

DOI: 10.17516/1998-2836-0290

УДК 547.1'13: 546.922: 542.06

New Pincer-Type Platinum (II) Complexes with 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Ligand. Synthesis, Structure and Electrochemical Properties

Victor V. Verpekin^{*a}, Oleg S. Chudin^a,
Galina V. Burmakina^a, Alexander A. Kondrasenko^a,
Dmitry V. Zimonin^{a, b} and Ivan V. Peterson^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 11.02.2022, received in revised form 16.02.2022, accepted 11.04.2022

Abstract. The reactions of 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)benzene and PtCl₂(L)₂ (L = SMe₂, OSMe₂, C₅H₅N) gave the new pincer-type 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl platinum (II) complex [η³-κP:κC:κP-C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]PtCl (**1**). The reaction between compound **1** and 4-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole in the presence of copper iodide lead to the new complex [C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]Pt-C≡C-(4-C₆H₃N₂S) (**2**) containing a terminal (4-benzothiadiazol-2,1,3-yl)ethynyl ligand. The compounds were characterized by IR- and NMR-spectroscopy. These spectroscopy data allow us to propose the molecular structures of **1** and **2**. The electrochemical properties of the new complexes were studied, the outcomes of their redox-reactions were proposed.

Keywords: platinum, pincer ligands, alkynyl ligands, benzothiadiazole, electrochemistry.

Acknowledgment. Physical-chemical characteristics were obtained in the Krasnoyarsk Regional Centre of Research Equipment, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vvv@icct.ru, verpekinvv@gmail.com

Citation: Verpekin, V.V., Chudin, O.S., Burmakina, G.V., Kondrasenko, A.A., Zimonin, D.V. and Peterson, I. V. New pincer-type platinum (II) complexes with 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl ligand. Synthesis, structure and electrochemical properties. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 251–264. DOI: 10.17516/1998-2836-0290

Новые комплексы платины (II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом. Синтез, строение и электрохимические свойства

В. В. Верпекин^а, О. С. Чудин^а, Г. В. Бурмакина^а,
А. А. Кондрасенко^а, Д. В. Зимонин^{а, б}, И. В. Петерсон^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. По реакциям 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензола с $PtCl_2(L)_2$ ($L = SMe_2, OSMe_2, C_5H_5N$) получен новый пинцерный 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильный комплекс платины (II) $[Pt^3-кР:кС:кР-C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]PtCl$ (1). В присутствии иодида меди соединение 1 реагирует с 4-этинил-2,1,3-бензотиадиазолом с образованием нового комплекса $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ (2), содержащего терминальный (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленидный лиганд. Полученные соединения изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, предложено их строение. Исследованы электрохимические свойства новых комплексов, предложены механизмы их редокс-реакций.

Ключевые слова: платина, пинцерные лиганды, алкинильные лиганды, бензотиадиазол, электрохимия.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012). Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Верпекин, В. В. Новые комплексы платины (II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом. Синтез, строение и электрохимические свойства / В. В. Верпекин, О. С. Чудин, Г. В. Бурмакина, А. А. Кондрасенко, Д. В. Зимонин, И. В. Петерсон // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 251–264. DOI: 10.17516/1998-2836-0290

Введение

Химия пинцерных лигандов и их комплексов считается одним из актуальных направлений развития металлоорганической химии. Особенностью пинцерных лигандов является то, что при координации с металлами они занимают три соседних положения в координационной сфере атома металла, образуя комплекс общей формулой $[M(E_1YE_2) Lm]X_n$, где E_1/E_2 – это нейтральный двухэлектронный донор ($-NR_2$, $-PR_2$, $-AsR_2$, $-SR$ или $-OR$), тогда как Y чаще всего представляет собой 2,6-дизамещенное бензольное кольцо с анионным атомом углерода (C_{ipso}) в первом положении, который образует ковалентную σ -связь $C-M$ с атомом металла, L и X – вспомогательные нейтральный или анионный лиганды [1, 2]. В таких комплексах все три координационных центра находятся в одной плоскости с атомом металла, образуя пяти- и шестичленные циклы, что обуславливает высокую термическую стабильность и стерическую жесткость таких соединений. Более того, в таких системах модификация различных стерических и электронных параметров пинцера позволяет точно регулировать свойства металлического центра без значительного изменения схемы связывания металл-лиганд. Например, стерические и электронные свойства комплекса можно варьировать, изменяя тип донорных атомов E , природу заместителей R или вводя новые группы в ароматическое кольцо, ковалентно связанное с металлом [3].

Таким образом, благодаря своей стабильности и возможности точной «настройки» свойств металлического центра пинцерные комплексы приобрели очень важное значение в гомогенном катализе [4]. Кроме того, в последнее время эти соединения привлекают внимание и как перспективные материалы для создания материалов, особенно циклометаллированные комплексы платины [2, 5]. На их примере было продемонстрировано, что замещение галогенидов (наиболее распространенных в химии этих соединений) на органические лиганды (например, ацетилидные) значительно модифицирует физико-химические и химические свойства пинцерных комплексов [5, 6]. Так, увеличивается растворимость комплексов в органических растворителях, появляется способность к самоорганизации и межмолекулярным взаимодействиям, меняется электронное строение комплексов [7, 8]. Кроме того, возможность введения терминальных этинильных лигандов в пинцеры переходных металлов позволяет дополнительно вводить в молекулы этих комплексов различные координационные центры. Следует отметить, что комплексы переходных металлов, содержащие σ -алкинильные и σ -полиинозные лиганды, обычно используют как модельные системы для изучения люминесценции, нелинейно-оптических свойств и процессов переноса электронов на молекулярном уровне. В последнее время их также начали рассматривать как прекурсоры для создания функциональных материалов [8–11] и катализаторов процессов восстановления протонов до водорода [12].

