серия комплексов платины(II), содержащих N-гетероциклический карбен NHC типа $[(NHC)Pt(L)]$, где L – дитиокарбаматный лиганд [40]. Молекулярная структура одного производного (**83**) была определена с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов, подтверждающего, что дитиокарбамат действует как бидентатный лиганд по отношению к металлу.

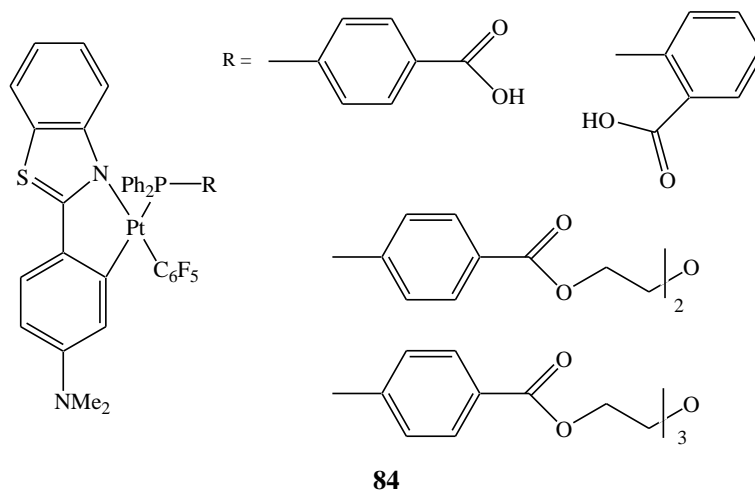


83

Химия элементоорганических соединений

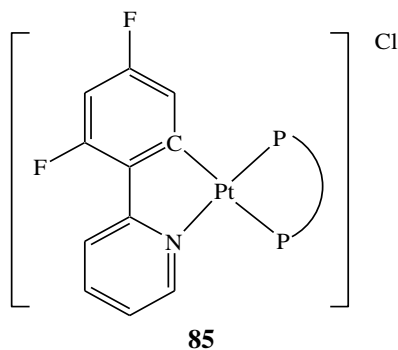
Синтезированные комплексы продемонстрировали мощную антипролиферативную активность *in vitro* в отношении раковых клеток: карцинома груди MCF7 и аденокарцинома предстательной железы РС3. Исследования показали, что дисфункция митохондрий коррелируют с цитотоксическим процессом, индуцированным этими комплексами.

Изучена противораковая активность 2-(4-диметиламинофенил)бензотиазол-циклоплатинированных комплексов с биоактивными лигандами ($[Pt(Me_2N-pbt)(C_6F_5)]L$) [41]. Строение соединений представлено на примере комплекса (84).



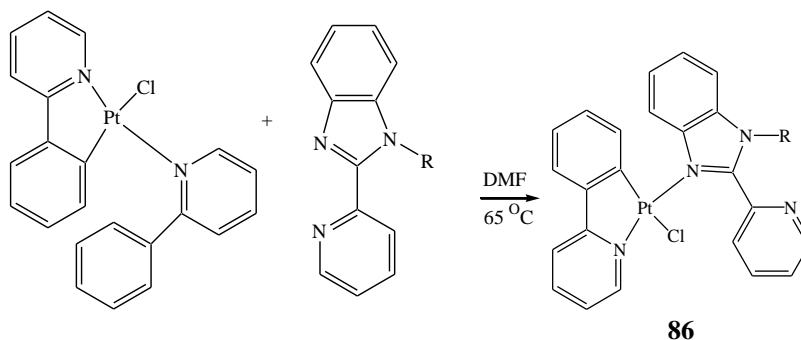
Комплексы продемонстрировали высокую активность в отношении линий раковых клеток A549 (карцинома легкого) и HeLa (шейка карцинома).

Ряд катионных циклоплатинированных(II) комплексов $[Pt(dfpru)(P^*P)]Cl$, содержащих бис-фосфиновые лиганды: (85(a-d)), где а) $dfpru = 2-(2,4-дифторфенил)пиридин$; б) $P^*P =$ бис(дифенилфосфино)метан ($dppm$); с) 1,2-бис(дифенилфосфино)этан ($dpppe$); д) 1,2-бис(дифенилфосфино)бензол ($dppbz$)), описан в работе [42].



Комплексы показали приемлемую стабильность в биологических средах, что было подтверждено методами ЯМР, ВР ESI-MS и УФ-видимого спектра. Антипролиферативные свойства этих комплексов были оценены Национальным институтом рака (NCI) в отношении 60 различных линий опухолевых клеток человека. Комплексы показали более высокую цитотоксичность по сравнению с цисплатином в отношении широкого спектра линий раковых клеток.

Новые хиральные циклометаллированные комплексы платины(II) $[Pt(\kappa^2-(C^*N))Cl(\kappa^1-(L))]$ (86) (L1-L4), где $(C^*N) = 2-фенилпиридинат$ и $(L) = 2-(2-пиридил)бензимидазол$ (L1) или $(N-(CH_2)-Ar-(2-(2-пиридил)бензимидазол))$ лиганды; (Ar = фенил (L2), нафтил (L3), пиренил (L4)), были синтезированы и охарактеризованы в работе [43].



R = H, L1; CH₂-Ph, L2; CH₂-Naph, L3;

R = H, [Pt-L1], CH₂-Ph, [Pt-L2], CH₂-Naph, [Pt-L3]; CH₂-Pyr, [Pt-L4]

Неожиданный тип координации κ^1 лигандов (производных 2-(2-пиридил)бензимидазола) был подтвержден спектроскопическими методами и ПСА. Ароматические фрагменты оказывают заметное влияние на цитотоксичность и способ связывания с ДНК. Комплексы [Pt-L1]–[Pt-L4] интернализируются больше, чем цисплатин, в раковых клетках SW480, хотя только [Pt-L1] и [Pt-L2] проявляют высокую цитотоксичность. Комплекс [Pt-L2] способен ковалентно взаимодействовать с ДНК, вызывая те же конформационные изменения в плазмидной ДНК, что и цисплатин. Хотя комплекс [Pt-L4] встраивается в ДНК, вероятно, через пиренильный фрагмент, никакой биологической активности для него не наблюдается.

Фотофизические свойства, фосфоресценция, люминесценция комплексов платины

В работе [44] описан синтез комплекса платины Pt(C₂₁H₁₂F₂N₃O)Cl (**87**), в кристалле которого присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (А и В), принимающие сходные конформации (рис. 1).

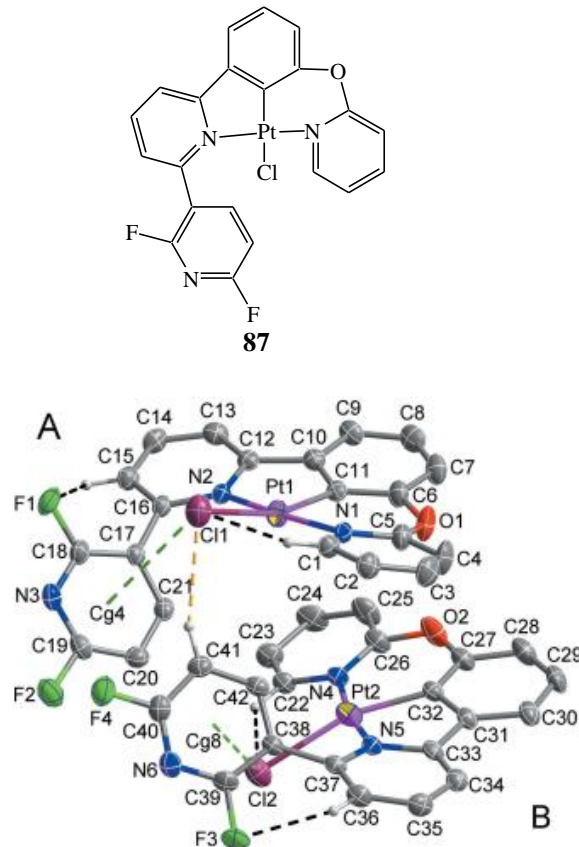
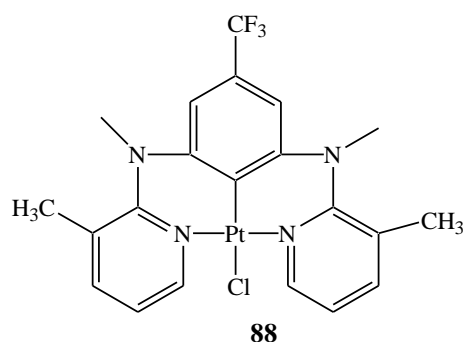


Рис. 1. Кристаллографические независимые молекулы А и В комплекса 87

Химия элементоорганических соединений

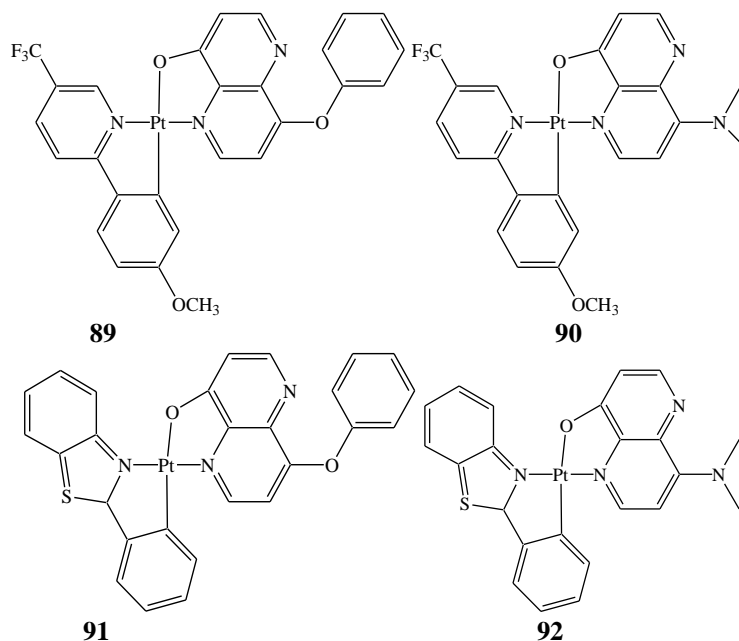
Атомы Pt(II) в обеих молекулах имеют искаженную плоско-квадратную геометрию, координированную одним атомом С и двумя атомами N тридентатного 2',6'-дифтор-6-[3-(пиридин-2-илокси)фенил]-2,3'-бипиридинового лиганда и хлорид-аниона; атомы С и Cl расположены в *транс*-положении. В кристалле присутствуют водородные связи C—H \cdots Cl/F, F \cdots π и слабые π - π стэкинг-взаимодействия между соседними молекулами А и В и между парами молекул В. Квантовая эффективность фотолюминесценции полученного соединения в сине-зеленой области видимого диапазона ($\lambda_{\text{max}} = 517$ и 544 нм) указывает на возможность использования комплекса **87** в качестве излучающего материала в применении органических светоизлучающих диодов.

