

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
N-КООРДИНИРОВАННОГО ТИОЦИАНАТНОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(II),  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГАЛОГЕННЫМИ СВЯЗЯМИ****Э.В. Антонова, М.А. Кинжалов***Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru*Статья поступила*  
12.12.2025*С доработки*  
13.12.2025*Принята к публикации*  
13.12.2025

Представлен синтез, структурное исследование и изучение фотофизических свойств нового циклометаллированного комплекса платины(II) [Pt(ppy)(SCN)(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-F-4-I)] (**I**, Hppy = 2-фенилпиридин), содержащего тиоцианатный и изоцианидный лиганды. Комплекс **I** в растворе CDCl<sub>3</sub> существует в виде равновесной смеси S- и N-координированных изомеров. В твердой фазе при кристаллизации из CHCl<sub>3</sub> или CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> фиксируется исключительно N-изомер, образующий сольваты **I**·CHCl<sub>3</sub> (CCDC 2515278) и **I**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CCDC 2515279). В кристаллах молекулы **I** формируют супрамолекулярные цепочки, стабилизированные короткими металлофильными контактами Pt···Pt и галогенными связями I···S. Комплекс **I** проявляет зелено-желтую люминесценцию в растворе и красное эксимерное излучение в твердом состоянии.

DOI: 10.26902/JSC\_id162906  
EDN: ZUABSG**Ключевые слова:** комплексы платины, изоцианидные лиганды, люминесценция, тиоцианатные лиганды, металлофильные взаимодействия, галогенные связи.**ВВЕДЕНИЕ**

Люминесцирующие при комнатной температуре комплексы переходных элементов широко применяются в качестве активных материалов органических светоизлучающих диодов (OLED) [1–4], оптических сенсоров [5–7] и фотокатализаторов [8, 9]. Их фотофизические характеристики (спектральное положение, интенсивность и квантовая эффективность люминесценции) определяются как природой металлоцентра и электронной структурой лигандов [10–12], так и влиянием межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе [13–15]. Для комплексов платины(II) характерное плоскоквадратное координационное окружение ионов металла располагает к образованию супрамолекулярных ансамблей. Молекулярная организация в подобных системах может контролироваться рядом нековалентных взаимодействий, например, галогенными [16, 17] и пниктогенными связями, взаимодействиями типа «неподеленная электронная пара – π-дырка» [18–21], а также, что наиболее существенно, за счет образования металлофильных контактов Pt···Pt [22–27]. Подобная направленная самоорганизация способна кардинально влиять на энергетику и динамику возбужденных состояний, модифицируя люминесцентные свойства материала.

Перспективным подходом к контролю над супрамолекулярной организацией является использование функционализированных лигандов, способных к направленному нековалентному

связыванию. Поэтому в качестве нового класса лигандов мы предложили галогензамещенные арилизоцианиды, которые могут одновременно выступать и в роли донора галогенной связи [25, 28–32]. Применение таких лигандов позволяет формировать предсказуемые супрамолекулярные ансамбли с заданными фотофизическими характеристиками [25, 32].

Особый интерес для целенаправленного управления кристаллической архитектурой и фотофизическими свойствами представляет амбидентный тиоцианатный лиганд. Установлено, что S-координация, характерная для лиганда слабого поля, как правило, приводит к тушению люминесценции, тогда как N-координация способствует возникновению интенсивного излучения [33–36]. Несмотря на ограниченное количество известных люминесцентных тиоцианатных комплексов платины(II), им свойственен широкий спектр оптических явлений, включая выраженный вапо- и термохромизм [34, 35, 37–48], а также излучение в красной и ближней ИК областях. Последнее часто бесструктурно и обусловлено образованием эксимеров, стабилизированных контактами металлофильными Pt...Pt [33, 34, 49–52], хотя известны и примеры структурированной мономерной люминесценции [32, 36]. Амбидентный характер координации тиоцианата не только расширяет спектр возможных структурных изомеров, но и открывает возможности для управления их стабильностью и фотофизическими свойствами через направленное формирование межмолекулярных взаимодействий.

В настоящей работе представлены результаты синтеза, структурного анализа и исследования фотофизических свойств нового тиоцианатного комплекса платины(II) [Pt(ppy)(SCN)(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-F-4-I)] **I**, содержащего иодфторзамещенный арилзоцианидный лиганд. Основное внимание уделено взаимосвязи между его супрамолекулярной организацией в кристалле, обусловленной металлофильными и галогенными связями, и люминесцентным поведением.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Неорганические реагенты и органические растворители получены из коммерческих источников (ВЕКТОН, Masklin) и использовались без дополнительной очистки, кроме CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Et<sub>2</sub>O. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> предварительно перегоняли над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Et<sub>2</sub>O – над металлическим натрием в присутствии бензофенона. [Pt(ppy)(μ-Cl)]<sub>2</sub> [53] и [Pt(ppy)Cl(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-F-4-I)] [25] синтезированы по ранее опубликованным методикам.

Масс-спектры регистрировали на спектрометре «Bruker micrOTOF», оборудованном электро-распылительным ионизатором. В качестве образцов использовали растворы комплексов в MeOH. Прибор измерял отношение  $m/z$  в диапазоне 50–1500. Капиллярное напряжение источника ионизации –4500 В (ESI<sup>+</sup>), капиллярный выход ±(70–150) В. Представлен наиболее интенсивный пик в изотопном распределении. ИК спектры регистрировали в таблетках KBr на приборе «Shimadzu FTIR 8400S» в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР записаны на спектрометре «Bruker AVANCE III 400» в растворителе CDCl<sub>3</sub> при комнатной температуре (при 400, 377 и 86 МГц для ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и <sup>195</sup>Pt соответственно). Химические сдвиги приведены в δ-значениях (м. д.), откалиброванных по остаточным сигналам недеитерированного растворителя (CHCl<sub>3</sub>): δ 7.26 (<sup>1</sup>H). Спектры поглощения в УФ-видимой области зарегистрированы на спектрофотометре «Shimadzu UV-1800». Спектры возбуждения и испускания в растворе и в твердом состоянии получены с помощью спектрофлуориметра «HORIBA FluoroMax-4». Времена жизни возбужденных состояний и абсолютные квантовые выходы фотолюминесценции в твердой фазе измерялись на спектрофлуориметре «HORIBA Scientific FluoroLog-3» с использованием интегрирующей сферы «HORIBA Quanta-phi». Погрешность определения квантовых выходов составляла ±5 % (среднее значение трех повторов, каждый из которых проводился при разной ориентации образца).

**Синтез [Pt(ppy)(SCN)(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-F-4-I)] **I**.** Комплекс [Pt(ppy)Cl(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-F-4-I)] (25 мг, 0.040 ммоль) растворили в ацетоне (3 мл), добавили избыток NaSCN (32 мг, 0.198 ммоль) и перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре, после чего реакционную смесь оставили открытой на три дня без перемешивания при комнатной температуре. Затем к образовавшейся суспензии красного цвета добавили дихлорметан CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 мл) и фильтровали. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении и при комнатной температуре. Выход: 20 мг (80 %).

Найдено, %: С 34.94, Н 1.73, N 6.24. Для  $C_{19}H_{11}FIN_3PtS$  вычислено, %: С 34.87, Н 1.69, N 6.42.