Одними из таких пинцеров являются бис(фосфинит)фенильные ($POCOP$ или $C_6H_4-[OPR_2]_2$, где R – алкильный или арильный заместители) лиганды. Этот тип пинцерных лигандов получил свою популярность за счет своей термической и аэробной стабильности [13], а также благодаря легкости синтеза и модификации [14–16]. Кроме того, было показано, что комплексы никеля и палладия $POCOP$ -типа успешно катализируют множество различных превращений органических веществ, восстановление CO_2 и реакции сочетания углерод-гетероатом [15].

Однако по сравнению с комплексами $Ni(II)$ и $Pd(II)$, соответствующие $POCOP$ -производные платины известны в значительно меньшей степени [1]. Отсутствуют публикации по синте-

зу и изучению свойств комплекса Pt(II), содержащего бис((дифенил)фосфинокси)фенильный лиганд. Кроме того, возможность введения ацетиленидных лигандов в комплексы платины с пинцерными лигандами РОСОР-типа показана только в одной работе [17]. В настоящей работе синтезирован ранее неизвестный пинцерный комплекс платины (II) с бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом $[C_6H_3-(OPPh_2)_2]PtCl$ и изучена возможность замещения хлорид-аниона при атоме платины на (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-алкинильный лиганд. Установлено строение полученных соединений, изучены их электрохимические свойства.

Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. Растворители (этилацетат, петролейный эфир, хлористый метилен) предварительно очищали от примесей, следов воды и кислорода путем перегонки над соответствующими осушителями и хранили в атмосфере аргона. Тетрагидрофуран (ТГФ) и толуол для проведения реакций осушали над дифенилкетимом натрия и перегоняли в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Мониторинг реакций проводили с использованием тонкослойной хроматографии на пластинках со слоем силикагеля (Alufoils, Sigma-Aldrich) и ИК-спектроскопии. Для хроматографического разделения реакционных смесей использовали нейтральный силикагель (Silica 60, 0,2–0,5 mm) фирмы Macherey-Nagel. В экспериментах использовали 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ, Aldrich), калий *трет*-бутилат (BuO^tK, Aldrich), 4-диметиламинопиридин (DMAР, Aldrich) и йодид меди (CuI, ООО «Вектон-М»). Бис(диметилсульфоксид)дихлор платины (II) $Pt(OSMe_2)_2Cl_2$, $Pt(SMe_2)_2Cl_2$, $Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$ и 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензол $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ были синтезированы по ранее опубликованным методикам [18,19]. 4-Этинил-2,1,3-бензотиадиазол получали десилилированием 4-(триметилсилил)этинил-2,1,3-бензотиадиазола [20].

Физико-химические характеристики получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Спектры ИК записаны на спектрометре Simex ФТ-801 (Новосибирск, РФ). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C были получены с использованием Фурье-спектрометра ЯМР AVANCEIII 600 (Bruker, Германия). Химические сдвиги в спектрах определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий приведены в герцах (Гц).

Синтез $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]PtCl$

Комплекс $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]PtCl$ (**1**) получали по модифицированным литературным методикам [21–23].

К раствору 156 мг $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ (0.370 ммоль, 1.25 экв.) в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании добавляли 33 мг свежезоженного *t*-BuOK. Через 5 мин к полученной смеси добавляли 125 мг (0.296 ммоль) $Pt(dmso)_2Cl_2$ суспендированного в 10 мл толуола. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в инертной атмосфере в течение 20 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через стеклянный фильтр, коричневый остаток на фильтре дополнительно промывали CH_2Cl_2 (3×2мл). Остаток кремового цвета, полученного после удаления растворителя из фильтрата при пониженном

давлении, хроматографировали на колонке SiO₂ (10×2 см). Элюированием смесью петролейный эфир-CH₂Cl₂ (1:1) и последующим упариванием в вакууме получили 72 мг (0.102 ммоль, 34 %) комплекса [C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]PtCl (1) в виде мелких кристаллов белого цвета.

Замена бис(диметилсульфоксид)дихлор платины (II) на Pt(SMe₂)₂Cl₂ в предложенной методике привела к уменьшению выхода целевого комплекса 1 до 24 %. Реакция Pt(Py₂)₂Cl₂ с C₆H₄-1,3-(OPPh₂)₂ в течение 96 ч в подобных условиях с использованием DMAP в качестве основания позволила увеличить выход [C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]PtCl (1) до 48 %.

[C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]PtCl

¹H NMR (CDCl₃): 6.77 (d, $J_{\text{HH}} = 8.09$, $J_{\text{HPT}} = 14.87$, 2H, $H^{4,6}$ of C₆H₃); 7.09 (t, $J_{\text{HH}} = 8.09$, 1H, H^5 of C₆H₃); 7.52 (m, 12H, H_{meta} and H_{para} of P-Ph); 8.02 (m, 8H, H_{orto} of P-Ph).

¹³C NMR (CDCl₃): 106.8 (t, $^3J_{\text{PC}} = 6.86$, $C^{4,6}$ of C₆H₃); 121.9 (t, $^3J_{\text{PC}} = 5.36$, C^2 -Pt); 127.7 (s, C^5 of C₆H₃); 128.9 (t, $^2J_{\text{PC}} = 5.96$, C_{meta} of P-Ph); 131.9 (t, $^2J_{\text{PC}} = 7.98$, C_{orto} of P-Ph); 132.1 (s, C_{para} of P-Ph); 137.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 31.82$, C_{ipso} of P-Ph); 163.1 (t, $^2J_{\text{PC}} = 7.45$, $C^{1,3}$ of C₆H₃).