В работе [45] описаны синтез и физико-химические характеристики неплоских циклометаллированных комплексов Pt(N \wedge C \wedge N)Cl, где N \wedge C \wedge N представляет собой 1,3-*buc*(N-производные метил-N'-(пиридин-2-ил)амино)бензола (H-L) с различными заместителями (-CH₃, -OCH₃, -Cl и -CF₃), и изучены их электрохимические, фотофизические и электролюминесцентные свойства. Из данных PCA следует, что комплексы имеют неплоскую конфигурацию, но демонстрируют различные межмолекулярные взаимодействия. Ниже приведен пример комплекса Pt(N \wedge C \wedge N)Cl (**88**).



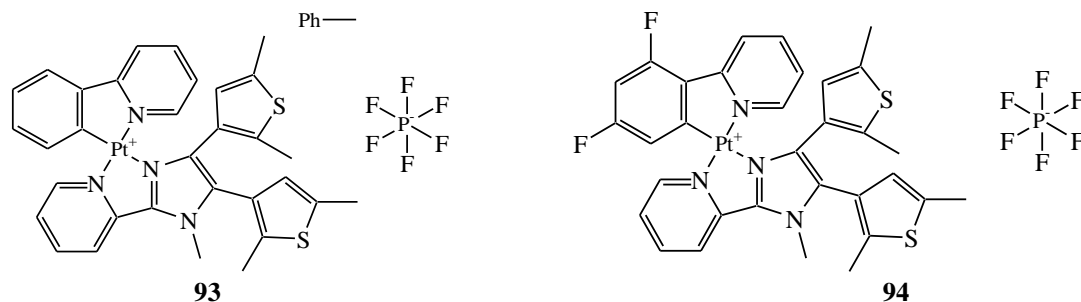
В разбавленном растворе эти комплексы дают темно-синее свечение. Однако эмиссию соответствующих пленок легированного ПММА можно варьировать от зеленовато-желтого до темно-синего, вводя электроноакцепторные (-Cl или -CF₃) в электронодонорные заместители (-CH₃ или -OCH₃).

Четыре комплекса платины, содержащие 1,5-нафтиридин-4-ол, (**89**)–(**92**) были синтезированы и охарактеризованы в отношении их фотолюминесцентных и электролюминесцентных свойств [46].



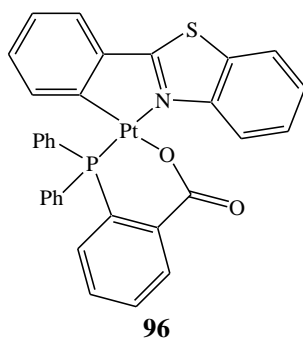
В дополнение к подтверждению образования эксимеров комплексов платины в твердом состоянии, спектры поглощения и излучения раствора, тонкой пленки примеси и твердого состояния предполагают, что перенос заряда металл – металл – лиганд является основной причиной очень длинных волн излучения λ_{\max} 770 нм (фотолюминесценция) и 774 нм (электролюминесценция) для комплекса **89**. О переносе заряда металл-металл-лиганд можно судить по данным РСА, а именно по коротким контактам Pt–Pt (3,39 и 3,88 Å) и почти перпендикулярным молекулярным плоскостям комплекса **89**. Определено, что квантовый выход твердотельной фотолюминесценции (PLQY) составляет 9, 58, 53 и 33 % для комплексов **89–92** соответственно. Хотя все комплексы платины демонстрируют фотолюминесценцию от зеленого до желтого ($\lambda_{\text{PL}_{\max}}$ 523–546 нм) в разбавленных растворах, все OLED без добавок с тонким излучающим слоем (2 нм) на основе этих комплексов демонстрируют значения длин волн $\lambda_{\text{EL}_{\max}}$ 704–774 нм, со значениями внешней квантовой эффективности 1,8; 6,5; 4,0 и 10,1 % соответственно. Относительно высокое значение внешней квантовой эффективности (10,1 %) OLED-светодиодов на основе комплекса **92** можно объяснить молекулярным выравниванием в тонкой пленке, которое усиливает светоотдачу устройств.

Комплексы [Pt(dfppy)(pbdmti)]PF₆ (**93**) и [Pt(ppy)(pbdmti)]PF₆ (**94**), синтезированные на основе лиганда дитиенилэтена (pbdmti), демонстрируют надмолекулярную димерную структуру, в которой два координационных катиона соединяются друг с другом посредством $\pi \cdots \pi$ стэкин-взаимодействия [47].



Образцы кристаллов демонстрируют сильную фосфоресценцию. В работе обсуждается взаимосвязь между надмолекулярными димерными структурами и связанным с ними поведением переключения фосфоресценции в **93** и **94**, а также исследуется фотохромизм.

В работе [48] описана серия циклометаллированных комплексов Pt(II) [Pt(pbt){PPh₂(R)-кР₂O}] (**95(a–c)**), где Hpbt – 2-фенилбензотиазол, а PPh₂(R) – функционализированная дифенилфосфино-донором депротонированная кислота (R = *o*-C₆H₄CO (a), *o*-C₆H₄SO (b), CH₂CH₂CO (c)) [48], например:

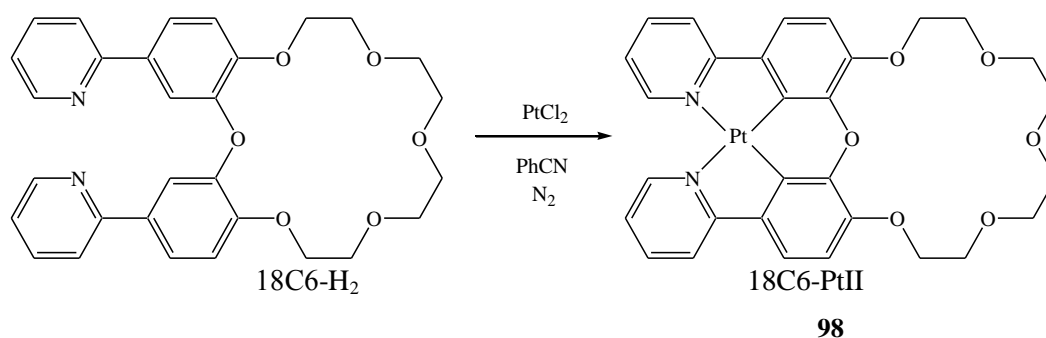


Строение комплексов подтверждено рентгеноструктурным анализом, а межмолекулярные взаимодействия изучены с использованием анализа поверхности Хиршфельда. Фотофизические свойства исследованы с помощью спектров поглощения и излучения. Найдено, что комплексы проявляют яркую фосфоресценцию в области 525–542 нм, приписываемую смешанному возбужденному состоянию 3IL/3MLCT.

Химия элементоорганических соединений

Люминесцентные материалы с круговой поляризацией (CPL) вызывают большой интерес из-за их потенциального применения в дисплеях следующего поколения. В работе [49] сообщается о новом семействе CPL-активных комплексов платины на основе бинафталиновой хиральной платформы. Эти аксиально-хиральные платинабинафталины (**97**) были синтезированы прямым включением платины(II) в π -сопряженную основную цепь коммерчески доступного энантиочищенного производного бинафталина. Полученные комплексы проявляют усиление фосфоресценции с круговой поляризацией с высокими квантовыми выходами до 66 %. Кроме того, обрабатываемые раствором органические светоизлучающие диоды с круговой поляризацией, использующие эти комплексы в качестве излучателей, показывают хорошие характеристики с высокими значениями яркости и коэффициента диссимметрии.

С целью создания низкомолекулярного мультисенситивного материала описан синтез компактного циклометаллированного комплекса платины(II), содержащего полость краун-эфира (18C6-PtII) (**98**) [50].



Авторы отмечают, что комплекс **98**, взаимодействуя с катионами ионных соединений, вызывает изменения люминесценции как в растворе, так и в твердом состоянии. При взаимодействии с молекулами растворителя происходит нарушение упаковки комплекса и возникают обратимые изменения цвета. Все это позволяет использовать комплекс **98** в качестве сенсора ионов и растворителей или в качестве функциональной единицы для изготовления гибридных супрамолекулярных полимеров и металлогелей.

Обычные плоско-квадратные комплексы платины образуют одномерные ансамбли в результате однонаправленных металлофильных и/или $\pi \cdots \pi$ межмолекулярных взаимодействий. Синтез и свойства платиноорганических комплексов крестообразной формы для построения двумерных (2D) микрокристаллов с полноцветной и белой фосфоресценцией приведены в работе [51]. Эти двумерные кристаллы демонстрируют уникальную монокомпонентную $\pi \cdots \pi$ -укладку из циклометаллирующего или нециклометаллирующего лиганда, а также двухкомпонентную альтернативную $\pi \cdots \pi$ -укладку из обоих лигандов вдоль разных направлений граней (рис. 2).

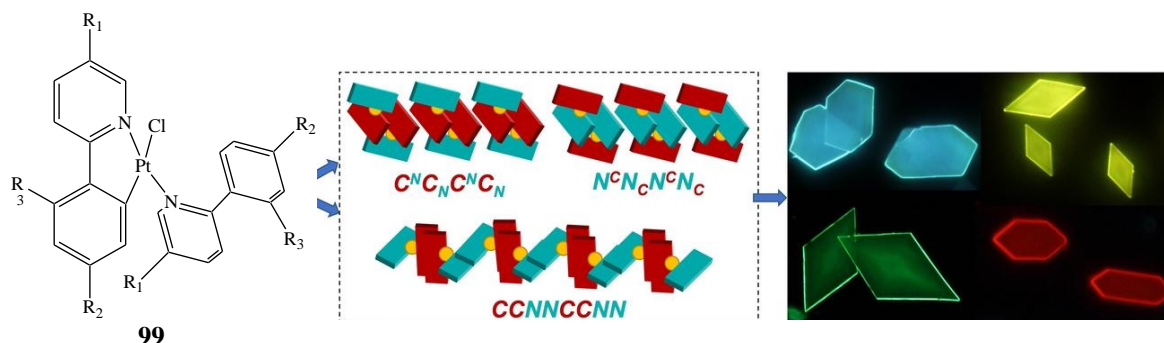
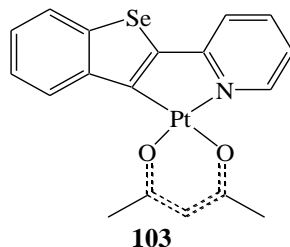


Рис. 2. Строение платиноорганических комплексов (**99**) и их фосфоресценция

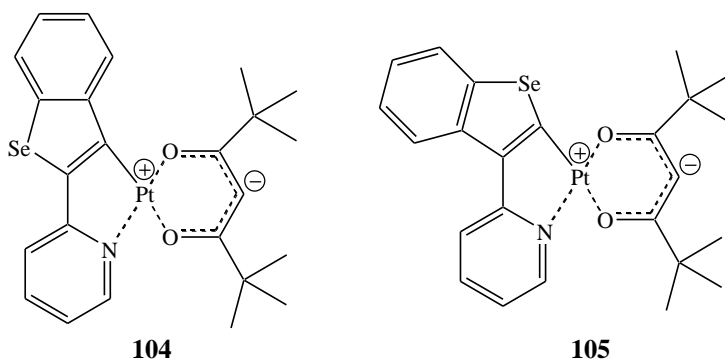
Полученные результаты демонстрируют большие возможности крестообразной формы комплексов платины(II) в качестве общей платформы для изготовления 2D фосфоресцирующих микро-/нанокристаллов для передовых фотонных приложений.