Масс-спектр ( $ESI^+$ ),  $m/z$  (рассчитано/найдено):  $[C_{19}H_{11}FIN_3NaPtS]^+$  676.9242/676.9242.

ИК спектр кристаллов  $I \cdot CHCl_3$  (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2193  $\nu(C \equiv N)$ , 2098 (SCN), 1609, 1581  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ . ИК спектр кристаллов  $I \cdot CH_2Cl_2$  (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2194  $\nu(C \equiv N)$ , 2075 (SCN), 1624, 1610  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ .

Спектр ЯМР  $^1H$  (400.13 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д., смесь изомеров): 7.08–7.16 (м., 2H, H), 7.19–7.22 (м., 2H H), 7.29–7.34 (м., 2H, H), 7.38–7.41 (м., 1H, H), 7.50–7.52 (м., 2H, H), 7.56–7.59 (м., 1H, H), 7.61–7.63 (м., 2H, H), 7.65–7.68 (м., 2H, H), 7.70–7.72 (м., 1H, H), 7.74–7.76 (м., 2H, H), 7.80–7.82 (м., 1H, H), 7.91–7.96 (м., 2H, H), 8.75–8.77 (д. с сателлитами  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{Pt,H} = 30.5$  Гц,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Гц, 1H, H11), 8.85–8.86 (д. с сателлитами  $^{195}Pt$ ,  $^3J_{Pt,H} = 29.5$  Гц,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Гц, 1H, H11). Спектр  $^{195}Pt\{^1H\}$  ЯМР (86.015 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д., смесь изомеров): –3882, –3972. Спектр  $^{19}F\{^1H\}$  ЯМР (376.50 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д., смесь изомеров): –114.85 (т.,  $^3J_{F,H} = 7.8$  Гц), –115.70 (т.,  $^3J_{F,H} = 8.0$  Гц).

Монокристаллы  $I \cdot CHCl_3$  и  $I \cdot CH_2Cl_2$ , пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), получены медленным концентрированием раствора комплекса **I** в хлороформе и дихлорметане.

Дифракционные данные для монокристаллов  $I \cdot CHCl_3$  и  $I \cdot CH_2Cl_2$  собраны на дифрактометре «Bruker КарраАРЕХДУО» (монохроматическое  $CuK_{\alpha}$  излучение,  $\lambda = 1.54184$  нм) при  $T = 100$  К. Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [54], встроенной в комплекс Olex2 [55]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [56–58]. Кристалл  $I \cdot CH_2Cl_2$  содержит молекулы дихлорметана в состоянии выраженного позиционного разупорядочения, что привело к необходимости их исключения из модели в процессе уточнения кристаллической структуры. Кристаллографические параметры комплексов  $I \cdot CHCl_3$  и  $I \cdot CH_2Cl_2$  приведены в табл. 1, а также депони-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур  $I \cdot CHCl_3$  и  $I \cdot CH_2Cl_2$ 

Параметр	$I \cdot CHCl_3$	$I \cdot CH_2Cl_2$
Брутто-формула	$C_{39}H_{23}N_6Cl_3F_2I_2Pt_2S_2$	$C_{39}H_{23}N_6Cl_3F_2I_2Pt_2S_2$
$M$	1428.08	1428.08
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}$	13.3552(2), 23.1801(3), 13.1840(2)	13.3212(2), 23.1775(3), 13.0873(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град.	90, 91.1970(10), 90	90, 90.4210(10), 90
$V, \text{Å}^3$	4080.54(10)	4040.62(10)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{выч}}$ , $g/cm^3$	2.227	2.311
$\mu$ , $mm^{-1}$	26.762	27.349
$F(000)$	2532.0	2608.0
Размеры кристалла, мм	0.05×0.04×0.04	0.10×0.04×0.01
Область $2\theta$ , град.	7.628–134.996	6.636–134.996
Число измеренных / независимых	33495 / 7104	29842 / 7066
$R_{\text{int}}$	0.0482	0.0573
Заполнение, %	1.054	1.034
$R_1, wR_2$ (по $I \geq \sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.1148$	$R_1 = 0.0388, wR_2 = 0.1051$
$R_1, wR_2$ (по всему массиву)	$R_1 = 0.0470, wR_2 = 0.1181$	$R_1 = 0.0431, wR_2 = 0.1085$
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	2.47 / –1.97	2.53 / –1.09
CCDC	2515278	2515279

рованы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2515278 и 2515279); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез и идентификация в растворе.** Целевой комплекс **I** получен в две стадии (рис. 1). На первой стадии реакцией расщепления хлоридного мостика в димере  $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-Cl})_2]$  фторидозамещенным изоцианидом синтезирован хлоридный прекурсор  $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{-2-F-4-I})]$ . Последующая реакция лигандного обмена с тиоцианатом натрия в ацетоне привела к образованию тиоцианатного комплекса **I** в виде красного кристаллического продукта.

Данные элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения ( $\text{ESI}^+\text{-MS}$ ) подтвердили состав **I**. Ключевым доказательством амбидентной координации тиоцианата стали данные спектроскопии ЯМР. Спектры  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  ( $^1\text{H}$ ) и  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  аналитически чистого образца **I**, полученные при комнатной температуре в растворе в  $\text{CDCl}_3$ , содержат два набора сигналов в соотношении 1:1, что указывает на динамическое равновесие между N- и S-координированными изомерами в нем [32]. На основании литературных данных для других тиоцианатных комплексов высокочастотный сигнал в спектре  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta_{\text{Pt}} -3882$  м. д.) отнесен к N-изомеру, а низкочастотный ( $\delta_{\text{Pt}} -3972$  м. д.) – к S-изомеру [32, 36, 59].

Важно отметить, что в твердой фазе идентифицирован исключительно N-координированный изомер. Это подтверждается данными ИК спектроскопии кристаллов: наличием полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  в области  $2100\text{--}2080\text{ см}^{-1}$  и полосы деформационных колебаний  $\delta(\text{NCS})$  в области  $450\text{--}490\text{ см}^{-1}$ , что характерно для N-связывания тиоцианат-аниона [60–64].

**Кристаллическая структура.** Кристаллизация комплекса **I** из  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  позволила получить монокристаллы сольватов **I**· $\text{CHCl}_3$  и **I**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , пригодные для PCA. Соединения