³¹P NMR (CDCl₃): 133.64 (s, $J_{\text{PTP}} = 3215$).

Синтез [C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]Pt-C≡C-(4-C₆H₃N₂S)

Комплекс [C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]Pt-C≡C-(4-C₆H₃N₂S) (2) синтезировали по следующему протоколу. К желто-коричневому раствору бис((дифенил)фосфинокси)фенилплатины хлорида (39 мг, 0.055 ммоль) и 4-этинил-2,1,3-бензотаидазола (13 мг, 0.081 ммоль) в 5 мл тетрагидрофурана при интенсивном перемешивании последовательно добавляли 12 мкл диазобициклоундецена (0,080 ммоль) и навеску йодида меди (3 мг, 0.017 ммоль). После добавления CuI цвет реакционной смеси изменился на желто-зеленый. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 24 °С, затем упаривали в вакууме, перерастворяли в 1 мл дихлорметана и наносили на хроматографическую колонку с нейтральным SiO₂ (6×1 см). Смесью петролейный эфир-этилацетат (7:3) элюировали ярко-желтую фракцию, из которой после удаления растворителя было получено 39 мг (0.047 ммоль, 85 %) желтых кристаллов комплекса [C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]Pt-C≡C-(4-C₆H₃N₂S) (2).

[C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]Pt-C≡C-(4-C₆H₃N₂S)

¹H NMR (CDCl₃): 6.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $J_{\text{PH}} = 6.7$, 2H, $H^{4,6}$ of C₆H₃), 7.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, H^5 of C₆H₃), 7.49 (m, 12H, H_{meta} and H_{para} of P-Ph), 7.51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, H_{orto} of btd, 1H, overlaps with 7.49), 7.58 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$, H_{meta} of btd), 7.83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$, 1H, H_{para} of btd), 8.21 (m, 8H, H_{orto} of Ph).

¹³C NMR (CDCl₃): 106.2 (t, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$, $C^{4,6}$ of C₆H₃), 114.8 (s, $J_{\text{PTC}} = 274.6$, Pt-C≡), 118.4 (s, C_{para} of btd), 122.2 (t, $^2J_{\text{PC}} \cong 11.6$, C^2 -Pt of C₆H₃, overlaps with singlet at 122.2 ppm, $J_{\text{PTC}} \cong 25$, ≡C_β-(4-btd)), 128.3 (s, C^5 of C₆H₃), 128.8 (t, $^2J_{\text{PC}} = 6.0$, C_{meta} of P-Ph), 129.7 (s, C_{meta} of btd), 130.2 (s, C_{orto} of btd), 131.7 (s, C_{para} of P-Ph overlaps with triplet at 131.8 ppm, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$, C_{orto} of P-Ph), 134.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 31.9$, C_{ipso} of P-Ph), 136.6 (t, $^4J_{\text{PC}} = 6.6$, C_{ipso} of btd), 155.1 (s, N-C_{meta} of btd), 156.3 (s, N-C_{orto} of btd), 164.0 (t, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$, $C^{1,3}$ of C₆H₃).

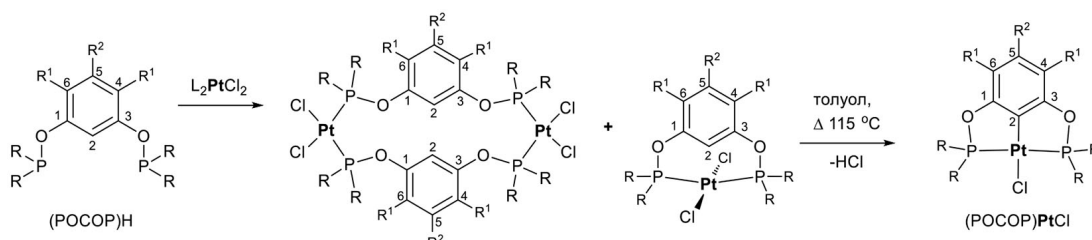
³¹P NMR (CDCl₃): 136.5 (s, $J_{\text{PTP}} = 3071$)

ИК-спектр, CH₂Cl₂, $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$, см⁻¹: 2097.

Электрохимические измерения проводили в свежеприготовленных растворах соединений в ацетонитриле с добавлением 0.1 М Et_4NBF_4 в качестве фонового электролита, в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов¹ использовали ртутный капельный электрод (р.к.э.) с принудительным отрывом капель ($m = 3.6$ мг/с, $\tau = 0.23$ с) и стационарные: платиновый (Pt) ($d = 1$ мм) или стеклоуглеродный (СУ) ($d = 5$ мм) электроды в тефлоновых корпусах ($d = 10$ мм). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN , соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой волны обратимого одно-электронного редокс-перехода ферроцен-ферроцений.

Результаты и обсуждение

Один из наиболее общих и удобных методов синтеза пинцерных комплексов типа $(\text{POCOP})\text{PtCl}$ основан на реакциях циклометаллирования и не требует дополнительной обработки исходного лиганда для региоселективного металлирования [1]. Такие реакции протекают через первичную η^2 -P,P-координацию $(\text{POCOP})\text{H}$ с атомом платины и образованием промежуточных комплексов мономерного или димерного типа. Последующее металлопрототируемая активация связи C²-H приводит к образованию целевых пинцерных комплексов (рис. 1). При этом



R	R ¹	R ²	L ₂ PtCl ₂	Выход, % (POCOP) PtCl	Лит.
ⁱ Pr	H	H	Pt(SEt) ₂ Cl ₂	93	[23]
^t Bu	^t Bu	H	Pt(COD)Cl ₂	81	[24]
^t Bu	COOCH ₃	H	Pt(COD)Cl ₂	76	
^t Bu	H	H	Pt(COD)Cl ₂	53	[25]
C ₆ F ₅	H	H	PtClCH ₃ (hex)	47	[26]
Ph	H	Br	PtCl ₂	30	[21]

Рис. 1

Fig. 1

¹ Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN) на р.к.э. находится в пределах от 0.30 до -3.20 В, на Pt- и СУ-электродах – от 2.0 до -2.2 В и от 2.0 до -2.6 В соответственно.