Был успешно синтезирован ряд комплексов типа $(CN)Pt(acac)$ с бензо[b]фурановой (**100**), бензо[b]тиофеновой (**101**), бензо[b]теллурофеновой (**102**) или бензо[b]селенофеновой (**103**) группой в бензоарилпиридиновом лиганде [52]. С помощью рентгеноструктурного анализа определено химическое строение комплексов с бензо[b]селенофеновыми и бензо[b]теллурофеновыми группами.



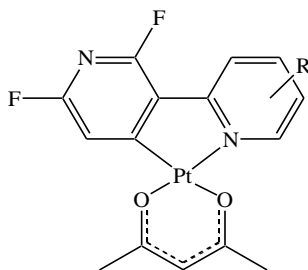
Фотофизические, электрохимические и электролюминесцентные свойства этих комплексов полностью охарактеризованы. Показано, что как в полосах поглощения с самой низкой энергией, так и в характере эмиссии фосфоресценции доминирует бензоарилпиридиновый лиганд. Важно отметить, что выявлено влияние атомов группы VIA на свойства этих комплексов типа $(CN)Pt(acac)$. Электролюминесцентные свойства комплексов $(CN)Pt(acac)$ с бензо[b]селенофеновыми и бензо[b]теллурофеновыми группами охарактеризованы с использованием органических светоизлучающих диодов (OLED).

О синтезе и свойствах фосфоресцентных комплексов платины (**104**, **105**), содержащих 2- и 3-(2-пиридил)бензо[b]селенофены (PyBSe) сообщалось в [53].



Практически идентичные значения потенциала ионизации (5,6 и 5,58 эВ) твердых образцов комплексов Pt были получены методом электронной фотоэмиссионной спектроскопии. Имея несколько иной молекулярный дизайн, твердые растворы комплексов излучали эффективную зеленую и красную фосфоресценцию с абсолютными квантовыми выходами 52 % (для зеленого) и 11,6 % (для красного).

Три циклометаллированных комплекса β-дикетоната платины (II) (**106–108**) были получены для исследования взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями в твердом состоянии в соответствии с положением объемного триметилсилильного (TMC) заместителя и характеристиками органических светоизлучающих диодов [54].

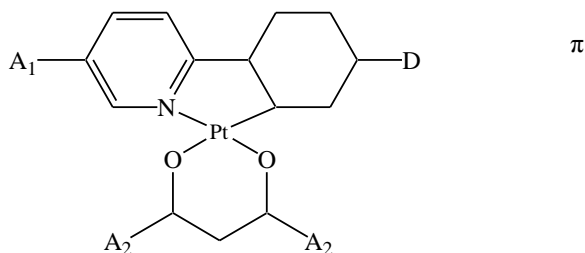


R = H **106**, 4-SMe₃ **107**, 5-SMe₃ **108**

Химия элементоорганических соединений

Наблюдались разнообразные межмолекулярные взаимодействия ($\text{Pt(II)} \cdots \pi$, $\text{Pt} \cdots \text{Pt}$ и π - π взаимодействия), которые зависели от присутствия ТМС и его положения на 2',6'-дифтор-2,3'-бипиридиновый лиганд. Для количественного анализа межмолекулярных взаимодействий был проведен анализ Хиршфельда, который показал, что включение ТМС в 4-е или 5-е положение лиганда приводит к сильным межмолекулярным взаимодействиям между комплексами Pt(II) . Все три комплекса демонстрируют излучение от синего до небесно-голубого с высокой квантовой эффективностью фотолуминесценции $\sim 0,6$ – $0,8$. Все комплексы эффективно образовывали эксимеры при низкой концентрации легирования, что позволило получить однолегированные белые органические светоизлучающие диоды.

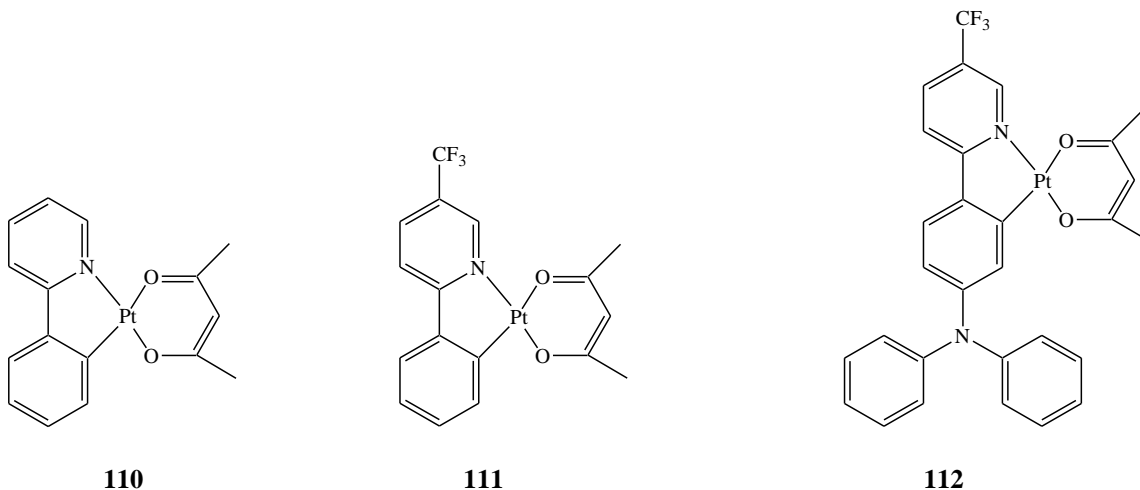
Синтезированы и структурно охарактеризованы циклометаллированные комплексы платины(II) с различными донорно-акцепторными фрагментами (**109**) [55].



109

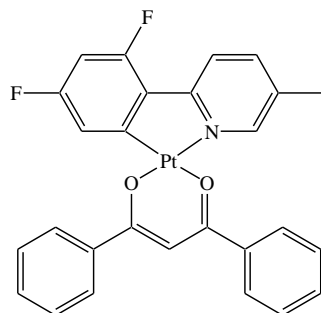
Фотофизическое поведение комплексов зависит от наличия донорных и акцепторных фрагментов. Пара донор – акцептор имеет решающее значение для стабилизации состояния переноса заряда, индуцированного полем, в резистивных запоминающих устройствах на основе этого класса комплексов, что приводит к низким пороговым напряжениям переключения, высоким отношениям включения/выключения и высокой долговечности устройств.

Люминесцентные свойства трех нейтральных циклометаллированных 1,5-нафтиридин-4-олсодержащих комплексов Pt(II) (**110**–**112**) исследованы в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-гексан}$ [56].

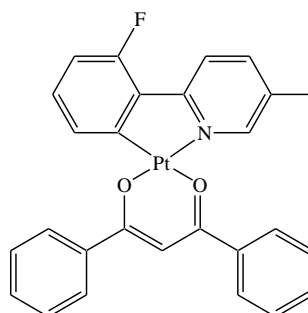


Комплексы проявляют индуцированную агрегацией фосфоресцентную эмиссию. Из их кристаллической структуры следует, что межмолекулярные водородные связи ограничивают как внутримолекулярное вращение, так и вибрацию.

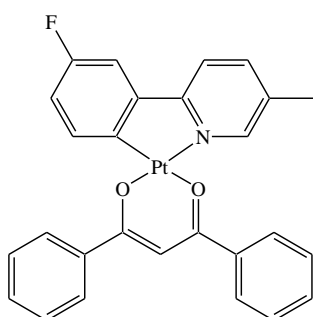
Молекулярная упаковка оказывает важное влияние на фотофизические свойства кристаллических материалов. В работе [57] синтезированы четыре β -дикетонатных комплексы платины (**113**–**116**) с одним или двумя атомами фтора в разных положениях вспомогательного фенилпиридинового лиганда.



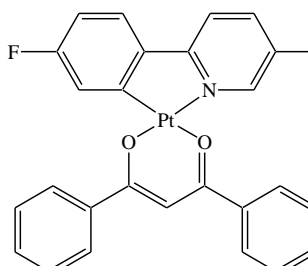
113



114



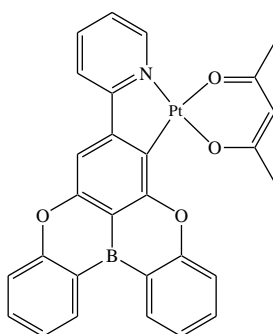
115



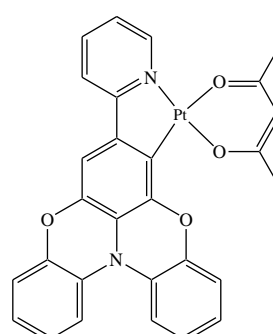
116

В работе изучены эмиссионные свойства микрокристаллов, которые изменяются за счет незначительных различий молекулярной структуры. Эти комплексы были использованы для получения одномерных микрокристаллов с четко определенной формой и одинаковыми размерами. Хотя комплексы имеют сходные спектры излучения в растворенном состоянии, соответствующие микрокристаллы имеют разные цвета излучения от зеленого до желтого и оранжевого. Кроме того, у этих микрокристаллов наблюдались различные температурно-чувствительные (80–298 К) спектральные изменения излучения, в том числе изменение интенсивности локально возбужденного (LE) излучения без очевидных сдвигов длины волны. Эти различия в эмиссионных свойствах объясняются разной молекулярной упаковкой этих материалов, что было выявлено с помощью рентгеновского анализа монокристаллов.

Получен новый ряд комплексов платины(II) (117, 118), содержащих В- или N-встроенное π -звено сопряжения [58].



117



118

Примечательно, что в этих комплексах присутствуют различные межмолекулярные взаимодействия (Pt–Pt, π – π , «голова» к «хвосту» и «голова» к «голове») и интересные оптические свойства, что можно объяснить различием в пространственных структурах и свойствах π -электронов между В- и N-встроенных единиц π -сопряжения (рис. 3).

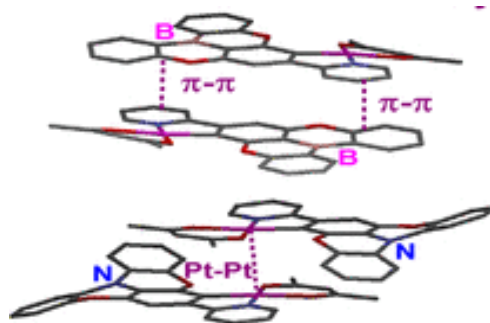


Рис. 3. Различные межмолекулярные взаимодействия в кристаллах соединениях **117** и **118**

Авторами обнаружено, что в условиях гипоксии нейтральный комплекс **118** может демонстрировать двойное излучение как с флуоресценцией, так и с фосфоресценцией, тогда как на воздухе наблюдалось только одно флуоресцентное излучение, которое отличается от нейтрального комплекса **117** только одним фосфоресцентным излучением в любой атмосфере. Расчеты DFT показывают, что необычный характер возбужденного состояния с переносом заряда лиганд – металл и элементы с низкой спин-орбитальной связью могут быть обнаружены в N-встроенных комплексах из-за сильной электронодонорной способности N-встроенной единицы. На основе этого как новый кислородный датчик с простой структурой комплекс **118** может быть успешно использован для исследования внутриклеточных уровней кислорода путем мониторинга сигналов как флуоресценции, так и фосфоресценции.

