

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДВЕ И БОЛЕЕ СВЯЗИ ПЛАТИНА – УГЛЕРОД. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В.В. Шарутин, А.В. Рыбакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2023 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений платины, содержащих две и более связи платина–углерод, и примеры их возможного использования. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам их получения. Рассмотрены реакции образования органических соединений платины и приведены сведения об их биологической и каталитической активности.

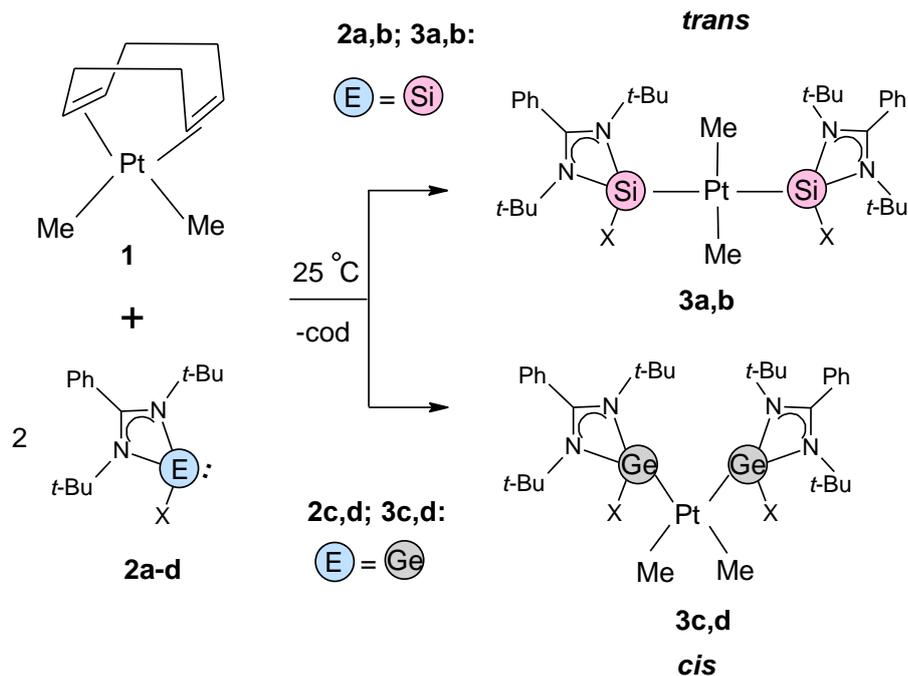
Ключевые слова: синтез, строение, органические соединения платины, две связи Pt–C

Введение

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 то же время известны многочисленные примеры применения комплексов платины как катализаторов, например, в реакциях гидросилилирования, межмолекулярного гидроаминирования, фотокаталитического окисления сульфидов. Вопросы синтеза и строения некоторых комплексов платины(VI) ранее обсуждались в [1], однако в последние три года в литературе практически не было обзорных статей по органическим соединениям платины.

Органические соединения платины, в зависимости от наличия в них одной, двух, трех и четырех связей Pt–C, можно разделить на несколько блоков. В настоящем обзоре рассматриваются соединения платины, содержащие две и более связи Pt–C, обсуждаются методы их получения, некоторые реакции, особенности строения и примеры возможного использования.

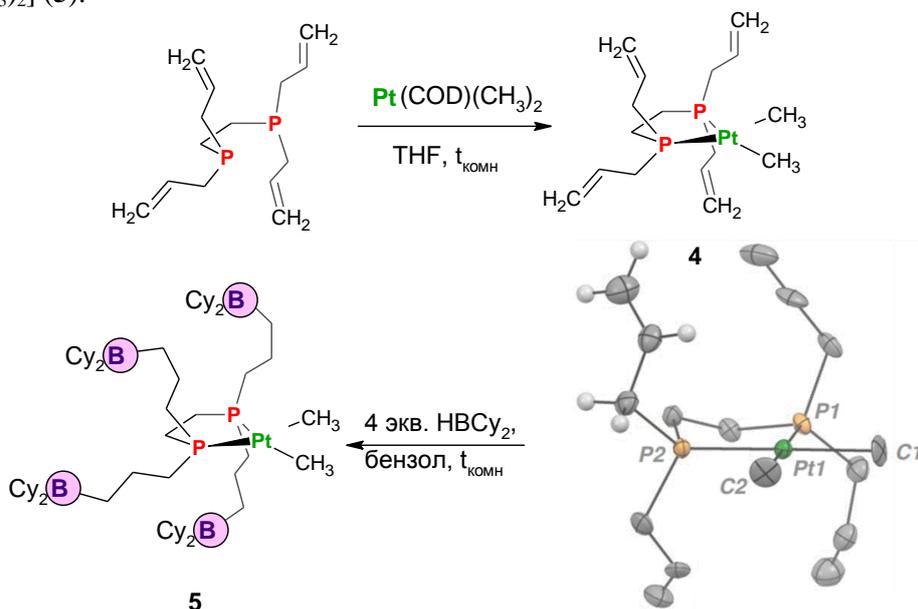
Известно, что координационное число атома платины может достигать высоких значений из-за высокой координационной емкости атома платины, в координационную сферу которой могут входить полидентатные лиганды, содержащие потенциальные координирующие центры, наряду с одноэлектронными органическими заместителями. Стабильность некоторых алкильных производных четырехкоординированной платины можно объяснить присутствием лигандов большого объема в координационной сфере атома платины, которые компенсируют малый объем алкильных заместителей, как, например, в случае диметильных производных платины. Так, реакции $[\text{PtMe}_2(\eta^4\text{-cod})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-циклооктадиен}$, **1**) с 2 экв. амидинатотетриленов $\text{E}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}$ ($\text{tBu}_2\text{bzam} = \text{N,N'}$ -бис(*трет*-бутил)бензамидинат, **2a**: $\text{E} = \text{Si}$; $\text{X} = \text{Mes}$ (1Si-Mes) и **2b**: CH_2SiMe_3 (1Si-Tmsm); **2c**: $\text{E} = \text{Ge}$; $\text{X} = \text{Mes}$ (1Ge-Mes) и **2d**: CH_2SiMe_3 (1Ge-Tmsm) привели к дизамещенным производным общей формулы $[\text{PtMe}_2\{\text{E}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}\}_2]$ (2E-X, **3a–d**), в которых расположение лиганда является *транс* для силиленов **3a,b** (*транс*-2Si-Mes и *транс*-2Si-Tmsm), но *цис* для гермиленов **3c,d** (*цис*-2Ge-Mes и *цис*-2Ge-Tmsm) [2]:



2a, 2c, 3a, 3c: X = Mesityl; **2b, 2d, 3b, 3d:** X = CH₂SiMe₃

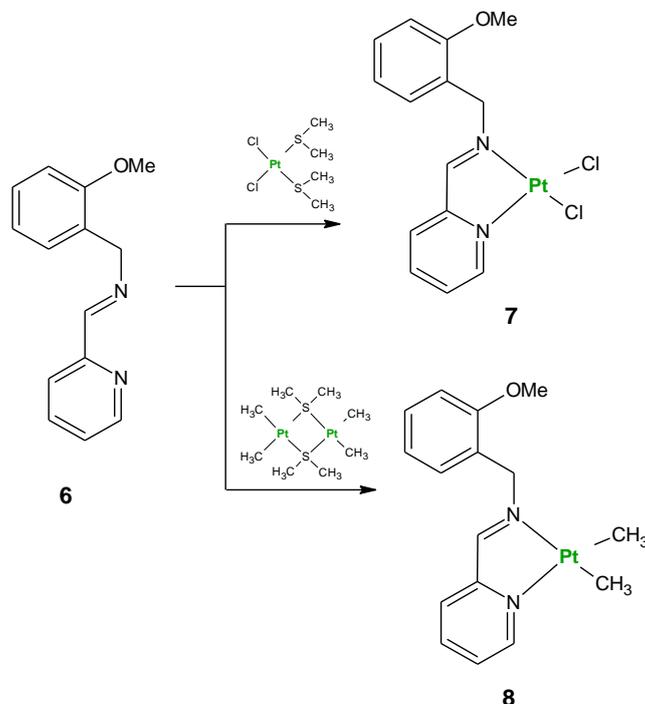
Расчеты DFT показали, что различная стереохимия, наблюдаемая для комплексов 2E-X, E = Si (*транс*) и Ge (*цис*), имеет кинетическое происхождение. Оба мезитильных производных *транс*-2Si-Mes и *цис*-2Ge-Mes реагировали с 1 экв. [H(OEt₂)₂][BARF] (BARF = B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄) с образованием изоструктурных ионных комплексов, [Pt{E(tBu₂bzam)C₆H₂(CH₂)Me₂}{E(tBu₂bzam)Mes}][BARF] (E = Si (3Si-Mes), Ge (3Ge-Mes)), в которых катионный 14-электронный комплекс платины(II) стабилизирован как циклометаллированным тетраеном, так и металлизированным тетраеном, имеющим мезитильную и метильную группы.

Получение, характеристики и реакционная способность двух *бис*-гидрокарбильных комплексов Pt(II), содержащих лиганд 1,2-*бис*(ди(3-дициклогексилборанил)пропилфосфино)этан (P₂BCy₄), описаны в работе [3]. Так, в результате четырехкратного гидроборирования производного 1,2-*бис*(диаллилфосфино)этана, содержащего Pt(II) (**4**), образуется комплекс [PtII(P₂BCy₄)(CH₃)₂] (**5**):

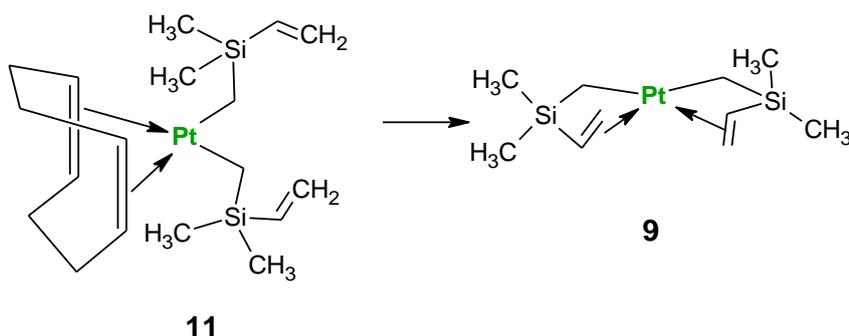


Электрофильность таких каркасов демонстрируется легкой координацией сильного основания Льюиса, 4-*N,N*-диметиламинопиридина (DMAP). Реакции термоллиза полученных комплексов $[Pt(P_2BCu_4)(R)_2]$ ($R = CH_3$ или Ph) демонстрируют повышенную реакционную способность по сравнению с их «полностью алкильными» дифосфиновыми аналогами, что подразумевает участие боковых борановых групп.

N-[(2-метоксифенил)метилден]-2-пиримидинметанамин (**6**) служит лигандом для получения хлорсодержащего комплекса платины(II) (**7**) и соответствующего диметильного комплекса (**8**) [4]:



Описаны синтез, характеристики и каталитическая гидросилилирующая активность ди- ω -алкенильных соединений платины(II) PtR_2 , где $R = CH_2SiMe_2$ (винил) (**9**) или CH_2SiMe_2 (аллил) (**10**), и их аддуктов с 1,5-циклооктадиеном (ЦОД, **11**), дибензо[*a,e*]циклооктатетраеном (ДБЦОТ) и норборнадиеном (НБД), которые можно рассматривать как медленно высвобождаемые источники реакционноспособных соединений **9** и **10** [5]:



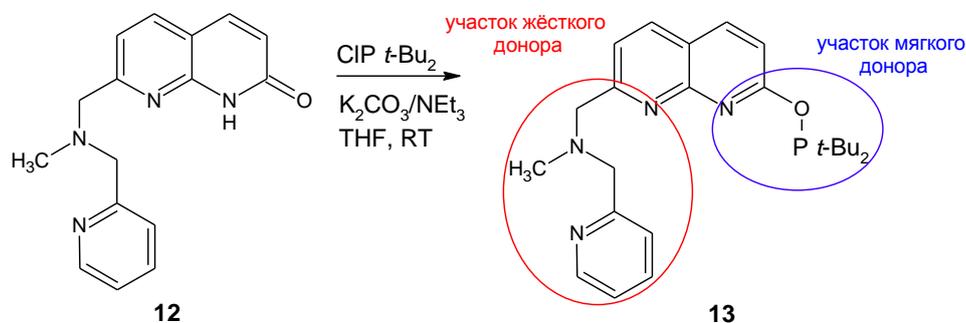
При концентрациях $0,5 \times 10^{-6}$ – 5×10^{-6} мол. %, **9**-ЦОД является активным катализатором гидросилилирования, который проявляет латентный эффект, запускаемый нагреванием: гидросилилирующая активность не проявляется в отношении многих олефиновых субстратов даже после нескольких часов при 20 °С, но наблюдаются через 4 ч при 50 °С с превосходной селективностью в отношении образования антимаковниковского продукта. Активация предкатализатора Pt(II) происходит в три этапа: медленная диссоциация ЦОД от **9**-ЦОД до формы **9**, быстрая реакция соединения **9** с силаном и отщепление обоих ω -алкенильных лигандов с образованием соединений Pt. Скрытое каталитическое поведение, высокое число циклов и высокая антимаковников-

Химия элементоорганических соединений

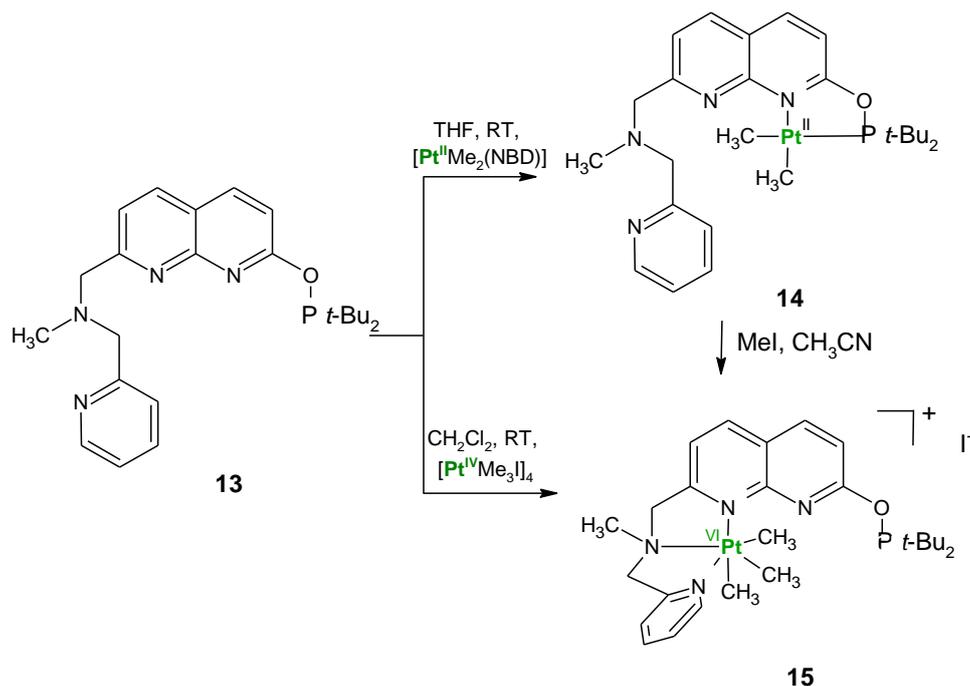
ская селективность являются результатом медленного высвобождения **9** из аддукта **11** при комнатной температуре, так что концентрация Pt на начальных стадиях катализа незначительна. В результате образование коллоидной Pt, которая, как известно, вызывает побочные реакции, сводится к минимуму, а количества побочных продуктов очень малы и сравнимы с количествами, наблюдаемыми для платиновых карбеновых катализаторов. Кинетика реакции и высокие числа циклов, наблюдаемые для соединения **11** после термического триггера, делают это соединение потенциально полезным прекатализатором для литья под давлением или гидросилилирования без растворителя.

В работе [6] сообщается о селективном образовании гетеробиметаллических комплексов Pt(II)/Cu(I), демонстрирующих, как можно легко добиться процессов активации связи путем изменения реакционной способности обычных платиноорганических соединений за счет их взаимодействия с другим металлическим центром.

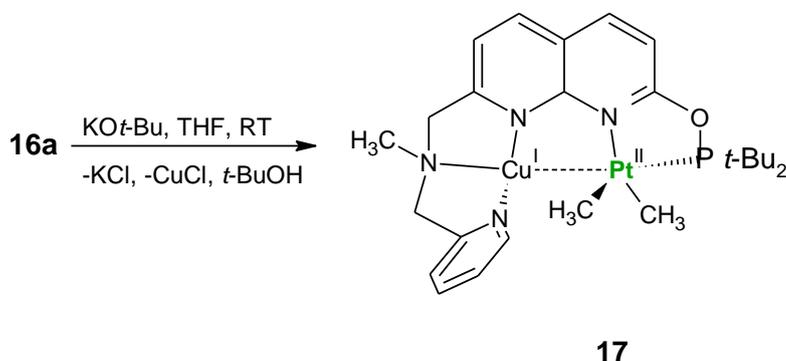
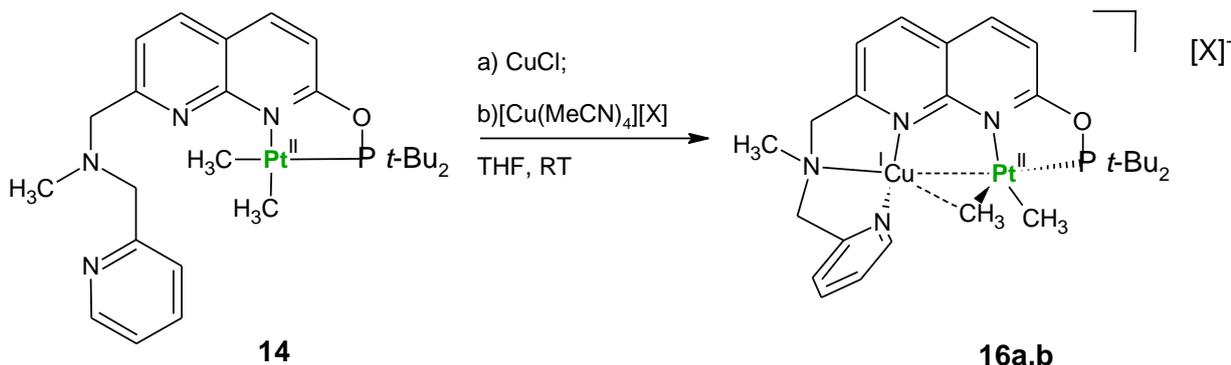
Простая функционализация O-атома несимметричного лиганда на основе нафтиридинона (**12**) реакцией с хлор-бис(*tert*-бутил)фосфином приводит к новому лиганду (**13**), в котором создаются два четко определенных координационных сайта: участок жесткого донора, содержащий пиколиламиноное плечо, и участок мягкого донора, содержащий фосфинитовое плечо:



Авторами отмечено специфическое связывание центра Pt(II) только с участком мягкого фосфинита, что приводит к образованию комплекса (**14**). Центр Pt(IV) специфически связывается с твердым N-донорным участком (**15**). Интересно, что при взаимодействии комплекса **14** с йодистым метилом наблюдается немедленная миграция Pt-центра из мягкого в твердый участок, что представляет собой альтернативный путь для образования комплекса **15**:

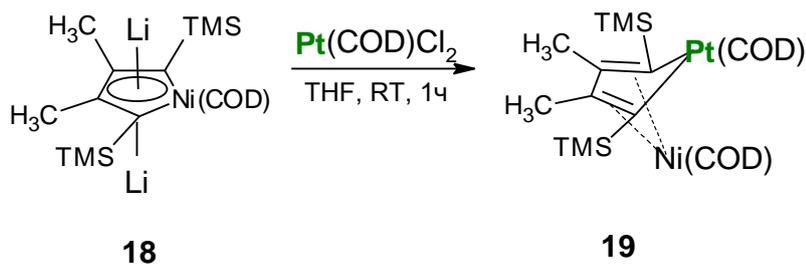


Образование гетеробиметаллических комплексов (**16a,b**, **17**) может быть представлено следующей схемой:



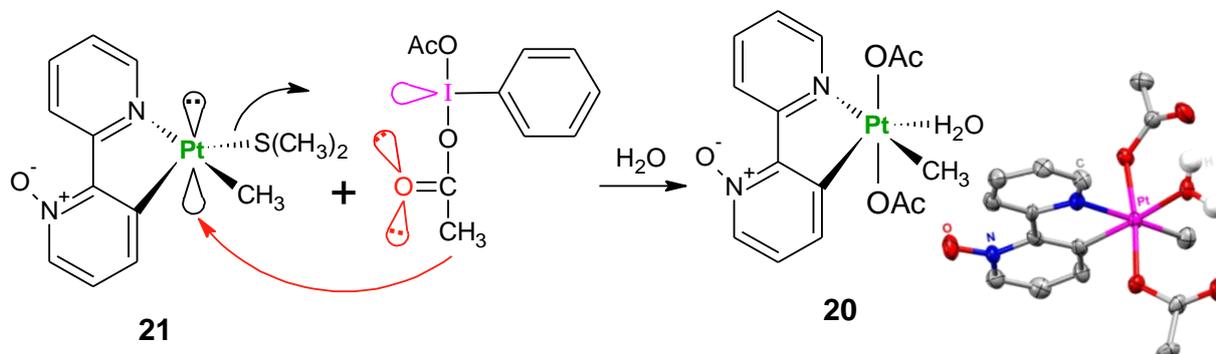
Взаимодействие центра Cu с центром Pt и с алкильной группой, связанной с Pt, повышает устойчивость $PtMe_2$ к нежелательному ролловерному циклометаллированию. Наличие центра Cu(I) также обеспечивает легкое трансметаллирование из электронодефицитного тетраарилборатного аниона $[B(Ar^F)_4]^-$ и мягкий разрыв связи C–H терминального алкина, чего не наблюдалось в отсутствие электрофильного центра Cu. Исследование DFT показывает, что центр Cu действует как сайт связывания алкинового субстрата, активируя его концевую связь C–H.

Ароматические металлолдианионы являются важными металлоароматическими соединениями из-за их различной реакционной способности и широкого применения в синтетических целях. В работе [7] сообщается о реакции дилитионникелолола (**18**) с $Pt(cod)Cl_2$ ($cod=1,5$ -циклооктадиен) с образованием гетеробиметаллического комплекса Ni/Pt общей формулы $(\eta^4-C_4R_4Pt)Ni(cod)$ (**19**), в котором металлол действует как диеновый лиганд, что подтверждается рентгеноструктурным анализом монокристалла, ЯМР и теоретическим анализом. В этой реакции два электрона никеллолдианиона перешли к Ni, представляя другую реакционную способность по сравнению с металлолдианионами основной группы.