выход конечных продуктов – пинцерных соединений (POCOP^{R})PtCl значительно зависит от заместителей как при атоме фосфора, так и в ароматическом кольце резорцинольного фрагмента.

Однако проведенные нами опыты показали, что реакция различных комплексов платины (II) с 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензолом (POCOP^{Ph})H в условиях, изображенных на рис. 1, приводит к образованию **1** в следовых количествах порядка 5 %. Поэтому было предложено проводить реакции в присутствии эквимольного количества основания, такого как ${}^t\text{BuOK}$, что позволило повысить выход **1** до 30–34 %. Использование в качестве исходного соединения платины комплекса $\text{cis-Pt}(\text{Pyr})_2\text{Cl}_2$ (Pyr – пиридин) и увеличение времени реакции до 96 ч привело к повышению выхода комплекса **1** до 48 %. При этом за счет того, что пиридин является основанием, использование *трет*-бутилата калия в этой методике не требуется (рис. 2).

Возможность замены галогенидных лигандов в комплексах платины (II) на различные ацетиленидные фрагменты хорошо изучена [27]. Подобные реакции чаще всего основаны на Cu-катализируемых реакциях сочетания галогенидов платины с терминальными ацетиленами в присутствии азотистых оснований [27]. Однако о подобных взаимодействиях комплексов платины, содержащих пинцерные лиганды POCOP -типа, до настоящей работы не сообщалось. Для комплексов платины (II), содержащих пинцерные лиганды POCOP -типа, такие ацетиленидные комплексы получены не были. Используя этот подход, мы изучили взаимодействие комплекса **1** с 4-этинил-1,2,3-бензотиадиазолом и установили, что в условиях Cu-катализируемой реакции сочетания Pt-C новый σ -алкинильный комплекс **2** образуется с высоким выходом (рис. 3).

Комплекс **1** представляет собой белое мелкокристаллическое вещество, умеренно растворимое в полярных органических растворителях. Комплекс **2** – желтое мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных органических растворителях. Соединения изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (табл. 1 и экспериментальная часть).

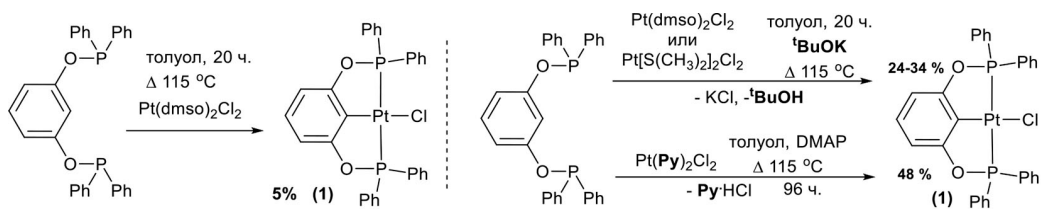


Рис. 2

Fig. 2

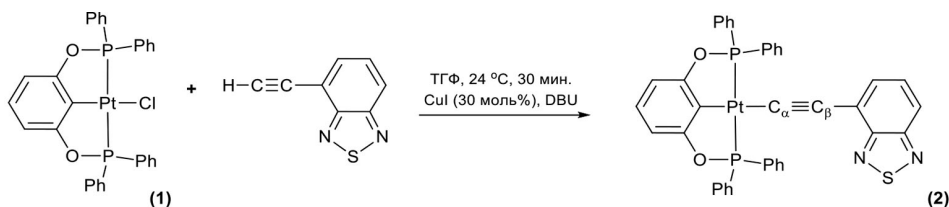


Рис. 3

Fig. 3

Таблица 1. Основные данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P (δ м.д., J Гц) соединений $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2$ (**L**), $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3-(OPPh}_2)_2]\text{PtX}$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), $\text{C}\equiv\text{C(4-btd)}$ (**2**)]Table 1. Basic data of ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra (δ ppm, J Hz) of compounds $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2$ (**L**), $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3-(OPPh}_2)_2]\text{PtX}$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), $\text{C}\equiv\text{C(4-btd)}$ (**2**)]

	^1H		^{13}C				^{31}P	Лит.
	C^5H	$\text{C}^{4,6}\text{H}$	C^2	$\text{C}^{1,3}$	$\text{C}^{4,6}$	C^5	OPPh_2	
L	6.98	7.03	110.2 t, $J_{\text{CP}} = 12$	158.8 d, $^2J_{\text{CP}} = 15$	113.08 d, $^3J_{\text{CP}} = 10$	141.14 s	112 s	[19]
1	7.09 t, $^3J_{\text{HH}} = 8.09$	6.77 d, $^3J_{\text{HH}} = 8.09$, $^4J_{\text{HPt}} = 14.87$	121.9 t, $^3J_{\text{PC}} = 5.36$	163.1 t, $^2J_{\text{PC}} = 7.45$	106.8 t, $^3J_{\text{PC}} = 6.86$	127.7 s	133.6 s, $J_{\text{PtP}} = 3215$	-
2	7.13 t, $J_{\text{HH}} = 7.9$	6.89 d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^4J_{\text{HPt}} = 6.7$	122.2 t, $J_{\text{PC}} = 11.6$	164.0 t, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$	106.2 t, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$	128.3 s	136.5 s, $J_{\text{PtP}} = 3071$	-