В работе [59] получены и охарактеризованы два металлоцикла (**119** и **120**) для того, чтобы проиллюстрировать конформационный эффект изомерных флуорофоров АИЕ на платформу супрамолекулярных координационных комплексов. В частности, фенильные кольца в звеньях TPE металлоцикла **119** в первом случае выстраиваются полностью вне основной циклической структуры, в то время как во втором металлоцикле **120** эти фенильные кольца выстраиваются наполовину внутри, а наполовину снаружи (рис. 4).

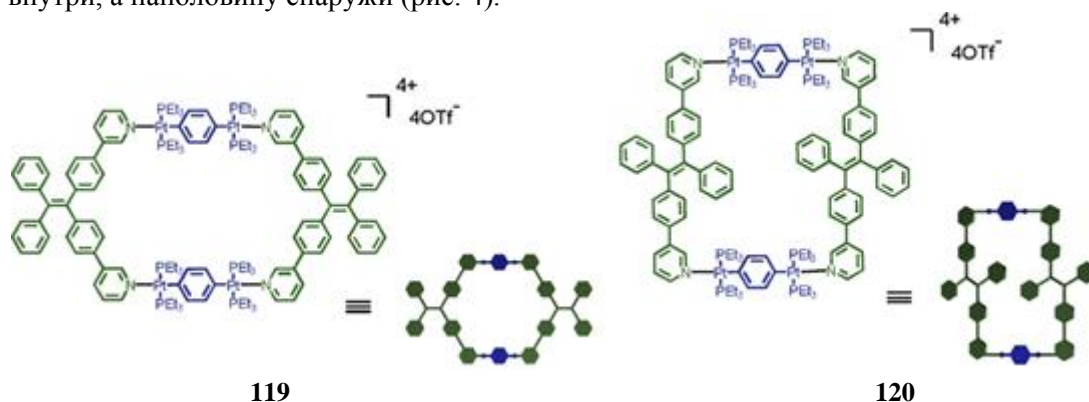


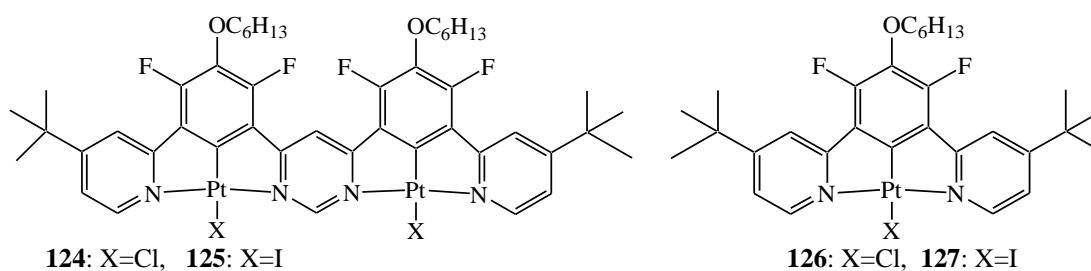
Рис. 4. Строение макроциклов **119** и **120**

Экспериментальные результаты показали, что два металлоцикла продемонстрировали разное поведение с точки зрения флуоресценции АИЕ и химического восприятия, что можно объяснить тонкими структурными различиями. Эта работа способствует дальнейшему пониманию взаимосвязи структуры и свойств изомерных флуорофоров АИЕ.

В последние годы биметаллические комплексы стали актуальной темой в области их световых приложений. В отличие от традиционной модификации циклометаллированного лиганда, наличие дополнительного иона металла обеспечивает новый подход к настройке молекулярного сопряжения, а также спин-орбитальной связи. В работе [60] демонстрируются новые одноядерные (**121**, **122**) и биядерный комплексы платины(II) (**123**). Комплекс **123** обладает асимметричным тиофенпиридин-изохинолиновым мостиковым лигандом. По сравнению с одноядерными аналогами **121** и **122**, в растворе комплекса **123** наблюдалось чрезвычайно большое излучение

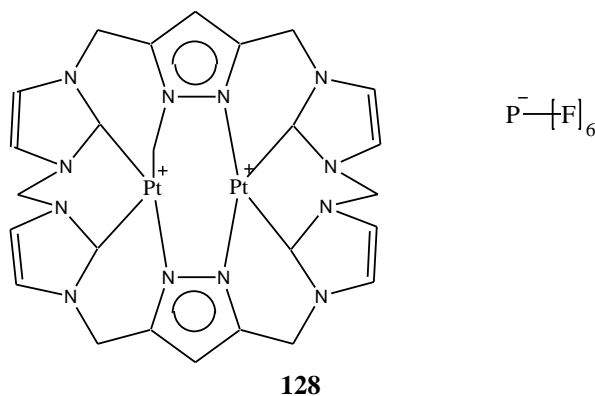
с красным смещением от 576 и 618 нм до 721 нм. Связывание двух ионов металлов помогает улучшить планарность молекул, расширить сопряжение и подавить искажение возбужденного состояния. Обработанные раствором органические светоизлучающие диоды (OLED) на основе комплексов **121–123** достигли внешней квантовой эффективности (EQE) и коэффициента яркости/излучения 13,6 % и 13640 кд/м², 3,5 % и 3754 кд/м², 0,9 % и 7981 мВт/Ст/м² с соответствующим электролюминесцентным излучением с максимумом при 580 нм, 625 нм и 708 нм соответственно. В этой работе авторы предлагают новый взгляд на фотофизический механизм и стратегии проектирования биметаллических частиц.

Исследовано влияние обмена хлора на йод на термоактивированную замедленную флуоресценцию (TADF) биядерного комплекса платины (II) (**124**) с монодентатными галогенидными вспомогательными лигандами [61].



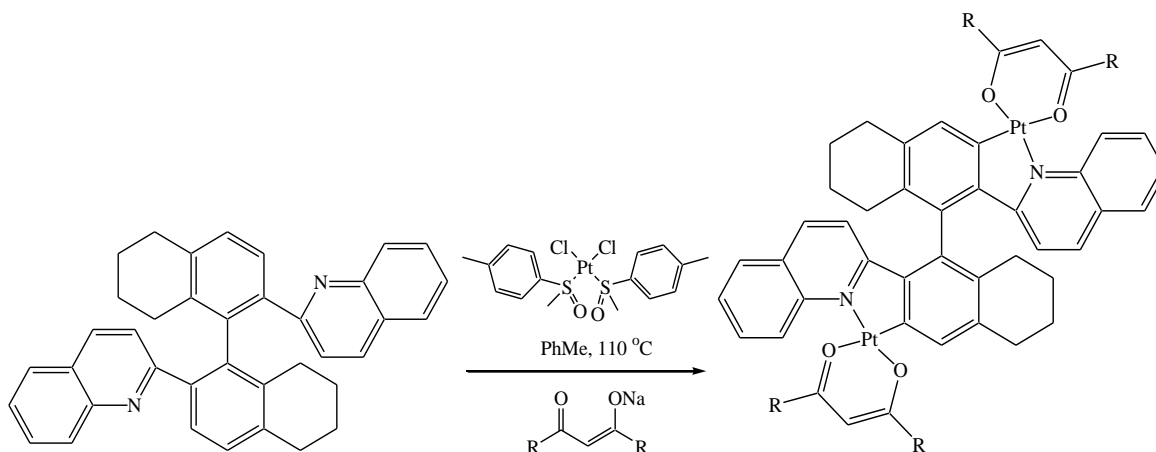
Комплексы получены с использованием бис-N^{^C^N}-хелатирующего лиганда формы (N^{^C^N}-N^{^C^N})Pt₂X₂. Исходный хлорокомплекс (X = Cl) **124** легко превращается в йодный аналог (X = I) (**125**) при обработке избытком иодида натрия в ацетоне. Показано, что улучшенные люминесцентные свойства йодсодержащего соединения **125** обусловлены меньшей синглет-триплетной энергетической щелью ΔEST по сравнению с хлорсодержащим аналогом. Также был исследован влияние йод-лигандов на триплетные и синглетные состояния и на спин-орбитальное взаимодействие (SOC) в аналогичных фосфоресцентных комплексах моноплатины(II) (**126**, **127**).

Фотофизические свойства описаны для нового биядерного комплекса Pt₂L(PF₆)₂ (**128**) на основе макроциклического калекс[4]имидазолилден[2]пиразолатного лиганда. Комплекс был получен депротонированием *in situ* соли тетраимидазолия H₆L(PF₆)₄ [62].



Атомы платины имеют слабо искаженное плоско-квадратное расположение лиганд. Биметаллический комплекс **128** проявляет фотолюминесценцию в синей области. В твердом состоянии наблюдалась эмиссия при аналогичной энергии с необычно коротким временем жизни по сравнению с другими монометаллическими комплексами Pt(II).

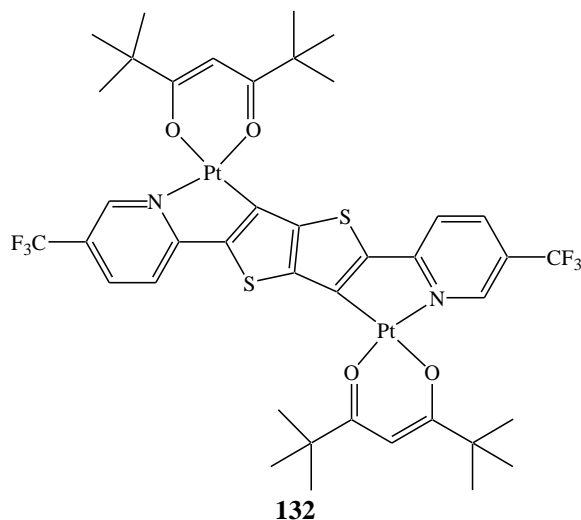
В работе [63] получена новая серия аксиально-хиральных биядерных комплексов Pt(II) (**129–131**) с мостиковыми лигандами бинафталинов и октагидро-бинафталинов и вспомогательными лигандами β-дикетонов.



R = -CH₃ **129**, *t*-Bu **130**, Ph **131**

Комплексы **129–131**, идентифицированные спектральными и электрохимическими методами, а также монокристаллической рентгенографией, дают оранжево-красную фосфоресценцию с квантовым выходом до 21 % в растворе и 70 % в твердом веществе соответственно из-за влияния стерических затруднений со стороны мостиковых лигандов. Полученные комплексы можно использовать в качестве эмиттеров в органических светодиодах, обработанных раствором, для достижения яркостной эффективности. Кроме того, обсуждаются существенные взаимосвязи между их химическими структурами и квантовой эффективностью люминесценции и фактором асимметрии.