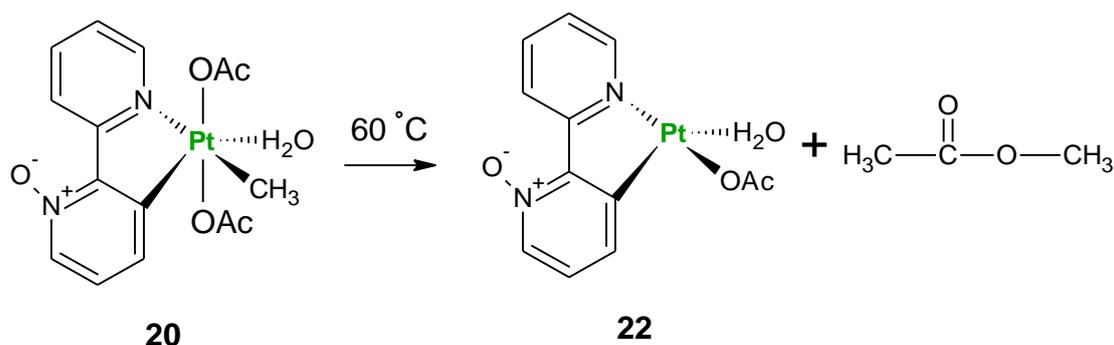


Химия элементоорганических соединений

Соединения платины, содержащие алкильную и арильную группы, могут быть стабилизированы дополнительным взаимодействием координационного центра с центральным атомом в клешнеобразном арильном лиганде. Так, комплекс $[\text{PtMe}(\text{Obpy})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**20**), (Obpy = N-оксид 2,2'-бипиридина) получают по реакции $[\text{PtMe}(\text{Obpy})(\text{SMe}_2)]$ (**21**) с 1 экв. $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ посредством реакции окислительного присоединения [8]:

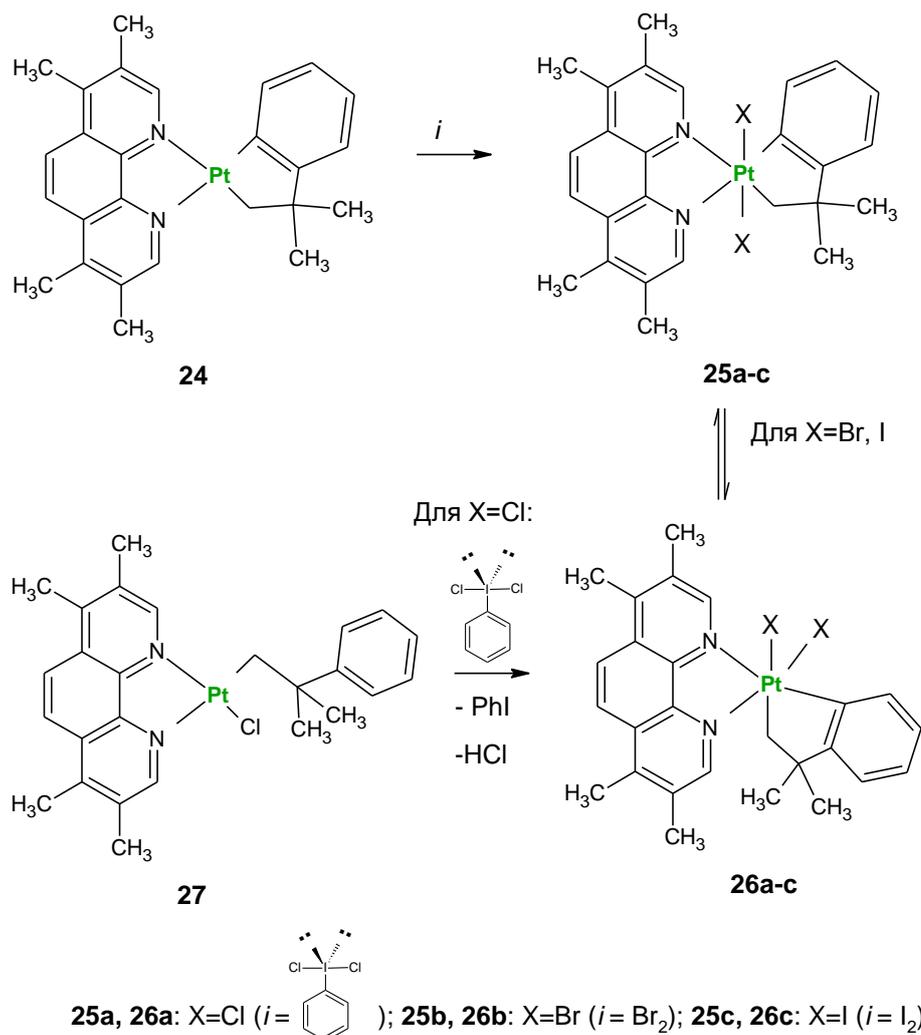


Комплекс Pt(IV) (**20**) вступает в реакцию восстановительного отщепления связи C–O с образованием метилацетата и соответствующего комплекса Pt(II) $[\text{Pt}(\text{Obpy})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ (**22**):

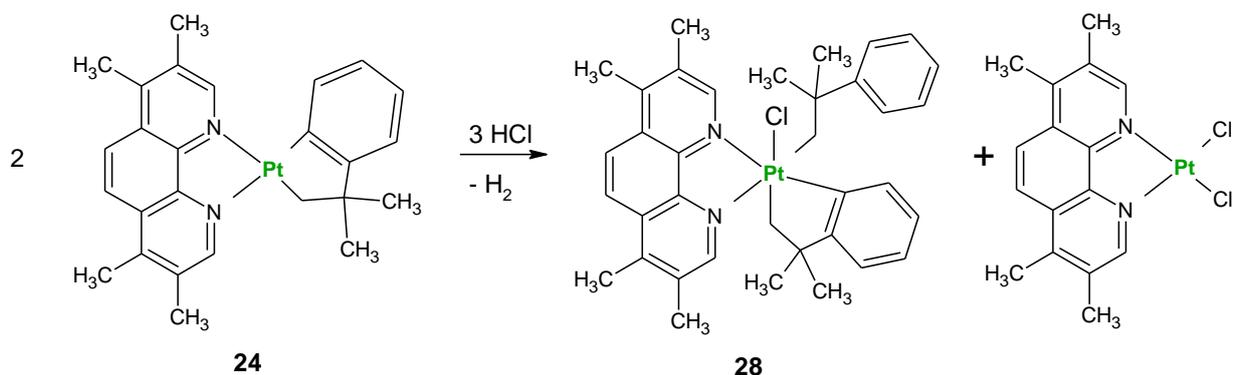


Аналогичные превращения осуществлены и для комплекса $[\text{PtMe}(\text{ppy})(\text{SMe}_2)]$ (ppy = 2-фенилпиридин) (**23**). Кинетика данных реакций окислительного присоединения и восстановительного отщепления исследована с помощью различных спектральных методов. Полученные результаты показывают, что скорости реакции окислительного присоединения - стадии **21** выше, чем у аналогичного комплекса **23**. Расчеты по теории функционала плотности (DFT) показали, что ключевой стадией для комплекса **21** является перенос ацетатильной группы от I(III) к Pt(II) посредством образования квадратно-пирамидального комплекса йодония. Это может быть связано с более электроноакцепторным характером лиганда Obpy , чем у ppy , который снижает нуклеофильность атома Pt в структуре **21**. Кроме того, структура **20** с электроноакцепторным лигандом Obpy склонна к образованию связи C–O больше, чем аналогичный для случая с реагентом **23** комплекс $[\text{PtMe}(\text{ppy})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ с богатым электронами лигандом ppy . Это соответствует предположению, что восстановительное отщепление происходит быстрее на электронно-бедных металлических центрах.

Сообщается о реакциях галогенов с циклонофилплатиновым(II) комплексом $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{phen}^*)]$ (phen^* = 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин) (**24**). Реакции протекают путем кинетически контролируемого *транс*-окислительного присоединения с образованием *транс*- $[\text{PtX}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{phen}^*)]$, X = Cl, Br, I (**25a–c**), и, когда X = Br или I, они медленно уравниваются продуктами *цис*-окислительного присоединения *цис*- $[\text{PtX}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{phen}^*)]$, X = Br, I (**26a–c**) [9]. Комплекс *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{phen}^*)]$ **26b** получен реакцией $[\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{phen}^*)]$ (**27**) с эквивалентом хлора в реакции, которая включает стадию циклометаллирования платины(IV):

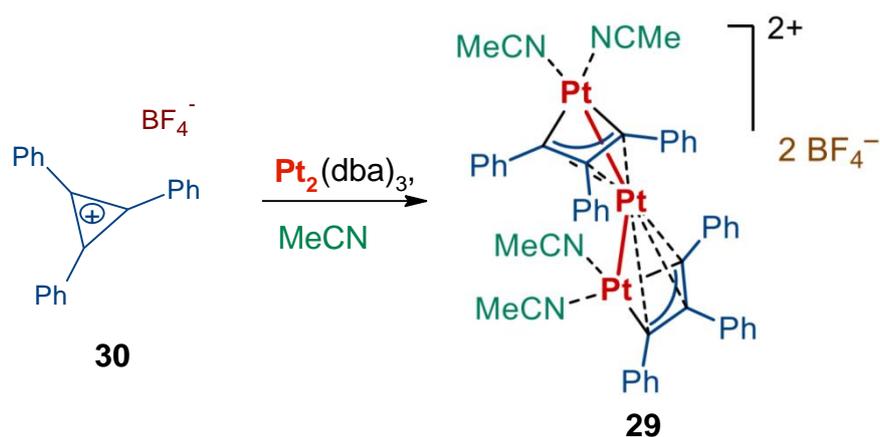


Необычный комплекс $[\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{phen}^*)]$ (**28**), который содержит как нефильную, так и циклонофильную группу, был выделен в качестве минорного продукта реакции $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{phen}^*)]$ **24** с HCl:



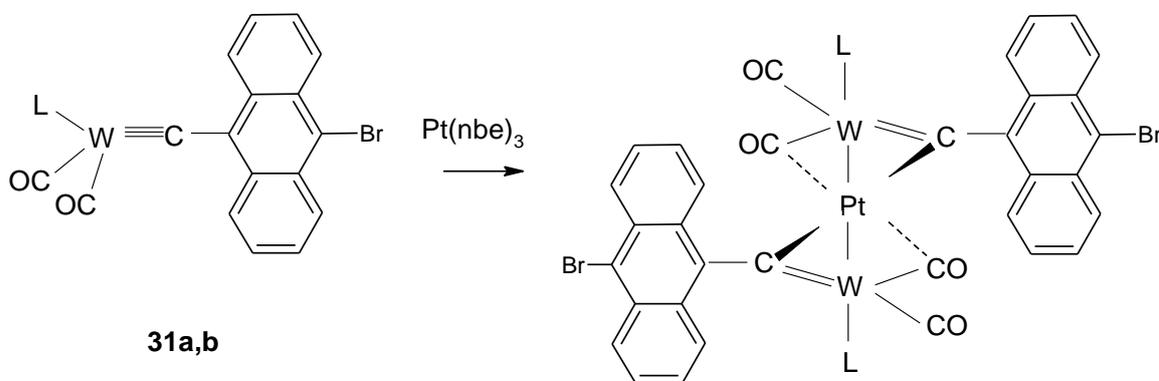
Следует отметить, что в работе [9] выяснены механизмы некоторых из этих реакций и сообщается об определении семи структур.

В литературе представлена методология синтеза ионного триплатинового кластерного комплекса $[(\text{Ph}_3\text{C}_3)_2\text{Pt}_3(\text{MeCN})_4]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ (**29**) на основе тетрафторбората циклопропена (**30**) и его аналога с заменой одного из анионов BF_4^- на Cl^- анион, представляющий собой цепной координационный полимер в кристаллической форме [10]:



Строение комплексов изучено несколькими физико-химическими методами, в первую очередь рентгеноструктурным методом и спектроскопией ЯМР ^{195}Pt в растворе с измерением и анализом констант спин-спинового взаимодействия $^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt}$ и $^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}$. Кроме того, отмечена высокая каталитическая активность синтезированного триплатинового кластерного комплекса в реакциях гидросилилирования. Установлено, что каталитическая эффективность комплекса сравнима с катализатором Карstedта, а в некоторых случаях даже выше.

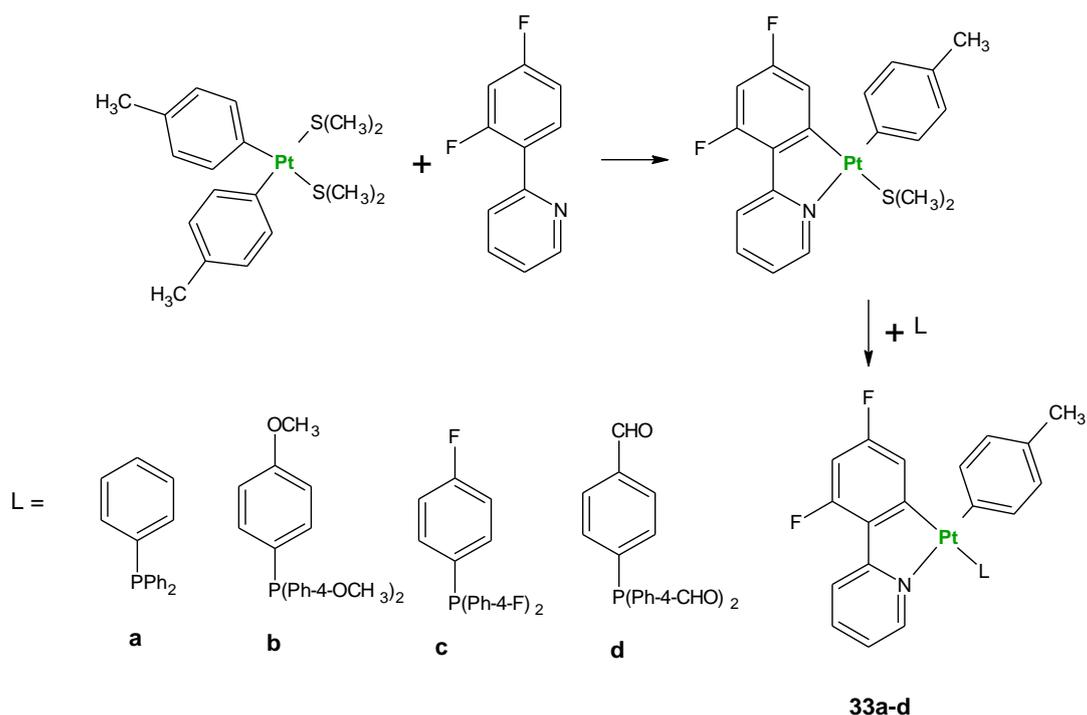
Из производных 9-бром-10-(алкилидинил)антрацена, $[\text{W}\{\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CBr}\}(\text{CO})_2(\text{L})_2]$ (L = гидро-трис(пирозол-1-ил)борат, Тр, гидро-трис(2-меркапто-N-метилимидазол-1-ил)борат, Тм) (**31a,b**) с использованием модифицированного способа получения ацилоксида Фишера – Майра осуществляли синтез гетеротриядерных бромантраценилкарбинов вольфрама и платины – $\text{W}_2\text{Pt}(\mu\text{-CC}_{14}\text{H}_8\text{Br})_2(\text{CO})_4(\text{L})_2]$ (L = Тр **32a**; L = Тм **32b**) [11]:



nbe = норборнен; **31a, 32a**: L = Тр; **31b, 32b**: L = Тм

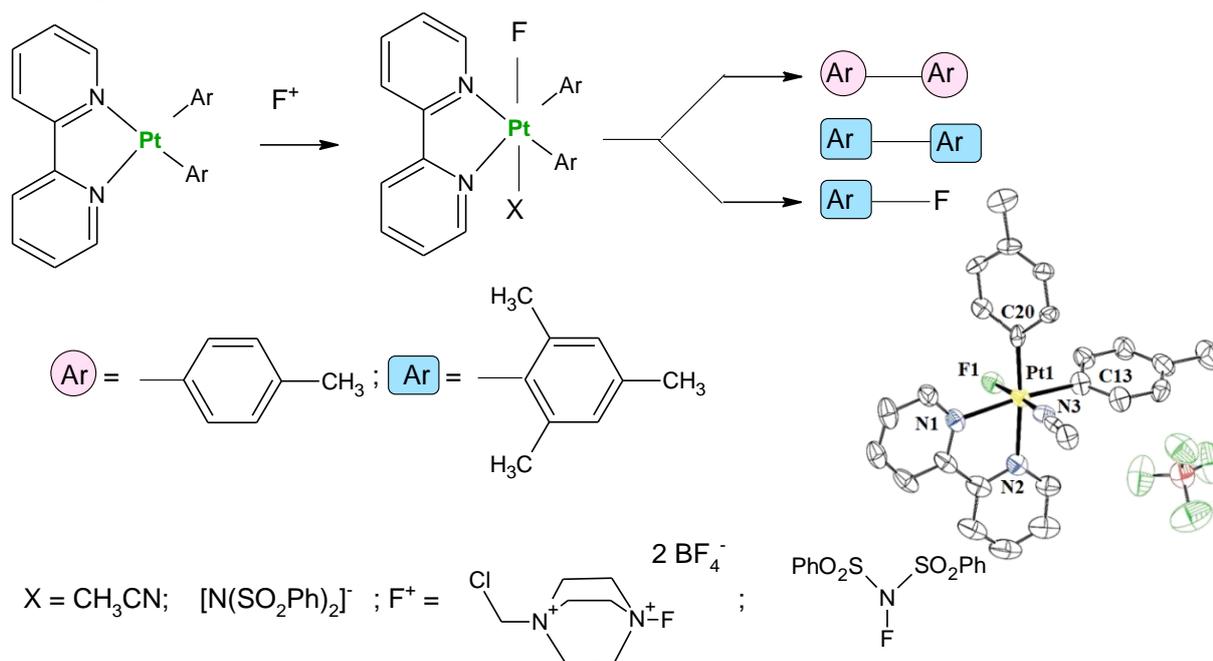
С достаточно объёмным вспомогательным лигандом (L = гидро-трис(3,5-диметилпирозол-1-ил)борат, Тр*) арилбромид вступает в реакции кросс-сочетания, которые позволяют получать более сложные производные. К ним относятся симметричные бис(алкилидинил)антрацены, а также непалиндромные примеры, содержащие разные металлы и/или другие лиганды. Напротив, эти связи не работают для лигандов меньшего размера (L = Тр, Тм), когда было обнаружено, что $\text{Pt}(0)$ вместо этого способна координироваться через две связи вольфрам – углерод, давая триметаллическую бабочку – комплексы $[\text{W}_2\text{Pt}\{\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CBr}\}_2(\text{CO})_4(\text{L})_2]$ (L = Тр, Тм).

В работе описаны синтез и характеристики ряда гетеролептических циклоплатинированных(II) комплексов $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{dfppu})(\text{L})]$, dfppu =2-(2,4-дифторфенил)пиридинат) с различными *para*-замещенными и трифенилфосфиновыми лигандами (L) (**33a-d**) [12]:



Комплексы проявляют зеленовато-голубую фосфоресценцию в УФ-свете при комнатной температуре в твердом состоянии. Их излучение проявляется в виде структурированных полос, что указывает на то, что излучение в основном возникает из-за электронных переходов в лиганде $d\pi \rightarrow \pi^*$ с небольшим вкладом переноса заряда металла в лиганд и/или лиганда в лиганд. Фосфиновые лиганды не оказывают существенного влияния на форму и длину волны излучения. Однако электронная плотность фосфиновых лигандов существенно влияет на интенсивность эмиссии. Чтобы рационализировать экспериментальные фотофизические данные, для всех комплексов применяли расчеты теории функционала плотности (DFT) и зависящего от времени DFT (TD-DFT).

Изменяя параметры реакции фторирования комплексов *бис*(арил)платины(II), можно избирательно контролировать каждый возможный конкурентный путь образования связи Ar–Ar и Ar–F [13]:



Химия элементоорганических соединений

Обнаружено, что стерические затруднения, тип фторирующего реагента и температура реакции являются определяющими для пути образования связи Ag–F по сравнению с Ag–Ag из комплексов *bis*(арил)фтор-платины (IV). Комбинация объемных лигандов, таких как мезитил, с тетрафторборатом 1-хлорметил-4-фтор-1,4-дизабицикло[2.2.2]октан-1,4-дiazиния при комнатной температуре приводит к образованию связи Ag–F в присутствии возможного образования Ag–Ag.

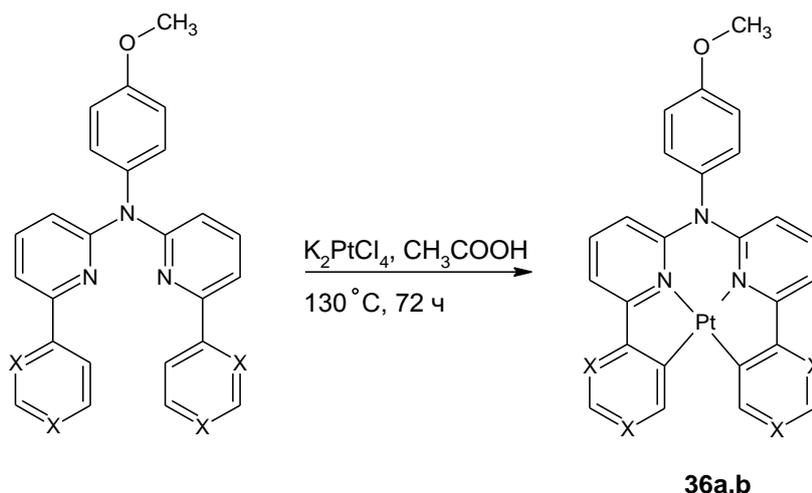
По реакции окислительного присоединения из эквимольных количеств [(*p*-толил)₂Pt(Me₂S)₂] и 2,2'-дипиридиламина синтезирован комплекс диарилплатины(IV) [Pt(*p*-толил)₂dpya] [14]. В комплексе dpya (2,2-дипиридиламин) связан с Pt-центром через атомы азота. MeI использовали в качестве реагента для исследования реакции окислительного присоединения по центру Pt(II), которая привела к образованию комплекса Pt(IV) с октаэдрической геометрией. Показано, что синтезированные комплексы Pt(II) и Pt(IV) содержат молярное соотношение M:L 1:1. Более того, измерения электропроводности подтвердили неэлектролитную природу платиновых комплексов. Эти платиноорганические комплексы были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, ¹H ЯМР, ИК-Фурье, кондуктометрии, элементного анализа и УФ/видимой спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ показал, что асимметричная единица комплекса Pt(II) включает один атом Pt(II), одну 2,2'-дипиридиламинную и две *p*-толильные группы. Кроме того, исследована реакция окислительного присоединения йодметана к комплексу Pt(II) при 29, 32, 35 и 38 °C, также рассчитаны энтальпия и энтропия активации, энергия активации (E_a) и константы скорости.

Нейтральные комплексы [(N[^]N)PtMes₂] (Mes = мезитил, N[^]N = *bis*(1-метил-2-имидазолил)кетон или N,N'-дизамещенные 1,2-*bis*-иминоаценафтенны) были получены и охарактеризованы как производные Pt(II) с планарной конфигурацией N₂PtC₂ и переходами с переносом заряда в видимой области [15]. Комплексы получены в результате взаимодействия N,N'-хелатных лигандов с *cis*-[(DMCO)₂PtMes₂]. В дополнение к определению кристаллической структуры методом РСА идентичность комплексов подтвердили ¹H- и ¹⁹⁵Pt-ЯМР, CHN-анализ и масс-спектрометрия. Использование N,N'-*bis*(триизопропил)-1,2-*bis*-иминоаценафтена не привело к координации PtMes₂, как и эксперименты с более объемным триизопропилфенилом.

Синтез и характеристика трех шестикоординированных комплексов Pt(IV) [Pt(Ar)₂(S[^]N)₂] (S[^]N = Sbt, бензотиазол-2-тиолат, Ar = *p*-MeC₆H₄ (**34a**), C₆F₅ (**34b**), S[^]N = Spy, 2-пиридинтиолат, Ar = *p*-MeC₆H₄ (**34c**)) [16]. Из них **34a** претерпевает при комнатной температуре и в течение 18 часов процесс восстановительного C–C-отщепления между арильными лигандами с образованием в качестве конечных продуктов стабильного биядерного комплекса [Pt₂(Sbt)₄] (**35**) и 4,4'-диметилбифенила. В отличие от **34a** растворы **34b,c** стабильны до 60°C и не подвергаются восстановительному элиминированию. Комплексы **34a–c** и **35** охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и РСА (**34b,c** и **35**). Эксперименты ¹H–¹⁹F NOESY на **34b** показали наличие «сквозного» взаимодействия между атомами F и H молекулы, разделенными шестью связями, но находящимися в непосредственной пространственной близости.

Мультичувствительные материалы могут адаптироваться к многочисленным изменениям в своей локальной среде, что делает их очень ценными для различных приложений. Хотя наноструктурные и полимерные мультичувствительные материалы существуют в изобилии, низкомолекулярных аналогов мало. В работе [17] описан синтез компактного циклометаллированного комплекса платины(II), содержащего полость краун-эфира (18C6-PtII). Тесное подключение кольца/излучателя является ключом к разблокировке мультиреагирования. Комплекс 18C6-PtII реагирует на катионных гостей, вызывая изменения люминесценции как в растворе, так и в твердом состоянии на молекулы растворителя, которые нарушают упаковку комплекса в твердом состоянии и вызывают обратимые изменения цвета, а также на полярность растворителя, что приводит к контролируемой агрегации. Эти свойства могут позволить 18C6-PtII функционировать в качестве сенсора ионов и растворителей или в качестве функциональной единицы для изготовления гибридных супрамолекулярных полимеров и металлогелей.

В работе [18] описывается синтез, структурные и фотофизические характеристики двух комплексов Pt(II) (**36a,b**):

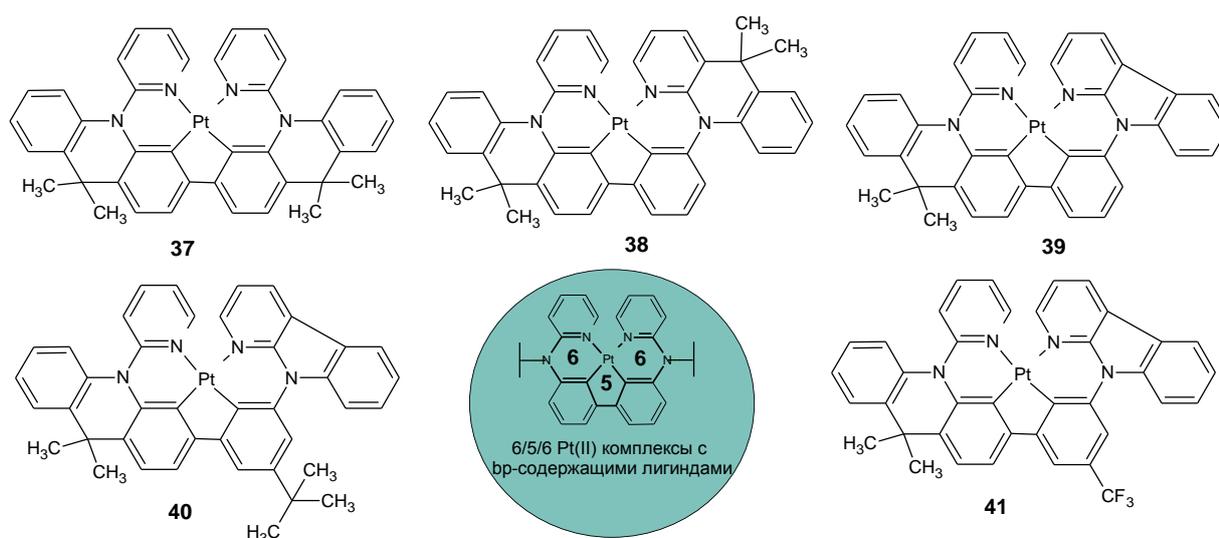


36a: X = C-H; **36b:** X=C-F

Комплексы **36a,b** содержат тетрадентатные люминофорные лиганды с высокими квантовыми выходами фотолюминесценции и длительным временем жизни в возбужденном состоянии при комнатной температуре. Результаты исследований были интерпретированы с помощью вычислений DFT.

Включение атомов фтора в тетрадентатный лиганд способствует агрегации и, таким образом, сокращению среднего расстояния между металлическими центрами, что обеспечивает доступ к эксимерам с переносом заряда металл–металл–лиганд, действующим как энергетические ловушки с красным смещением по сравнению с мономерными образованиями. Эти комплексы представляют собой редкие примеры самореферентных кислородных репортеров, поскольку фосфоресценция агрегатов нечувствительна к внешним воздействиям, тогда как время жизни и интенсивность люминесценции мономерных частиц снижается с увеличением концентрации триплетного молекулярного дикислорода (диффузионно-контролируемое тушение).

Разработан метод получения и синтезирован ряд нейтральных тетрадентатных комплексов Pt(II) с конденсированными 6/5/6 металлоциклами и бифенил(bp)-содержащими лигандами (**37–41**) [19]. Все мостиковые атомы принимают атомы азота, сконструированные как акридинильная группа (Ac), азаакридинильная группа (AAc) и азакарбазолильная группа (ACz), которые могут эффективно регулировать свои энергетические уровни LUMO.