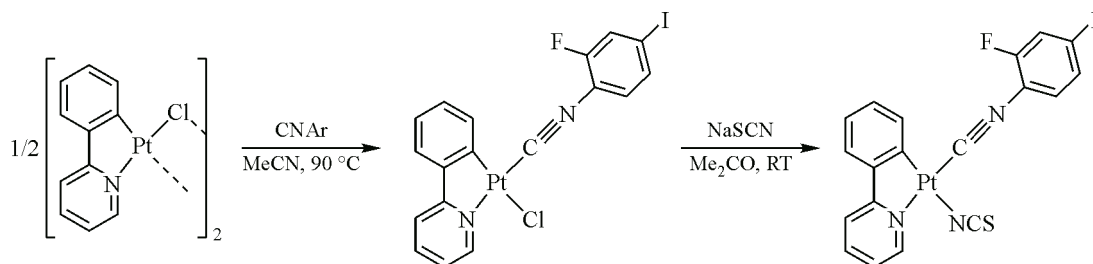


Рис. 1. Синтез комплекса **I**

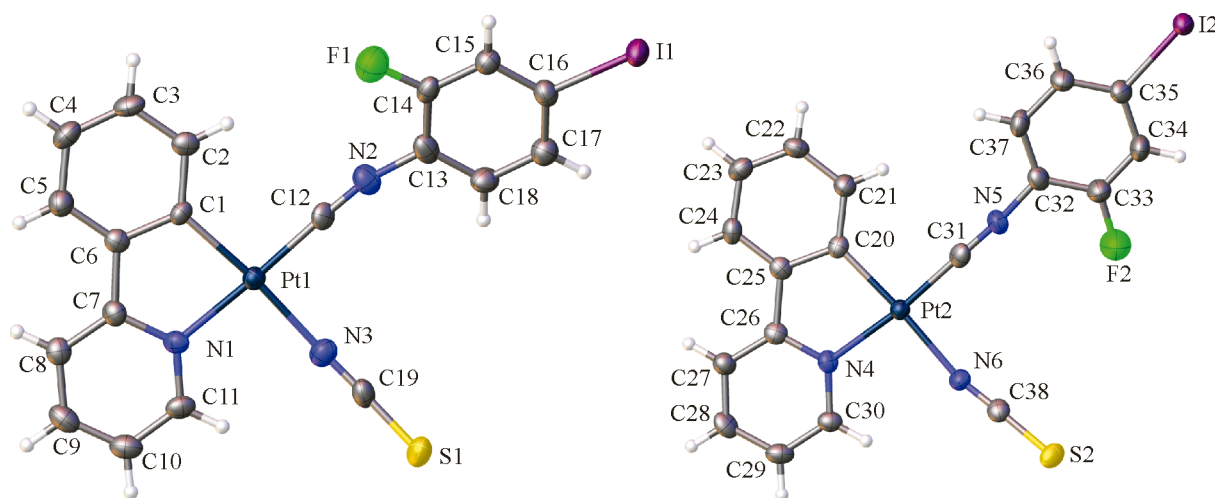


Рис. 2. Молекулярная структура кристаллографически независимых молекул комплекса **I** в кристалле **I**· $\text{CHCl}_3$  с тепловыми эллипсоидами 50%-ной вероятности

$\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  изоструктурны и содержат две кристаллографически независимые молекулы  $\mathbf{I}$  и одну молекулу растворителя в асимметричной ячейке. Координационное окружение центрального иона платины(II) имеет геометрию искаженного квадрата и сформировано атомами С и N 2-фенилпиридина, атомом N тиоцианата и атомом С изоцианидного лиганда, расположенным в *транс*-положении к атому N металлоцикла (рис. 2). Угол Pt—N—С в тиоцианатном лиганде варьируется от 158.1(5) до 173.8(5)°, что типично для подобных комплексов [64–67].

Важной особенностью супрамолекулярной организации является образование бесконечных линейных цепочек за счет коротких межмолекулярных контактов Pt···Pt (рис. 3, табл. 2). Расстояния Pt···Pt лежат в диапазоне 3.2563(3)–3.3419(3) Å, что составляет 95–97 % от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и указывает на значительное притяжение между центрами.

В кристаллах  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  дополнительную стабилизацию супрамолекулярной архитектуры обеспечивают направленные галогенные связи S···I (рис. 4, табл. 3). Геометрия этих контактов (расстояние S···I 3.304(3)–3.343(2) Å, угол C—I···S 174.6(2)–176.3(2)°) соответствует критериям IUPAC для галогенных связей (контакты галоген···галоген II типа) [68], где атом I выступает в роли электрофильного центра (донора  $\sigma$ -дырки), а атом S тиоцианатной группы – нуклеофила. Данные взаимодействия приводят к формированию димерных или одномерных супрамолекулярных ансамблей. Можно предположить, что стабилизация N-координированного изомера в кристалле обусловлена именно образованием галогенных связей I···S.

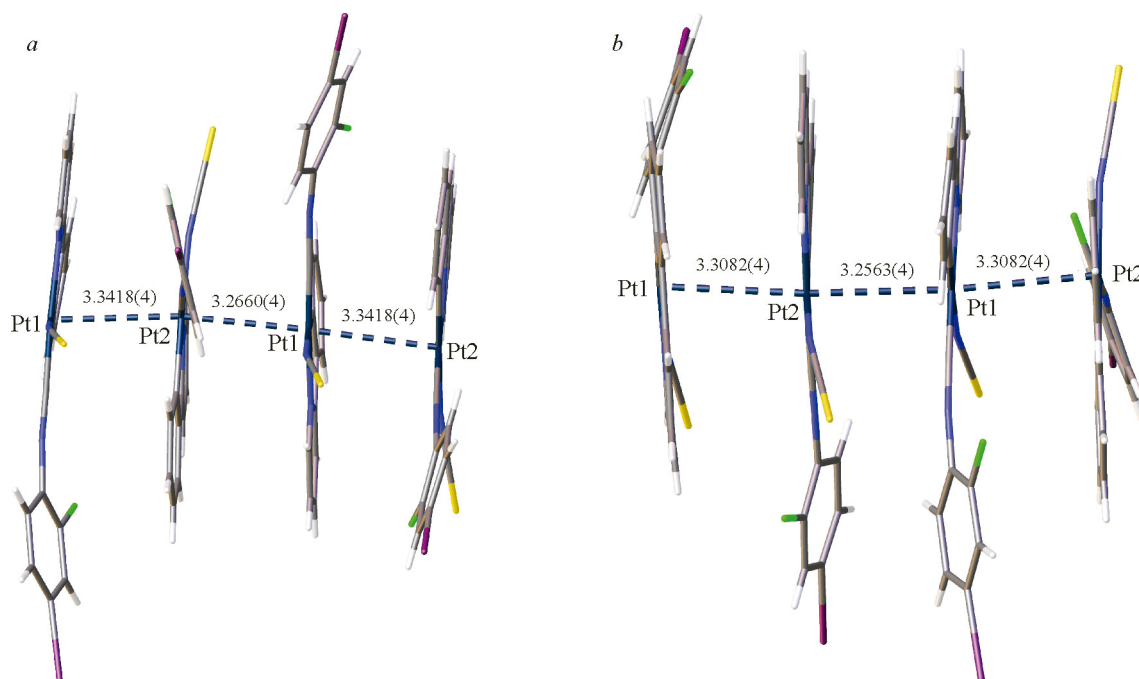
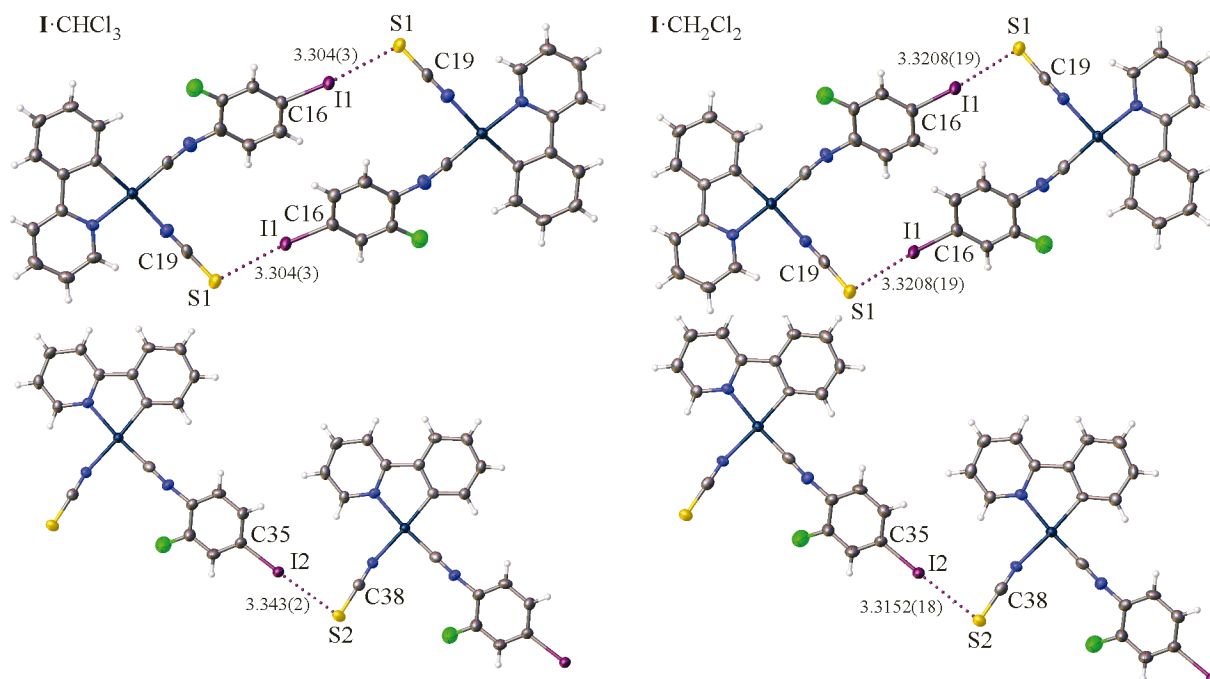