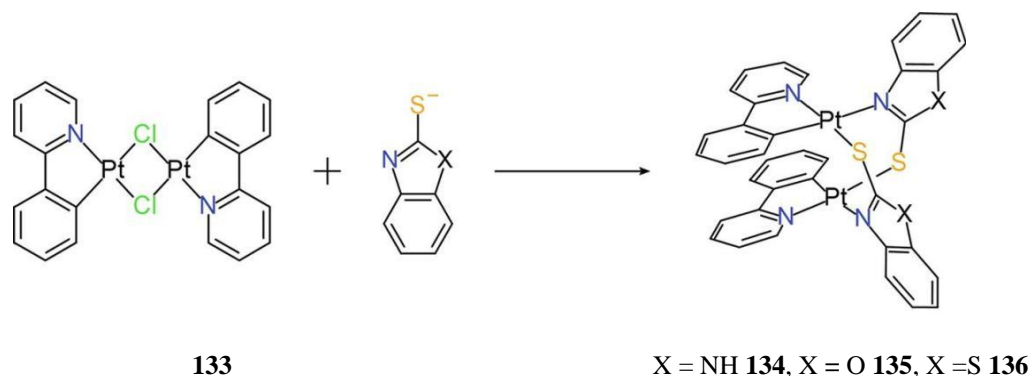
В работе [64] синтезирован комплекс Pt(II) (**132**) биядерной структуры, который проявляет зеленую флуоресценцию с субнаносекундным временем жизни и ближнюю инфракрасную (БИК) фосфоресценцию с микросекундным временем жизни.



132

Авторы полагают, что такие свойства достигаются за счет дизайна сильно π -избыточного дитопического лиганда N[^]C–C[^]N, который соединяет металлические центры. Лигандцентрированный характер низших возбужденных синглетных (S1) и триплетных (T1) состояний приводит к сильному обменному взаимодействию неспаренных электронов и, следовательно, к большому энергетическому разделению $\Delta E(S1-T1)$, составляющему 0,6 эВ для комплекса.

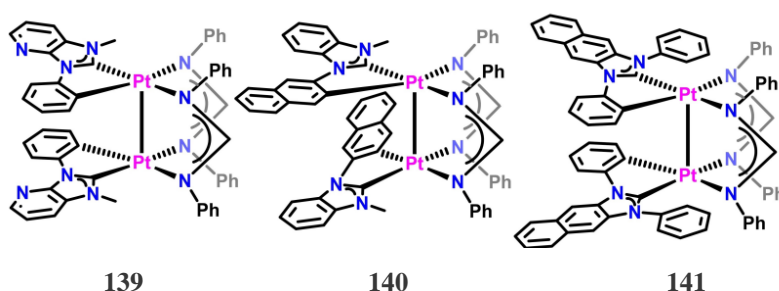
Реакцией обмена биядерного хлорсодержащего комплекса платины (**133**) и замещенного индол-2-тиолата были синтезированы биядерные циклометаллированные комплексы платины(II) (X = NH (**134**), X = O (**135**), X = S (**136**)) с меркаптобензоазолами в качестве мостиковых лигандов, с высоким выходом [65].



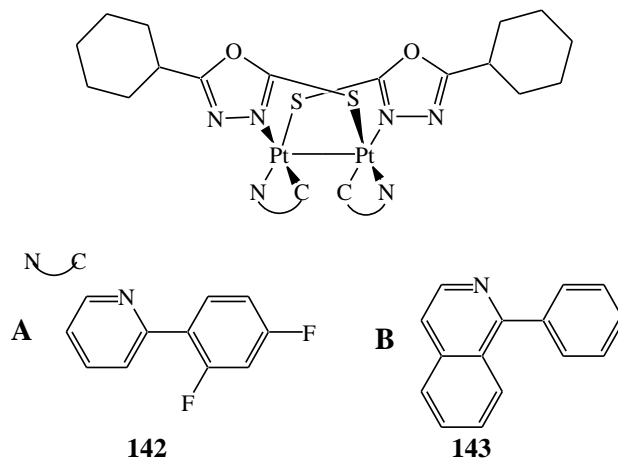
Двойное излучение при комнатной температуре, состоящее из спектрально разделенных флуоресценции и фосфоресценции, очень привлекательно в качестве принципа проектирования люгометрических сенсорных материалов, например, для обнаружения кислорода.

Стабильные и эффективные красные фосфоресцирующие материалы пользуются спросом из-за их важности в приложениях OLED. В работе [66] сообщается о синтезе, характеристиках и фотофизических свойствах трех биядерных комплексов платины(II) $Pt_2(Stpip)_2L$ (**137(a–c)**) и трех соответствующих им моноядерных комплексов $Pt(Stpip)LH$ (**138(a–c)**) ($Stpip$ = бис(дифенилфоротиол)амид; LH_2 = 2,5-бис(3-метилфенил)пиразин (a), 2,5-бис([1,1'-бифенил]-3-ил)пиразин (b), 1,4-диазаанафталин (c)). Три биядерных комплекса $Pt_2(Stpip)_2L$ **137(a–c)** проявляют интенсивную фосфоресценцию при 594, 609 и 660 нм в дегазированном CH_2Cl_2 при комнатной температуре соответственно. Однако три моноядерных комплекса $Pt(Stpip)LH$ **138(a–c)** не излучают в дегазированном CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Среди этих трех биядерных комплексов $Pt_2(Stpip)_2L$ **137c** проявляет красное излучение при 640 нм с квантовой эффективностью 49 % и временем жизни 2,94 мкс для пленки PYD2 12 мас. %, в то время как моноядерный $Pt(Stpip)LH$ **138c** проявляет фосфоресценцию при 562 нм с квантовой эффективностью 88 % и временем жизни 2,97 мкс для пленки 12 вес. % PYD2.

Комплексы платины(II) с электронодонорными лигандами являются эффективными фосфоресцирующими эмиттерами при комнатной температуре. Однако время жизни этих комплексов в возбужденном состоянии, как правило, относительно велико. В работе [67] сообщается о биметаллических комплексах платины(II) (**139–141**) с исключительно короткими временами радиационного распада, которые в некоторых случаях до сотни раз быстрее, чем аналогичные монометаллические комплексы.

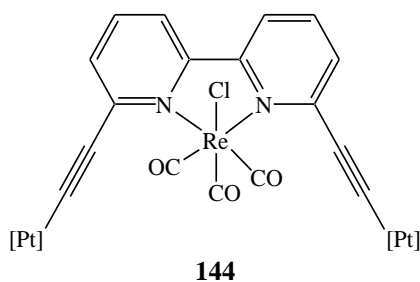


Для хиральных металлоорганических комплексов характерны многочисленные примеры практического применения. Однако создание хиральности, индуцированной металлами, для плоско-квадратных комплексов по-прежнему остается большой проблемой. В работе [68] сообщается о простом и эффективном способе достижения плоской хиральности нового типа путем создания трехмерных двухслойных молекулярных структур. При использовании ахирального лиганда 1,3,4-оксадиазол-2-тиола (ОХТ) для связывания двух плоско-квадратных комплексов была получена пара рацемических R/S плоско-хиральных биядерных комплексов Pt(II) (**142, 143**), которые разделяют хиральной высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

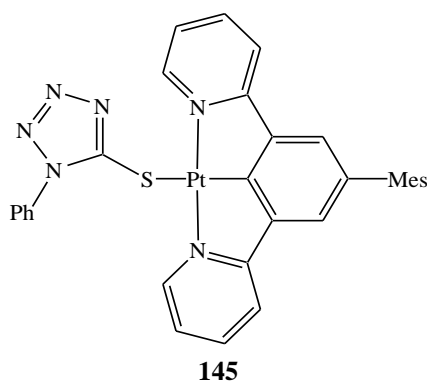


Энантиоочищенные комплексы R,R,R или S,S,S могут быть получены с использованием хиральных лигандов ОХТ (R)-/(S)-бинафталинов с диастереоселективностью 99 % без использования хиральной ВЭЖХ. Бинафталиновые группы помогают обеспечить хорошую растворимость и гладкую аморфную морфологию тонкой пленки, но мало влияют на фотофизические свойства. Полученные комплексы проявляют сильную оранжево-красную и ближнюю инфракрасную фосфоресценцию с квантовым выходом до 83,4 % и могут применяться в качестве эмиттеров в высокоэффективных органических светоизлучающих диодах.

Диины и полиины Pt(II), включающие 5,5'- и 6,6'-дизамещенные 2,2'-бипиридины, получали по реакции дегидрогалогенирования Соногаширы. Используя димеры и полимеры Pt(II) в качестве жесткого стержня, были получены четыре новых гетеробиметаллических соединения, включающих $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ в качестве боковой функциональности в 2,2'-бипиридиновом ядре [69]. Полученные гетеробиметаллические соединения Pt–Re (**144**) охарактеризованы аналитическими и спектроскопическими методами, приведены их детальные фотофизические характеристики). Обнаружено, что включение $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ в 2,2'-бипиридинсодержащие диины и полиины Pt(II) основной цепи оказывает синергетический эффект на оптические свойства, сдвигая профиль поглощения в красную область и вводя сильное длинноволновое поглощение. Фрагмент Re(I) также вносит сильное излучение в мономерные диинные соединения Pt(II), тогда как в полиинах оно подавляется.

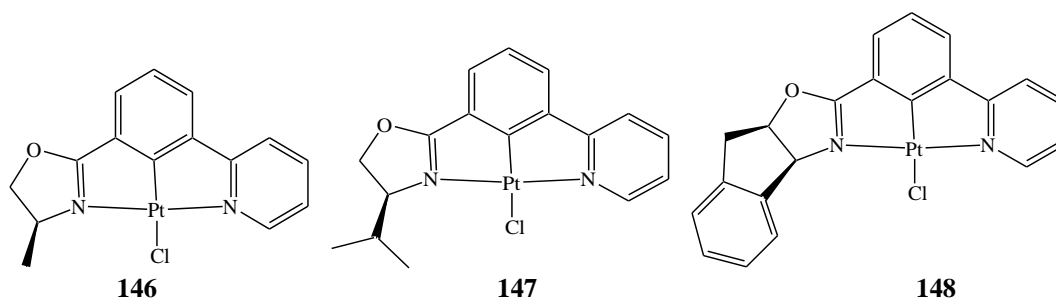


Получен и охарактеризован комплекс платины(II) (**145**), содержащий N[^]C[^]N-циклометаллирующий и тиолатный лиганды: (5-мезитил-1,3-ди-(2-пиридил)бензол и 1-фенил-1H-тетразол-5-тиолат) [70].