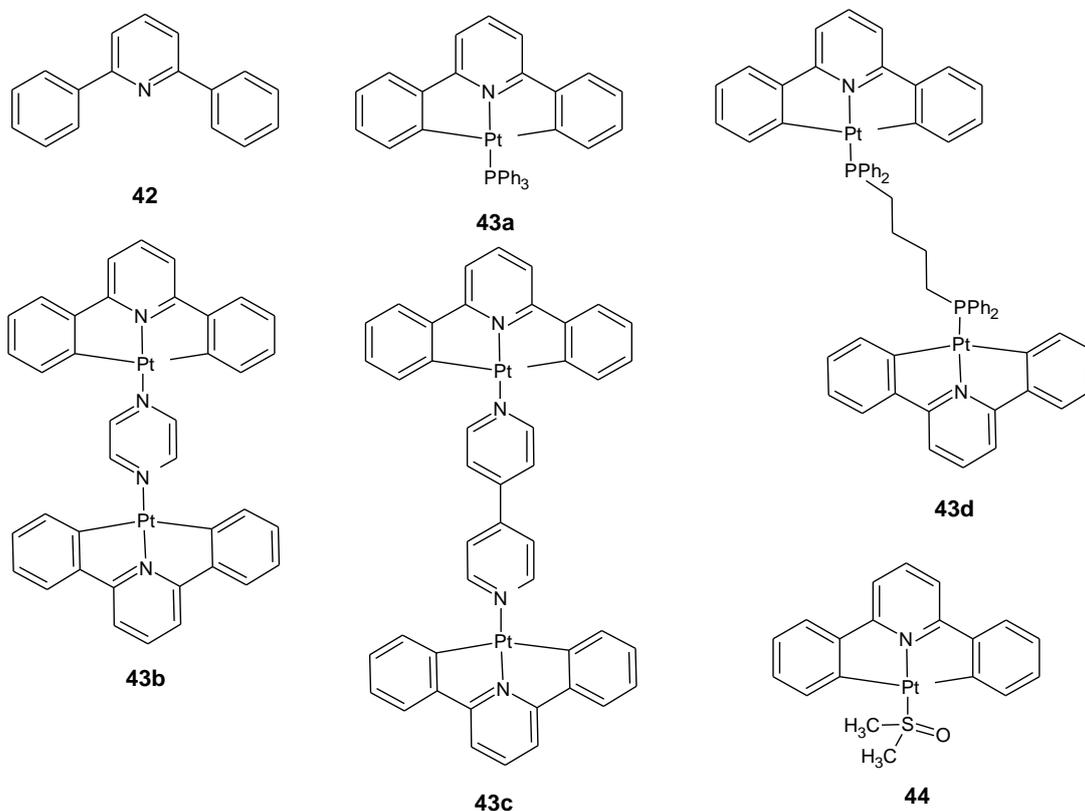
Их энергетические уровни ВЗМО можно хорошо контролировать с помощью молекулярных модификаций фрагментов bp с электронодонорными и электроноакцепторными группами. Эти молекулярные модификации также оказывают сильное влияние на электрохимические и фотофи-

Химия элементоорганических соединений

зические свойства и фотостабильность комплексов Pt(II) **37–41**. Основные состояния и возбужденные состояния систематически изучаются с помощью теории функционала плотности (DFT), теории функционала плотности, зависящей от времени (TD-DFT), и расчетов орбиты естественного перехода (NTO). Все комплексы Pt(II) **37–41** проявляют смешанные признаки 3(LC/MLCT) в состояниях T1 в различных соотношениях, которые сильно зависят от структуры. Эти комплексы 6/5/6 Pt(II) **37–41** демонстрируют высокие квантовые эффективности в растворах дихлорметана ($\Phi_{PL} = 27–51\%$) и легированных пленках ПММА ($\Phi_{PL} = 36–52\%$) при комнатной температуре с коротким временем жизни люминесценции 1,6–9,5 нс и 7,6–9,0 нс соответственно. Они излучают зеленый свет с доминирующими пиками 512–529 нм в растворах и 512–524 нм в легированных пленках ПММА соответственно. Показано, что 6/5/6 комплексы Pt(II) могут действовать как хорошие фосфоресцентные излучатели для OLED-приложений и обеспечивают путь для разработки эффективных и стабильных фосфоресцентных излучателей на основе Pt(II).

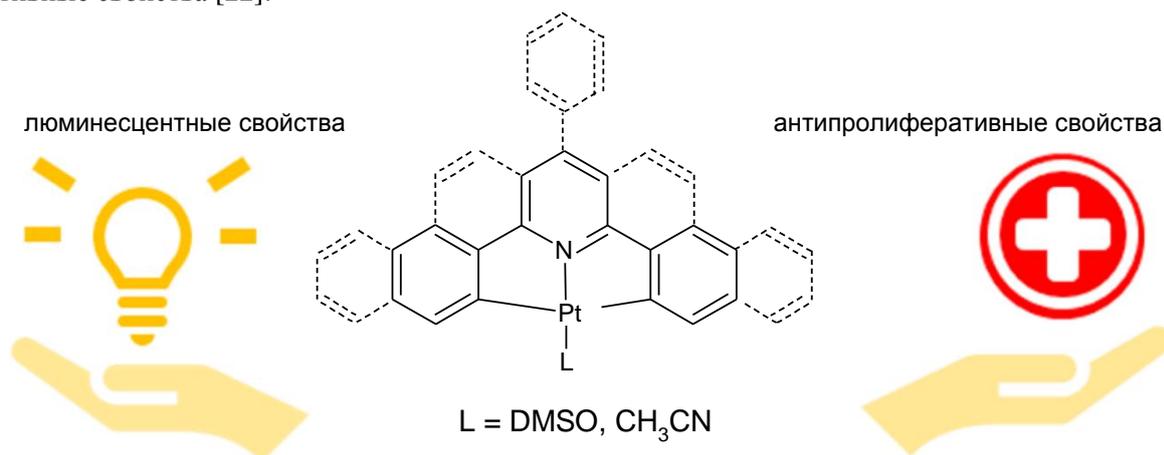
Многофотонные материалы пользуются особым спросом в области фотодинамической терапии и многофотонной флуоресцентной визуализации. Однако рациональная методология проектирования для этих марок материалов все еще находится в зачаточном состоянии. И это несмотря на то, что комплексы переходных металлов способствуют оптимизированной нелинейно-оптической активности и фосфоресцирующей эмиссии под действием тяжелых атомов. В работе [20] описан синтез трех комплексов платины(II) с четырехфотонным поглощением (Pt1–Pt3), которые получали путем включения различных функционализированных лигандов C^NC с высокими выходами. Pt1–Pt3 демонстрируют триплетные переходы с переносом заряда от металла к лиганду при ~460 нм, что неоднократно подтверждается спектрами поглощения, расчетами теории функционала плотности в зависимости от времени и низкотемпературными эмиссионными спектрами. Авторы считают, что эти комплексы платины(II) с четырехфотонным поглощением имеют большой потенциал для применения в тераностике рака.

В работе [21] синтезирован и охарактеризован ряд циклометаллированных моно- и двухъядерных комплексов платины(II) с таким органическим лигандом как 2,6-дифенилпиридин (**42**) (HC^NCH). Комплексы (C^NC)Pt(II)(L) (**43a–d**), где L = PPh₃, пиразин (pyr), 4,4'-бипиридин (4,4'-bipy), 1,4-*buc*(дифенилфосфино)бутан (dppb), получали из диметилсульфоксидного производного (C^NC)Pt(II)(DMCO) (**44**):



Их цитотоксичность оценивали в отношении четырех раковых клеточных линий и одной нормальной клеточной линии, при этом результаты подчеркивают значительно повышенную антипролиферативную активность двудерных комплексов по сравнению с одноядерными видами. Комплексы демонстрируют очень высокую селективность в отношении раковых клеток, превосходя показателя цисплатина (*cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]).

В рамках попыток разработать циклометаллированные комплексы Pt(II) в направлении бифункциональных нацеливающих ингибиторов или агентов для фотодинамической терапии, диагностики и биовизуализации был синтезирован ряд бисциклометаллированных комплексов Pt(II) [Pt(CNC)(L)] (L = DMSO, MeCN), содержащих различные лиганды (CNC)²⁻ на основе 2,6-дифенилпиридина, и охарактеризованы их электрохимические, люминесцентные и антипролиферативные свойства [22]:



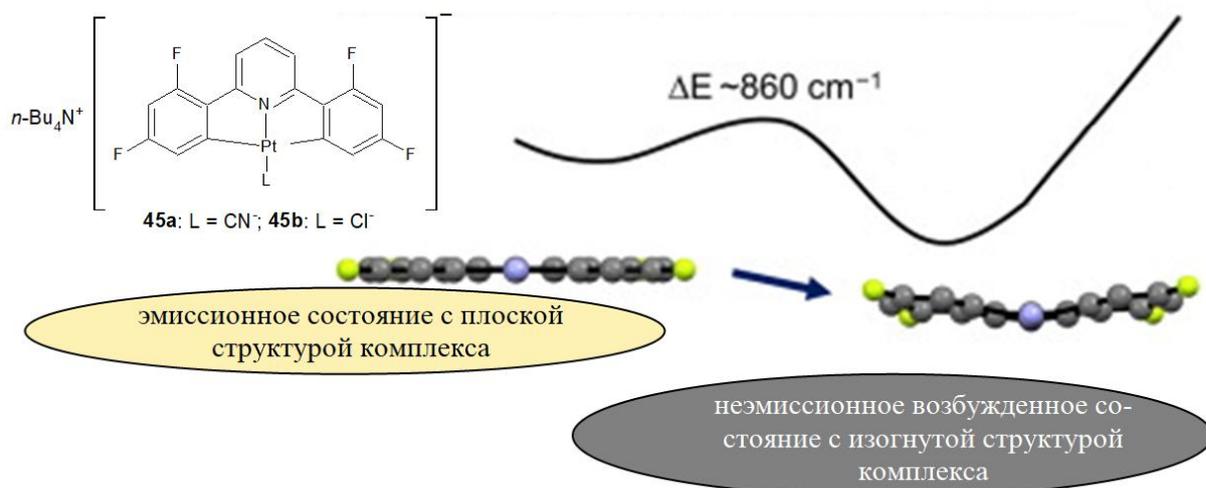
Электрохимические эксперименты и спектроскопия поглощения в УФ-видимой области предполагают наличие НСМО с центром в лиганде и ВЗМО с центром в металле в соответствии с расчетами DFT. Расширение вспомогательного фенила на нафтильные ядра и центральную 4-фенилпиридиновую группу вместо пиридина приводит к батохромным сдвигам длинноволновых полос поглощения в диапазоне от 420 до 440 нм, причем последний сдвиг более выражен. Комплексы конденсированных гетероциклических систем CNC dba (H₂dba = дибензо[*c,h*]акридин), db(ph)a (H₂db(ph)a = 7-фенилдибензо[*c,h*]акридин) и bzqph (HbzqphH = 2-фенилбензо[*h*]хиолин) поглощают гораздо большее красное смещение в диапазоне 500–530 нм. Все комплексы демонстрируют обратимое первое электрохимическое восстановление и необратимое окисление с электрохимической щелью около 3 В, что примерно соответствует энергии поглощения. В то время как комплексы 2,6-дифенилпиридина [Pt(CNC)(DMSO)] не проявляют люминесценции при температуре окружающей среды в растворе, конденсированные производные dba, db(ph)a и bzqph являются эффективными триплетными излучателями при температуре окружающей среды с длинами волн излучения в области 575–600 нм и квантовыми выходами от 7 до 23 %. Спектры излучения с колебательным разрешением, рассчитанные в рамках DFT, точно воспроизводят экспериментальные данные. Расчеты TD-DFT в геометрии возбужденного состояния T₁ показывают внутрелигандный π-π*/MLCT-характер эмиссии для всех трех исследованных комплексов. Антипролиферативные тесты на выбранных комплексах показали очень разную токсичность, от менее 1 мкМ до практически нетоксичной. Эти данные позволили установить некоторые отношения структура – активность (SAR), даже несмотря на то, что различия в растворимости также могут в значительной степени объяснять различную токсичность.

Свойства фосфоресценции комплексов платины (II), несущих фторзамещенный тридентатный лиганд, чтобы понять их нелогичное слабое излучение, были исследованы в работе [23].

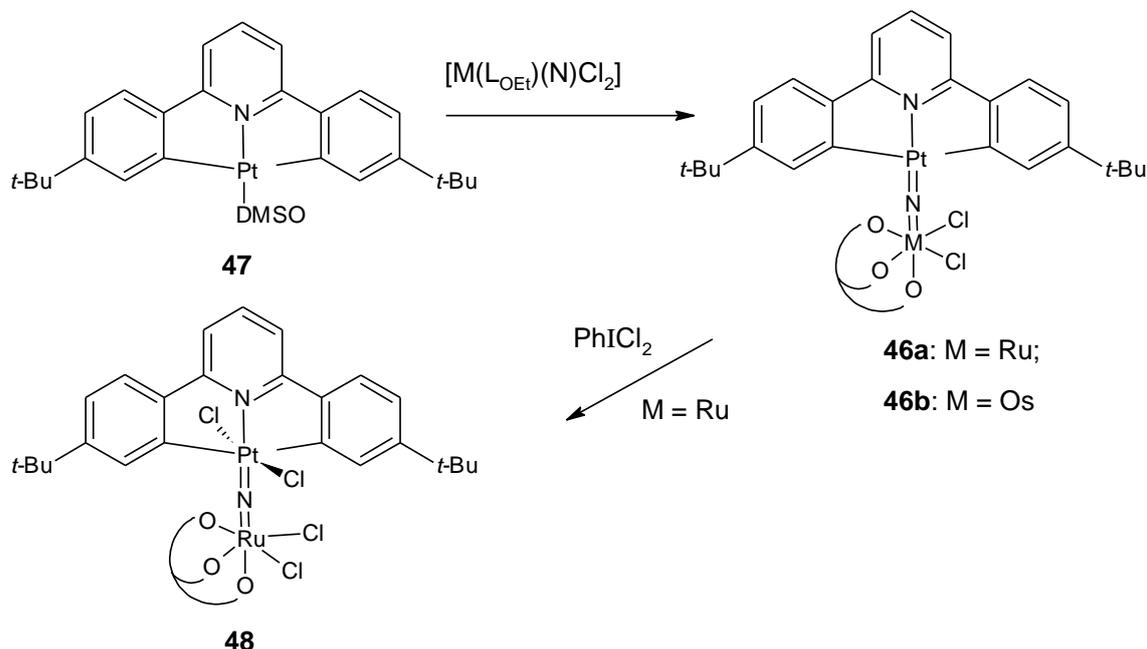
Соль *n*-тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)[Pt(dFphpy)X] (H₂dFphpy = 2,6-бис(2,4-дифторфенил)пиридин, X = CN- (**45a**), Cl- (**45b**)) проявляла слабые бесструктурные твердотельные эмиссионные спектры при 77 и 298 К. На основании анализа времени жизни эмиссии в зависимости от температуры и вычислительных исследований эмиссионные состояния были отнесены к состоянию переноса заряда от металла к лиганду. Небольшие энергии активации из эмиссионного состояния с пло-

Химия элементоорганических соединений

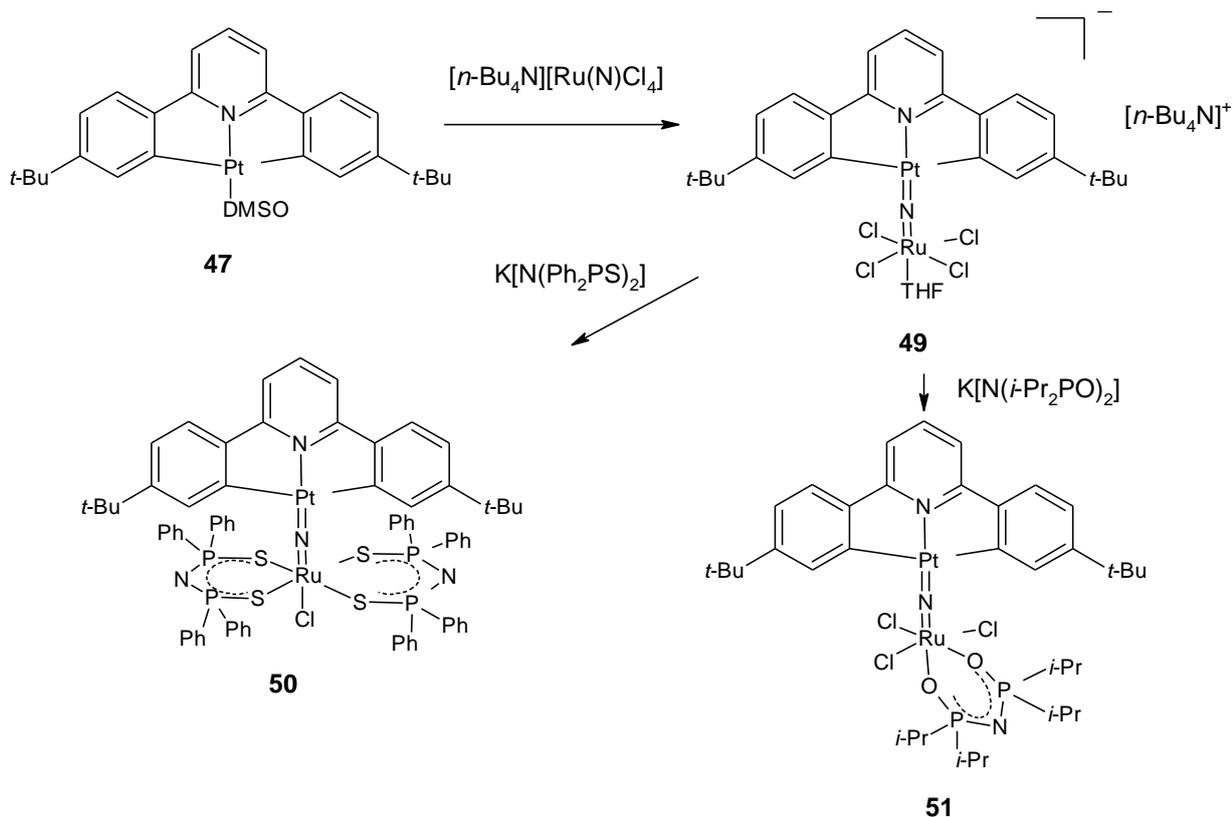
ской структурой в незмиссионное возбужденное состояние с изогнутой структурой привели к низкой эффективности излучения даже в твердом состоянии:



Гетерометаллические нитридокомплексы Pt (**46a,b**) были синтезированы из реакций циклометаллированного комплекса Pt(II) (**47**) с концевыми нитридами M(VI) (M=Ru, Os). Окисление комплекса Pt(II)NRu(VI) **46a** с помощью PhICl₂ даёт комплекс Pt(IV)NRu(VI) (**48**) [24]:

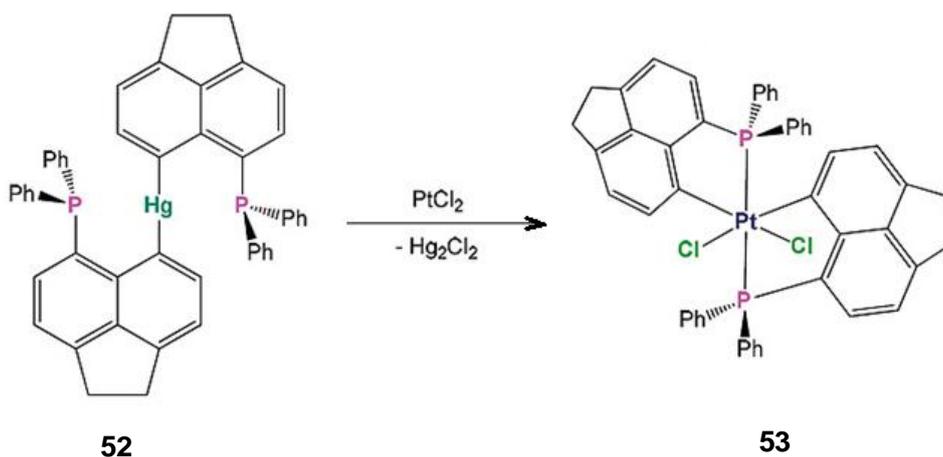


Взаимодействие комплекса [Pt(CNCBu)(DMSO)] **47** с $[n-Bu_4N][Ru(N)Cl_4]$ в тетрагидрофуране (THF) позволило получить анионный комплекс $[nBu_4N][(THF)Cl_4Ru(\mu-N)Pt(CNCBu)]$ (**49**). Обработка соединения **49** бидентатным лигандом серы $[N(Ph_2PS)_2]^-$ привела к образованию бисхелатированного комплекса (**50**), тогда как реакция соединения **49** с $K[N(i-Pr_2PO)_2]$ привела к образованию монохелатного комплекса (**51**):



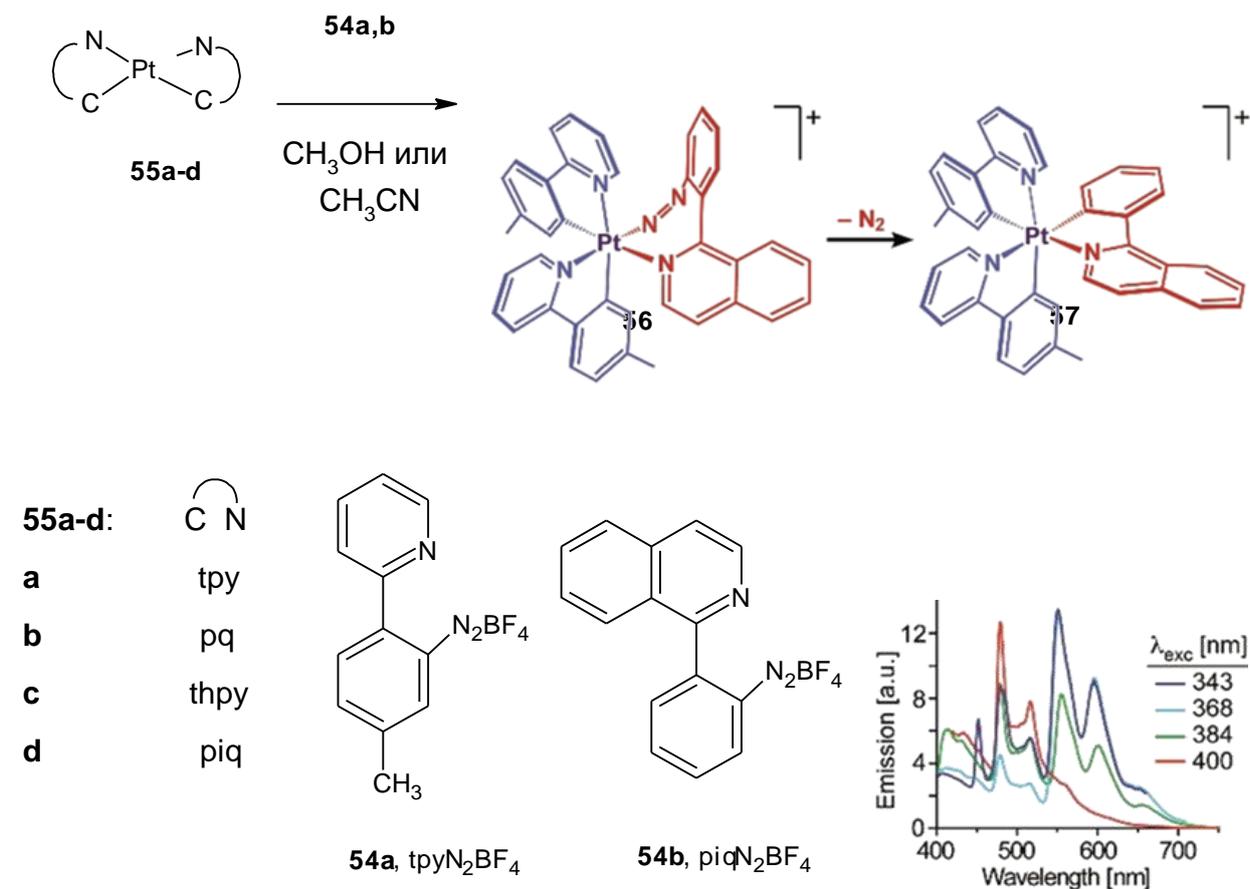
Установлено, что π -связь Pt–N в подобных комплексах платины зависит от степени окисления Pt и природы M.

Реакция бис(6-дифенилфосфиноаценафт-5-ил)ртути (6-Ph₂P-Аце-5-)₂Hg (52) с PtCl₂ протекает с экструзией хлорида ртути(I) и дает октаэдрический комплекс платины (6-Ph₂P-Аце-5-)₂PtCl₂ (53) [25]:



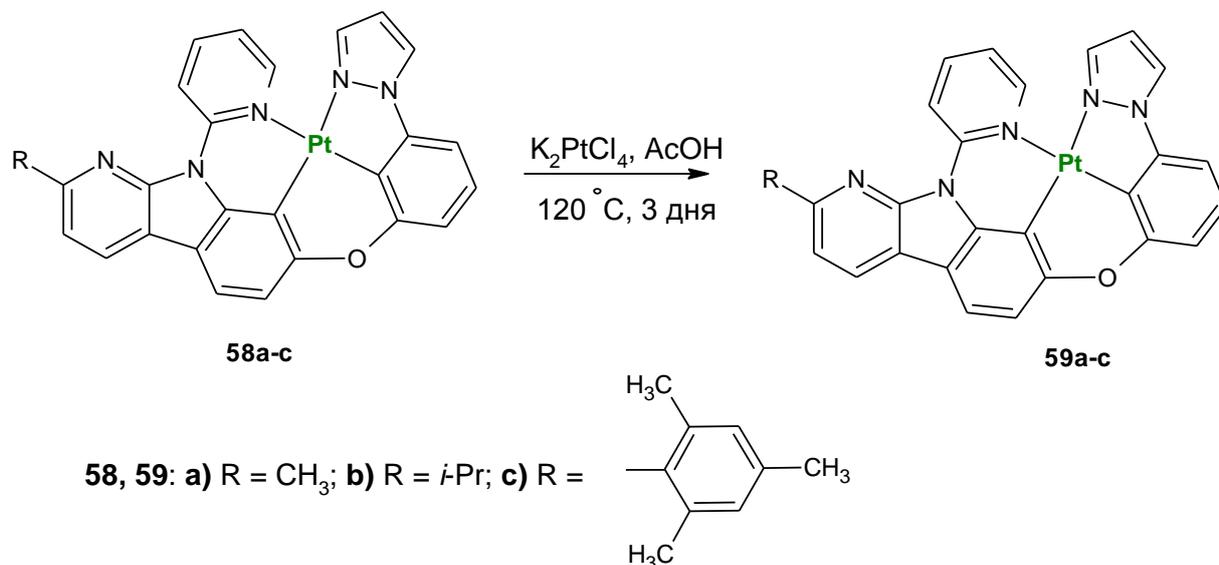
Полученное соединение 53 было исследовано методом DFT.