Рис. 3. Фрагмент цепочки, образованной контактами Pt···Pt, для  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  (a) и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (b)

Т а б л и ц а 2

Межмолекулярные Pt···Pt взаимодействия в кристаллах  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Кристалл	Расстояние Pt···Pt, Å	$R_{\text{Bondi}} / R_{\text{Alvarez}}$ , %; $R = d(\text{Pt} \cdots \text{Pt}) / (\sum_{\text{vdw}}(\text{Pt} + \text{Pt}))$ [69, 70]
$\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$	3.3419(3)	97 / 73
	3.2660(3)	95 / 71
$\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3.3082(3)	96 / 72
	3.2563(3)	95 / 71

Рис. 4. Супрамолекулярная упаковка  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , демонстрирующая галогенные связи

Т а б л и ц а 3

S $\cdots$ I взаимодействия в кристаллах  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Кристалл	Контакт	Расстояние I $\cdots$ S, Å	R, %; $R = d(\text{I}\cdots\text{S}) / (\sum_{\text{vdw}}(\text{I} + \text{S}))$ ; [69]	$\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{S})$ , град.	$\angle(\text{N}-\text{S}\cdots\text{I})$ , град.
$\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$	C16—I1 $\cdots$ S1—C19	3.304(3)	87	174.6(2)	105.1(3)
	C35—I2 $\cdots$ S2—C38	3.343(2)	88	176.3(2)	86.2(3)
$\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	C16—I1 $\cdots$ S1—C19	3.3208(19)	88	175.00(19)	102.2(3)
	C35—I2 $\cdots$ S2—C38	3.3152(18)	88	176.1(2)	85.9(2)

Способность тиоцианатных лигандов участвовать в формировании галогенных связей исследована в ограниченной степени [32, 71–73]. Результаты поиска в Кембриджском банке структурных данных (Cambridge Structural Database, CSD) по контактам X $\cdots$ S и X $\cdots$ N (X = Cl, Br, I) с участием координированного тиоцианата подтверждают возможность образования таких связей [32]. Статистический анализ выявил явную тенденцию: независимо от атома координации (S или N), тиоцианатный лиганд преимущественно участвует в образовании контактов X $\cdots$ S (найден более 100 структур), тогда как контакты X $\cdots$ N встречаются реже (около 40 структур).

**Фотофизические свойства.** Электронные спектры поглощения комплекса **I** в разбавленном растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1 \cdot 10^{-5}$  M) схожи со спектрами хлоридного аналога [Pt(ppu)Cl(CNC $_6$ H $_3$ -2-F-4-I)] [25]. Интенсивные полосы при  $\lambda_{\text{max}}$  250–300 нм отнесены к внутрелигандным ( ${}^1\text{IL}$ ,  $\pi \rightarrow \pi$ ) переходам. Более длинноволновые полосы в области 300–450 нм могут быть обусловлены переходами с переносом заряда: с лиганда на лиганд ( ${}^1\text{LLCT}$ , ppu) и с металла на лиганд ( ${}^1\text{MLCT}$ ,  $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi(\text{ppu})$ ) [74–79].

При фотовозбуждении раствор **I** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  демонстрирует интенсивную структурированную люминесценцию в зелено-желтой области ( $\lambda_{\text{max}} = 482, 515$  нм,  $\Phi = 3.4$  %), аналогичную по профилю излучению комплекса [Pt(ppu)Cl(CNC $_6$ H $_3$ -2-F-4-I)] ( $\lambda_{\text{max}} = 481, 515$  нм,  $\Phi = 2.5$  %,  $\tau = 0.4$  мкс). Таким образом, замена хлорида на N-координированный тиоцианат приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в растворе.

В твердом состоянии наблюдается кардинальное изменение фотофизических свойств. Кристаллы  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  проявляют интенсивную бесструктурную люминесценцию в красной области спектра с максимумами при 633 и 646 нм соответственно (рис. 5, табл. 4). Существенный батохромный сдвиг ( $\sim 100$  нм) по сравнению с раствором и бесструктурный характер полос однозначно указывают на эксимерное излучение, обусловленное образованием агрегатов с металлофильными контактами  $\text{Pt} \cdots \text{Pt}$ , что согласуется с данными РСА. Более короткие рас-

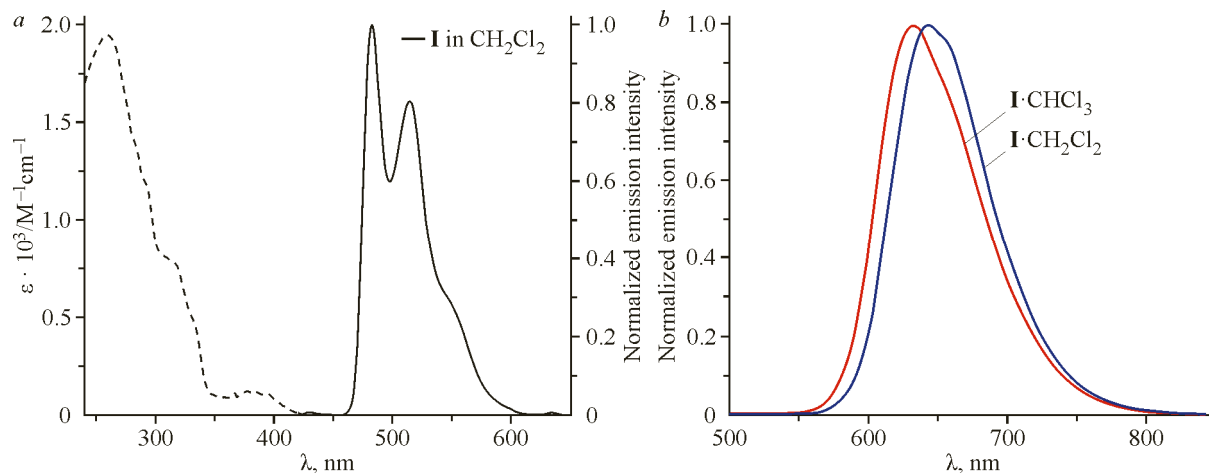


Рис. 5. Спектр поглощения в УФ/вид области в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1 \cdot 10^{-5}$  М) и нормализованный спектр люминесценции  $\mathbf{I}$  в растворе (а) и нормализованные спектры люминесценции кристаллов  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 298 К (b)