Присутствие в полученных комплексах **1** и **2** пинцерного бис((дифенил)фосфинокси)фенильного лиганда, $\kappa\text{P}^1:\kappa\text{C}:\kappa\text{P}^2$ -координированного с атомом платины, доказывают данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P комплексов и исходного лиганда. Так, в первую очередь при координации ROSO^{Ph} лиганда с атомом платины в спектрах ^{31}P ЯМР комплексов **1** и **2** наблюдается смещение сигнала атомов фосфора $-\text{OPPh}_2$ групп в слабое поле на ~ 20 м.д., при этом появляется характерное расщепление сигнала на ядрах платины с константами спин-спинового взаимодействия 3215 (**1**) и 3071 (**2**) Гц (табл. 1). Смещение в слабое поле примерно на 11 м.д., свидетельствующее о координации с атомом платины, также наблюдается в спектрах ^{13}C ЯМР комплексов для атома C^2 бензольного кольца, образующего σ -связь Pt-C . Однако остальные сигналы атомов углерода бис((дифенил)фосфинокси)фенильного лиганда комплексов **1** и **2**, наоборот, смещаются в сильное поле по сравнению с некоординированным лигандом (табл. 1). В целом сигналы атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C и водорода в спектрах ПМР находятся в областях, характерных для комплексов платины, содержащих тридентатные бис(фосфинит)фенильные лиганды [17, 21].

Замещение атома хлора в координационной сфере атома платины комплекса **1** на терминальный (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленид не приводит к каким-либо существенным изменениям сигналов пинцерного лиганда, наблюдается только незначительное смещение сигналов атомов углерода и фосфора, координированных с платиной, в слабое поле. Наличие ацетиленидного лиганда в **2** подтверждается присутствием в его ИК-спектрах полосы при 2097 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям тройной связи $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. Сигналы ядер углерода C^α и C^β , образующих тройную связь, в спектре ^{13}C ЯМР комплекса **2** обнаружены при δ 114,9 и 122,2 м.д. и находятся области δ , характерной для терминальных ацетиленидных лигандов, координированных с атомом платины (II) [28]. Сигналы 2,1,3-бензотиадиазол-4-ильного заместителя в спектрах ^1H и ^{13}C также находятся в типичных областях δ этинильных производных бензотиадиазола [29, 30].

Методами циклической вольтамперометрии на Pt- и Cu-электродах, полярографии на р.к.э. в ацетонитриле изучены редокс-свойства новых комплексов $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3-(OPPh}_2)_2]\text{PtCl}$ (**1**) и $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3-(OPPh}_2)_2]\text{Pt-C}\equiv\text{C-(4-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$ (**2**), а также прекурсоров ацетиленидного и пинцерного ли-

гандов 4-этинил-2,1,3-бензотиадиазола и 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензола. Полученные электрохимические характеристики соединений приведены в табл. 2, пример ЦВА комплексов **1**, **2** и $\text{HC}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ – на рис. 4(I), их полярограмм – на рис. 4(II).

Комплексы платины (II) $[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{PtCl}$ (**1**) и $[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ (**2**) окисляются на Pt- и Cu-электродах в одну двухэлектронную стадию. Вос-

Таблица 2. Электрохимические характеристики соединений **1**, **2**, $\text{HC}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$, $\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPh}_2)_2$ (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , 2 mM, $V = 25$ мВ/с, отн. Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN)

Table 2. Electrochemical characteristics of the compounds **1**, **2**, $\text{HC}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$, $\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPh}_2)_2$ (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , 2 mM, scan rate 25 mV/s, vs Ag/0.1 M AgNO_3 in MeCN)

Соединение	$E_{1/2}$, В (n)				
	Pt		Cu		Р.к.э.
	Окисл.	Восст.	Окисл.	Восст.	Восст.
$[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{PtCl}^*$ (1)	1.20(2)	—	1.27(2)	-2.42(2)	-2.52(2) -2.90(1)
$[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ (2)	1.09(2)	-1.81(1)	1.15(2)	-1.84(1) ^a -2.43(2)	-1.81(1) -2.39(2) -2.88(<1)
$\text{HC}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$	1.76(2)	-1.62(2) ^a	1.82(2)*	-1.70(2) ^a	-1.77(2) -2.62(2) -2.96(2)
$\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPh}_2)_2$	0.97(<1)	—	1.02(<1)	-2.51(1)	-2.84(1)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$	—	-1.86(2) ^a	—	-1.96(2) ^a	-1.94(1) -2.22(1) -2.62(1)

Примечание. n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны); ^a – квазиобратимая стадия. *данные получены в смеси ацетонитрил: бензол (4:1).

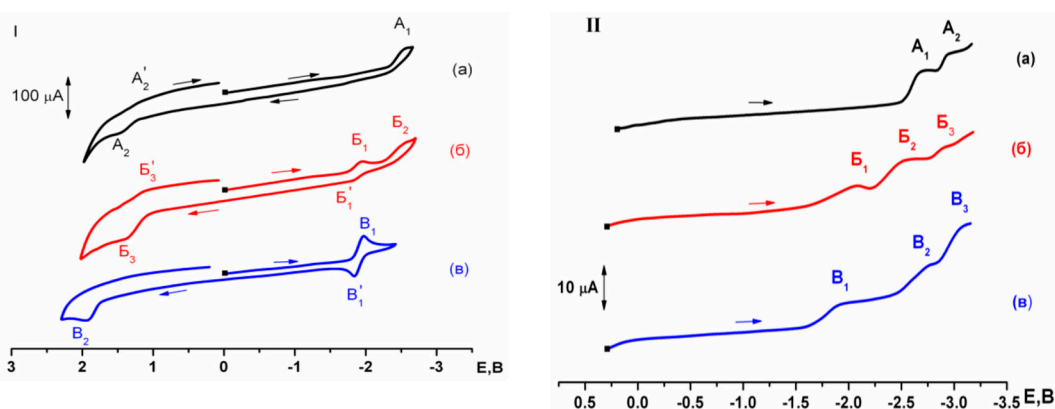
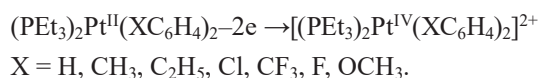