В работе [26] окислительное присоединение 2-(2-пиридил)- или 2-(1-изохинолин)бензендиазониевых солей (54a,b) к *cis*-[Pt(C^N)₂] производными (где C^N = циклометаллированный 2-(*n*-толил)пиридин (tpy), 2-фенилхинолин (pq), 2-(2-тиенил)пиридин или 1-фенилсиохинолин (piq) (55a–d) для получения лабильных промежуточных продуктов диазенида (56), которые подвергаются фотохимическому или термическому удалению N₂ и образуют гомо- и гетеролептические лицевые *trans*-циклометаллированные комплексы Pt(IV) (57):



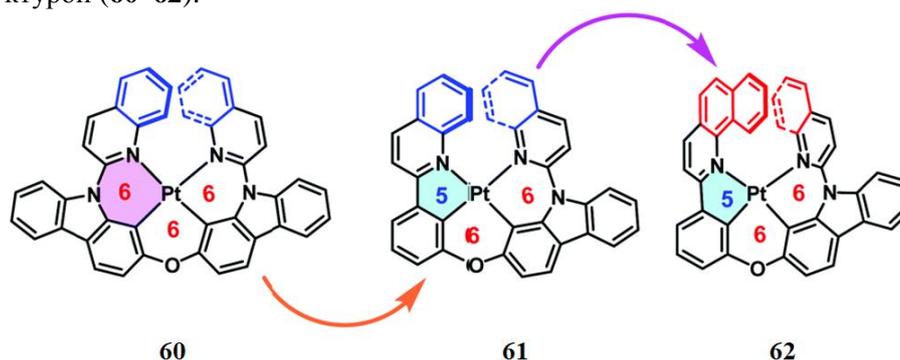
Данный стереоселективный путь синтеза гомо- и гетеролептических лицевых *трис*-циклометаллированных комплексов Pt(IV) (**57**) протекает через хелатирующие диазенидные промежуточные соединения и позволяет вводить 2-арилпиридины с переменными энергиями перехода $\pi-\pi^*$. Продемонстрирована двойная фосфоресценция гетеролептических производных в жестких средах.

На основе лигандов (**58a-c**) были целенаправленно синтезированы голубые фосфоресцирующие тетраденатные пиридил-карболиниловые комплексы Pt(II) Pt(ppzOclpy-Me), Pt(ppzOclpy-*i*Pr) и Pt(ppzOclpy-mesi) (**59a-c**), которые были исследованы на предмет их фотофизических и люминесцентных свойств [27]:



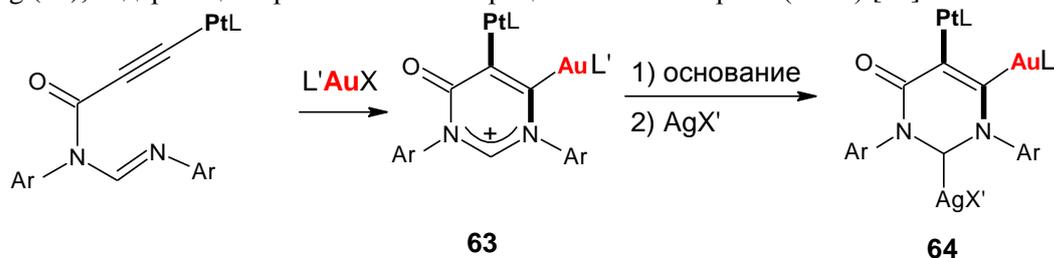
Комплексы, включающие карболинильные фрагменты, имеют скрученную плоскую структуру. Рентгеновская кристаллография показала, что внутрiligандная водородная связь N...H-C обратно поворачивает извилистый пиридинильный фрагмент в плоскость хелатирования. Вычислительный анализ подтвердил, что характер перехода с переносом заряда от металла к лиганду проявляется в синглетных многообразиях. Однако, в их триплетных состояниях преобладают лиганд-центрированные переходы, что объясняет фосфоресценцию. Комплексы Pt(II) излучают синий свет с максимальной длиной волны (λ_{max}) 461–481 нм и умеренными квантовыми выходами фотолюминесценции ($\Phi = 34\text{--}46\%$ в дихлорметане и $\Phi = 44\text{--}52\%$ в пленках). Электролюминесцентные устройства были изготовлены методом растворения, что давало синее излучение с максимумом около 470 нм.

В исследовании [28] сообщается о трёх парах тетрадентатных энантиомеров Pt(II) со спиральной структурой (**60–62**):



При замене шестичленного металлоцикла на пятичленный и хинолина – на бензо[*h*]хинолин с большими стерическими затруднениями конфигурационная стабильность комплекса Pt(II) улучшается. Комплекс Pt **60** с конденсированными 6/6/6 металлоциклами можно разделить на пару энантиомеров, но рацемизация происходит при комнатной температуре. Энантиомеры Pt **61** с конденсированными металлоциклами 5/6/6 демонстрируют явные фосфоресцирующие циркулярно-поляризованные люминесцентные свойства с коэффициентами диссимметрии ($|g_{\text{PL}}|$) $6,77 \times 10^{-3}$ в растворах CH_2Cl_2 при комнатной температуре. После замены хинолинового звена на бензо[*h*]хинолиновую группу в структуре Pt **62** наблюдается большее перекрытие между вторым хинолином и бензо[*h*]хинолином, что приводит к хорошей конфигурационной стабильности энантиомеров Pt **62** при температуре испарения. Органические светоизлучающие диоды (OLED) с эмиттерами Pt **60** и Pt **61** демонстрируют хорошие характеристики устройств с максимальной яркостью $39\,072 \text{ кд м}^{-2}$ и максимальной внешней квантовой эффективностью 14,2 %. Из-за хорошей конфигурационной стабильности энантиомеров Pt **62** OLED с энантиомерами Pt **62** демонстрируют симметричные сигналы электролюминесценции с круговой поляризацией с $|g_{\text{EL}}| 6,81 \times 10^{-4}$, а также EQEmax 12,6 %.

Депротонированием и металлизацией гетеродиметаллического комплекса (**63**) впервые синтезирован и структурно охарактеризован методом PCA гетеротриметаллический комплекс PtAuAg (**64**), содержащий тритопный N-гетероциклический карбен (NHC) [29]:

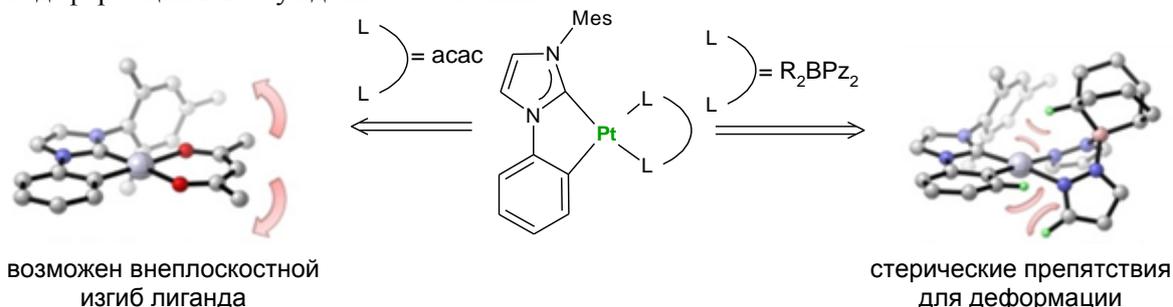


Карбеновый характер донорных групп в тритопных комплексах NHC установлен на основании структурных и ЯМР-анализов.

Комплексы платины(II), содержащие циклометаллирующие N-гетероциклические карбеновые лиганды, являются привлекательными для получения люминофоров глубокого синего для применения в органических светоизлучающих диодах [30]. Однако фотофизические свойства об-

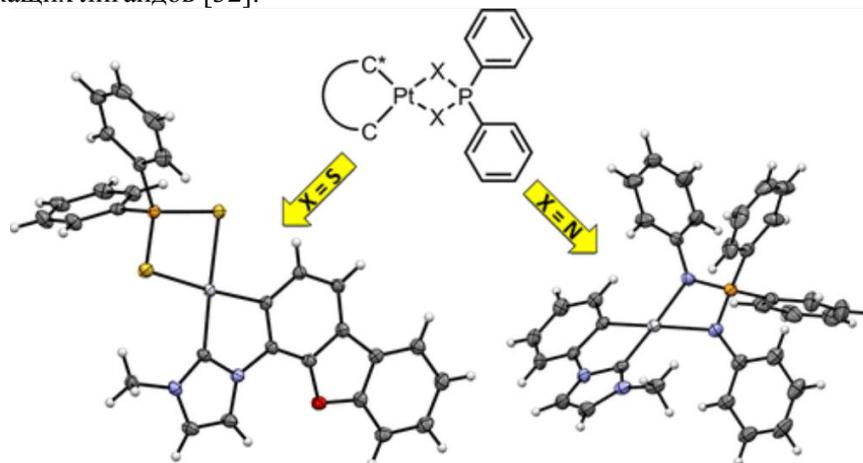
Химия элементоорганических соединений

разрушающихся молекул также сильно зависят от вспомогательного лиганда. Устранение путей безызлучательных процессов распада имеет решающее значение для создания высокоэффективных излучателей. Заменяя часто используемые ацетилацетонатные вспомогательные лиганды (acac) производными *bis*(пиразолил)бората (R_2BPz_2), можно добиться высокой молекулярной жесткости благодаря их уникальной геометрии и эффективно предотвратить деактивацию молекулярных деформаций в возбужденном состоянии:



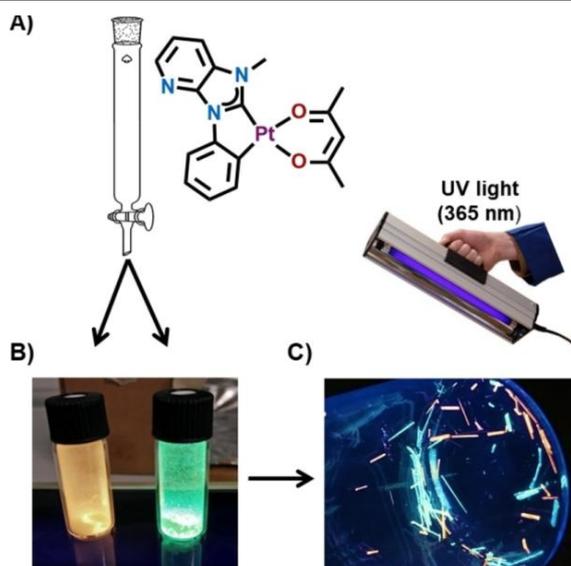
Четыре новых циклометаллированных комплекса Pt(II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами $[Pt(C^*N)Cl\{C(NHXyl)(NHR)\}]$ [C^*N = 2,6-дифторфенилпиридин (dfppy), фенилхинолин; R = Pr, CH_2Ph] получали нуклеофильной атакой изоцианида $[Pt(C^*N)Cl(CNXyl)]$ (C^*N = dfppy, pq) соответствующим амином RNH_2 (R = Pr, CH_2Ph) [31]. Эти комплексы демонстрируют зеленую или оранжевую фосфоресценцию, приписываемую смешанному возбужденному состоянию $^3IL/MLCT$. Карбеновый лиганд не влияет на максимумы эмиссии, но вызывает увеличение квантовых выходов по отношению к изоцианиду в прекурсорах. В жидких растворах эмиссия не зависит от концентрации, но комплексы могут демонстрировать индуцированную агрегацией эмиссию. Кроме того, исследования цитотоксичности в линиях клеток человека A549 (карцинома легкого) и HeLa (карцинома шейки матки) показали хорошую активность этих комплексов. Полученные соединения представляют собой первые примеры циклоплатинированных комплексов, содержащих ациклические диаминокарбены с антипролиферативными свойствами.

Сообщается о синтезе циклометаллированных комплексов NHC платины(II) с двумя типами фосфорсодержащих лигандов [32]:



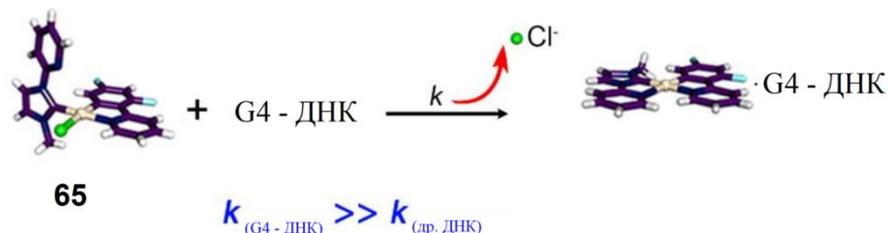
Для каждого класса соединений использовались различные синтетические подходы. Дитиофосфинатные и иминофосфонамидные лиганды образуют четырехчленные металлоциклы $PtXPRX$ с координацией либо атомами серы, либо атомами азота. Комплексы полностью охарактеризованы, включая две твердотельные структуры. Кроме того, были изучены фотофизические и электрохимические свойства, а результаты обоснованы расчетами теории функционала плотности.

Квадратные плоские комплексы платины могут объединяться в полиморфы с различными межмолекулярными взаимодействиями, что приводит к уникальным фотофизическим свойствам [33]. Например, разделение комплекса Pt(II) (A) приводит к выделению двух полиморфов, полученных в виде микрокристаллических порошков (B) и после кристаллизации в виде монокристаллов (C):

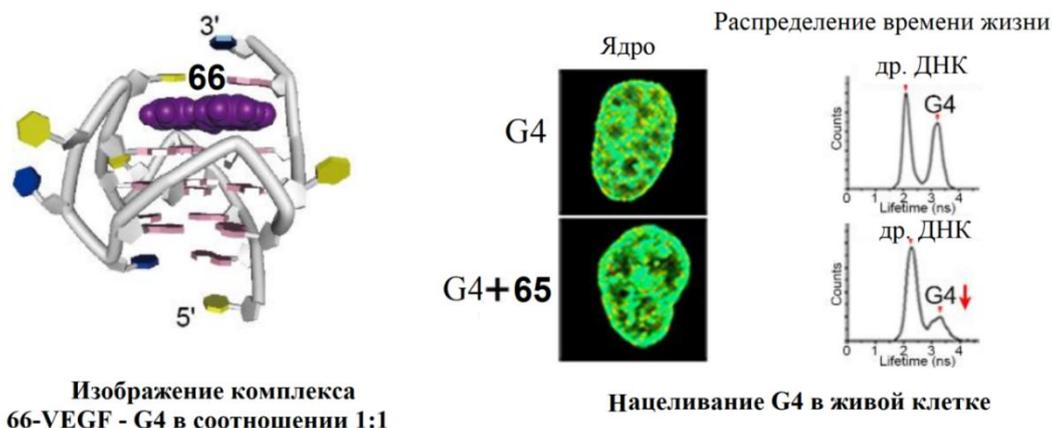


Фотографии (В и С) были сделаны при ультрафиолетовом освещении, чтобы показать разноцветные кристаллы. Сильные межмолекулярные взаимодействия стабилизируют агрегат до такой степени, что полиморфы можно разделить с помощью колоночной хроматографии (А). Структуры твердого тела, квантово-химические расчеты, спектроскопия возбуждения-эмиссии в зависимости от концентрации и эмиссионная спектроскопия твердого тела помогают рационализировать и объяснить природу этого явления.

G-квадруплексы (G4) преобладают в онкогенах и являются потенциальными мишенями противоопухолевых препаратов. Однако селективность связывания соединений с G4 все ещё сталкивается с проблемами. В работе [34] сообщается о синтезе комплекса платины(II) (**65**), аффинность которого к G4-ДНК активируется за счет адаптивного связывания в комплекс (**66**), а селективность контролируется кинетикой связывания:



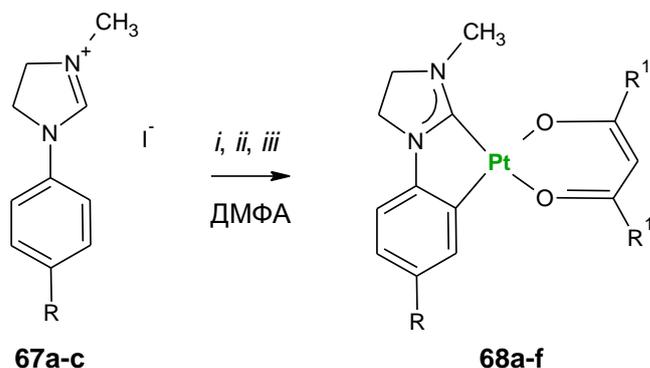
Разрешенная структура **65**/VEGF-G4 (промотор G4) показывает, что комплекс **65** соответствует 3'-G-тетраде VEGF-G4 посредством Cl-диссоциации и перестройки петли VEGF-G4. Константы скорости связывания определяются разрывом/образованием координационной связи. Селективная стадия связывания, определяющая скорость, Cl-диссоциация при связывании G4 на 2–3 порядка выше, чем у двухцепочечной ДНК. Комплекс **65** эффективно нацеливается на G4 в живых клетках, эффективно подавляет экспрессию VEGF и ингибирует рост сосудов у рыбок Данио:



Химия элементоорганических соединений

Показана адаптивная активация связывания G4, контролируемая кинетикой, с учётом принципа комплементарного дизайна для соединений, нацеленных на G4 или аналогичные биомолекулы.

Из насыщенных N-гетероциклических карбеновых предшественников, а именно из солей 1-арил-3-метил-1*H*-4,5-дигидроимидазолия (**67a–c**) синтезированы и фотофизически охарактеризованы комплексы платины(II) с циклометаллированными имидазолинилиденными лигандами (**68a–f**) [35]. Соединения **68a–f** были синтезированы с помощью многостадийной реакции, которая включает образование *in-situ* карбенового комплекса серебра с последующим трансметаллированием и введением β-дикетонатного лиганда:



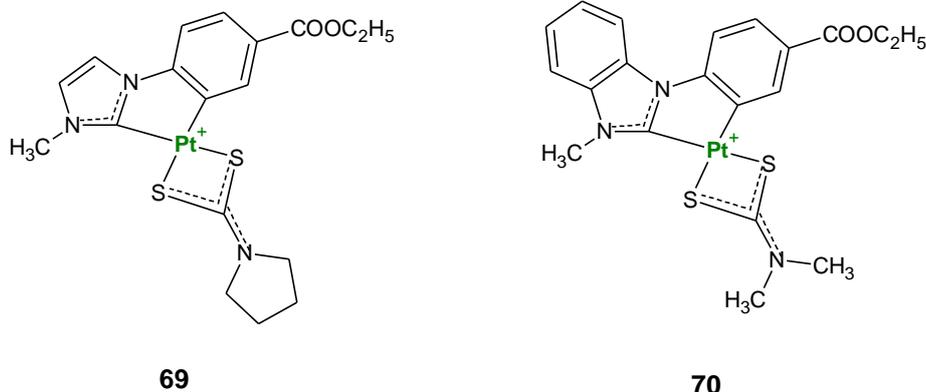
67a, 68a,b: R = H; **67b, 68c,d:** R = Cl; **67c, 68e,f:** R = CH₃;

68a,c,e: R¹ = CH₃; **68b,d,f:** R¹ = Mes

i: Ag₂O, 45 °C. *ii:* Pt(COD)Cl₂, 115 °C. *iii:* β-дикетон, *t*-BuOK, 100 °C

Строение комплексов **68a–f** доказано РСА и ЯМР-спектроскопией. Измерения фотолуминесценции, расчеты DFT и эксперименты по вольтамперометрии позволяют получить дополнительное представление об эмиссионных и электрохимических свойствах этого класса соединений.

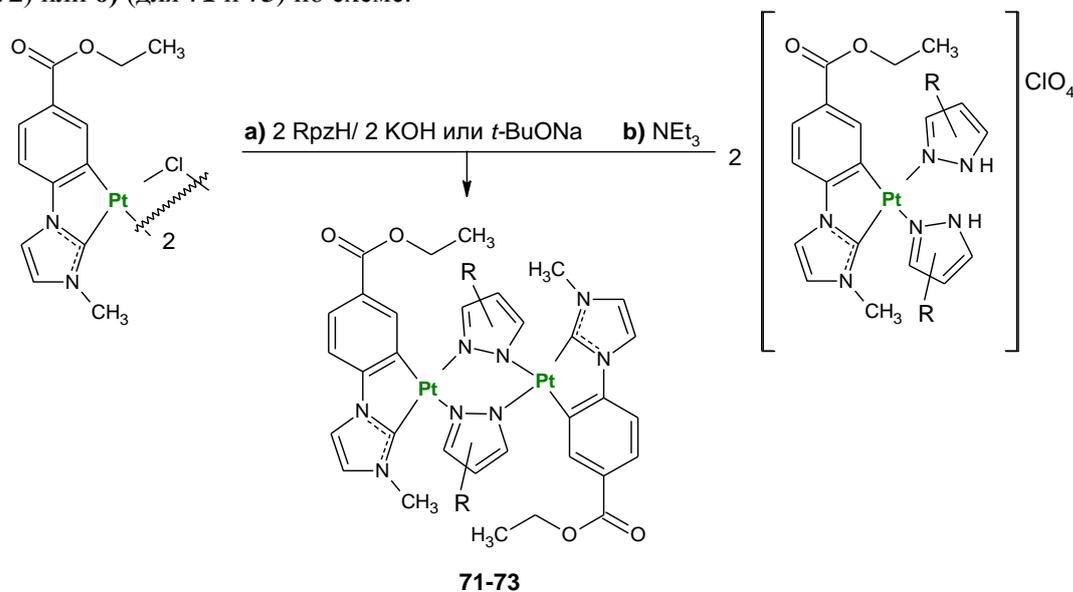
Синтезированы ионные [Pt(C[∧]C^{*A/B})(P[∧]P)]PF₆ и нейтральные [Pt(C[∧]C^{*A/B})(S[∧]S)] комплексы, содержащие циклометаллированные N-гетероциклические карбены (C[∧]C^{*A/B}) и дифосфины (P[∧]P: dpfpre, dcurm) или дитиокарбаматы (S[∧]S: dmdtc, pdtc) в качестве хелатирующих лигандов [36]. Например, комплексы [Pt(C[∧]C^{*B})(pdtc)] (**69**) и [Pt(C[∧]C^{*A})(dmdtc)] (**70**):



Исследованы их структурные и спектроскопические свойства, и было обнаружено, что они зависят как от циклометаллированных (C[∧]C^{*A/B}), так и от вспомогательных (P[∧]P, S[∧]S) лигандов. Фотофизические и вычислительные исследования для комплексов [Pt(C[∧]C^{*A/B})(P[∧]P)]⁺ показывают, что природа низколежащих электронных переходов заключается в основном в переносе заряда внутри лиганда [ILCT (C[∧]C^{*A/B})] с некоторым вкладом переноса заряда от лиганда к лиганду

(LLCT) или переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT) для производных $d\pi f\pi$ или $d\sigma\pi$ соответственно. Синие и голубые эмиссии пленок ПММА, легированных комплексами $[Pt(C^*C^{*A/B})(P^*P)]^+$, демонстрируют очень высокие квантовые выходы (QY), достигающие примерно 90 %. Однако низкоэнергетические поглощения и эмиссии комплексов $[Pt(C^*C^{*A/B})(S^*S)]$ в растворе (к.т. или 77 К) возникают в смеси ILCT $[C^*C^{*A/B}]$ / MLCT $[d\pi(Pt) \rightarrow \pi^*(C^*C^{*A/B})]$ при возбужденных состояниях, не показывающих изменений с различными лигандами S^*S. В твердом состоянии и в легированных пленках эти дитиокарбаматные комплексы, за исключением **69**, проявляют двойное излучение с появлением высокоэнергетической вибронной полосы (${}^3ILCT/{}^3MLCT$) вместе с дополнительной низкоэнергетической бесструктурной полосой. Последнее приписывается $3\pi\pi^*$ -переходам, возникающим из агрегатов с накоплением π , как сообщается в рентгеновской структуре **70**. Таким образом, излучение белого света может быть получено с фото- и колориметрическими значениями, лежащими в установленных пределах для приложений общего освещения; тем не менее, они показывают низкие QY.