Т а б л и ц а 4

Фотофизические свойства  $\mathbf{I}$  в растворе ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  М) и в кристаллах

№	$\lambda_{\text{abs solv}}$ , нм ( $10^3 \cdot \epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}}$ , нм	$\tau$ , $\mu\text{s}$	$\Phi$ , %
$\mathbf{I}$	260 (1.9), 285 (1.4), 293 (1.2), 319 (0.8), 333 (0.5), 382 (0.1)	482, 515, 554 пл. ( $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм)	0.8	3.4
$\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$		633 ( $\lambda_{\text{ex}} = 465$ нм)	0.9	—
$\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$		646	0.5	4.6

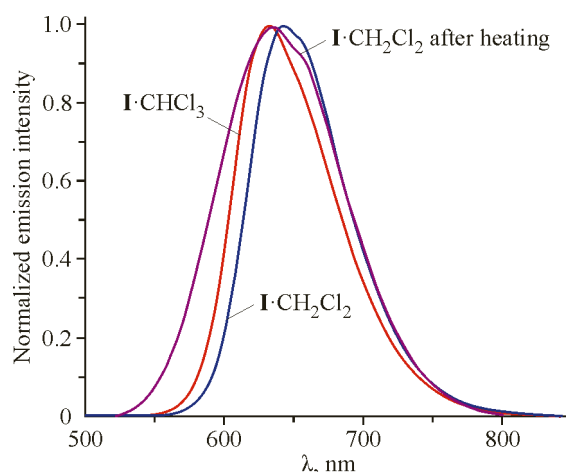


Рис. 6. Нормализованные спектры фотолюминесценции кристаллов  $\mathbf{I} \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  и образца, полученного нагреванием  $\mathbf{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

стояния Pt··Pt в структуре I·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3.2563(3) Å) коррелируют с небольшим красным сдвигом излучения и уменьшением времени жизни возбужденного состояния ( $\tau = 0.5$  мкс против 0.9 мкс для I·CHCl<sub>3</sub>), что может быть связано с усилением вклада триплетных состояний и переносом заряда между металлами (<sup>3</sup>MMLCT) [80].

Образец I·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> проявляет термохромизм (рис. 6). Нагревание I·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> до 145 °С приводит к необратимому изменению цвета с красного на оранжевый и батохромному сдвигу полосы люминесценции в твердой фазе с 646 до 634 нм при одновременном увеличении времени жизни с 0.5 до 0.8 мкс. Данные порошковой рентгеновской дифракции указывают на аморфизацию материала. Последующее нагревание выше 145 °С приводит к разложению комплекса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый тиоцианатный комплекс платины(II) [Pt(ppy)SCN(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-F-4-I)] I. Методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F(<sup>1</sup>H) и <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} установлено, что в растворе для него характерно динамическое равновесие между S- и N-координированными изомерами. Данные ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что в кристаллической фазе фиксируется исключительно N-изомер в форме сольватов I·CHCl<sub>3</sub> и I·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Молекулы I в кристалле образуют супрамолекулярные цепочки за счет направленных металлофильных взаимодействий Pt··Pt. В кристаллах дополнительно идентифицированы галогенные связи I··S, в которых атом иода выступает в качестве электрофильного центра (донор галогенной связи), а атом серы тиоцианата – нуклеофильного центра. Таким образом, взаимодействия I··S формируют димерные и одномерные супрамолекулярные ансамбли. Можно предположить, что образование галогенных связей I··S играет определяющую роль в стабилизации N-координированного изомера в кристалле.

Комплекс I в растворе демонстрирует люминесценцию в зелено-желтой области; замена хлоридного лиганда на N-координированный тиоцианат приводит к увеличению квантового выхода излучения. В твердом состоянии, благодаря образованию эксимеров в супрамолекулярных цепочках Pt··Pt, наблюдается интенсивное красное излучение. Нагревание образца I·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к его аморфизации и сопутствующему термохромному эффекту. Полученные результаты наглядно демонстрируют ключевую роль направленной супрамолекулярной организации в управлении оптическими свойствами люминесцентных материалов на основе комплексов платины(II).

Работы проведены с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Санкт-Петербургского научного фонда (грант № 25-13-20028, <https://rscf.ru/project/25-13-20028/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Q.-C. Zhang, H. Xiao, X. Zhang, L.-J. Xu, Z.-N. Chen. Luminescent oligonuclear metal complexes and the use in organic light-emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 378, 121–133. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.017>
2. S. Lee, W.-S. Han. Cyclometalated Ir(III) complexes towards blue-emissive dopant for organic light-emitting diodes: Fundamentals of photophysics and designing strategies. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7(12), 2396–2422. <https://doi.org/10.1039/d0qi00001a>
3. X. Li, Y. Xie, Z. Li. Diversity of luminescent metal complexes in OLEDs: Beyond traditional precious metals. *Chem. – Asian J.*, **2021**, 16(19), 2817–2829. <https://doi.org/10.1002/asia.202100784>
4. S.A. Katkova, D.O. Kozina, K.S. Kisel, M.A. Sandzhieva, D.A. Tarvanen, S.V. Makarov, V.V. Porsev, S.P. Tunik, M.A. Kinzhalov. Cyclometalated platinum(II) complexes with acyclic diaminocarbene ligands for OLED application. *Dalton Trans.*, **2023**, 52(14), 4595–4605. <https://doi.org/10.1039/d3dt00080j>
5. X. Zhou, S. Lee, Z. Xu, J. Yoon. Recent progress on the development of chemosensors for gases. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(15), 7944–8000. <https://doi.org/10.1021/cr500567r>