Комплекс **145** проявляет зеленую и красную фосфоресценцию в растворе дихлорметана. Проведенные исследования показали, что комплексы $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ платины(II) с подходящим тиолатным солигандом могут демонстрировать выдающиеся люминесцентные свойства. Превосходная растворимость комплекса **145** позволяет изготавливать экологически чистые OLED-растворы, пригодные для обработки, с максимальным EQE, аналогичным полученному с помощью более дорогих вакуумных технологий, и, в зависимости от его концентрации, можно настраивать цвет OLED. Молекулярная геометрия, основное состояние, электронная структура и возбужденные электронные состояния комплекса, как мономерного, так и димерного агрегата в растворе, рассчитываются с помощью теории функционала плотности (DFT) и подходов DFT, зависящих от времени, что дает представление об электронном происхождении спектров поглощения.

В работе [71] описано получение новых платиновых комплексов $[Pt(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Cl]$ (**146–148**), где лигандом $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ является 1-(2-оксазолин)-3-(2-пиридил)фенилат, с лигандом хирального заместителя, содержащего (S)-метильную, (R)- и (S)-изопропильную и (S)-инданильную группы.



Такое асимметричное строение вызывает торсионные смещения, которые создают гомоспиральные стопки комплексов Pt(II) (рис. 5).

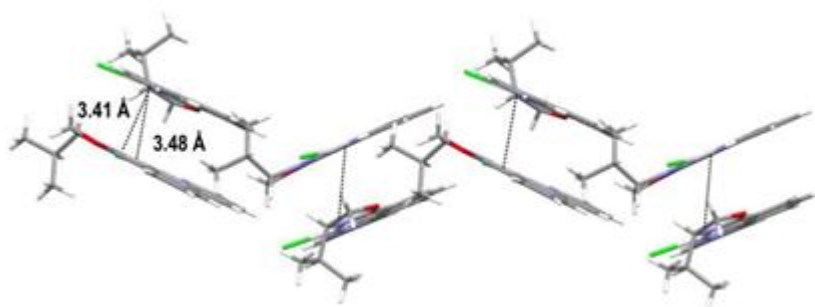
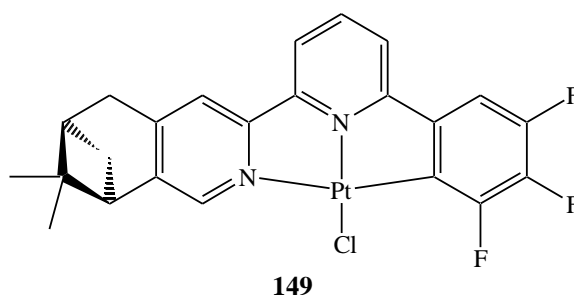


Рис. 5. Молекулярная упаковка в кристалле комплекса **147**

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплекса (S)-изопропил Pt(II) **147** показал образование гомоспирального димера с расстоянием $Pt \cdots Pt$ 3,48 Å, что меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса Pt. Фотофизические измерения комплексов Pt(II) показали, что усиление люминесценции с круговой поляризацией зависит от хирального заместителя.

Исследованы механохромизм и механолюминесценция ряда фторзамещенных хиральных комплексов $Pt(N^{\wedge}N^{\wedge}C)Cl$ [72]. Строение комплексов представлено на примере комплекса (**149**).



Химия элементоорганических соединений

Влияние на механохромное и механолюминесцентное поведение полученных желтых или оранжевых твердых порошков циклометаллированных комплексов платины(II) оказывают наличие F-заместителей и молекулярная упаковка твердых веществ. Примечательно, что желтые кристаллы комплекса **149** демонстрируют чувствительное и контрастное механохромное и механолюминесцентное явление, при этом цвет меняется с желтого на оранжевый, а люминесценция меняется с ярко-зеленого на красный ($\Delta\lambda_{em} \approx 125$ нм) (рис. 6).

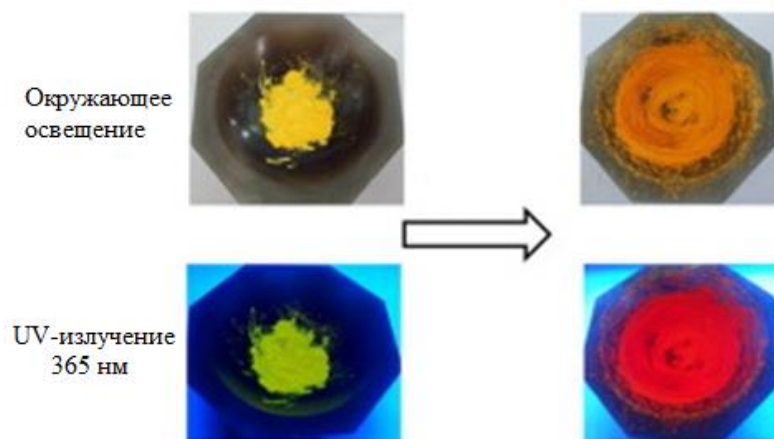
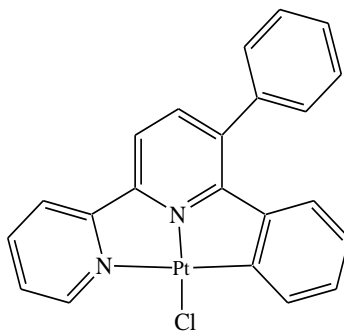


Рис. 6. Механохромное и механолюминесцентное поведение циклометаллированных комплексов платины(II)

Механохромное и механолюминесцентное поведение может быть обратимым в течение нескольких циклов без заметного ухудшения характеристик.

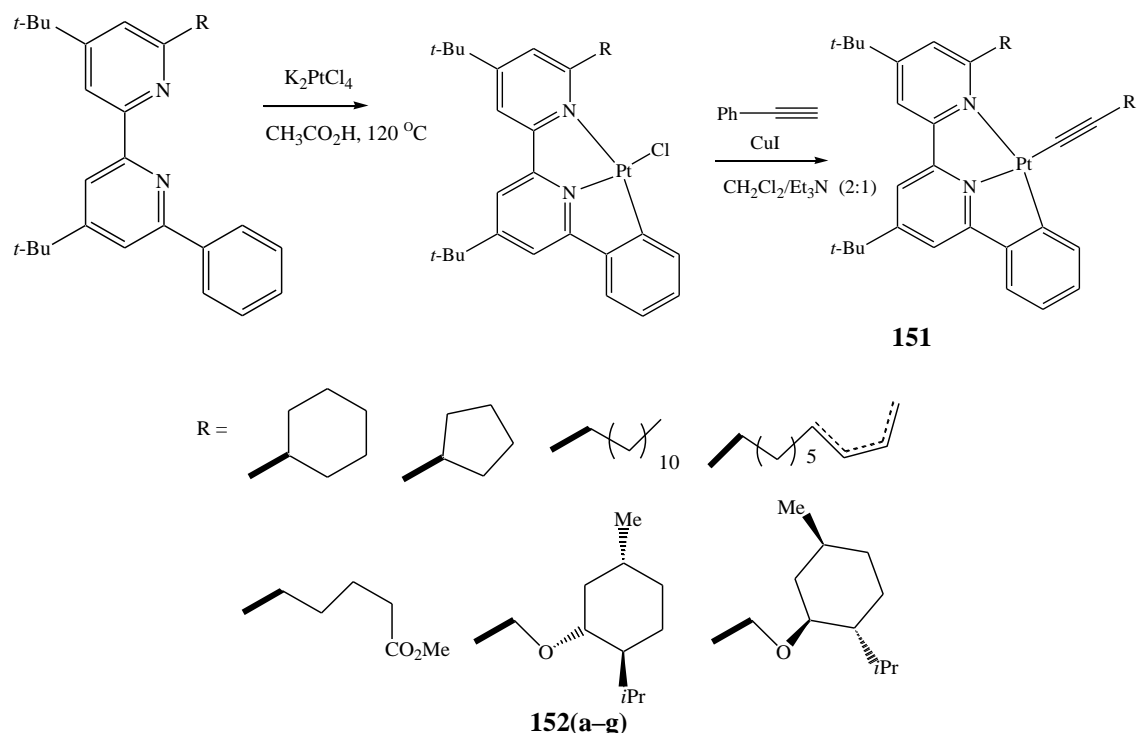
Показано, что платиноорганический комплекс $[Pt(C^N^N)(Cl)]$ (**150**) (C^N^N = 5,6-дифенил-2,2'-бипиридин) может образовывать наноагрегаты посредством π - π -стэкинга и комплементарных водородных связей, а не Pt–Pt взаимодействий [73].



150

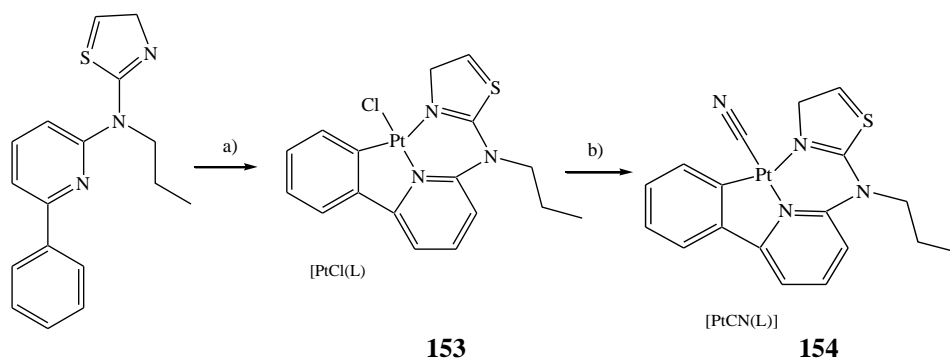
Комплекс **150** демонстрирует двойное излучение, включающее редкое синее излучение ($\lambda_{em} = 445$ нм) и желтое излучение ($\lambda_{em} = 573$ нм) при одно- и двухфотонном возбуждении. Комплекс **150** демонстрирует синее излучение в клетках с неповрежденной мембраной из-за низкого поглощения клетками. В клетках, где мембрана разрушена, поглощение комплекса увеличивается, и при более высоких концентрациях наблюдается желтое излучение. Соотношение желтого и синего излучения показывает линейную зависимость от потери целостности клеточной мембраны. Авторы заявляют, что полученный комплекс **150** является первым примером двухфотонного двухэмиссионного платиноорганического комплекса, индуцированного сборкой.

Сообщается о фоторедокс-опосредованном алкилировании связи C–H 6-арил-2,2'-бипиридинов N-(ацилокси)фталимидами [74].



Реакция демонстрирует превосходную устойчивость к функциональным группам, включая хиральные алифатические группы. Описано влияние внедренной C6'-алкильной группы на фотофизические свойства соответствующих (N^*N^*) циклометаллированных комплексов Pt(II), в том числе на хироптические свойства.

В работе [75] описан синтез двух адаптированных фосфоресцирующих комплексов Pt(II) ($[PtCl(L)]$ (**153**), $[PtCN(L)]$ (**154**)), содержащих циклометаллирующий тридентатный тиазольный люминофор C^*N^*N на основе тиазола (L) и обменный хлоридный или цианидный солиганды.