Рис. 4. (I) – ЦВА на СУ и (II) – полярограммы на р.к.э. соединений: (а) – $[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{PtCl}$ (**1**), (б) – $[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ (**2**), (в) – $\text{HC}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , C = 2 mM, $V = 25$ мВ/с, отн. Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN)

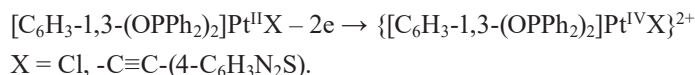
Fig. 4. (I) – Cyclic voltammograms at GC and (II) – polarograms at DME of compounds: (a) – $[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{PtCl}$ (**1**), (б) – $[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ (**2**), (в) – $\text{HC}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$ (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , C = 2 mM, scan rate 25 mV/s, vs Ag/0.1 M AgNO_3 in MeCN)

становление соединений **1** и **2** протекает в несколько стадий, их количество зависит от материала рабочего электрода: комплекс **1** восстанавливается на СУ-электроде в одну двухэлектронную стадию, на р.к.э в две с присоединением на первой стадии двух электронов; соединение **2** восстанавливается на Pt в одну, на СУ в две, на р.к.э. в три стадии, первые стадии на СУ и р.к.э. одноэлектронные. Значения $E_{1/2}$ окисления комплекса **2** смещены в катодную область, а первых волн восстановления – в анодную по сравнению с редокс-потенциалами **1** (табл. 2).

В работе [31] подробно изучено электрохимическое окисление σ -арильных комплексов платины (II) типа $(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{XC}_6\text{H}_4)_2$ ($X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{F}, \text{OCH}_3$) на Pt- электроде в ацетонитриле. Показано, что соединения $(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{XC}_6\text{H}_4)_2$ окисляются в одну необратимую двухэлектронную стадию до соответствующих комплексов платины (IV):



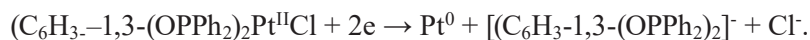
Легкость окисления $(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{XC}_6\text{H}_4)_2$ возрастает с увеличением электронодонорной способности заместителя X в ароматическом кольце. На основании полученных результатов и литературных данных предложена следующая схема окисления комплексов **1** и **2**:



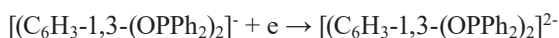
Более легкое окисление комплекса **2** по сравнению с **1**, вероятно, связано с наличием в координационной сфере атома платины терминального лиганда $-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$, что приводит к увеличению энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) комплекса **2**. Ранее на примере серии этинильных комплексов платины (II) с пинцерными 1,3-бис(Н-алкилбензимидазол-2'-ил)бензолными лигандами было показано, что энергия ВЗМО определяется π -орбиталями тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ лиганда и электронодонорной способностью заместителя R [32, 33].

Электрохимическое восстановление хлоридных металлоорганических комплексов платины (II) на р.к.э., Pt-, Au-электродах изучено в работе [34]. Показано, что восстановление таких комплексов протекает с присоединением на первой необратимой стадии одного электрона и элиминированием хлорид-иона. Дальнейшее одноэлектронное восстановление приводит к образованию неустойчивых комплексов нуль-валентной платины Pt^0 , распадающихся с осаждением металлической платины на электроде.

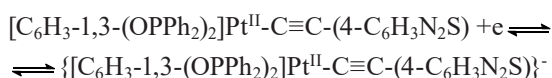
Комплекс **1** восстанавливается на СУ и р.к.э. с присоединением двух электронов на первой необратимой стадии (табл. 2). На основании полученных результатов и известных данных предложена следующая схема восстановления комплекса **1** на СУ:



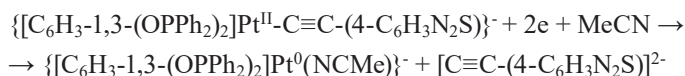
На р.к.э. наблюдается вторая одноэлектронная стадия восстановления комплекса **1**, значение $E_{1/2}$ которой близко к потенциалу восстановления прекурсора – $\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPPh}_2)_2$ (табл. 2), что свидетельствует об образовании фрагмента $[(\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]^-$ в результате двухэлектронного восстановления **1** и его дальнейшее восстановление:



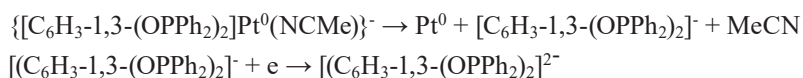
Замещение хлорида в комплексе **1** на $-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ лиганд приводит к смещению значения $E_{1/2}$ восстановления комплекса **2** в анодную область по сравнению с **1** и изменению схемы восстановления. Процесс восстановления комплекса **2** на Pt, Cu и р.к.э. протекает в различное количество стадий с присоединением на первой стадии одного электрона (табл. 2). Первая стадия восстановления **2** на Cu квазиобратима: $I_{pa}/I_{pc} = 0.93$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 0.31$ В (табл. 2, рис. 1(I), пики B_1' , B_1), что свидетельствует об образовании анион-радикала в результате его одноэлектронного восстановления. Появление квазиобратимости первой стадии восстановления **2** связано с наличием в молекуле комплекса редокс-активного 2,1,3-бензотиадиазолильного фрагмента. Известно, что восстановление 2,1,3-бензотиадиазола и его производных приводит к образованию устойчивых анион-радикалов [35]. Близость значения $E_{1/2}$ первой стадии восстановления комплекса **2** к потенциалам восстановления $H-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ [табл. 2, рис. 1(I)] и $C_6H_4N_2S$ (табл. 2) подтверждает, что присоединение электрона происходит к фрагменту $-C_6H_3N_2S$. Таким образом, восстановление комплекса **2** на первой стадии протекает по схеме



Дальнейшее двухэлектронное восстановление комплекса **2** происходит с присоединением электронов к фрагменту $\{[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt^{II}\}$ и сопровождается переходом $Pt(II) \rightarrow Pt(0)$ с элиминированием (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленида и разрывом σ -связи $Pt-C^2$ пинцрнополиганда:



На р.к.э. наблюдается третья одноэлектронная стадия восстановления комплекса **2**, значение $E_{1/2}$ которой близко к потенциалу восстановления 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензола и второй одноэлектронной волны восстановления комплекса **1** (табл. 2), что свидетельствует о распаде образующегося в результате двухэлектронного восстановления соединения платины и образования фрагмента $[(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2)]^-$, одноэлектронная волна восстановления которого наблюдается на р.к.э. при $E_{1/2} = -2.88$ В (табл. 2):



Таким образом, восстановление комплекса **1** протекает по ЕСЕ-механизму, **2** – по ЕЕ-СЕ-механизму (Е – электрохимический, С – химический).

Заключение

Получен новый комплекс платины, содержащий тридентатный 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильный лиганд $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]PtCl$ (**1**). Впервые на примере синтеза комплекса $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ (**2**) для бис(фосфинит)фенильных соединений платины (II) показана возможность замены галогенидных лигандов при атоме платины на ацетиленидные. На основании анализа ЯМР 1H , ^{31}P , ^{13}C спектров новых соединений пред-

ложено строение комплексов **1** и **2**. Установлено, что замена хлорида при атоме платины на (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленид не приводит к каким-либо изменениям в координации 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильного лиганда с атомом платины. Электрохимическими методами изучены редокс-свойства новых соединений. Показано, что двухэлектронное окисление комплексов платины (II) **1** и **2** протекает с образованием соответствующих соединений платины (IV). Восстановление комплексов **1** и **2** протекает по разным механизмам: присоединение двух электронов к **1** приводит к отрыву анионов Cl⁻, [(C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂)]⁻ и образованию Pt⁰; в результате одноэлектронного восстановления **2** образуется анион-радикал, дальнейшее двухэлектронное восстановление которого также приводит к элиминированию анионных фрагментов [C≡C-(4-C₆H₃N₂S)]²⁻ и [(C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂)]⁻ с образованием Pt⁰.

Список литературы / References

1. Albrecht M., Koten G. Platinum group organometallics based on “Pincer” complexes: sensors, switches, and catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40(20), P. 3750–3781.
2. van Koten G., Gossage R. A. *The privileged pincer-metal platform: coordination chemistry & applications*. Bazel: Cham: Springer International Publishing, 2016. 381 p.
3. van Koten G. Tuning the reactivity of metals held in a rigid ligand environment. *Pure Appl. Chem.* 1989. Vol. 61(10), P. 1681–1694.
4. van Koten G., Milstein D. *Organometallic pincer chemistry*: Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Vol. 40. 1–20 p.
5. Haque A., Xu L., Al-Balushi R.A., Al-Suti M.K., Ilmi R., Guo Z., Khan M. S., Wong W.-Y., Raithby P. R. Cyclometallated tridentate platinum(ii) arylacetylide complexes: old wine in new bottles. *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48(23), P. 5547–5563.
6. Yam V.W.W. Molecular design of transition metal alkynyl complexes as building blocks for luminescent metal-based materials: structural and photophysical aspects. *Acc. Chem. Res.* 2002. Vol. 35(7), P. 555–563.
7. Wong K.M.-C., Yam V.W.-W. Self-assembly of luminescent alkynylplatinum(II) terpyridyl complexes: modulation of photophysical properties through aggregation behavior. *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44(6), P. 424–434.
8. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S. Y.-L. Light-emitting self-assembled materials based on d⁸ and d¹⁰ transition metal complexes. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115(15), P. 7589–7728.
9. Low P.J. Twists and turns: studies of the complexes and properties of bimetallic complexes featuring phenylene ethynylene and related bridging ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2013. Vol. 257(9–10), P. 1507–1532.
10. Powell C.E., Humphrey M. G. Nonlinear optical properties of transition metal acetylides and their derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248(7–8), P. 725–756.
11. Al-Owaedi O.A., Bock S., Milan D. C., Oerthel M.-C., Inkpen M. S., Yufit D. S., Sobolev A. N., Long N.J., Albrecht T., Higgins S.J., Bryce M.R., Nichols R.J., Lambert C.J., Low P.J. Insulated molecular wires: inhibiting orthogonal contacts in metal complex based molecular junctions. *Nanoscale.* 2017. Vol. 9(28), P. 9902–9912.
12. Kaim V., Kaur-Ghumaan S. Manganese complexes: hydrogen generation and oxidation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019(48), P. 5041–5051.