В работе [37] проведено исследование строения серии комплексов платина-бабочка, $[Pt(C^*C^*)(\mu-Rpz)]_2$ (Rpz: pz; 4-Mepz; 3,5-dmpz; 3,5-dppz), содержащих в своих крыльях циклометаллированный NHC фрагмент. Соединения $[Pt(C^*C^*)(\mu-Rpz)]_2$ (HC^*C^* = 1-(4-(этоксикарбонил)фенил)-3-метил-1*H*-имидазол-2-илиден; Rpz: 4-метилпиразолат (4-Mepz), **71**; 3,5-диметилпиразолат (3,5-dmpz), **72**; 3,5-дифенилпиразолат (3,5-dppz), **73**) получали по пути **a**) (для **72**) или **b**) (для **71** и **73**) по схеме:

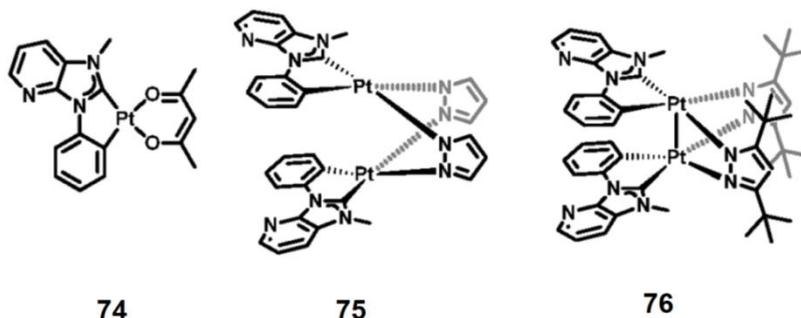


В легированных 5 мас. % пленках ПММА на воздухе эти комплексы проявляют интенсивную небесно-голубую эмиссию (PLQY: 72,0–85,9 %) при возбуждении на $\lambda \leq 380$ нм, возникающую из возбужденных состояний ${}^3IL/{}^3MLCT$, соответствующих преобладающим конформерам с длинными Pt–Pt-расстояниями. При возбуждении более длинными волнами (до 450 нм) минорные конформеры с короткими Pt–Pt-расстояниями также дают синее свечение, при этом PLQY остаётся значительным (40–60 %). В твердом состоянии свежеприготовленный порошок **73** демонстрирует зеленовато-голубую эмиссию с QY ~ 29 %, в основном из-за возбужденных состояний ${}^3IL/{}^3MLCT$ молекул бабочки (конформер с длинным Pt–Pt-расстоянием). Механическое измельчение привело к усиленному и желтовато-зеленому излучению (QY ~ 51 %) из-за возбужденных состояний 3MMLCT молекул, свернутых в виде бабочки, конформер **73** с коротким Pt–Pt-расстоянием, таким образом, что механолюминесценция была связана с внутримолекулярным структурным изменением, вызванным механическим измельчением.

Сообщается [38] о комплексах платины(II) с циклометаллированными имидазопиридин-2-илиденовыми лигандами, которые имеют удивительно сильную тенденцию к агрегации, что даёт беспрецедентный эффект увеличения квантовых выходов за счет агрегации. Благодаря своей квадратно-плоской геометрии комплексы платины (II) демонстрируют экстраординарное и уни-

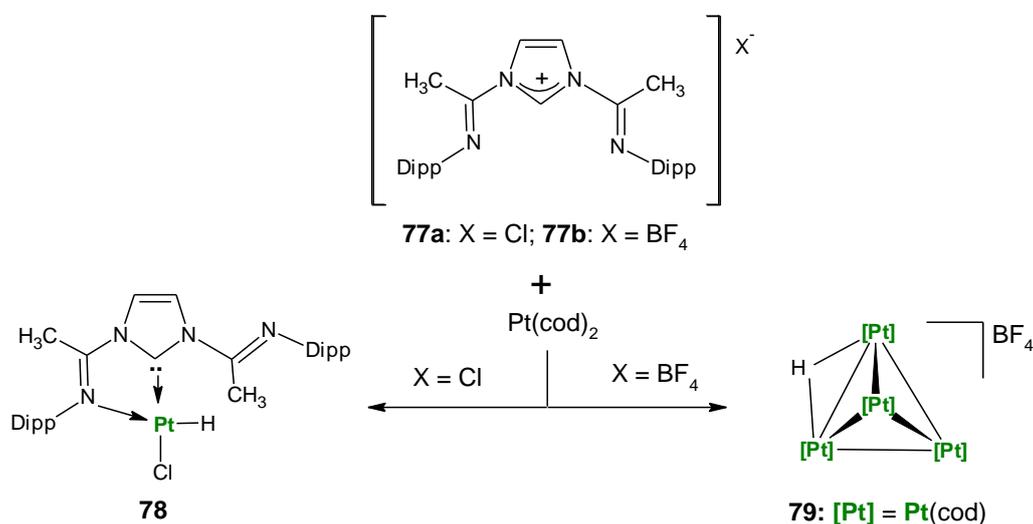
Химия элементоорганических соединений

кальное фотофизическое поведение [38]. Фотофизические свойства монометаллических комплексов платины(II) зависят от концентрации, а в биметаллических комплексах платины(II) – от расстояния между металлическими центрами. Например, комплекс платины(II) с циклометаллированным имидазопиридин-2-илиденовым лигандом (**74**) является эффективным излучателем синего цвета при низкой концентрации комплекса (**74** мономер) и эффективным излучателем зелено-оранжевого цвета при высокой концентрации комплекса (**74** агрегат). Когда стерическая потребность в пиразолате мала, например, в комплексе платины(II) (**75**), расстояние Pt–Pt достаточно велико, чтобы предотвратить образование любого взаимодействия Pt–Pt. Напротив, когда стерическая потребность увеличивается, лиганд сближает центры платины(II). Сильные взаимодействия Pt–Pt достигаются, когда расстояние между металлическими центрами уменьшается за пределы суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, например, в комплексе платины(II) (**76**):



Таким образом, в работе [38] выявлена корреляция между электронными и фотофизическими свойствами мономерных монометаллических комплексов платины(II) и их агрегатов с соответствующими биметаллическими комплексами.

В то время как бис(имин)имидазолиевая соль (**77a**, где Dipp=2,6-*i*Pr₂C₆H₃, X=Cl) является потенциальным предшественником лиганда пинцетного типа N^{имин}C^{NHC}N^{имин}, она реагирует с [Pt(cod)₂] с образованием гидридного комплекса Pt(II) NHC (**78**), в котором координация хлорида и хелатирование C^{NHC}N^{имин} являются предпочтительнее формирования клещей [39]:

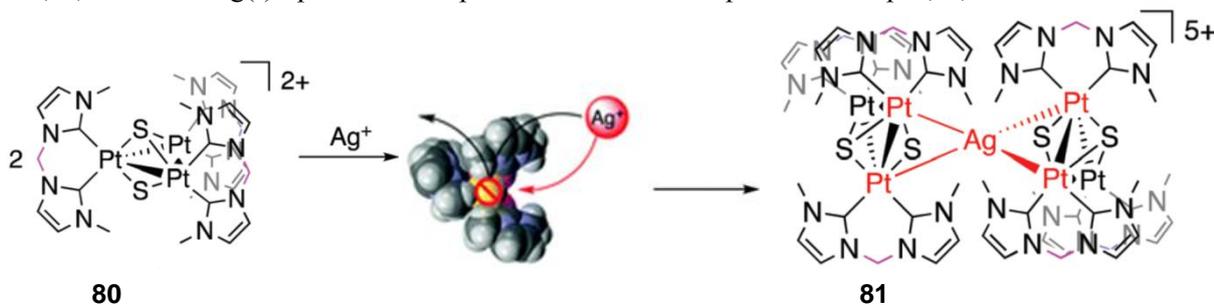


Неожиданно реакция тетрафторбората **77b** (где Dipp=2,6-*i*Pr₂C₆H₃, X=BF₄) с [Pt(cod)₂] дала беспрецедентный тетраэдрический кластер [Pt₄(μ-H)(cod)₄]BF₄ (**79**), который был полностью охарактеризован. Соли имидазолия являются повсеместными источниками хорошо изученных лигандов NHC, и ожидается, что они не приведут к образованию металлических кластеров.

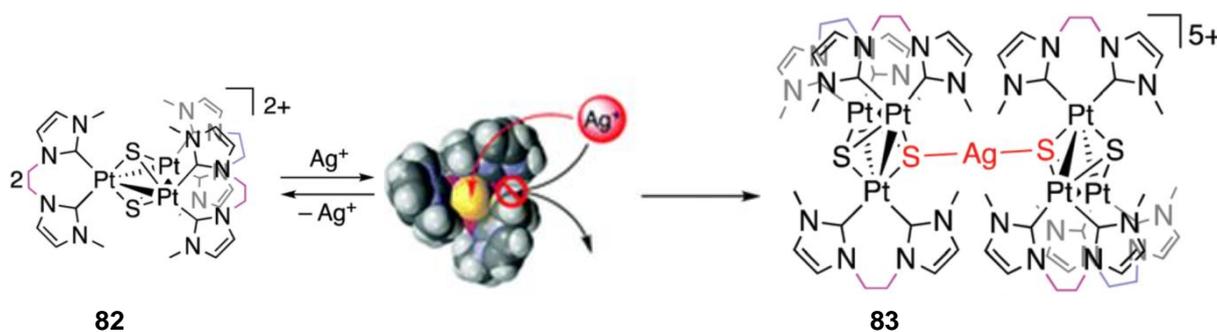
В работе [40] сообщается о синтезе и характеристиках нового класса биядерных комплексов Pt(II) с синей фосфоресценцией. Объемный N-гетероциклический карбен и связанные мостиковые лиганды были использованы для подавления фотоиндуцированных структурных изменений и повышения термической стабильности комплексов. Эти комплексы демонстрируют смешанное синее излучение ³IL/³MLCT (≈460 нм) с квантовым выходом излучения до 0,95, временем жизни

излучения всего 1,3 мкс и константами скорости радиационного затухания до $7,3 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ в 4 % масс. пленки ПММА; последнее приписывается возбужденному состоянию ${}^1\text{MLCT}$, имеющему высокий металлический характер, и большому дипольному моменту перехода, основанному на расчетах DFT.

Бис-N-гетероциклические карбеновые лиганды с алкиленовым мостиком, работающие как сильные σ -доноры, усиливают реакционную способность ядра Pt_3S_2 в триплатиновом комплексе [41]. Реакция триплатинового комплекса, содержащего метилен-мостиковые *бис*-NHC лиганды (**80**), с ионом Ag(I) приводит к образованию гептаядерного кластера (**81**):

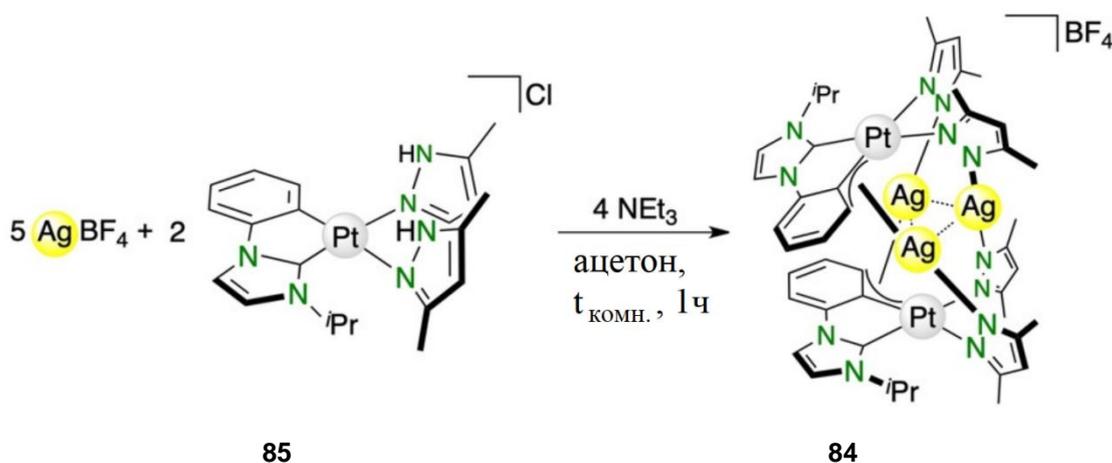


Триплатиновый комплекс, содержащий *бис*-NHC-лиганды, связанные этиленовыми мостиками (**82**), с ионом Ag(I) образует гептаноядерный комплекс Pt_3AgPt_3 (**83**):



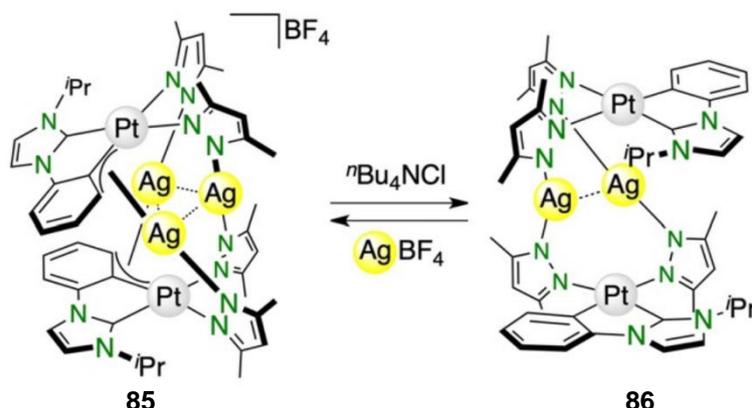
Хотя ион Ag(I) , возможно, реагирует со связью Pt-Pt , один из сульфидных лигандов координируется с ионом Ag(I) из-за стерических затруднений лигандов.

Синтезированы многоядерные кластеры серебра, стабилизированные комплексными единицами Pt , которые охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектроскопией монокристаллов [42]. Многоядерный комплекс в форме сэндвича (**84**) был получен в одностадийной реакции из моноядерного комплекса (**85**) с AgBF_4 (2,5 экв.) в присутствии основания:



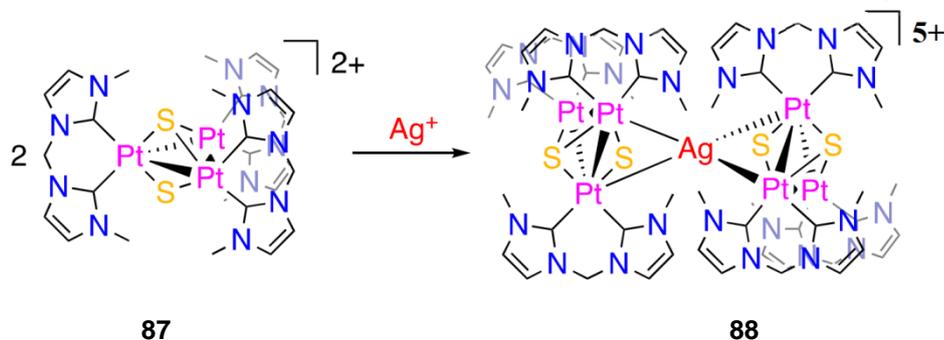
Химия элементоорганических соединений

Комплекс (**86**), полученный реакцией деме­таллирования из комплекса **84**, проявляет U-изо­меризацию в Z:

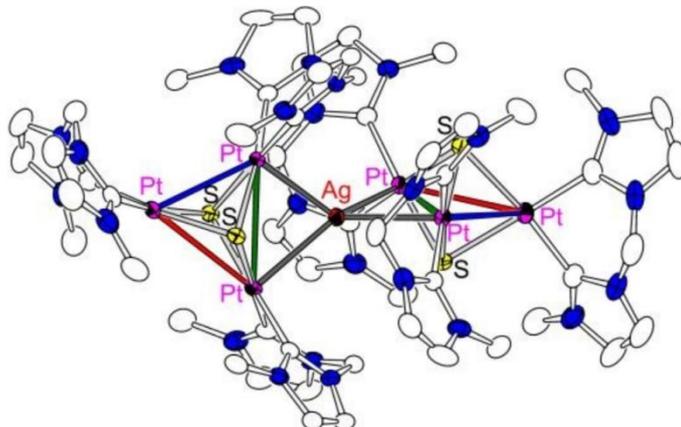


Многоядерные комплексы Ag в форме сэндвича продемонстрировали два различных типа флюксионного поведения в растворе: быстрое проскальзывание звеньев комплекса Pt на ядре Ag и обратимую реакцию деме­таллирования-металлирования при обработке анионом Cl⁻ и ионом Ag⁺ соответственно. Эти многоядерные комплексы Ag показали сильную фотолюминесценцию, свойства которой зависели от существования дативных связей Pt→Ag. Комплекс **84**, идентифицированный как «хиральный в кластере», был оптически разделен путем образования диастереомерной соли с хиральным анионом. Энантиомеры демонстрируют свойства кругового дихроизма и круговой поляризации люминесценции, что беспрецедентно для соединений, основанных на хиральной сэндвич-структуре. Теоретические расчеты позволяют понять их структурные особенности и фотофизические свойства.

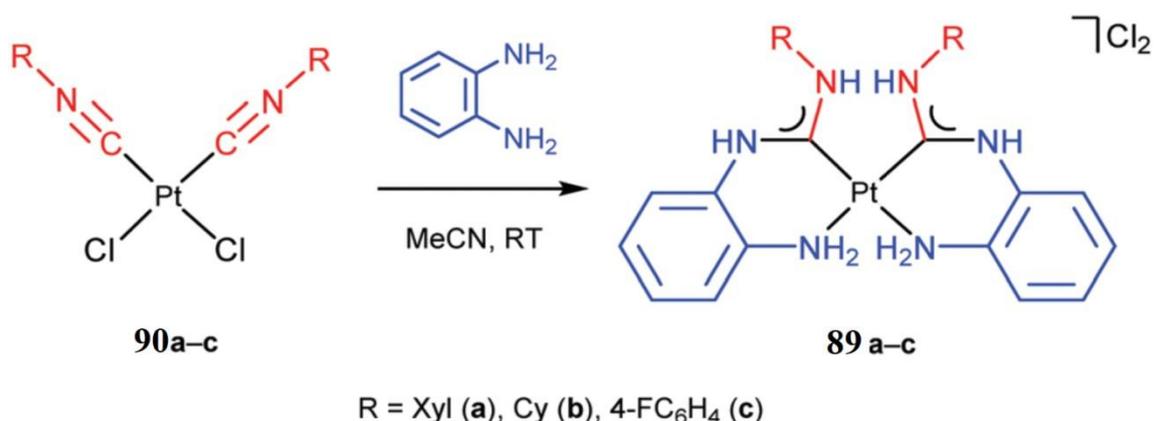
Комплекс N-гетероциклического карбена триплатины с двумя тройными мостиковыми сульфидными лигандами (**87**) реагирует с солью серебра (I) и дает семиядерный комплекс (**88**) [43]:



Рентгеноструктурный анализ показал, что ион серебра(I) связывает два триплатиновых фрагмента комплекса **88** с одной из трех связей Pt–Pt каждого триплатинового звена:

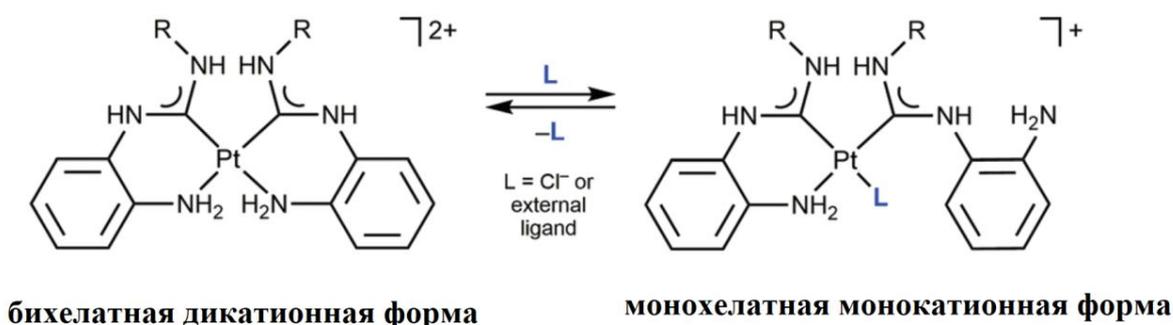


Комплексы платины *cis*-[Pt{C(NHC₆H₄NH₂)N(H)R}₂]Cl₂ (R = Xyl **89a**, Cy **89b**, C₆H₄-4-F **89c**) были синтезированы через сочетание двух изоцианидных лигандов в *cis*-[PtCl₂(CNR)₂] (R = Xyl **90a**, Cy **90b**, C₆H₄-4-F **90c**) и 1,2-диаминобензола [44]:



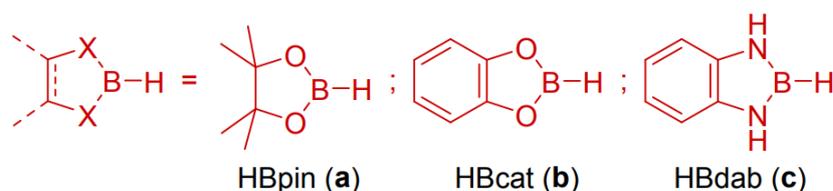
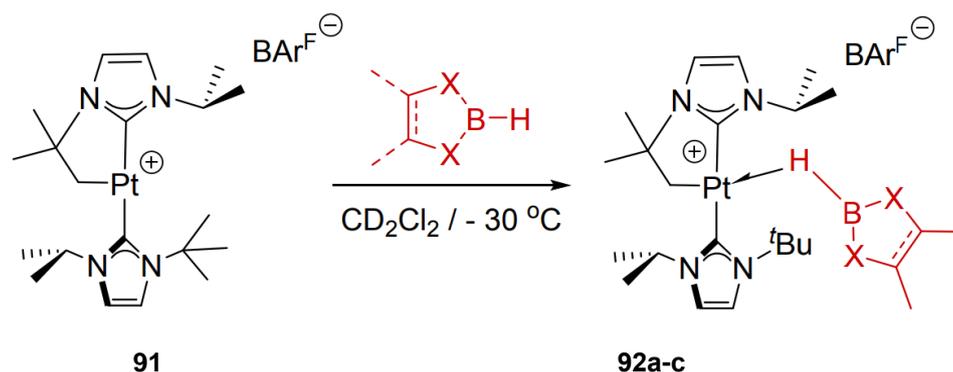
Полученные соединения **89a–c** охарактеризованы спектральными методами и с помощью рентгеновской дифракции монокристаллов.

Наличие соответствующих сигналов [M–Cl]⁺ в масс-спектрах в MeOH (**89a–c**) указывает на равновесие между монохелатной и бихелатной формами в растворе:

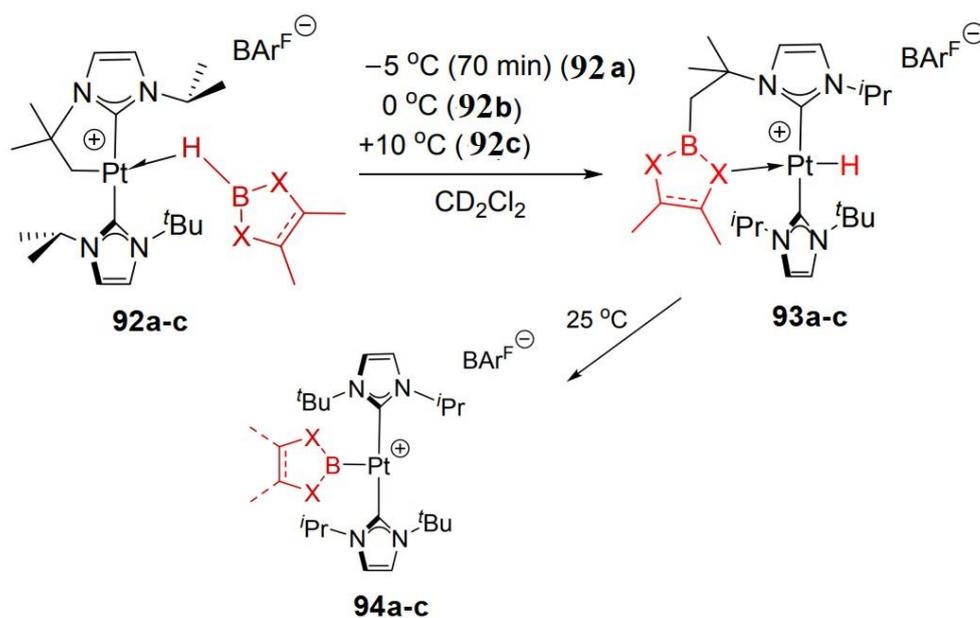


Измерения молярной проводимости в MeOH показывают, что в этом растворителе комплексы существуют в виде дикатионных частиц. Связывание комплексов **89a–c** с ДНК исследовали с помощью спектроскопических и гидродинамических методов, включая УФ-спектроскопию поглощения и кругового дихроизма, флуоресцентную спектроскопию, низкоградиентную вискозиметрию, проточное двойное лучепреломление и атомно-силовую микроскопию. В результате было показано, что комплексы **89a** связываются с двухцепочечной ДНК преимущественно за счёт образования монофункциональных аддуктов в большой бороздке макромолекулы. Связывание комплексов АДК также провоцирует образование в растворе большого количества межмолекулярных контактов ДНК–ДНК. Антипролиферативную активность всех полученных комплексов **89a–c** оценивали *in vitro* в отношении трех клеточных линий карциномы человека (HT-29, MDA-MB-231 и MCF-7) и двух неканцерогенных клеточных линий (L929 и RC-124) и по сравнению с цисплатином. Среди исследованных соединений комплекс **89a** оказался наиболее активным.

В реакции координационно-ненасыщенного циклометаллированного комплекса Pt(II) [Pt(*It*-Bui-Pr)(*It*-Bui-Pr)] [B(ArF)₄] с трикоординированными боранами HBR₂ наблюдается обратимое образование углерод-борной связи [45]. При низкой температуре наблюдалось образование комплексов σ-BH [Pt(HBR₂)(*It*-Bui-Pr)(*It*-Bui-Pr)] [B(ArF)₄], один из которых был выделен:

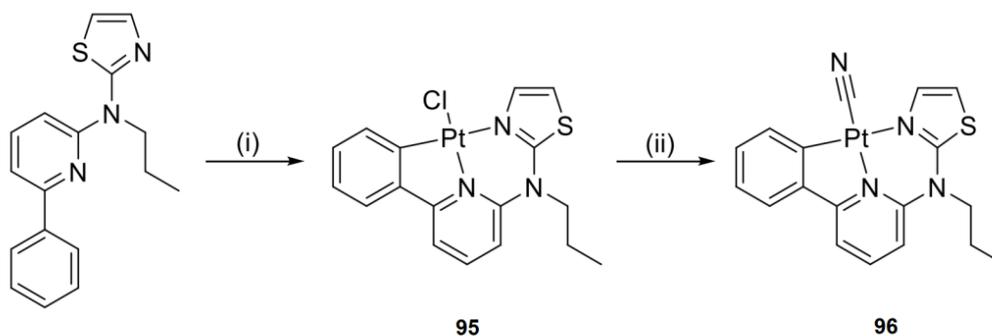


От -15 до $+10$ °C частицы σ -BH подвергаются процессу сочетания углерода и бора, что приводит к производным гидрида платины $[\text{Pt}(\text{H})(\text{It-Bui-Pr-BR}_2)(\text{It-Bui-Pr})][\text{B}(\text{ArF})_4]$ (**93a-c**):



Полученные соединения термически нестабильны, подвергаясь разрыву связи углерод – бор при комнатной температуре, что приводит к образованию 14-электронных борильных соединений Pt(II) $[\text{Pt}(\text{BR}_2)(\text{It-Bui-Pr})_2][\text{B}(\text{ArF})_4]$ (**94a-c**). Этот необычный реакционный процесс был подтвержден вычислительными методами, которые показывают, что продукты сочетания углерода и бора образуются под кинетическим контролем, тогда как борильные соединения платины возникают в результате конкурентного сочетания связей C–H и термодинамически более стабильны. Эти результаты дают ценную информацию о факторах, управляющих продуктивными реакциями сочетания углерода и бора в центрах переходных металлов.