6. A.A. Eremina, M.A. Kinzhalov, E.A. Katlenok, A.S. Smirnov, E.V. Andrusenko, E.A. Pidko, V.V. Suslonov, K.V. Luzyanin. Phosphorescent iridium(III) complexes with acyclic diaminocarbene ligands as chemosensors for mercury. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(4), 2209–2222. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02833>
7. E.R. Dudko, D.I. Pavlov, A.A. Ryadun, T.Y. Guselnikova, V.P. Fedin, X. Yu, A.S. Potapov. 2,1,3-Benzoxadiazole-based luminescent metal-organic coordination polymer for sensitive detection of dihydrogen phosphate anion and trivalent metal cations. *Opt. Mater.*, **2025**, 160, 116779. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116779>
8. J.C. Gee, B.A. Fuller, H.-M. Lockett, G. Sedghi, C.M. Robertson, K.V. Luzyanin. Visible light accelerated hydrosilylation of alkynes using platinum–[acyclic diaminocarbene] photocatalysts. *Chem. Commun.*, **2018**, 54(68), 9450–9453. <https://doi.org/10.1039/c8cc04287j>
9. A.Y. Chan, I.B. Perry, N.B. Bissonnette, B.F. Buksh, G.A. Edwards, L.I. Frye, O.L. Garry, M.N. Lavagnino, B.X. Li, Y. Liang, E. Mao, A. Millet, J.V. Oakley, N.L. Reed, H.A. Sakai, C.P. Seath, D.W.C. MacMillan. Metallaphotoredox: the merger of photoredox and transition metal catalysis. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(2), 1485–1542. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00383>
10. W.-P. To, Q. Wan, G.S.M. Tong, C.-M. Che. Recent advances in metal triplet emitters with  $d^6$ ,  $d^8$ , and  $d^{10}$  electronic configurations. *Trends Chem.*, **2020**, 2(9), 796–812. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.004>
11. K. Li, Y. Chen, J. Wang, C. Yang. Diverse emission properties of transition metal complexes beyond exclusive single phosphorescence and their wide applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 433, 213755. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213755>
12. M.A. Kinzhalov, E.V. Grachova, K.V. Luzyanin. Tuning the luminescence of transition metal complexes with acyclic diaminocarbene ligands. *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9(3), 417–439. <https://doi.org/10.1039/d1qi01288f>
13. B. Lu, S. Liu, D. Yan. Recent advances in photofunctional polymorphs of molecular materials. *Chin. Chem. Lett.*, **2019**, 30(11), 1908–1922. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.09.012>
14. W. Wang, Y. Zhang, W.J. Jin. Halogen bonding in room-temperature phosphorescent materials. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 404, 213107. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213107>
15. I.O. Koshevoy, M. Krause, A. Klein. Non-covalent intramolecular interactions through ligand-design promoting efficient photoluminescence from transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 405, 213094. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213094>
16. U. Dabranskaya, H.M. Ivanov, A.S. Novikov, Y.V. Matveychuk, N.A. Bokach, V.Y. Kukushkin. Metal-involving bifurcated halogen bonding  $C-Br \cdots \eta^2(Cl-Pt)$ . *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19(2), 1364–1376. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01757>
17. D.M. Ivanov, N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin, A. Frontera. Metal centers as nucleophiles: Oxymoron of halogen bond-involving crystal engineering. *Chem. – Eur. J.*, **2022**, 28(2). <https://doi.org/10.1002/chem.202103173>
18. A.V. Rozhkov, M.A. Krykova, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, A.A. Sinelshchikova, M.V. Volostnykh, M.A. Konovalov, M.S. Grigoriev, Y.G. Gorbunova, V.Y. Kukushkin. Reverse arene sandwich structures based upon  $\pi$ -hole  $\cdots [M^{II}]$  ( $d^8 M = Pt, Pd$ ) interactions, where positively charged metal centers play the role of a nucleophile. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, 58(13), 4164–4168. <https://doi.org/10.1002/anie.201814062>
19. S.A. Katkova, A.S. Mikherdov, M.A. Kinzhalov, A.S. Novikov, A.A. Zolotarev, V.P. Boyarskiy, V.Y. Kukushkin. (Isocyanato group  $\pi$ -hole)  $\cdots [d-M^{II}]$  interactions of (isocyanide)[ $M^{II}$ ] complexes, in which positively charged metal centers ( $d^8-M = Pt, Pd$ ) act as nucleophiles. *Chem. – Eur. J.*, **2019**, 25(36), 8590–8598. <https://doi.org/10.1002/chem.201901187>
20. A.V. Rozhkov, I.V. Ananyev, R.M. Gomila, A. Frontera, V.Y. Kukushkin.  $\pi$ -Hole  $\cdots d_z^2[Pt^{II}]$  interactions with electron-deficient arenes enhance the phosphorescence of  $Pt^{II}$ -based luminophores. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(13), 9308–9314. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01170>
21. S.A. Katkova, K.V. Luzyanin, A.S. Novikov, M.A. Kinzhalov. Modulation of luminescence properties for [cyclometalated]- $Pt^{II}$  (isocyanide) complexes upon co-crystallisation with halosubstituted perfluorinated arenes. *New J. Chem.*, **2021**, 45(6), 2948–2952. <https://doi.org/10.1039/d0nj05457g>
22. L. Ravotto, P. Ceroni. Aggregation induced phosphorescence of metal complexes: From principles to applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346, 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.006>
23. M. Yoshida, M. Kato. Regulation of metal–metal interactions and chromic phenomena of multi-decker platinum complexes having  $\pi$ -systems. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 355, 101–115. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.016>
24. E.V. Puttock, M.T. Walden, J.A.G. Williams. The luminescence properties of multinuclear platinum complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 367, 127–162. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.003>