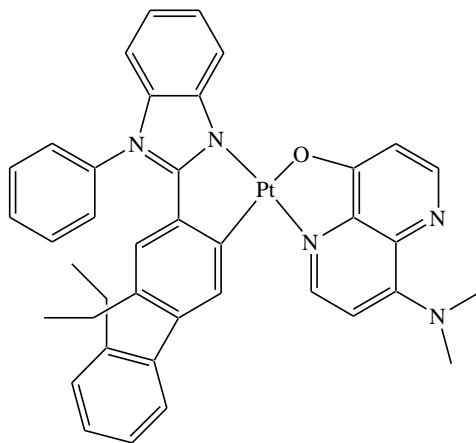
a) $K_2[PtCl_4]$, nBu_4NCl , $130\text{ }^\circ\text{C}$, 16 ч., 65 % b) AgCN, MeCN, $CHCl_3$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 71 %

Понимание факторов, влияющих на константу скорости межсистемного пересечения (ISC) ($kISC$) комплексов переходных металлов, имеет решающее значение для разработки материалов с индивидуальными фотофизическими свойствами. В работе [76] получен ряд комплексов $[Pt(thpy)X]^+$ (**155**) [$Hthpy$ = 2-(2'-тиенил)пиридин, где X = вспомогательные лиганд], характеризующихся как стационарной, так и временной люминесценцией. Исследовались вспомогательные лиганды с различным σ -донорным/ π -акцепторным характером. Для сравнения также были исследованы аналоги $[Pt(ppr)(P^*P)]^+$ (**156**) ($Hppr$ = 2-фенилпиридин и P^*P = дифосфинолиганд). Комплексы $[Pt(thpy)(P^*P)]^+$ демонстрируют двойное излучение флуоресценции-фосфоресценции, при этом их константы скорости межсистемного пересечения варьируются в зависимости от электронных характеристик вспомогательного лиганда: более электронодонорный лиганд индуцирует более быстрое ISC из возбужденного состояния к тройному многообразию. Теория функционала плотности (DFT) при оптимизированной геометрии возбужденного состояния дает пре-

Химия элементоорганических соединений

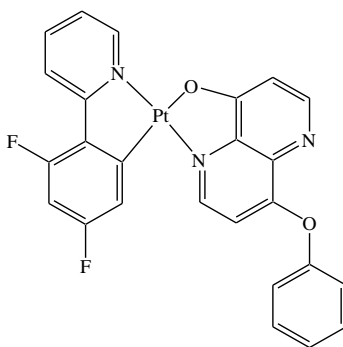
восходное количественное согласие с измерениями флуоресценции с фемтосекундным временным разрешением; было обнаружено, что более электронодонорный вспомогательный лиганд увеличивает вклад металла как на занятые, так и на виртуальные орбитали и уменьшает энергетическую щель возбужденных состояний связи, что приводит к уменьшению энергии активации и увеличению спин-орбитальной связи.

В работе [77] синтезирован новый комплекс платины (**157**).



157

По данным рентгеноструктурного анализа молекулы комплекса уложены в столбчатый массив с очень длинными расстояниями Pt–Pt 7,80 Å, что связано стерическими препятствиями объемных заместителей. Исследование с помощью эмиссионной спектроскопии показало, что комплекс **157** излучает почти неизменную желтую фотолюминесценцию в растворах (в диапазоне от 10^{-5} до более чем 10^{-3} М) и в качестве легирующей примеси в различных тонких пленках. Это резко контрастирует с классическим гетеролептическим платиновым комплексом (**158**). Комплекс **158** демонстрирует зеленовато-желтую фотолюминесценцию в разбавленных растворах и красное излучение в ближней инфракрасной области при более высоких концентрациях, что указывает на агрегацию и является типичным поведением большинства комплексов платины.

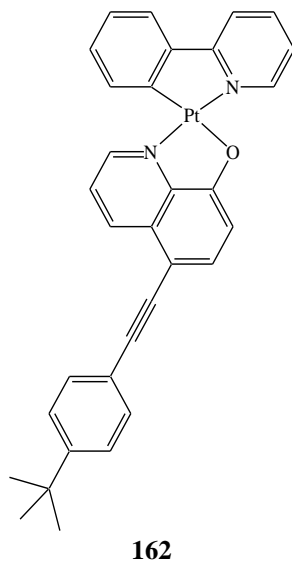


158

В качестве ультратонкого излучающего слоя (0,6–2,0 нм) из комплекса **157** в органических светоизлучающих диодах была достигнута такая же чисто желтая электролюминесценция, имеющая внешнюю квантовую эффективность до 20,2 %. Вместе с данными об упаковке кристаллов дальнейшее исследование с использованием широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей со скользящим падением (GIWAXS) показывает, что молекулы комплекса **157** выровнены горизонтально, что увеличивает эффективность вывода света до 32 %, что в 1,6 раза выше, чем в обычных светоизлучающих диодах.

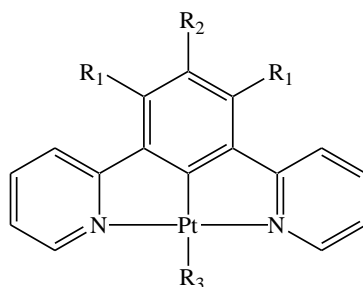
Четыре циклоплатинированных(II) комплекса: Pt(ppy)(L1) (**159**), Pt(ppy)(L2) (**160**), Pt(ppy)(L3) (**161**) и Pt(ppy)(L4) (**162**) на основе 5-[2-(4-заместитель-фенил)этинил]-8-хинолиноловых лигандов {заместитель = H (L1), Me (L2), Et (L3), t-Bu (L4)} синтезированы и

характеризованы [78]. Комплекс **162** имеет три основных псевдополиморфа, включая оранжевый $162 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, красный **162R** и темно-коричневый $162 \cdot 1/2(\text{CCl}_4)$. Комплекс **162** проявляет интересные свойства переключения люминесценции. При воздействии различных паров летучих органических соединений три псевдополиморфа проявляют необычную необратимую пароллюминесценцию, которая заключается в том, что **162R** и $162 \cdot 1/2(\text{CCl}_4)$ могут обмениваться друг с другом и необратимо превращаться в $162 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



Кроме того, $162 \cdot 1/2(\text{CCl}_4)$ демонстрирует обратимое термохромное люминесцентное поведение и может обратимо превращаться в **162R** при нагревании. В процессе нагревания не обнаружено заметного изменения цвета и люминесценции $162 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и **162R**, хотя $162 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ теряет молекулу растворителя и превращается в десольватированный **162O**. Кроме того, $162 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и $162 \cdot 1/2(\text{CCl}_4)$ также проявляют механолюминесцентное свойство, заключающееся в преобразовании в один и тот же красный аморфный **162G** с пиком при 742 нм после измельчения. Систематические исследования показали, что свойство переключения люминесценции, реагирующее на три стимула, в **162** связано со структурным преобразованием и результирующими изменениями возбужденных состояний с самой низкой энергией. Напротив, комплексы **159–162** не обладают свойством люминесцентного переключения. Причина, скорее всего, связана с их структурой, которая предотвращает структурную трансформацию, вызванную внешними раздражителями.

Синтезирован ряд комплексов платины(II) (**163–166**) с контролируемым цветовым излучением, полученных за счет регулирования внутри/межмолекулярных взаимодействий. Эти комплексы обладают высокой эмиссией как в растворе, так и в твердом состоянии с микросекундным временем жизни, что связано с эмиссией одиночной молекулярной (3IL), эксимерной и агрегатной эмиссии из их различных возбужденных состояний [79].

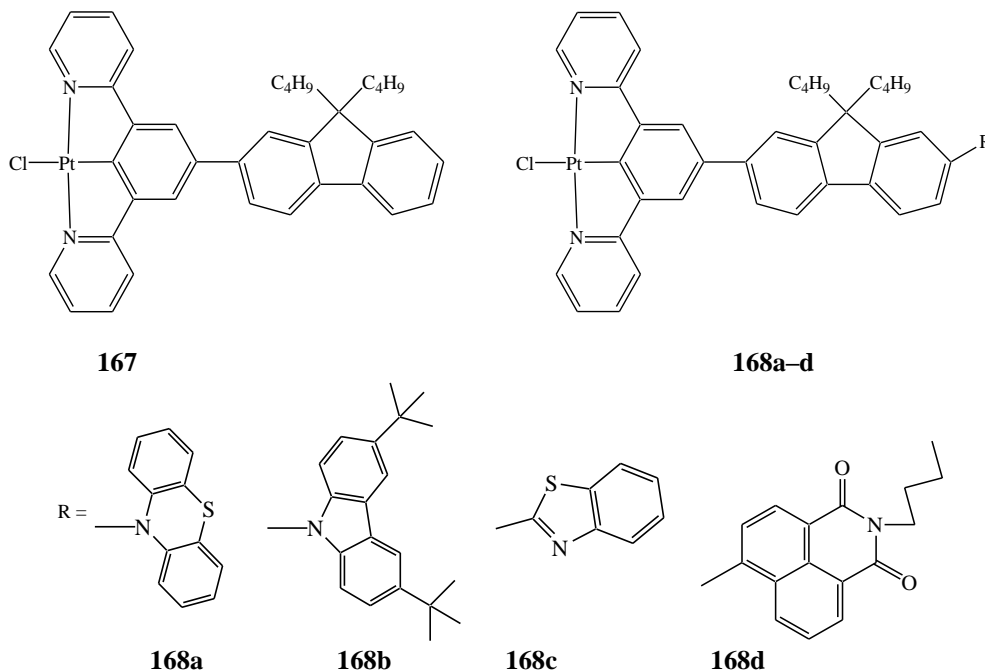


163 $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{Cl}$; **164** $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CN}$, $R_3 = \text{Cl}$; **165** $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = 1$ -этинилбензол; **166** $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{N}$ -(4-этинилфенил)- N -фенилбензенамин

Химия элементоорганических соединений

Все комплексы проявляют интересную фотолюминесценцию с изменяющимся цветом в зависимости от концентрации, длины волны возбуждения и растворителей, а также проявляют обратимое парохромное/механохромное поведение, которое применимо в модулях штрих-кода и в дизайне логотипа с изменяемым цветом. Кроме того, при использовании комплексов в качестве излучающих материалов, нанесенных на коммерческие чипы NUV-LED, может быть достигнута люминесценция от ярко-желтого до оранжевого цвета и внешней квантовой эффективностью 2,58 %, что обеспечивает простой метод применять комплексы платины (II) в области твердотельного освещения.

Для понимания механизма фосфоресцентной эмиссии, вызванной индуцированной агрегацией (AIRE), и изучения механохромных свойств соединений синтезированы пять новых комплексов Pt(II) (**167–171**), несущих разные концевые заместители [80].



Фотофизические свойства комплексов исследованы с помощью ряда спектроскопических методов. При возбуждении, комплексы **167–168** демонстрируют перестраиваемую эмиссию от желтого до красного, а комплексы **168a** и **168b** с большими стерическими заместителями проявляют свойства AIRE в смеси тетрагидрофуран/ H_2O . Все комплексы, кроме **168c**, проявляют явные механохромные и вапохромные свойства и являются примерами настройки фосфоресценции путем переключения триплетного возбужденного состояния в твердом состоянии. Кроме того, комплекс **168a** тестировался в качестве эмиссионной краски в области усовершенствованной защиты от подделок.