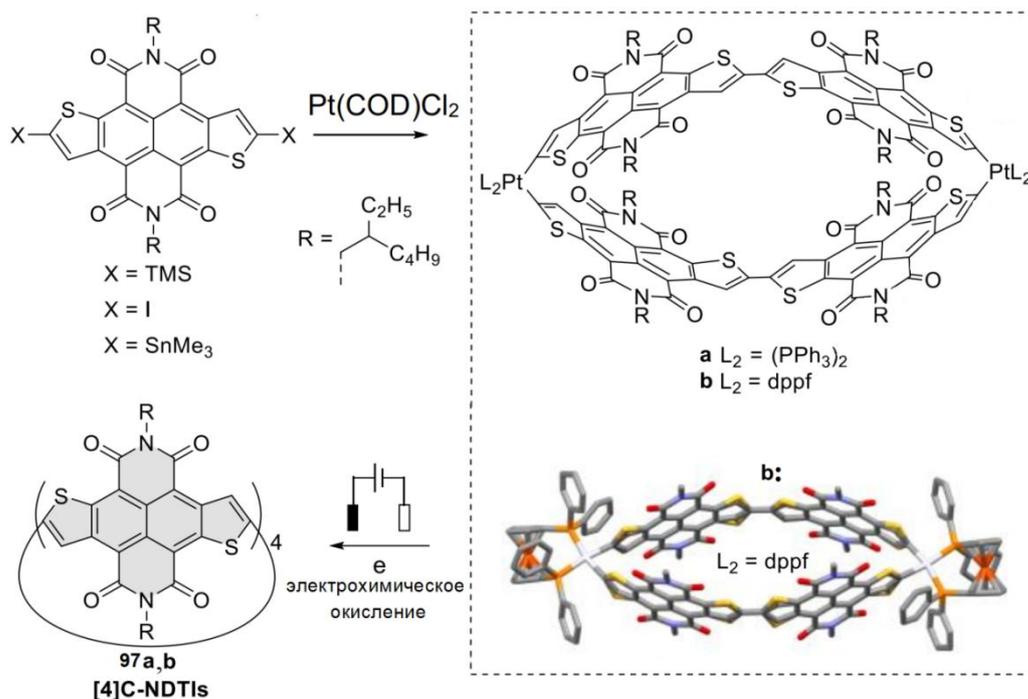
В работе [46] описан синтез двух адаптированных фосфоресцирующих комплексов Pt(II), содержащих циклометаллирующий тридентатный тиазольный люминофор $\text{C}^*\text{N}^*\text{N}$ на основе тиазола (L) и обменные хлоридо ($[\text{PtCl}(\text{L})]$) или цианид ($[\text{PtCN}(\text{L})]$) солиганды:



(i) $K_2[PtCl_4]$, nBu_4NCl , CH_3COOH , $130\text{ }^\circ C$, 16 h;
(ii) $AgCN$, $MeCN$, $CHCl_3$, $80\text{ }^\circ C$

В то время как оба комплекса проявляли фотолюминесценцию из триплетных состояний с центром в лиганде, возмущенных металлом, $[PtCN(L)]$ достигал самых высоких квантовых выходов фосфоресценции и проявлял значительную чувствительность к тушению 3O_2 . Строение комплексов было подтверждено методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением и микроскопии, а также исследованиями сорбции газов N_2 и Ar . Количество инкапсулированного комплекса определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой печи, которая показала максимальную загрузку 3,7 масс. %. По сравнению с их твердыми формами, композиты твердого раствора показали увеличенное время жизни комплексов в возбужденном состоянии, чувствительном к 3O_2 , при комнатной температуре, достигающее до 18,4 мкс в атмосфере Ar , что сравнимо с поведением комплексов в жидких растворах или даже в замороженных стеклообразных матрицах при 77 К.

В литературе описано строение комплексов платины, содержащих две связи $Pt-C=C$ или $Pt-C\equiv C$. Так, описаны синтез, строение и свойства [4]циклонафтодитиофендиимидов ([4]C-NDTI) (**97a,b**) [47]:

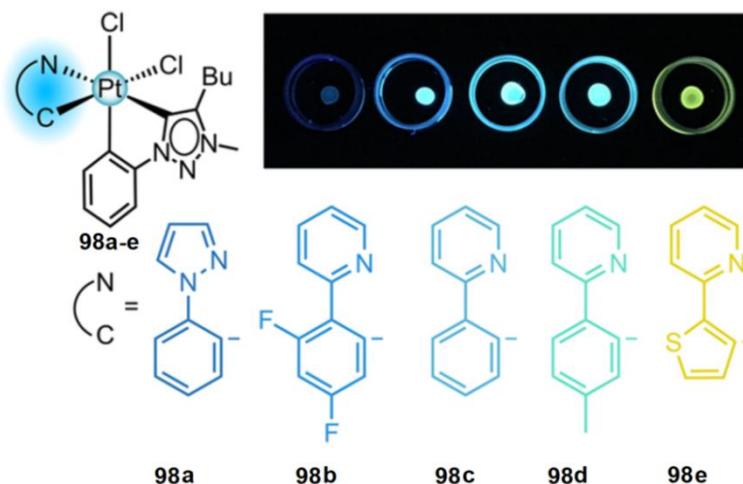


NDTI как важные строительные блоки n-типа были связаны в α -положениях тиофеновых колец посредством необычного пути макроциклизации, стимулированного электрохимическим окис-

Химия элементоорганических соединений

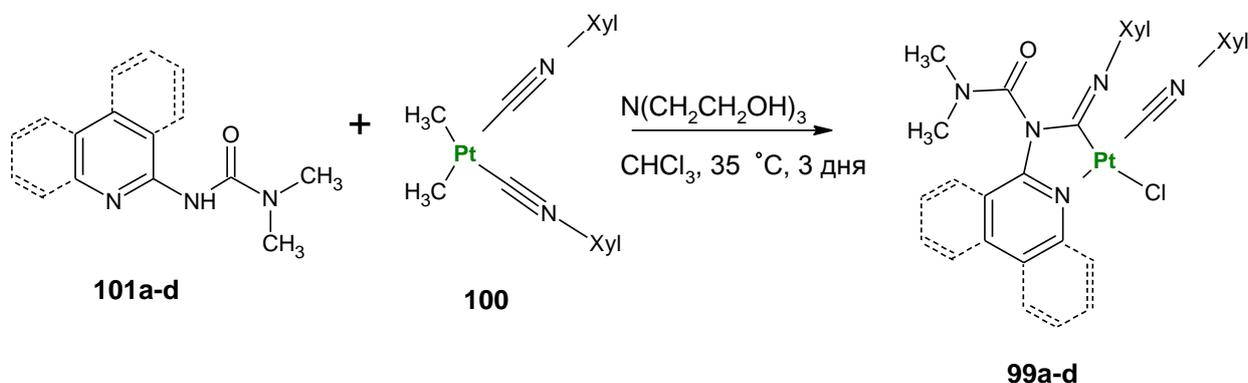
лением. Соединение тиофен-тиофен в [4]C-NDTI приводит к идеальной форме столбика. Эта интересная топология, наряду с привлекательными электронными и оптическими свойствами, унаследованными от блоков NDTI, наделяет [4]C-NDTI поглощением света в ближней инфракрасной области (БИК), сильной экситонной связью и плотной инкапсуляцией C₆₀. Стабильная ориентация единиц NDTI в наностолбиках приводит к стабильной хиральности, что позволяет проводить подробные исследования кругового дихроизма влияния изомерных структур на π-сопряжение. Примечательно, что [4]C-NDTI сохраняют способность к π-π-стекингу единиц NDTI и, таким образом, принимают двумерные (2D) массивы решеток на молекулярном уровне. Эти наностолбчатые молекулы обладают большим потенциалом для имитации естественных фотосинтетических систем для разработки многофункциональных органических материалов.

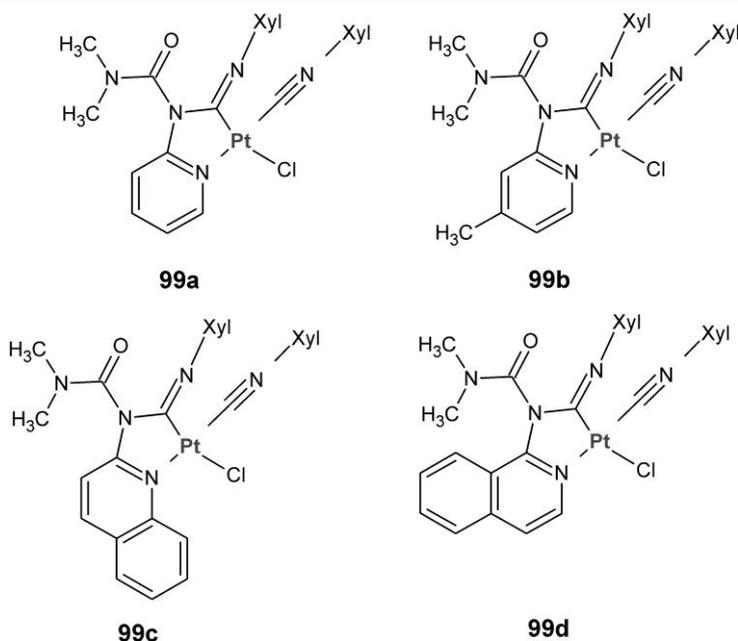
В работе [48] сообщается о синтезе и фотофизических свойствах ряда бисциклометаллированных комплексов Pt(IV), содержащих мезоионный лиганд (арил-NHC 4-бутил-3-метил-1-фенил-1*H*-1,2,3-триазол) и 1-фенилпиразолильный или 2-арилпиридиновый лиганд (C^N) (**98a–e**):



Комплексы **98b–e**, содержащие циклометаллирующие 2-арилпиридины, демонстрируют фосфоресцирующие эмиссии в диапазоне цветов от синего (**98b**) до желтого (**98e**), которые в основном возникают из состояний ³LC(C^N), и достигают квантовых выходов ~0,3 в жидких растворах и ~1,0 в матрицах из полиметилметакрилата (ПММА) при 298 К, что представляет собой класс сильных излучателей с настраиваемыми свойствами. Вычислительные расчеты подтверждают влияние карбенового лиганда, повышающего энергию dσ*-орбиталей в этих производных и приводящего к более высоким энергиям неэмиссионных дезактивирующих состояний.

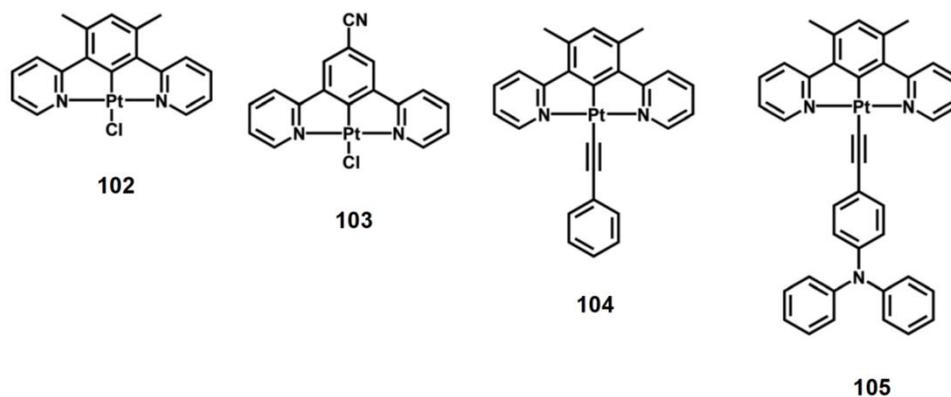
C,N-хелатные депротонированные диаминокарбеновые комплексы платины(II) (**99a–d**) были синтезированы сочетанием координированного изоцианида (**100**) и азинилзамещенных мочевины (**101a–d**) [49]:





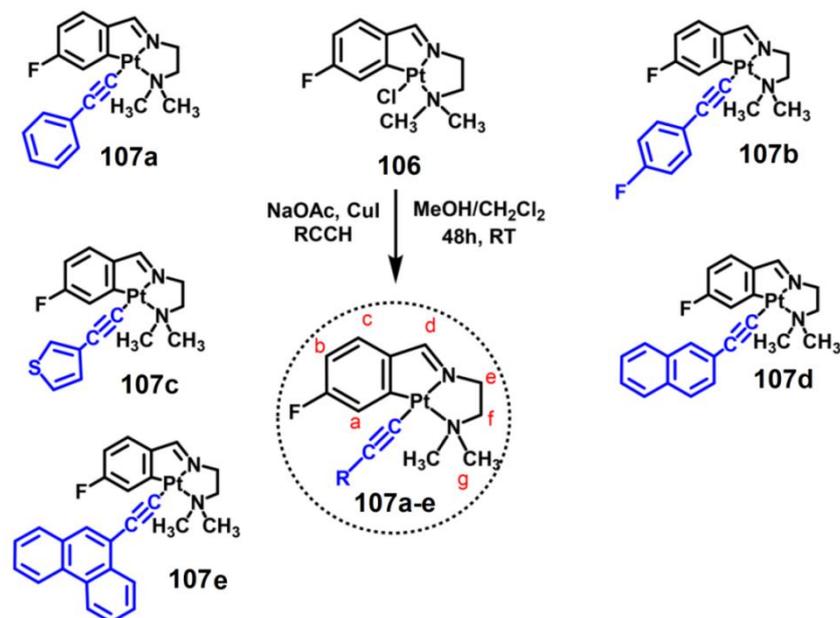
Комплексы действуют как катализаторы сшивки гидросилилирования α,ω -дивинилполидиметилсилоксана и поли(диметилсилоксана-метилгидросилоксана). Силиконовые каучуки, полученные с (аминоизохинолин)содержащим комплексом **99d**, проявляют температурно-зависимую люминесценцию. Их эмиссия необратимо изменяется при нагревании от 80–100 °С (зеленое излучение) до 120 °С и более (синее излучение).

За счет регулирования внутри/межмолекулярных взаимодействий синтезирован ряд комплексов платины(II) (**102–105**) с контролируемым цветовым излучением [50]:



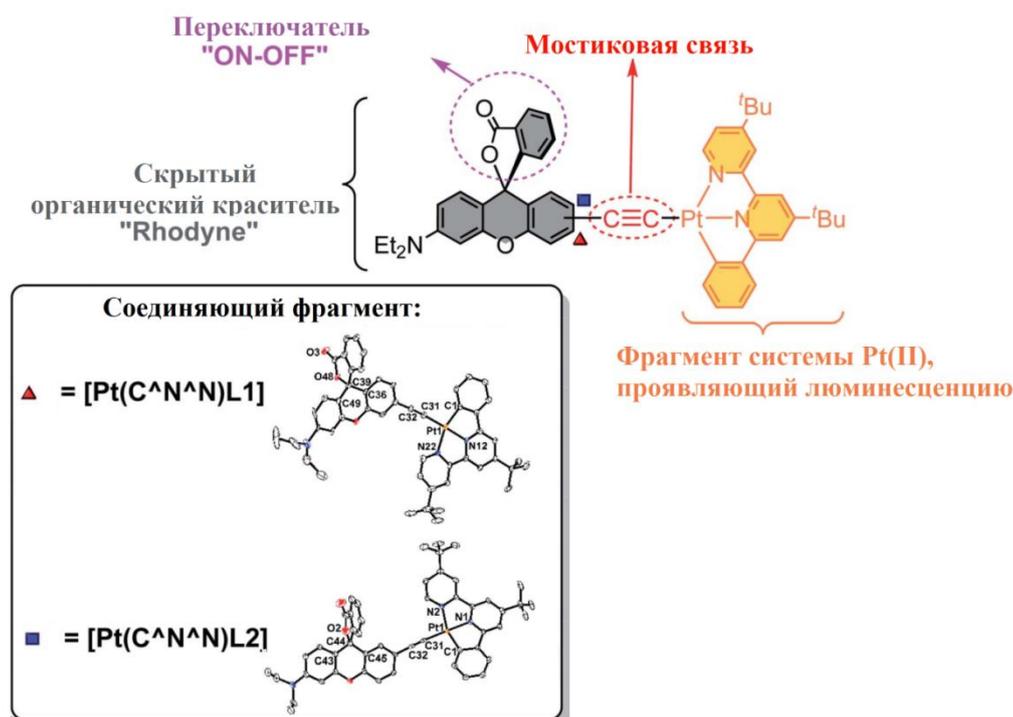
Эти комплексы **102–105** обладают высокой эмиссией как в растворе, так и в твердом состоянии с микросекундным временем жизни, что связано с эмиссией одиночной молекулярной, эксимерной и агрегатной эмиссией из их различных возбужденных состояний. Все комплексы проявляют интересную фотолюминесценцию с изменяющимся цветом в зависимости от концентрации, длины волны возбуждения и хороших/плохих растворителей, а также проявляют обратимое парохромное/механохромное поведение, которое применимо в модулях штрих-кода, считываемых излучением, 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 с максимальным выходом $8434 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ и внешней квантовой эффективностью 2,58 %, что обеспечивает простой метод применять комплексы платины (II) в области твердотельного освещения.

Взаимодействием циклометаллированного соединения Pt–Cl (**106**) с соответствующим $\text{RC}\equiv\text{CH}$ по реакции *Соногаширы* осуществлен синтез циклометаллированных соединений платины(II) (**107a–e**), содержащих пять различных алкинил-хромофоров [51]:



Обнаружено, что спектральные и фотофизические характеристики циклометаллированных комплексов платины(II) (Pt–Ar) **107a–e** в значительной степени связаны с платиноциклометаллированным звеном. Эмиссия комплексов Pt–Ar при комнатной температуре была отнесена к фосфоресценции в соответствии с расчетами DFT. Наблюдались широкие наносекундные (нс) переходные спектры поглощения с затуханиями, примерно идентичными полученным при излучении триплетного состояния. По данным фемтосекундного нестационарного поглощения были идентифицированы два основных компонента распада возбужденного состояния: один порядка нескольких пикосекунд был отнесен к быстрому межсистемному переходу для заполнения триплетного возбужденного состояния, а второй (сотни пикосекунд) был связан с распадом переходного триплетного состояния.

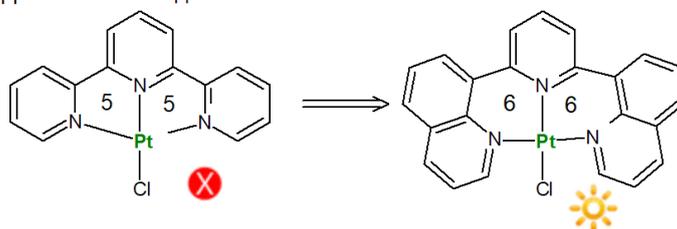
Новый родаминоподобный алкинзамещенный лиганд (Rhodyne) был разработан для координации системы циклометаллированной платины(II) [52]:



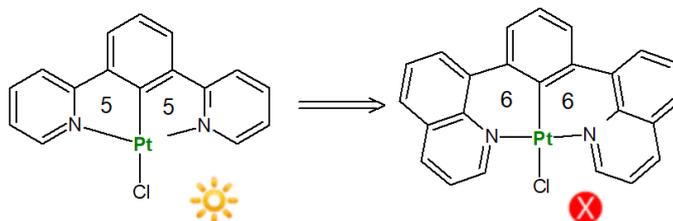
Химиоиндуцированные возможности переключения ON–OFF на спиролактоновом кольце лиганда Rhodyne с концевым металлическим центром платины(II) могут модулировать интересный ацетирид-алленилиденный резонанс. Долгоживущее возбужденное состояние 3IL Rhodyne в его включенном состоянии в виде оптически активной открытой формы было обнаружено с помощью стационарных исследований и спектроскопии. Исключительная фосфоресценция в ближней инфракрасной области и замедленная флуоресценция на основе родаминоподобной структуры впервые наблюдались при комнатной температуре. Было обнаружено, что положение алкинового коммуникационного мостика, присоединенного к звену платины(II), изменяет способ связывания иона свинца(II), а также возможную резонансную структуру для опосредованного металлом образования алленилидена. Для объяснения этих явлений было предложено формирование предполагаемой структуры алленилиденного резонанса.

Сообщается о ярко излучающих комплексах платины(II) ($\lambda_{\text{эмиссия}}$, max = 607–612 нм) типа $RLPtCl$, где RL – циклометаллированный $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ -координирующий лиганд, полученный из 1,3-ди(2-трифторметил-4-фенантридинил)бензола или 1,3-ди(2-*tert*-бутил-4-фенантридинил)бензола [53]:

Для $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ лигандов...

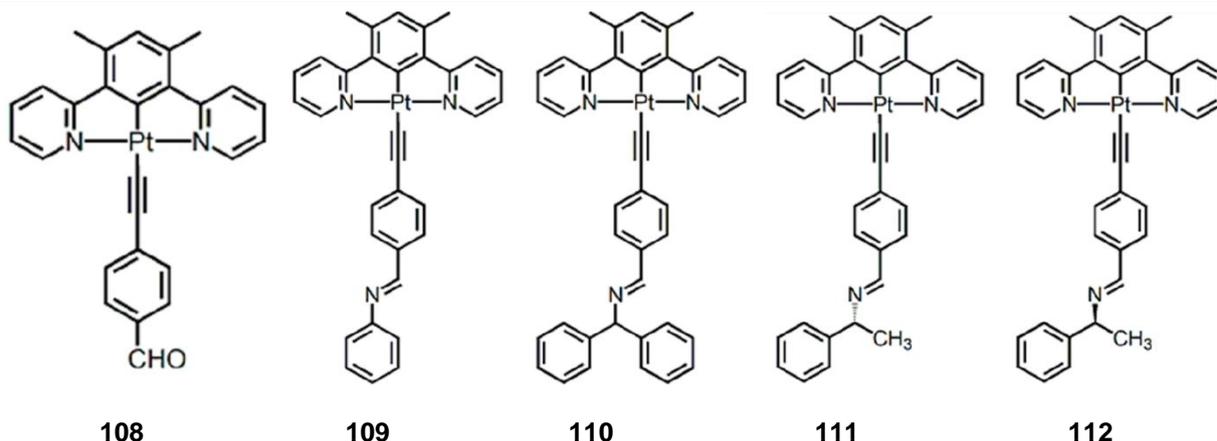


Но для $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ лигандов...



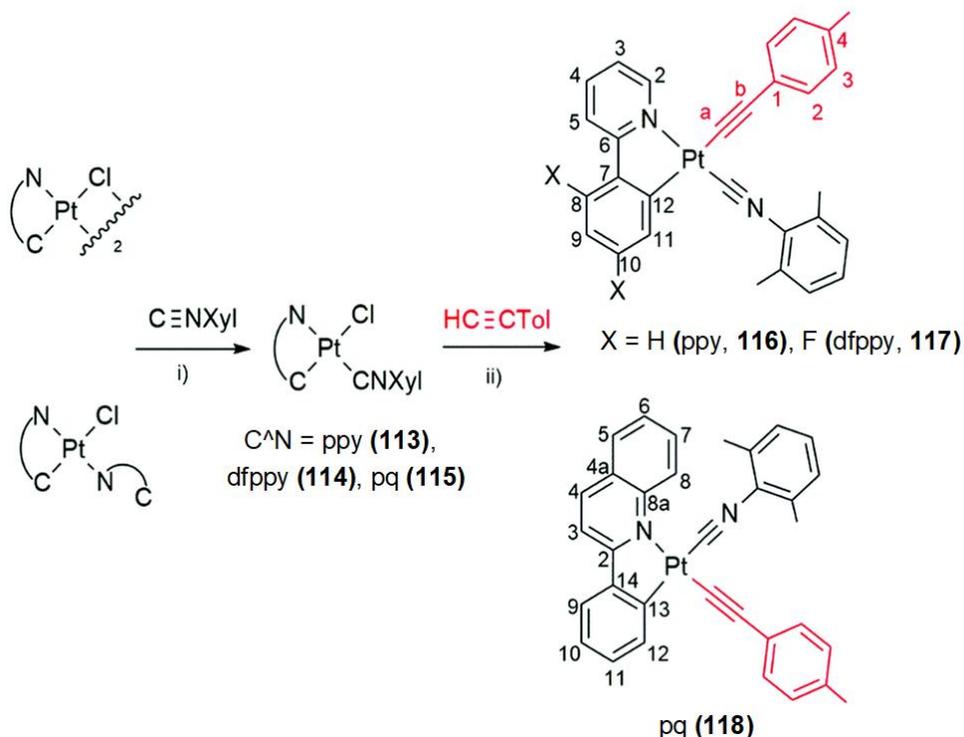
Метатезис хлорного лиганда может быть достигнут в мягких условиях, что позволяет выделить ионные соединения с формулой $[CF_3LPtL']PF_6$, где $L' =$ пиридин или (4-диметиламино)пиридин, а также соединения с нейтральным зарядом $t\text{-BuLPt}$ и 4-*tert*-бутилфенилацетиридным лигандом ($C\equiv C-C_6H_4Bu-t$). По сравнению с $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ -лигированными комплексами Pt(II), которые образуют 5-тичленные хелаты, все эти соединения содержат 6-тичленные кольца. Показано, что сайт-селективное бензаннелирование боковых ответвлений хинолинила может компенсировать вредный эффект изменения размера хелатного кольца и повысить фотофизические свойства, такие как квантовый выход. Теория функционала плотности и расчеты DFT, зависящего от времени (TD-DFT), предполагают, что бензаннелирование дестабилизирует излучающие триплетные состояния по сравнению с меньшей π -системой, при этом бифенильная форма фенантридиновой ветви с «иминовым мостиком» помогает буферизовать большие молекулярные искажения, повышая квантовый выход фотолюминесценции до $0,09 \pm 0,02$.