13. Cao B., Ding Y., Fang F., Chang J., Zhang J., Li S., Chen X. The stability of group 10 metal POCOP pincer complexes: decomposition/reconstruction pathways of the pincer backbone. *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48(36), P. 13760–13768.
14. Solano-Prado M.A., Estudiante-Negrete F., Morales-Morales D. Group 10 phosphinite POCOP pincer complexes derived from 4-n-dodecylresorcinol: An alternative way to produce non-symmetric pincer compounds. *Polyhedron* 2010. Vol. 29(1), P. 592–600.
15. Morales-Morales D. Recent applications of phosphinite POCOP pincer complexes towards organic transformations. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 2008. Vol. 5(2), P. 141–152.
16. Vabre B., Lindeperg F., Zargarian D. Direct, one-pot synthesis of POCOP-type pincer complexes from metallic nickel. *Green Chem.* 2013. Vol. 15(11), P. 3188.
17. Zhan L., Zhu M., Liu L., Wang J., Xie C., Zhang J. Synthesis of MAuAg (M = Ni, Pd, or Pt) and NiAuCu heterotrimetallic complexes ligated by a tritopic carbanionic N-heterocyclic carbene. *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60(21), P. 16035–16041.
18. Hill G.S., Irwin M.J., Levy C.J., Rendina L.M., Puddephatt R.J. Platinum(II) complexes of dimethyl sulfide. *Inorganic Syntheses* 2007. Vol. 32, P. 149–153.
19. Salah A.B., Zargarian D. The impact of P-substituents on the structures, spectroscopic properties, and reactivities of POCOP-type pincer complexes of nickel(ii). *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40(35), P. 8977.
20. Pop F., Seifert S., Hankache J., Ding J., Hauser A., Avarvari N. Modulation of the charge transfer and photophysical properties in non-fused tetrathiafulvalene-benzothiadiazole derivatives. *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13(4), P. 1040–1047.
21. Takaya H., Iwaya T., Ogata K., Isozaki K., Yokoi T., Yoshida R., Yasuda N., Seike H., Takenaka T., Nakamura M. Synthesis, structure, and function of PCP pincer transition-metal-complex-bound norvaline derivatives. *Synlett* 2013. Vol. 24(15), P. 1910–1914.
22. Bedford R.B., Draper S.M., Scully P.N., Welch S.L. Palladium bis(phosphinite) ‘PCP’-pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction. *New J. Chem.* 2000. Vol. 24(10), P. 745–747.
23. Wang Z., Sugiarti S., Morales C.M., Jensen C.M., Morales-Morales D. Catalytic hydroxylation of 1-propanol by platinum NCN and PCP pincer complexes using CuCl₂ as oxidant. *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359(6), P. 1923–1928.
24. Joksch M., Agarwala H., Haak J., Spannenberg A., Beweries T. Synthesis and characterisation of ring-substituted POCOP halide complexes of group 10 metals. *Polyhedron.* 2018. Vol. 143, P. 118–125.
25. Joksch M., Haak J., Spannenberg A., Beweries T. Synthesis, characterisation and hydrogen bonding of isostructural group 10 metal halido complexes bearing a POCOP ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017(32), P. 3815–3822.
26. Anderson B.G., Spencer J.L. The coordination chemistry of pentafluorophenylphosphino pincer ligands to platinum and palladium. *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20(21), P. 6421–6432.
27. Sonogashira K., Yatake T., Tohda Y., Takahashi S., Hagihara N. Novel preparation of σ -alkynyl complexes of transition metals by copper(I) iodide-catalysed dehydrohalogenation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977. № 9, P. 291–292.
28. Kim Y.-J., Osakada K., Yamamoto A. Preparation and properties of alkylpalladium(II) and -platinum(II) alkynyl complexes. *J. Organomet. Chem.* 1993. Vol. 452(1–2), P. 247–250.

29. Dai Z., Metta-Magaña A.J., Nuñez J.E. Synthesis and characterization of electron donor–acceptor platinum(II) complexes composed of N, N-diphenylpyridineamine and triphenylamine ligands. *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53(14), P. 7188–7196.
30. DaSilveira Neto B. A., Lopes A. S., Ebeling G., Goncalves R. S., Costa V.E.U., Quina F.H., Dupont J. Photophysical and electrochemical properties of π -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. *Tetrahedron.* 2005. Vol. 61(46), P. 10975–10982.
31. Seeber R., Mazzocchin G. A., Minniti D., Romeo R., Uguagliati P., Belluco U. Voltammetric behaviour of cis-diarylbis(triethylphosphine)platinum(II) complexes. *J. Organomet. Chem.* 1978. Vol. 157(1), P. 69–74.
32. Lam E.S.-H., Tsang D.P.-K., Lam W.H., Tam A.Y.-Y., Chan M.-Y., Wong W.-T, Yam V.W.-W. Luminescent platinum(II) complexes of 1,3-bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)benzene-type ligands with potential applications in efficient organic light-emitting diodes. *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19(20), P. 6385–6397.
33. Leung S.Y.-L., Lam E.S.-H., Lam W.H., Wong K.M.-C., Wong W.-T, Yam V.W.-W. Luminescent cyclometalated alkynylplatinum(II) complexes with a tridentate pyridine-based N-heterocyclic carbene ligand: synthesis, characterization, electrochemistry, photophysics, and computational studies. *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19(31), P. 10360–10369.
34. Giraudeau A., Lemoine P., Gross M., Braunstein P. Electrochemistry of platinum(II) coordination compounds II. Electroreduction of trimetallic dimetalliobis(isocyanide)platinum(II) complexes. *J. Organomet. Chem.* 1980. Vol. 202(4), P. 455–468.
35. Boéré R.T., Roemmele T.L. Electrochemistry of redox-active Group 15/16 heterocycles. *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 210(1), P. 369–445.