Выводы

Химия органических соединений платины в настоящее время развивается достаточно интенсивно и в последние года получено большое количество разнообразных производных платины; показано, что данные соединения демонстрируют большое разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в самых разнообразных процессах. При изучении данных соединений обнаружена высокая каталитическая активность в ряде интересных и перспективных каталитических процессов. Полученные производные платины являются биологически активными веществами, которые обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Органические соединения платины к настоящему времени остаются менее изученными по сравнению с их комплексными производными, однако анализ публикаций по данной теме позволяет сделать вывод о том, что интерес к данным соединениям постоянно растет, так как органические соединения платины имеют большие перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций тонкого органического

синтеза, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы и многое другое.

Список источников

1. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5.
DOI: 10.14529/chem200401
2. Kachi-Terajima C., Mutoh N., Sasa Y., Anjo K. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 928. P. 121438.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121548
3. Mell B., Rust J., Lehmann C.W., Berger R.J.F. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 890.
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00013
4. Zahora B.A., Gau M.R., Goldberg K.I. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 1230.
DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00023
5. Abo-Amer A., Boyle P.D., Puddephatt R.J. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 522. P. 120387.
DOI: 10.1016/j.ica.2021.120387
6. Barham A., Neu J., Canter C.L. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 3158.
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00377
7. Jahnke M.C., Pichl R.M.C., Ekkehardt Hahn F. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 448.
DOI: 10.1002/zaac.202000279
8. Belotti D., Kampert F., Jahnke M.C. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2021. V. 76. P. 227.
DOI: 10.1515/znb-2021-0011
9. Leitão M.I.P.S., Gonzalez C., Francescato G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 13365.
DOI: 10.1039/D0CC06075E
10. Annunziata A., Cuccioli M.E., Esposito R. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 534.
DOI: 10.1002/ejic.202001088
11. Das M., Chitranshi S., Murugavel M. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 3551.
DOI: 10.1039/D0CC00214C
12. Hidalgo N., Moreno J.J., Pérez-Jiménez M. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 2534.
DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00330
13. Barbanente A., Margiotta N., Pacifico C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 1018.
DOI: 10.1002/ejic.201901192
14. He F., Gourlaouen C., Pang H. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 10039.
DOI: 10.1039/D1CC03673D
15. Termühlen S., Blumenberg J., Hepp A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 60. P. 2599.
DOI: 10.1002/anie.202010988
16. Strausser S.L., Jenkins D.M. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 1706.
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00189
17. Deolka S., Rivada-Whealaghan O., Aristizábal S.L. et al. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 5494.
DOI: 10.1039/D0SC00646G
18. Mu G., Jiang C., Teets T.S. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 11877.
DOI: 10.1002/chem.202002351
19. Thakur V., Thirupathi N. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 911. P. 121138.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121138
20. Fard M.A., Puddephatt R.J. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121139.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121139
21. Sivchik V., Kochetov A., Eskelinen T. et al. // Chem.-Eur. J. 2020. V. 27. P. 1787.
DOI: 10.1002/chem.202003952
22. Torralvo H., Albert J., Ariza X. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 203.
DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00703
23. Ujjval R., Deepa M., Thomas J.M. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 3663.
DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00408
24. Pischedda S., Stoccoro S., Zucca A. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 4859.
25. Abo-Amer A., Boyle P.D., Puddephatt R.J. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119580.
DOI: 10.1016/j.ica.2020.119580

26. Lin X., Vigalok A., Vedernikov A.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 20725.
DOI: 10.1021/jacs.0c09452
27. Hosseini F.N., Nabavizadeh S.M., Shoara R. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. P. 2051.
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00209
28. Batema G.D., Korstanje T.J., Guillena G. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 1888.
DOI: 10.3390/molecules26071888
29. Ho S.K.Y., Lam F.Y.T., de Aguirre A. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. P. 4077.
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00487
30. Görlich T., Frost D.S., Boback N. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 19365.
DOI: 10.1021/jacs.1c07370
31. Xue M.-M., Chang J., Zhang J. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 2304.
DOI: 10.1039/D1DT04179G
32. Mollar-Cuni A., Borja P., Martin S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 4254.
DOI: 10.1002/ejic.202000356
33. Huang M.-H., Lee W.-Y., Zou X.-R. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. e61128. DOI: 10.1002/aoc.6128
34. Zaitceva O., Bénétteau V., Ryabukhin D.S. et al. // *Tetrahedron*. 2020. V. 76. P. 131029.
DOI: 10.1016/j.tet.2020.131029
35. Pertschi R., Hatey D., Pale P. et al. // *Organometallics*. 2020. V. 39. P. 804.
DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00850
36. Maliszewska H.K., Hughes D.L., Muñoz M.P. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 4034. DOI: 10.1039/D0DT00665C
37. Nguyen V.H., Nguyen H.H., Do H.H. // *Inorg. Chem. Commun.* 2020. V. 121. P. 108173.
DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108173
38. Seah J.W.K., Lee J.X.T., Li Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 17276.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02625
39. Fernández-Pampín N., Vaquero M., Gil T. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2021. V. 226. P. 111663.
DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2021.111663
40. Verron R., Achard T., Seguin C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 2552–2557.
DOI: 10.1002/ejic.202000329
41. Lara R., Millán G., Moreno M.T. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2021. DOI: 10.1002/chem.202102737
42. Shahsavari H.R., Hu J., Chamyani S. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. P. 72.
DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00728
43. Vaquero M., Busto N., Fernández-Pampín N. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 4961.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00219
44. Park K.-M., Moon C.J., Paek S. et al. // *Acta Cryst.* 2021. E77. P. 107.
DOI: 10.1107/S2056989021000128
45. Wu S.-H., Shao J.-Y., Zhao Z. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. P. 156.
DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00665
46. Kidanu H.T., Lee J.H., Chen C.-T. // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. P. 3589.
DOI: 10.1039/D1MA00141H
47. Yuan Q.-Z., Wan F.-S., Shen T.-T. et al. // *RSC Advances*. 2022. V. 12. P. 148.
DOI: 10.1039/D1RA07142D
48. de Segura D.G., Lara R., Martínez-Junquera M. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 51. P. 274.
DOI: 10.1039/D1DT03531B
49. Jiang Z., Wang J., Gao T. et al. // *ACP Applied Materials and Interfaces*. 2020. V. 12. P. 9520.
DOI: 10.1021/acsami.9b20568
50. Soto M.A., Carta V., Cano M.T. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 2999.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03178
51. Xu F.-F., Zeng W., Sun M.-J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. P. e202116603.
DOI: 10.1002/anie.202116603
52. Wang D., Chen X., Yang H. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 15633.
DOI: 10.1039/D0DT02224A

53. Petrenko A., Leitonas K., Volyniuk D. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 3393. DOI: 10.1039/D0DT00214C
54. Kang J., Zaen R., Park K.-M. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 6129. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00838
55. Poh W.C., Au-Yeung H.-L., Chan A.K.-W. et al. // Chem. Asian J. 2021. V. 16. P. 3669. DOI: 10.1002/asia.202100897
56. Tao W., Chen Y., Lu L. et al. // Tetrahedron Lett. 2021. V. 66. P. 152802. DOI: 10.1016/j.tetlet.2020.152802
57. Zeng W., Sun M.-J., Gong Z.-L. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 11316. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00887
58. Shi C., Li F., Li Q. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 525. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03078
59. Guo Z., Zhao J., Liu Y. et al. // Chin. Chem. Lett. 2021. V. 32. P. 1691. DOI: 10.1016/j.ccllet.2020.12.028
60. Hao Z., Zhang K., Chen K. et al. // Chem. Asian J. 2020. V. 15. P. 3003. DOI: 10.1002/asia.202000544
61. Pander P., Zaytsev A.V., Sil A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. P. 4851. DOI: 10.1039/D1TC05026E
62. Pickl T., Pöthig A. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 3056. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00417
63. Wang L., Xiao H., Qu L. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 13557. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01861
64. Shafikov M.Z., Suleymanova A.F., Kutta R.J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 5808. DOI: 10.1039/D1TC00282A
65. Yamada Y., Matsumoto R., Kori D. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120049. DOI: 10.1016/j.ica.2020.120049
66. Suo X., Nie C., Liu W. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 9505. DOI: 10.1039/D1TC02087K
67. Pinter P., Soellner J., Strassner T. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 3104. DOI: 10.1002/ejic.202100456
68. Song J., Xiao H., Fang L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 2233. DOI: 10.1021/jacs.1c11699
69. Haque A., Al-Balushi R., Al-Busaidi I.J. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 745. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02747
70. Dragonetti C., Fagnani F., Marinotto D. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 7873. DOI: 10.1039/D0TC01565B
71. Lee S., Lee Y., Kim K. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 7738. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00070
72. Zhang H.-H., Yang Q.-Y., Qi X.-W. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 523. P. 120411. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120411
73. Ouyang C., Li Y., Rees T.W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 60. P. 4150. DOI: 10.1002/anie.202014043
74. Hagui W., Cordier M., Boixel J. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 1038. DOI: 10.1039/D0CC07307E
75. Knedel T.-O., Buss S., Maisuls I. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 7252. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00678
76. Li K., Tong G.S.M., Yuan J. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 14654. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01192
77. Kidanu H.T., Chen C.-T. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 1410. DOI: 10.1039/D0TC04958A
78. Ni J., Liu G., Su M. et al. // Dyes Pigm. 2020. V. 180. P. 108451. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108451
79. Li B.-N., Wang J.-J., Fu P.-Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 8674. DOI: 10.1039/D1TC01398J

80. Zhu S., Hu J., Zhai S. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. P. 4677. DOI: 10.1039/D0QI00735H

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sharutin50@mail.ru.

Зыкова Алена Романовна – кандидат химических наук, научный сотрудник НИИ перспективных материалов и технологии ресурсосбережения, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: zykovaar@susu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

DOI: 10.14529/chem230301

ORGANIC PLATINUM COMPOUNDS CONTAINING ONE PLATINUM–CARBON BOND. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

A.R. Zyкова, zykovaar@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The synthesis methods and structural features of organic platinum compounds containing one platinum–carbon bond have been systematized and described on the basis of analysis of the literature sources published mainly from 2020 to 2023. The discussion of the synthesis methods focuses on the most efficient approaches. Chemical properties of these platinum compounds, schemes of preparation and some mechanisms of reactions are presented. Information on biological activity, catalytic and photoluminescent properties is given.

Keywords: synthesis, structure, organic platinum compounds, platinum-carbon bond

Received 21 March 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В., Зыкова А.Р. Органические соединения платины, содержащие одну связь платина – углерод. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 5–44. DOI: 10.14529/chem230301

FOR CITATION

Sharutin V.V., Zyкова A.R. Organic platinum compounds containing one platinum–carbon bond. Synthesis, structure, possibilities of practical application // *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(3):5–44. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230301