Комплексы платины(II) как супрамолекулярные люминесцентные материалы привлекают внимание благодаря их уникальной планарной структуре и интересными фотофизическими свойствами. Однако молекулярный дизайн комплексов платины(II) с впечатляющими циркулярно-поляризованными люминесцентными свойствами по-прежнему остается сложной задачей и редко исследуется. В работе [54] сообщается о синтезе циклометаллированных комплексов платины(II) с бензальдегидом и его производными (108–112), содержащими имин-алкинильные лиганды для исследования их фосфоресценции, хироптики и самосборки:



Обнаружен изодесмический механизм роста их температурно-зависимого процесса самосборки. Хиральный смысл энантиомеров может быть перенесен с хиральных алкинильных лигандов на циклометаллированный платиновый (II) дипиридилбензол $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ хромофор и дополнительно усилен посредством надмолекулярной сборки посредством межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Примечательно, что для энантиомеров **111** (R-) и **112** (S-) были обнаружены отличительные фосфоресцентные свойства и наноструктурная морфология. Их самособирающиеся наноструктуры и поведение фосфоресценции подтверждаются данными РСА, 1H ЯМР, эмиссионной и УФ-видимой абсорбционной спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией и порошковой рентгеновской дифракцией.

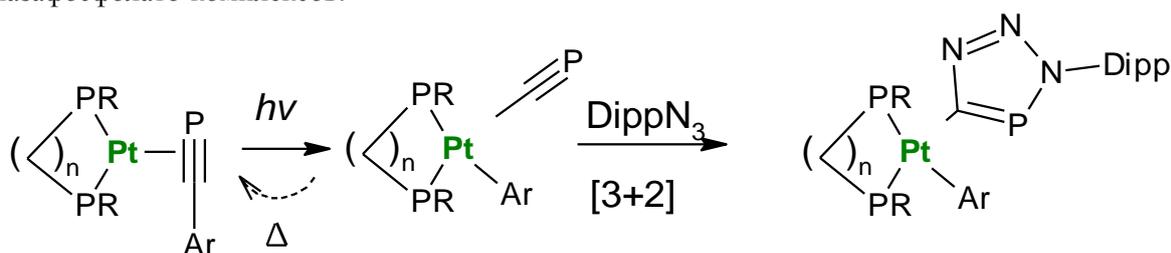
В работе [55] описаны нейтральные люминесцентные циклометаллированные комплексы Pt(II), включающие хлорид/изоцианид, $[Pt(C^{\wedge}N)Cl(CNXyl)]$ (**113–115**) и алкинил/изоцианид $[Pt(C^{\wedge}N)(C\equiv NXyl)]$ (**116–118**) ($CNXyl = 2,6$ -диметилфенилизоцианид) фрагменты в качестве вспомогательных лигандов [55]:



Вариант циклометаллирующего лиганда $C^{\wedge}N$ [$C^{\wedge}N = C$ -депротонированный 2-фенилпиридин (ppy), 2,4-дифторфенилпиридин ($dfppy$) и фенилхинолин (pq)] был использован для исследования его влияния на структурные массивы и их фотофизические свойства. Комплексы на основе ppy (**116** и **117**) были выделены в виде изомеров *транс*- $NC^{\wedge}N, CNR$, тогда как комплекс pq **118** был

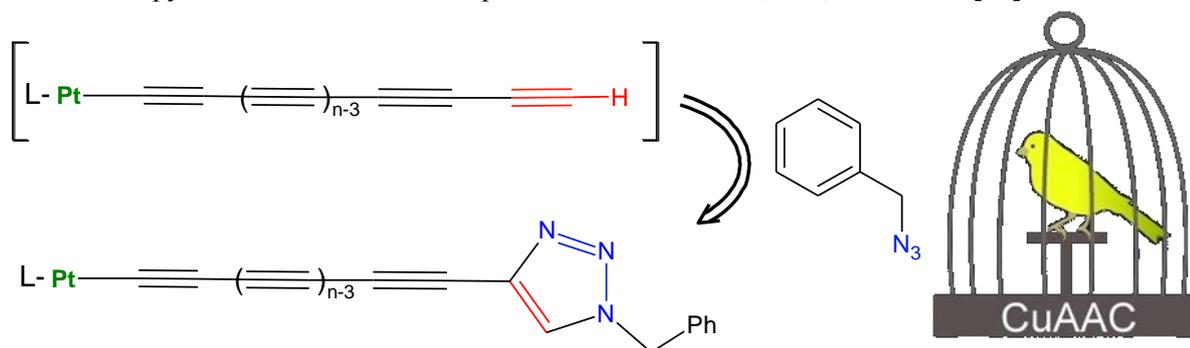
селективно выделен в виде *cis*-NC[^]N,CNR, что согласуется с расчетами для **116** и **118**. Рентгеновская дифракция **113**, **115** и **116–118** подтверждает конфигурации, обнаруживая взаимодействия $\pi \cdots \pi / C^{\wedge}N \cdots Xyl$ в **113**, **116** и **117**. Изучались фотофизические свойства этих соединений. Для комплексов **113–115** эмиссия мономера отнесена к ${}^3IL/{}^3MLCT$, тогда как для комплексов **116–118** она отнесена к смешанному ${}^3IL/{}^3LCT/{}^3MLCT$ с минорным 3MLCT ($L = C^{\wedge}N$, $L' = C \equiv CTol$, $L'' = CNXyl$) характером (расчеты TD-DFT). Производные фенилхинолина **115** и **118** не проявляют тенденции к самосборке. Однако фотолуминесцентные характеристики комплексов на основе 2-фенилпиридина **113**, **114**, **116** и **117** в значительной степени определяются межмолекулярной $\pi \cdots \pi$ -агрегацией, что дает излучение, значительно сдвинутое в красную сторону по отношению к мономеру в стеклах (а также в ПММА и твердых телах в **117**), происходящее из $3\pi\pi^*$ (эксимеры или агрегаты) или даже M \cdots M взаимодействий в **114**. Высокая степень молекулярной агрегации на этих комплексах вызывает одновременно эмиссию, индуцированную фосфоресцентной агрегацией (AIE), с более сильной эмиссией в твердом состоянии, чем в ПММА пленках и в жидких растворах, а также обратимые механохромные изменения цвета и излучения с заметным красным смещением и пониженным квантовым выходом. Исследования порошковой рентгеновской дифракции на **113** и **117** предполагают обратимый фазовый переход из кристаллического в аморфный как механизм механохромного процесса.

Фотохимическая активация связи C(sp)–C(sp²) в комплексах Pt(0)- η^2 -арилфосфаалкинов приводит селективно к координационным соединениям типа LnPt(арил)(C \equiv P) [56]. Реакция окислительного присоединения представляет собой новый, чистый и экономичный путь синтеза реакционноспособных концевых комплексов Pt(II)-цианоидо, которые могут подвергаться реакциям [3+2] циклоприсоединения с органическими азидами с образованием соответствующих Pt(II) – триазафосфолато-комплексов:



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

Реакции улавливания терминальных платинаполиинов с помощью циклоприсоединений, катализируемых медью(I), по аналогии с канарейкой в шахте используются для обнаружения нестабильных переходных частиц L-Pt(C \equiv C)_nH с n до 9 [57]:

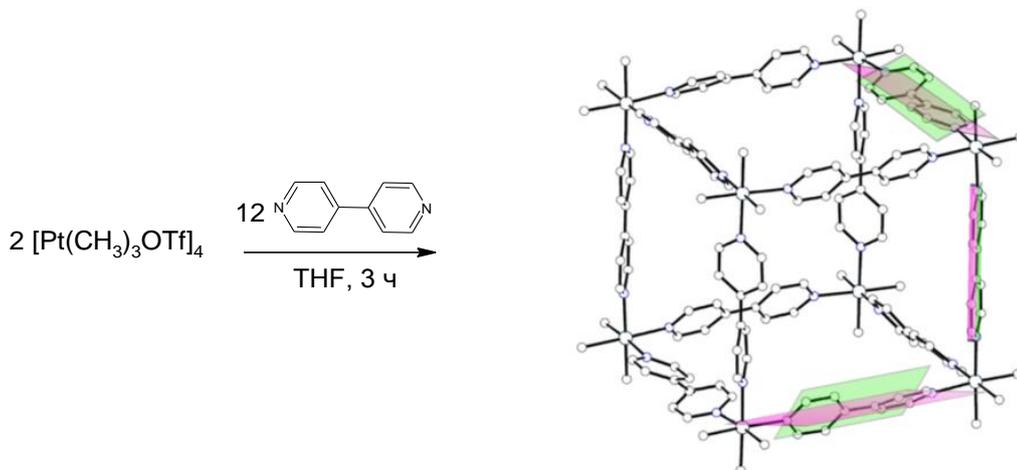


Комплексы являются ценными строительными блоками для еще более длинных полиинов, и все предшественники $LyPt(C \equiv C)_nSiR_3$ и продукты захвата могут быть охарактеризованы кристаллографически.

Среди соединений платины крайне малочисленными комплексами являются производные, имеющие в своем составе три и более двухэлектронных связей Pt–C, однако особенности их строения весьма примечательны. Так, например, в работе [58] описывается синтез и характери-

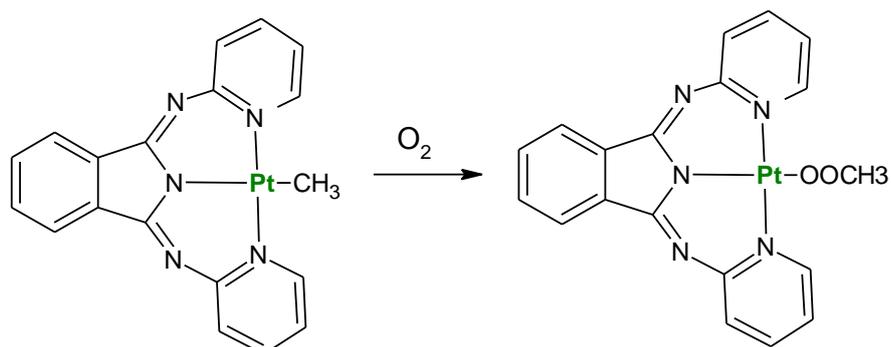
Химия элементоорганических соединений

стики первого металлоорганического каркаса платины(IV) $[(Me_3Pt_8(bup)_{12})(OTf)_8]$, в котором металлоорганические фрагменты триметилплатина(IV) ($PtMe_3$) занимают углы кубической структуры, а 4,4'-бипиридиновые лиганды используются в качестве линкеров:



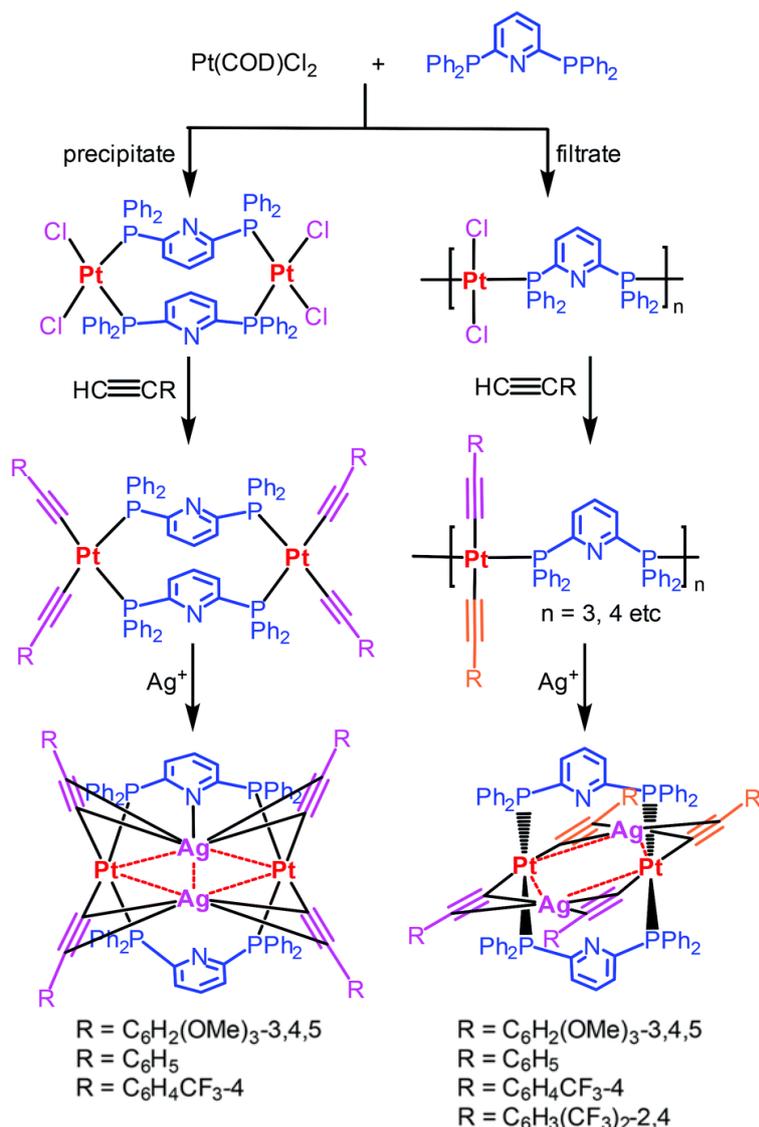
Расчеты теории функционала плотности из первых принципов показали, что самые высокие занятые молекулярные орбитали локализованы на фрагментах $PtMe_3$, а самые низкие незанятые молекулярные орбитали были распределены на органических линкерах.

Исследована фотолитическая активация комплексов платины(II) $[Pt(BPI)(R)]$ (R = алкил, арил) с лигандом 1,3-бис(2-пиридилимино)изоиндола (BPI) в различных растворителях [59]:



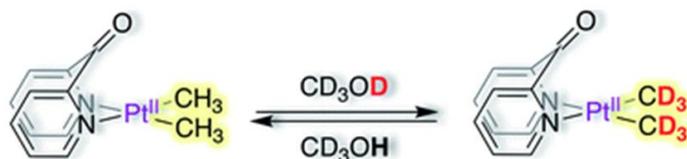
В отсутствие кислорода в хлорированных растворителях наблюдается образование хлорокомплексов $[Pt(BPI)Cl]$, скорее всего, за счет фотолитической деструкции растворителя и образования HCl . Реакционная способность комплексов по отношению к кислороду изучена как экспериментально, так и на основании расчетов. Возбуждение УФ-облучением (365 нм) комплексов металлов $[Pt(BPI)Me]$ приводит к искажению плоскоквадратной координационной геометрии в возбужденном триплетном состоянии и изменению электронной структуры комплексов, допускающие взаимодействие с кислородом. Вычислительные исследования TD-DFT показывают, что в случае платины образуется промежуточное соединение пероксида Pt(IV) $[Pt(BPI)(\kappa^2-O_2)Me]$. Для арильных комплексов фотоактивация приводит к внедрению кислорода в связь металл-углерод с образованием пероксокомплекса Pt(IV) $[Pt(BPI)(\kappa^2-O_2)Ph]$, который в хлорированных растворителях далее реагирует с образованием $[Pt(BPI)Cl_2Ph]$, последний был выделен и охарактеризован с помощью *sc*XRD. В дополнение к облегчению реакций введения кислорода УФ-облучение может также влиять на реакционную способность других компонентов реакционной смеси, таких как растворитель или другие продукты реакции, что может привести к дальнейшим реакциям. Исследования с использованием $[Pt(BPI)(CD_3)]$ в хлороформе показали, что фотолитические реакции с кислородом включают разложение растворителя.

Цис- и *транс*- Pt_2Ag_2 -алкинильные комплексы, нанесенные на 2,6-бис(дифенилфосфино)пиридин ($(Ph_2P)_2py$), получены и охарактеризованы PCA [60]:



Хотя *цис*-Pt₂Ag₂-комплексы слабо излучают в условиях окружающей среды, *транс*-Pt₂Ag₂-комплексы проявляют умеренную фотолуминесценцию в дихлорметане и сильное излучение в твердом состоянии, происходящее от ароматического ацетилида к (Ph₂P)₂ру-лиганду с переносом заряда на лиганд (3LLCT).

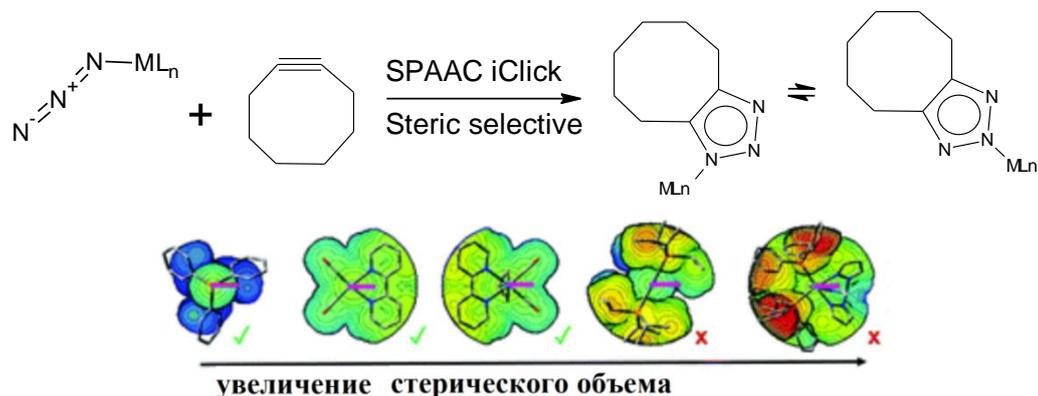
Ди(2-пиридил)кетондиметилплатина(II), (dpk)Pt^{II}(CH₃)₂, реагирует с CD₃OD при 25 °С с полным дейтерированием фрагментов Pt–CH₃ в течение примерно 5 ч без потери метана с образованием (dpk)Pt^{II}(CD₃)₂ практически с количественным выходом [61]:



Кинетический анализ и изотопные эффекты вместе с поддержкой расчетов теории функционала плотности указывают на кооперативный механизм металл–лиганд, в котором ДПК обеспечивает дейтерирование Pt–CH₃, позволяя не ограничивать скорость протонирования Pt^{II} с помощью CD₃OD. Напротив, другие модельные ди(2-пиридилные) лиганды обеспечивают ограничивающую скорость протонирования Pt^{II}, что приводит к неограничивающему скорость восстановительного сочетания C–H(D).

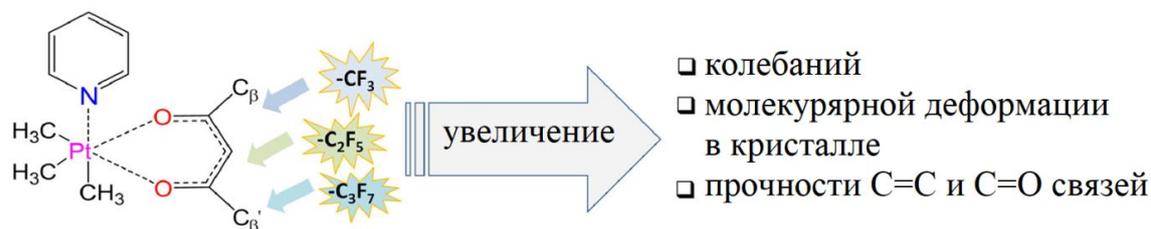
Химия элементоорганических соединений

Азид-алкиновое циклоприсоединение (SPAAC), промотируемое напряжением и представляющее собой клик-реакцию (iClick), обеспечивает доступ к 1,2,3-триазиолям металлов [62]:



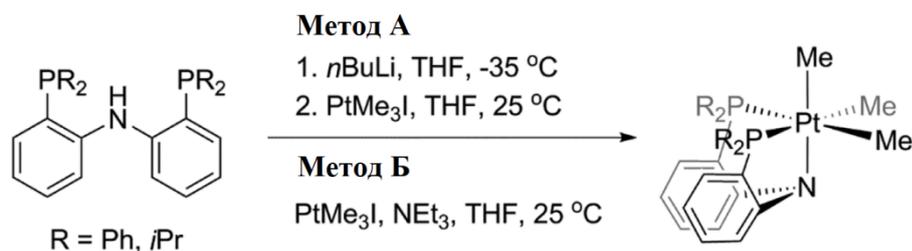
Экспериментальные и расчетные данные показывают, что реакционная способность iClick протестированных азидов металлов ($LM-N_3$, $M = Au, W, Re, Ru$ и Pt) зависит от доступности азидной функциональности, а не от электронных эффектов, создаваемых металлом. Увеличение стерического объема и/или равновесие с высокими активационными барьерами препятствуют реакционной способности SPAAC iClick для комплексов $[Ru(N_3)(Tr)(PPh_3)_2]$ [$Tr = tris$ (пиразолил)борат] ($Ru-N_3$), $[Pt(N_3)(CH_3)(PiPr_3)_2]$ [$iPr =$ изопропил] ($Pt(II)-N_3$) и $[Pt(N_3)(CH_3)_3]$ ($Pt(IV)-N_3$). На основе этих вычислительных данных была успешно предсказана реакционная способность SPAAC iClick $[Pt(N_3)(CH_3)_3(P(CH_3)_3)_2]$ ($Pt(IV)-N_3$).

Изучение структуры, ИК-спектров и термических свойств ряда комплексов триметилплатины ($Me_3Pt(L)Py$) с различными сочетаниями β -дикетонатных ($\beta COC\gamma HCOC\beta'$) заместителей осуществлено в работе [63]:

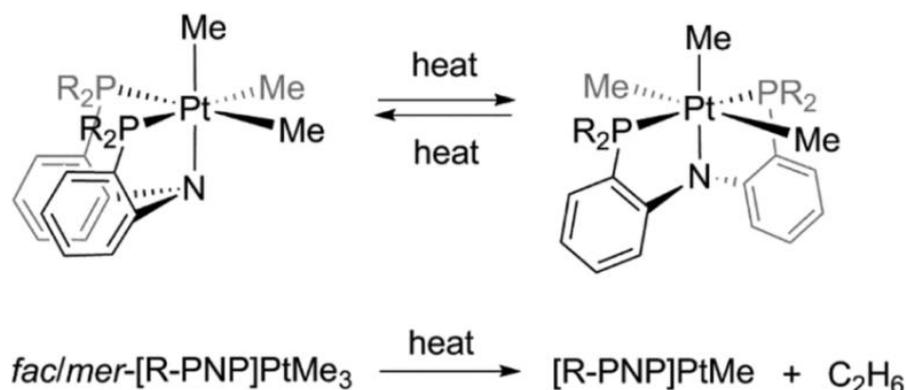


В качестве инструмента для визуализации межмолекулярных контактов и особенностей упаковки в структурах молекул $Me_3Pt(L)Py$ использовали анализ поверхности по Хиршфельду в зависимости от комбинации заместителей в L . Исследовано влияние комбинации β -дикетонатных заместителей на молекулярную структуру и колебательные спектры производных $Me_3Pt(L)Py$. Расчеты теории функционала плотности использовались для отнесения полос в их ИК-спектрах. Термическое поведение комплексов $Me_3Pt(L)Py$ в конденсированной фазе изучали методами ТГ, ДСК.

Обработка $PtMe_3I$ в тетрагидрофуране либо приготовленным *in situ* $[R-PNP]Li$ ($[R-PNP] = [(R_2P-o-C_6H_4)_2N]$; $R = Ph, i-Pr$), либо $H[R-PNP]$ в присутствии триэтиламина при комнатной температуре дает количественно *fac*- $[R-PNP]PtMe_3$ [64]:

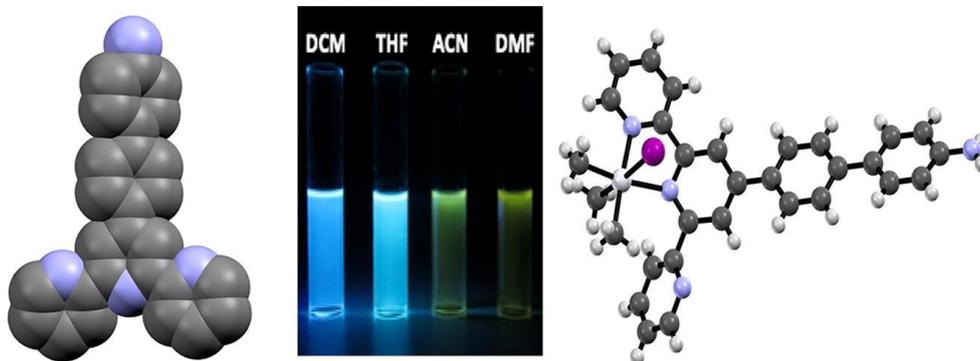


При термоллизе *fac*-[R-PNP]PtMe₃ в бензольных растворах образуется *mer*-[R-PNP]PtMe₃ и, в конечном счете, [R-PNP]PtMe и этан:



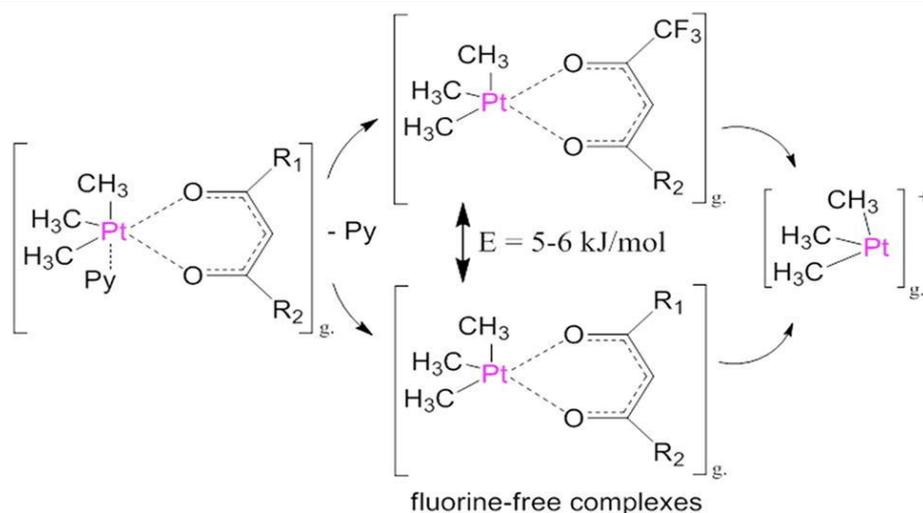
Комплексы *mer*-[R-PNP]PtMe₃ представляют собой первые на сегодняшний день меридиональные производные триалкилплатины(IV).