25. E.V. Sokolova, M.A. Kinzhalov, A.S. Smirnov, A.M. Cheranyova, D.M. Ivanov, V.Y. Kukushkin, N.A. Bokach. Polymorph-dependent phosphorescence of cyclometalated platinum(II) complexes and its relation to non-covalent interactions. *ACS Omega*, **2022**, 7(38), 34454–34462. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04110>
26. M.V. Kashina, K.V. Luzyanin, D.V. Dar'in, S.I. Bezzubov, M.A. Kinzhalov. Phosphorescent cyclometalated palladium(II) and platinum(II) complexes derived from diaminocarbene precursors. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(12), 5315–5319. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03346>
27. E.V. Antonova, A.S. Romanov, E.V. Salomatina, S.A. Katkova, M.A. Kinzhalov. Optimizing phosphorescence in platinum(II)-based emitters: A study of polymer hosts and doping strategies. *ACS Omega*, **2025**, 10(50), 61927–61935. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c08726>
28. M.A. Kinzhalov, M.V. Kashina, A.S. Mikhherdov, E.A. Mozheeva, A.S. Novikov, A.S. Smirnov, D.M. Ivanov, M.A. Kryukova, A.Y. Ivanov, S.N. Smirnov, V.Y. Kukushkin, K.V. Luzyanin. Dramatically enhanced solubility of halide-containing organometallic species in diiodomethane: The role of solvent... complex halogen bonding. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, 57(39), 12785–12789. <https://doi.org/10.1002/anie.201807642>
29. M.A. Kryukova, D.M. Ivanov, M.A. Kinzhalov, A.S. Novikov, A.S. Smirnov, N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin. Four-center nodes: Supramolecular synthons based on cyclic halogen bonding. *Chem. – Eur. J.*, **2019**, 25(60), 13671–13675. <https://doi.org/10.1002/chem.201902264>
30. M.V. Kashina, M.A. Kinzhalov, A.S. Smirnov, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, V.Y. Kukushkin. Dihalomethanes as bent bifunctional XB/XB-donating building blocks for construction of metal-involving halogen bonded hexagons. *Chem. – Asian J.*, **2019**, 14(21), 3915–3920. <https://doi.org/10.1002/asia.201901127>
31. A.V. Buldakov, M.A. Kinzhalov, M.A. Kryukova, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, A.S. Smirnov, G.L. Starova, N.A. Bokach, V.Y. Kukushkin. Isomorphous series of Pd<sup>II</sup>-containing halogen-bond donors exhibiting Cl/Br/I triple halogen isostructural exchange. *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20(3), 1975–1984. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01631>
32. E.V. Antonova, M.V. Kashina, D.M. Ivanov, N.A. Bokach, M.A. Kinzhalov. Crystal engineering with ambidentate thiocyanate: Thiocyanate nitrogen as a halogen bond acceptor in platinum(II) complexes. *CrystEngComm*, **2025**, 27(42), 6942–6948. <https://doi.org/10.1039/d5ce00678c>
33. H.-K. Yip, L.-K. Cheng, K.-K. Cheung, C.-M. Che. Luminescent platinum(II) complexes. Electronic spectroscopy of platinum(II) complexes of 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) and p-substituted phenylterpyridines and crystal structure of [Pt(terpy)Cl][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, (19), 2933–2938. <https://doi.org/10.1039/dt9930002933>
34. J.S. Field, C.D. Grimmer, O.Q. Munro, B.P. Waldron. Speciation in solution, solid state spectroscopy and vapochromism of [Pt(trpy)(NCS)]SbF<sub>6</sub> where trpy = 2,2':6',2''-terpyridine. *Dalton Trans.*, **2010**, 39(6), 1558–1567. <https://doi.org/10.1039/b916897b>
35. A. Kobayashi, Y. Fukuzawa, H.-C. Chang, M. Kato. Vapor-controlled linkage isomerization of a vapochromic bis(thiocyanato)platinum(II) complex: New external stimuli to control isomerization behavior. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51(14), 7508–7519. <https://doi.org/10.1021/ic202734f>
36. S. Paziresh, R. Babadi Aghakhanpour, S. Fuertes, V. Sicilia, F. Niroomand Hosseini, S.M. Nabavizadeh. A double rollover cycloplatinated(II) skeleton: A versatile platform for tuning emission by chelating and non-chelating ancillary ligand systems. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(17), 5713–5724. <https://doi.org/10.1039/c9dt00807a>
37. C.L. Exstrom, J.R.J. Sowa, C.A. Daws, D. Janzen, K.R. Mann, G.A. Moore, F.F. Stewart. Inclusion of organic vapors by crystalline, solvatochromic [Pt(aryl isonitrile)<sub>4</sub>][Pd(CN)<sub>4</sub>] compounds. «Vapochromic» environmental sensors. *Chem. Mater.*, **1995**, 7(1), 15–17. <https://doi.org/10.1021/cm00049a005>
38. C.A. Daws, C.L. Exstrom, J.R. Sowa, K.R. Mann. «Vapochromic» compounds as environmental sensors. 2. Synthesis and near-infrared and infrared spectroscopy studies of [Pt(arylisocyanide)<sub>4</sub>][Pt(CN)<sub>4</sub>] upon exposure to volatile organic compound vapors. *Chem. Mater.*, **1997**, 9(1), 363–368. <https://doi.org/10.1021/cm960397z>
39. P. Du, J. Schneider, W.W. Brennessel, R. Eisenberg. Synthesis and structural characterization of a new vapochromic Pt(II) complex based on the 1-terpyridyl-2,3,4,5,6-pentaphenylbenzene (TPPPB) ligand. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47(1), 69–77. <https://doi.org/10.1021/ic700947g>
40. M.L. Muro, C.A. Daws, F.N. Castellano. Microarray pattern recognition based on Pt<sup>II</sup> terpyridyl chloride complexes: Vapochromic and vapoluminescent response. *Chem. Commun.*, **2008**, (46), 6134. <https://doi.org/10.1039/b812634h>
41. L.J. Grove, A.G. Oliver, J.A. Krause, W.B. Connick. Structure of a crystalline vapochromic platinum(II) salt. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47(5), 1408–1410. <https://doi.org/10.1021/ic701523e>
42. J. Forniés, S. Fuertes, J.A. López, A. Martín, V. Sicilia. New water soluble and luminescent platinum(II) compounds, vapochromic behavior of [K(H<sub>2</sub>O)][Pt(bzq)(CN)<sub>2</sub>], new examples of the influence of the coun-

- terion on the photophysical properties of  $d^8$  square-planar complexes. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47(16), 7166–7176. <https://doi.org/10.1021/ic800265q>
43. J. Ni, Y.-H. Wu, X. Zhang, B. Li, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen. Luminescence vapochromism of a platinum(II) complex for detection of low molecular weight halohydrocarbon. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48(21), 10202–10210. <https://doi.org/10.1021/ic9011982>
  44. J. Ni, L.-Y. Zhang, H.-M. Wen, Z.-N. Chen. Luminescence vapochromic properties of a platinum(II) complex with 5,5'-bis(trimethylsilylethynyl)-2,2'-bipyridine. *Chem. Commun.*, **2009**, (25), 3801. <https://doi.org/10.1039/b901248f>
  45. A. Kobayashi, Y. Fukuzawa, S. Noro, T. Nakamura, M. Kato. Stepwise vapochromism observed for a simple terpyridine–platinum(II) complex with a thiocyanato ligand. *Chem. Lett.*, **2009**, 38(10), 998–999. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.998>
  46. I. Mathew, W. Sun. Photophysics in solution and Langmuir–Blodgett film and vapochromic behavior of the Pt(II) 2,6-bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)pyridine complexes with different alkyl chains and counter anions. *Dalton Trans.*, **2010**, 39(25), 5885. <https://doi.org/10.1039/b923203f>
  47. A. Kobayashi, H. Hara, S. Noro, M. Kato. Multifunctional sensing ability of a new Pt/Zn-based luminescent coordination polymer. *Dalton Trans.*, **2010**, 39(14), 3400. <https://doi.org/10.1039/b917693d>
  48. J. Ni, X. Zhang, Y. Wu, L. Zhang, Z. Chen. Vapor- and mechanical-grinding-triggered color and luminescence switches for bis( $\sigma$ -fluorophenylacetylido) platinum(II) complexes. *Chem. – Eur. J.*, **2011**, 17(4), 1171–1183. <https://doi.org/10.1002/chem.201002752>
  49. D.R. McMillin, J.J. Moore. Luminescence that lasts from Pt(trpy)Cl<sup>+</sup> derivatives (trpy = 2,2':6',2''-terpyridine). *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 229(1–2), 113–121. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(02)00041-3)
  50. E. Rossi, L. Murphy, P.L. Brothwood, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, R. Ugo, M. Cocchi, J.A.G. Williams. Cyclometallated platinum(II) complexes of 1,3-di(2-pyridyl)benzenes: Tuning excimer emission from red to near-infrared for NIR-OLEDs. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(39), 15501. <https://doi.org/10.1039/c1jm12716k>
  51. E. Rossi, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, F. Demartin, M. Cocchi, P. Brulatti, V. Fattori, J.A.G. Williams. From red to near infra-red OLEDs: The remarkable effect of changing from X = —Cl to —NCS in a cyclometallated [Pt(NACAN)X] complex {NACAN = 5-mesityl-1,3-di(2-pyridyl)benzene}. *Chem. Commun.*, **2012**, 48(26), 3182. <https://doi.org/10.1039/c2cc16399c>
  52. F. Nisic, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, A. Valore, J.M. Malicka, M. Cocchi, G.R. Freeman, J.A.G. Williams. Platinum(II) complexes with cyclometallated 5- $\pi$ -delocalized-donor-1,3-di(2-pyridyl)benzene ligands as efficient phosphors for NIR-OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2(10), 1791. <https://doi.org/10.1039/c3tc32086c>
  53. G.W.V. Cave, F.P. Fanizzi, R.J. Deeth, W. Errington, J.P. Rourke. C—H activation induced by water. Monocyclometalated to dicyclicometalated: CANAC tridentate platinum complexes. *Organometallics*, **2000**, 19(7), 1355–1364. <https://doi.org/10.1021/om9910423>
  54. C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44(6), 1281–1284. <https://doi.org/10.1107/s0021889811043202>
  55. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
  56. CrysAlisPro-2009. Yarnton, Oxfordshire, England: Agilent Technologies, **2009**.
  57. CrysAlisPro-2012. Yarnton, Oxfordshire, England: Agilent Technologies, **2012**.
  58. CrysAlisPro-2014. Yarnton, Oxfordshire, England: Agilent Technologies, **2014**.
  59. P. Irmeler, R.F. Winter. Complexes trans-Pt(BODIPY)X(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Excitation energy-dependent fluorescence and phosphorescence emissions, oxygen sensing and photocatalysis. *Dalton Trans.*, **2016**, 45(25), 10420–10434. <https://doi.org/10.1039/c6dt01623e>
  60. P.C.H. Mitchell, R.J.P. Williams. 382. The infrared spectra and general properties of inorganic thiocyanates. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1912. <https://doi.org/10.1039/jr9600001912>
  61. K. Nakamoto. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York, USA: Wiley, **1970**.
  62. K.D. Tau, D.W. Meek. Platinum(II) complexes of the chelating triphosphine bis(3-(diphenylphosphino)propyl)phenylphosphine. Phosphorus-31 NMR studies of the *cis* and *trans* influence on these model compounds. *Inorg. Chem.*, **1979**, 18(12), 3574–3580. <https://doi.org/10.1021/ic50202a057>
  63. I. Bertini, A. Sabatini. Infrared spectra of substituted thiocyanate complexes. The effect of the substituent on bond type. II. *Inorg. Chem.*, **1966**, 5(6), 1025–1028. <https://doi.org/10.1021/ic50040a017>