В работе [65] описаны синтез, ЯМР и УФ-видимая спектроскопия и рентгеноструктурный анализ комплекса платины аминотерпиридинового лиганда 4'-[4-(4-аминофенил)фенил]-2,2':6',2'' – (терпиридин L) [PtMe₃IL] (**119**). По данным РСА в состав комплекса входят бидентатный лиганд, декорированный вокруг октаэдрического металлического центра с метильной и йодной группой:



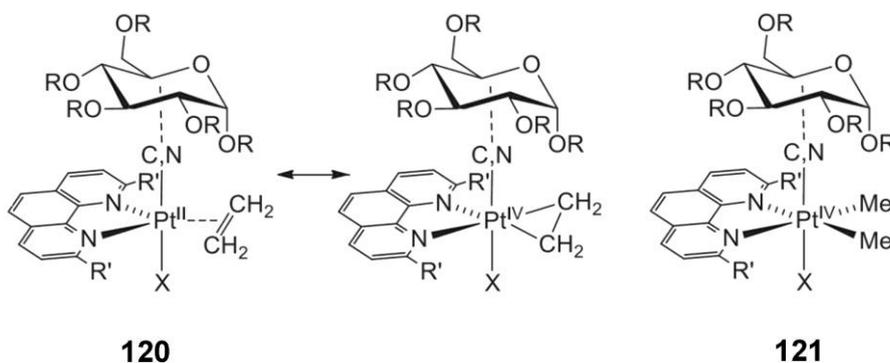
Спектр ЯМР ¹H соединения **119** показывает три резонанса ¹⁹⁵Pt-¹H для метильных групп, включающих *fac*-расположение, что подтверждает бидентатную координацию L в растворе. Рентгеновская кристаллическая структура L показывает трансoidalную конформацию атомов азота пиридинового кольца вдоль межкольцевой связи в терпиридиновом ядре. Лиганд L проявляет ярко-синюю эмиссию в дихлорметане [квантовый выход флуоресценции (Φ_F) = 68 %], а его максимумы эмиссии демонстрируют значительный сольватохромизм (от 461 нм в дихлорметане до 533 нм в N,N-диметилформамиде), в то время как его комплекс не излучает.

Ряд комплексов триметилплатины(IV) общей формулы (CH₃)₃Pt(L)Py: [L⁻ = β-дикетонатный лиганд: *t*-BuC(O)CHC(O)C(OCH₃)(CH₃)₂ – L₁, CF₃C(O)CHC(O)CC(CH₃)₂OCH₃ – L₂, CF₃C(O)CHC(O)C₄H₉S – ttfa, CF₃C(O)CHC(O)Bu-*t* – ptac, Py – пиридин] были синтезированы с высокими выходами с использованием новой методики синтеза, основанной на взаимодействии (CH₃)₃PtI с соответствующим PbL₂ [66]:



Для определения чистоты комплексов использовали элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию. Влияние комбинации заместителей в L на термическую стабильность паров $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{L})\text{Py}$ изучали методом масс-спектрометрии. Энергии одинарной связи Pt–N(Py) в комплексах $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{L})\text{Py}$, рассчитанные методом DFT, находятся в пределах 78,97–92,73 и 73,32–83,09 кДж/моль в зависимости от ориентации колец Py.

Структурная аналогия между тригональными бипирамидальными (**120**) и октаэдрическими (**121**) комплексами позволила разработать и полностью охарактеризовать новые катионные комплексы Pt(IV), содержащие два метильных лиганда в экваториальных положениях и гликоконъюгат карбен в одном аксиальном участке [67]:

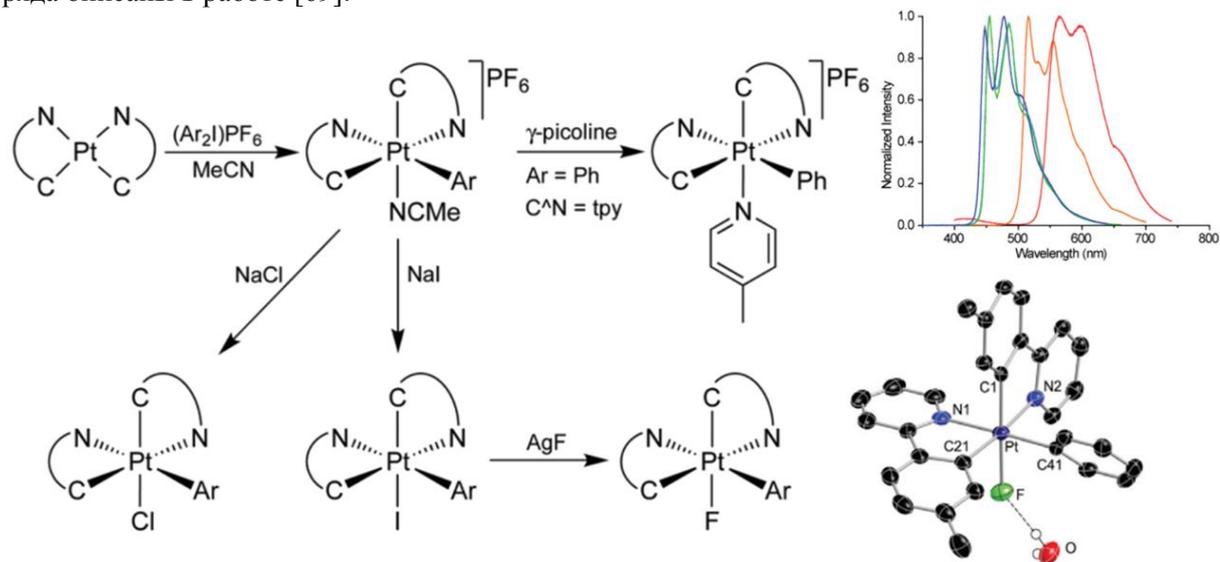


Для полученных комплексов было проведено беспрецедентное прямое сравнение биологических свойств соединений Pt с разными степенями окисления и практически неразличимыми структурными особенностями. Профиль стабильности новых соединений Pt(IV) в эталонных растворителях определяли и сравнивали с аналогичными комплексами Pt(II). Поглощение и антипролиферативную активность **120** и **121** оценивали на одной и той же панели клеточных линий. Связывающие свойства ДНК и белков оценивали с использованием сывороточного альбумина человека, модельного белка лизоцима куриного яйца и модельных систем двухцепочечной ДНК с помощью различных экспериментальных методов, включая абсорбционную спектроскопию в УФ-видимой области, флуоресценцию, круговой дихроизм и масс-спектрометрию с ионизацией электрораспылением. Хотя соединения имеют сходную структуру, их стабильность в растворе, клеточное поглощение и свойства связывания с ДНК различаются. Эти различия могут лежать в основе их различной цитотоксичности и биологической активности.

Синтезированы и фотофизически охарактеризованы комплексы Pt(II), несущих основную цепь 3,6-ди-*трет*-бутил-1,8-бис(1*H*-имидазол-1-ил)-9*H*-карбазола и различные вспомогательные изонитрильные лиганды [68]. Твердотельные структуры были определены с помощью рентгеновской кристаллографии, все из которых показали искаженную квадратно-плоскую геометрию, где

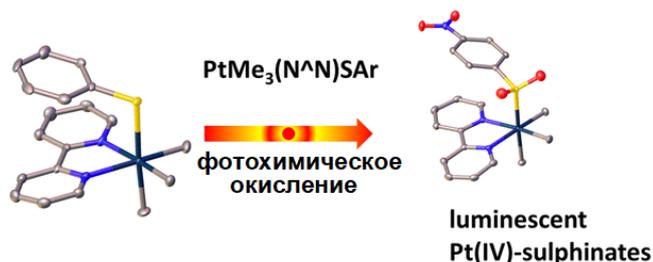
изонитрильные фрагменты выступают из Pt-карбазольной плоскости. В твердом состоянии эти комплексы проявляют биэкспоненциальную фосфоресценцию с временем жизни до 25 мс и квантовыми выходами в диапазоне от 5 % до 22 %. В растворе эти комплексы слабо излучают с временем жизни в наносекундном масштабе.

Синтез *бис*-циклометаллированных галогенид(арил)комплексов Pt(IV) $[\text{PtX}(\text{Ar})(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$, где $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = циклометаллированный 4-(*трет*-бутил)-2-фенилпиридин (bppy), 2-(*n*-толил)пиридин (tpy), 2-(2-тиенил)пиридин (thpy) или 1-фенилизохинолин (piq), X = I, Cl, F и Ar = Ph (для всех $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лигандов) или *t*-BuPh (для $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = tpy), а также фотофизические свойства хлоридного и фторидного ряда описаны в работе [69]:



Показано, что окислительное присоединение йодбензола к предшественникам *цис*- $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$ происходит в MeCN под действием видимого света с образованием комплексов $[\text{PtI}(\text{Ph})(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$, предположительно с участием радикалов, которые также производят активацию растворителя с получением цианометильных комплексов $[\text{PtI}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$. Введение арильного лиганда также может быть достигнуто путем взаимодействия *цис*- $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$ с $(\text{Ar}_2\text{I})\text{PF}_6$ (Ar = Ph, *t*-BuPh), что дает катионные промежуточные соединения типа $[\text{Pt}(\text{Ar})(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{NCMe})]^+$. Последующее добавление йодидной или хлоридной соли дает соответствующие йодидо- или хлоро(арильные) комплексы. Фторидо(арильные) производные могут быть получены из йодидных комплексов путем галогенидного обмена с использованием AgF. Хлоро- и фторо(арильные) комплексы проявляют интенсивную фосфоресценцию в деаэрированном растворе CH_2Cl_2 и пленках полиметилметакрилата (ПММА) при 298 К из триплетных возбужденных состояний, преимущественно локализованных на циклометаллированных лигандах с небольшой примесью. По сравнению с хлоридными комплексами, фторидные производные постоянно демонстрируют значительно более короткое время жизни излучения и более высокие константы скорости излучения и без излучения. Напротив, введение группы *t*-BuPh не вызывало существенных изменений в скорости излучения по отношению к фенильным комплексам.

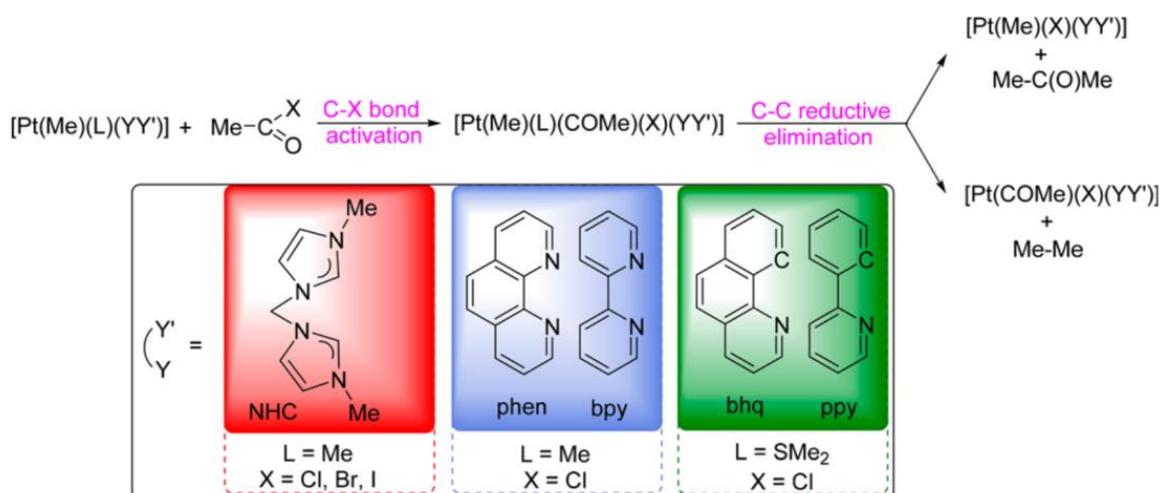
В работе [70] сообщается о синтезе биядерных комплексов и фотохимическом окислении комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{IV})(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 1,2-дииминпроизводные) тиофенолятных лигандов до аналогичных сульфатов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{IV})(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{SO}_2\text{Ph})$:



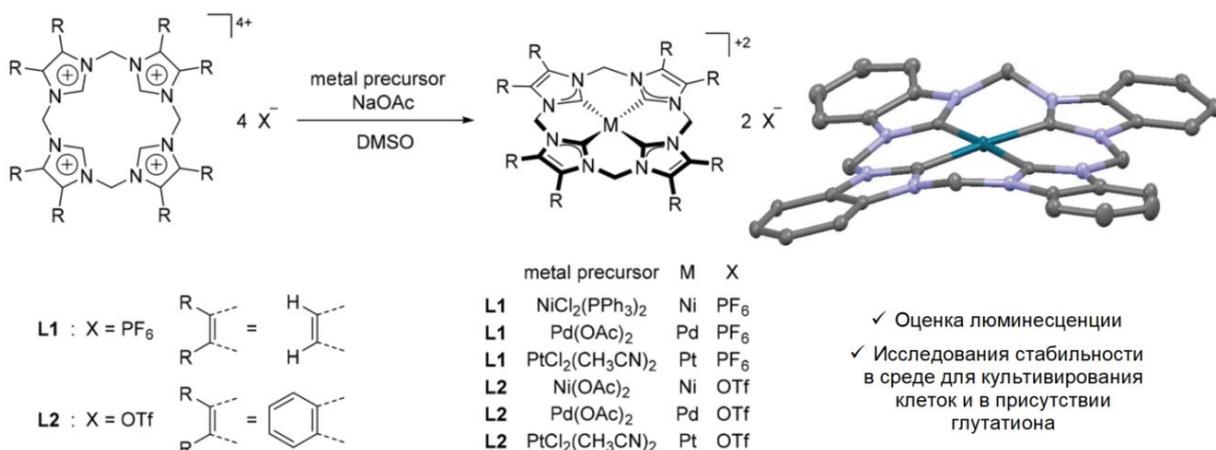
Химия элементоорганических соединений

Богатый электронами тиолат и конъюгированные 1,2-диимины способствуют образованию биядерных комплексов с тиолатными мостиками, в случае более мелких 1,2-дииминов или бедных электронами тиолатов имеет место образование моонуклеарных комплексов. Фотоокисление тиолатного лиганда дает ранее неизвестные комплексы Pt(IV)SO₂R, чему способствуют электронодефицитные тиолаты, такие как 4-нитротиофенол, который образует исключительно сульфидный комплекс. Такие комплексы демонстрируют ожидаемое поглощение из-за π-π* лигандных переходов 1,2-дииминов, смешанных со спин-разрешенным синглетным MLCT (d-π*) при относительно высоких энергиях (270–290 нм), а также неожиданно низкое поглощение между 360 и 490 нм. Данные DFT показывают, что эти низкоэнергетические полосы поглощения являются результатом возбуждения электронов σ-связей Pt-S и Pt-C на π*-орбитали на сульфиде и 1,2-диимине, последний из которых вызывает излучение в видимом диапазоне.

Комплексы Pt(II) типа [PtMe₂(NHC)] (NHC = 1,1'-диметил-3,3'-метиленидиимидазолин-2,2'-диилден), [PtMe₂(N^N)] (N^N = 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин) и [PtMe(C^N)(SMe₂)] (C^N = 2-фенилпиридинат, бензо[h]хинолинат) были выбраны для исследования окислительного присоединения комплексов Pt(II) с ацетилгалогенидами и последующего восстановительного отщепления C-C от соответствующих комплексов Pt(IV) [71]:



Два набора макроциклических биоинспирированных негемовых лигандов используются для синтеза комплексов Pt(II) [72]:



Лиганды состоят из 16-атомного макроцикла, образованного четырьмя фрагментами NHC, связанными метиленовыми мостиками, с имидазолом или бензимидазолом в качестве строительных блоков. Комплексы демонстрируют квадратно-плоскую координационную геометрию и оха-

характеризованы с помощью ЯМР, ESI-MS, элементного анализа, SC-XRD и UV/Vis. Для комплексов с бензимидазолом проведена оценка люминесцентных свойств и установлено, что для них характерна флуоресценция. Исследования стабильности в среде для культивирования клеток проводят для последующих анализов МТТ (оценка метаболической активности клеток), причем Pt(II) демонстрируют заметно низкие значения IC50 в клетках A2780cisR, устойчивых к цисплатину.

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. Ряд полученных производных платины являются биологически активными веществами, обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Органические соединения платины к настоящему времени остаются значительно 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. Cabeza J.A., Fernández-Colinas J.M., García-Álvarez P. et al. // *Organometallics*. 2020. V. 39. P. 2026. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00188.
3. Drover M.W., Bowes E.G., Dufour M.C. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 16312. DOI: 10.1039/D0DT00963F.
4. Abo-Amer A., Boyle P.D., Puddephatt R.J. // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 522. P. 120387. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120387.
5. Liu S., Girolami G.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 17492. DOI: 10.1021/jacs.1c06846.
6. Deolka S., Rivada-Wheelahgan O., Aristizábal S.L. et al. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 5494. DOI: 10.1039/D0SC00646G.
7. Huang Z., Zheng Y., Zhong M. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 15967. DOI: 10.1002/chem.202102037.
8. Aseman M.D., Nikravesh M., Abbasi A. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 18822–18831. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02553.
9. Fard M.A., Puddephatt R.J. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 910. P. 121139. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121139.
10. Platonov D.N., Kholodkov D.N., Goncharova I.K. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. P. 3876. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00291.
11. Frogley B.J., Hill A.F., Welsh S.S. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 15502. DOI: 10.1039/D1DT02537F.
12. Shahsavari H.R., Chamyani S., Hu J. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. P. 4821. DOI: 10.1002/ejic.202100732.
13. Sarkissian E., Haghighi M.G. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 1016. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03122.
14. Erfani F., Shafaatian B., Notash B. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1224. P. 129042. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129042.
15. Bauer S., Zális S., Fiedler J. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 2435. DOI: 10.1002/ejic.202000257.

16. *Shahsavari H.R., Aghakhanpour R.B., Biglari A. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 417. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00771.*
17. *Soto M.A., Carta V., Cano M.T. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 2999. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03178.*
18. *Maisuls I., Wang C., Suburu M.E.G. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 3270. DOI: 10.1039/D0SC06126C.*
19. *Li G., Zhan F., Zheng J. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 3718. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03376.*
20. *Zhang Q., Wang S., Zhu Y. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2362. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03245.*
21. *Kergreis A., Lord R.M., Pike S.J. // Chem.-Eur. J. 2020. V. 26. P. 14938. DOI: 10.1002/chem.202002517.*
22. *Garbe S., Krause M., Klimpel A. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 746. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00015.*
23. *Ogawa T., Sameera W.M.C., Yoshida M. et al. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 137024. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.137024.*
24. *Qin S., Chong M.-C., Cheung W.-M. et al. // Chem. Sel. 2020. V. 5. P. 8691. DOI: 10.1002/slct.202002319.*
25. *Furan S., Lork E., Mebs S. et al. // Z. Anorg. All. Chem. 2020. V. 646. P. 856. DOI: 10.1002/zaac.202000106.*
26. *López-López J.C., Bautista D., González-Herrero P. // Chem.-Eur. J. 2020. V. 26. P. 11307. DOI: 10.1002/chem.202001164.*
27. *Yu F., Sheng Y., Wu D. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 14493. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02244.*
28. *Yuan L., Liu T.-T., Mao M.-X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 14669. DOI: 10.1039/D1TC03351D.*
29. *Zhan L., Zhu M., Liu L. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 16035. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01964.*
30. *Soellner J., Pinter P., Stipurin S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 60. P. 3556. DOI: 10.1002/anie.202011927.*
31. *Martínez-Junquera M., Lalinde E., Moreno M.T. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 4539. DOI: 10.1039/D1DT00480H.*
32. *Stipurin S., Wurl F., Strassner T. // Organometallics. 2022. V. 41. P. 313. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00655*
33. *Pinter P., Hennersdorf F., Weigand J.J. et al. // Chem.-Eur. J. 2021. V. 27. P. 13135. DOI: 10.1002/chem.202100483.*
34. *Zhu B.-C., He J., Liu W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 15340. DOI: 10.1002/anie.202104624.*
35. *Stipurin S., Strassner T. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 804. DOI: 10.1002/ejic.202001077.*
36. *Jaime S., Arnal L., Sicilia V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 3695. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00510.*
37. *Sicilia V., Arnal L., Escudero D. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 12274. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01470*
38. *Pinter P., Soellner J., Strassner T. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 557. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00790.*
39. *He F., Gourlaouen C., Pang H. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 10039. DOI: 10.1039/D1CC03673D.*
40. *Lo K.-W., Tong G.S.M., Cheng G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. e202115515. DOI: 10.1002/anie.202115515.*
41. *Yabune N., Nakajima H., Nishioka T. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 12079. DOI: 10.1039/D1DT02747F.*
42. *Horiuchi S., Moon S., Ito A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 10654. DOI: 10.1002/anie.202101460.*

43. Yabune N., Nakajima H., Nishioka T. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 7680. DOI: 10.1039/D0DT01227K.
44. Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A., Bakulev V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 5762. DOI: 10.1039/D0NJ00060D.
45. Ríos P., la Calle R.M., Vidossich P. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 1647. DOI: 10.1039/D0SC05522K.
46. Knedel T.-O., Buss S., Maisuls I. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 7252. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00678.
47. Zhang L., Zhang G., Qu H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 24543. DOI: 10.1002/anie.202107893.
48. Vivancos Á., Jiménez-García A., Bautista D. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 7900. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00410.
49. Dobrynin M.V., Kasatkina S.O., Baykov S.V. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 14994. DOI: 10.1039/D1DT02823E.
50. Li B.-N., Wang J.-J., Fu P.-Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 8674. DOI: 10.1039/D1TC01398J.
51. Lázaro A., Cunha C., Bosque R. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 8220. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00577.
52. Zhao S., Zhu Y., Li L. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 11056. DOI: 10.1039/D1SC02787E.
53. Ortiz R.J., Braun J.D., Williams J.A.G. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 16881. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02551.
54. Li B., Li Y., Chan M.H.-Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 21676. DOI: 10.1021/jacs.1c10943.
55. Martínez-Junquera M., Lara R., Lalinde E. et al. // Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 7221. DOI: 10.1039/D0TC01163K.
56. Görlich T., Frost D.S., Boback N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 19365. DOI: 10.1021/jacs.1c07370.
57. Amini H., Weisbach N., Gauthier S. et al. // Chem. -Eur. J. 2021. V. 27. P. 12619. DOI: 10.1002/chem.202101725.
58. Hendi Z., Jamali S., Mahmoudi S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 15. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02803.
59. 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.
60. Quan J., Chen Z.-H., Zhang X. et al. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 2323. DOI: 10.1039/D1QI00111F.
61. Pal S., Nozaki K., Vedernikov A.N. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 2960. DOI: 10.1039/D0SC06518H.
62. Shen Y.-H., Esper A.M., Ghiviriga I. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 12681. DOI: 10.1039/D1DT02626G.
63. Dorovskikh S.I., Klyamer D.D., Mirzaeva I.V. et al. // J. Fluorine Chem. 2021. V. 249. P. 109843. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109843.
64. Liang L.-C., Liao S.-M., Zou X.-R. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 15118. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02494.
65. Ghosh B.N., Puttreddy R., Rissanen K. // Polyhedron. V. 177. 2020. P. 114304. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114304.
66. Dorovskikh S.I., Krisyuk V.V., Mirzaeva I.V. et al. // Polyhedron. 2020. V. 182. P. 114475. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114475.
67. Annunziata A., Amoresano A., Cucciolo M.E. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 4002. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03683.
68. Li M., Liska T., Swetz A. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 1667. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00065.
69. López-López J.-C., Bautista D., González-Herrero P. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 13294. DOI: 10.1039/D1DT02349G.

70. Mala B., Murtagh L.E., Farrow C.M.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 7031. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03553.

71. Hosseini F.N., Nabavizadeh S.M., Shoara R. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. P. 2051. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00209.

72. Bernd M.A., Bauer E.B., Oberkofler J. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P.14106. DOI: 10.1039/D0DT02598D.

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

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: rybakovaav@susu.ru

Поступила в редакцию 18 марта 2023 г.

DOI: 10.14529/chem230302

ORGANIC PLATINUM COMPOUNDS CONTAINING TWO OR MORE PLATINUM–CARBON BONDS. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

A.V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Methods of obtaining together with some reactions, and structural features of organic platinum compounds containing two or more platinum-carbon bonds, as well as examples of their possible use, have been systematized and described based on the analysis of the literature published mainly from 2020 to 2023. In discussion of the synthesis methods, the attention is mainly paid to the most efficient approach to obtain them. Formation reactions of organic platinum compounds are considered and information about their biological and catalytic activity is given.

Keywords: synthesis, structure, organic platinum compounds, two Pt–C bonds

Received 18 March 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В., Рыбакова А.В. Органические соединения платины, содержащие две и более связи платина – углерод. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 45–88. DOI: 10.14529/chem230302

FOR CITATION

Sharutin V.V., Rybakova A.V. Organic platinum compounds containing two or more platinum–carbon bonds. Synthesis, structure, possibilities of practical application. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(3):45–88. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230302