64. M.V. Kashina, M.A. Kinzhalov, E.Y. Tupikina, V.Y. Kukushkin. Linear and bent noncovalent  $M \cdots S=C=N-M'$  interactions: The case of palladium(II) and platinum(II) thiocyanate species. *Cryst. Growth Des.*, **2023**, 23(6), 4322–4335. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00116>
65. W.B. Connick, R.E. Marsh, W.P. Schaefer, H.B. Gray. Linear-chain structures of platinum(II) diimine complexes. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36(5), 913–922. <https://doi.org/10.1021/ic961232v>
66. S. Kishi, M. Kato. Thermal and photo control of the linkage isomerism of bis(thiocyanato)(2,2'-bipyridine)platinum(II). *Inorg. Chem.*, **2003**, 42(26), 8728–8734. <https://doi.org/10.1021/ic034524m>
67. M.V. Kashina, K.V. Luzyanin, E.A. Katlenok, A.S. Novikov, M.A. Kinzhalov. Experimental and computational tuning of metalla-N-heterocyclic carbenes at palladium(II) and platinum(II) centers. *Dalton Trans.*, **2022**, 51(17), 6718–6734. <https://doi.org/10.1039/d2dt00252c>
68. G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85(8), 1711–1713. <https://doi.org/10.1351/pac-rec-12-05-10>
69. A. Bondi. Van der Waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68(3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
70. S. Alvarez. A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Trans.*, **2013**, 42(24), 8617. <https://doi.org/10.1039/c3dt50599e>
71. P. Cauliez, V. Polo, T. Roisnel, R. Llusar, M. Fourmigué. The thiocyanate anion as a polydentate halogen bond acceptor. *CrystEngComm*, **2010**, 12(2), 558–566. <https://doi.org/10.1039/b913559f>
72. X. Ding, M. Tuikka, P. Hirva, M. Haukka. Halogen bond preferences of thiocyanate ligand coordinated to Ru(II) via sulphur atom. *Solid State Sci.*, **2017**, 71, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.06.016>
73. N.S. Soldatova, P.S. Postnikov, V.V. Suslonov, T.Y. Kissler, D.M. Ivanov, M.S. Yusubov, B. Galmés, A. Frontera, V.Y. Kukushkin. Diaryliodonium as a double  $\sigma$ -hole donor: The dichotomy of thiocyanate halogen bonding provides divergent solid state arylation by diaryliodonium cations. *Org. Chem. Front.*, **2020**, 7(16), 2230–2242. <https://doi.org/10.1039/d0qo00678e>
74. Á. Díez, J. Forniés, S. Fuertes, E. Lalinde, C. Larraz, J.A. López, A. Martín, M.T. Moreno, V. Sicilia. Synthesis and luminescence of cyclometalated compounds with nitrile and isocyanide ligands. *Organometallics*, **2009**, 28(6), 1705–1718. <https://doi.org/10.1021/om800845c>
75. A. Díez, J. Forniés, C. Larraz, E. Lalinde, J.A. López, A. Martín, M.T. Moreno, V. Sicilia. Structural and luminescence studies on  $\pi \cdots \pi$  and  $Pt \cdots Pt$  interactions in mixed chloro-isocyanide cyclometalated platinum(II) complexes. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49(7), 3239–3251. <https://doi.org/10.1021/ic902094c>
76. J. Forniés, S. Fuertes, C. Larraz, A. Martín, V. Sicilia, A.C. Tsipis. Synthesis and characterization of the double salts  $[Pt(bzq)(CNR)_2][Pt(bzq)(CN)_2]$  with significant  $Pt \cdots Pt$  and  $\pi \cdots \pi$  interactions. Mechanistic insights into the ligand exchange process from joint experimental and DFT study. *Organometallics*, **2012**, 31(7), 2729–2740. <https://doi.org/10.1021/om201036z>
77. J. Forniés, V. Sicilia, P. Borja, J.M. Casas, A. Díez, E. Lalinde, C. Larraz, A. Martín, M.T. Moreno. Luminescent benzoquinolate-isocyanide platinum(II) complexes: Effect of  $Pt \cdots Pt$  and  $\pi \cdots \pi$  interactions on their photophysical properties. *Chem. – Asian J.*, **2012**, 7(12), 2813–2823. <https://doi.org/10.1002/asia.201200585>
78. M. Jamshidi, M. Babaghasabha, H.R. Shahsavari, S.M. Nabavizadeh. The influence of thiolate ligands on the luminescence properties of cyclometalated(II) complexes. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(45), 15919–15927. <https://doi.org/10.1039/c7dt03599c>
79. A.I. Solomatina, P.S. Chelushkin, T.O. Abakumova, V.A. Zhemkov, M. Kim, I. Bezprozvanny, V.V. Gurzhiy, A.S. Melnikov, Y.A. Anufrikov, I.O. Koshevoy, S.-H. Su, P.-T. Chou, S.P. Tunik. Reactions of cyclometalated platinum(II)  $[Pt(NAC)(PR_3)Cl]$  complexes with imidazole and imidazole-containing biomolecules: Fine-tuning of reactivity and photophysical properties via ligand design. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58(1), 204–217. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02204>
80. D. Saito, T. Ogawa, M. Yoshida, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, A. Kobayashi, M. Kato. Intense red-blue luminescence based on superfine control of metal–metal interactions for self-assembled platinum(II) complexes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, 59(42), 18723–18730. <https://doi.org/10.1002/anie.202008383>