

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОДИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2022 г. Ю. Н. Тойкка<sup>а</sup>, А. С. Мерещенко<sup>а</sup>, Г. Л. Старова<sup>а</sup>, Н. А. Бокач<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: n.bokach@spbu.ru

Поступило в редакцию 27 мая 2022 г.

После доработки 16 июня 2022 г.

Принято к печати 19 июня 2022 г.

Реакцией CuI с диалкилцианамидами получены кластерные комплексы меди(I)  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$  ( $\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{Et}_2, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), а также координационный полимер *катена*- $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$ . Структура полученных соединений установлена на основании данных рентгеноструктурного анализа, а также данными атомно-эмиссионной спектроскопии (Cu), CHN элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Показано, что при комнатной температуре полученные кластеры люминесцируют в твердой фазе с максимумом эмиссии в диапазоне 554–600 нм при облучении на длине волны 365 нм.

**Ключевые слова:** диалкилцианамиды, иодидные комплексы меди(I), кубановые кластеры, рентгеноструктурный анализ, люминесценция

**DOI:** 10.31857/S0044460X22080145, **EDN:** IPWJWK

Галогенидные комплексы меди(I) привлекают постоянный интерес исследователей в связи с их значимой ролью катализаторов органических реакций [1, 2], участием комплексов в фотокаталитических процессах [3, 4], перспективами использования для создания новых материалов с фото- и электролюминесцентными [5], сорбционными [5] и сенсорными свойствами [6]. В частности, кубаноподобные кластеры меди(I) с ядром  $\text{Cu}_4\text{X}_4$  (X – атом галогена, например, иода) и различными органическими N- и P-донорными лигандами люминесцируют как в растворе, так и в твердой фазе [5]. Высокая структурная гибкость фрагмента  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  делает комплексы на основе такого ядра чувствительными к изменениям во внешней среде, и способными к проявлению сольватохромной, термохромной и механохромной люминесценции [5, 7].

Несмотря на большое разнообразие органических лигандов, образующих комплексы с ядром  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  [5, 7, 8], известен только один комплекс подобного типа с нитрилами, а именно с ацетонитрилом, для которого отмечается малая устойчивость [9]. Одно из направлений исследований авторов данной работы связано с синтезом и изучением свойств нитрильных и диалкилцианамидных комплексов переходных металлов. Лиганды NCR и  $\text{NCNR}_2$  структурно подобны, при этом свойства образуемых ими комплексов могут существенно различаться [10, 11]. Отмечается, что пушпульные лиганды  $\text{NCNR}_2$  проявляют более выраженные  $\sigma$ -донорные свойства и как правило образуют более прочные комплексы, чем NCR [11]. Также диалкилцианамидные и нитрильные лиганды различаются по реакционной способности на количественном и качественном уровне [10, 11]. Исходя

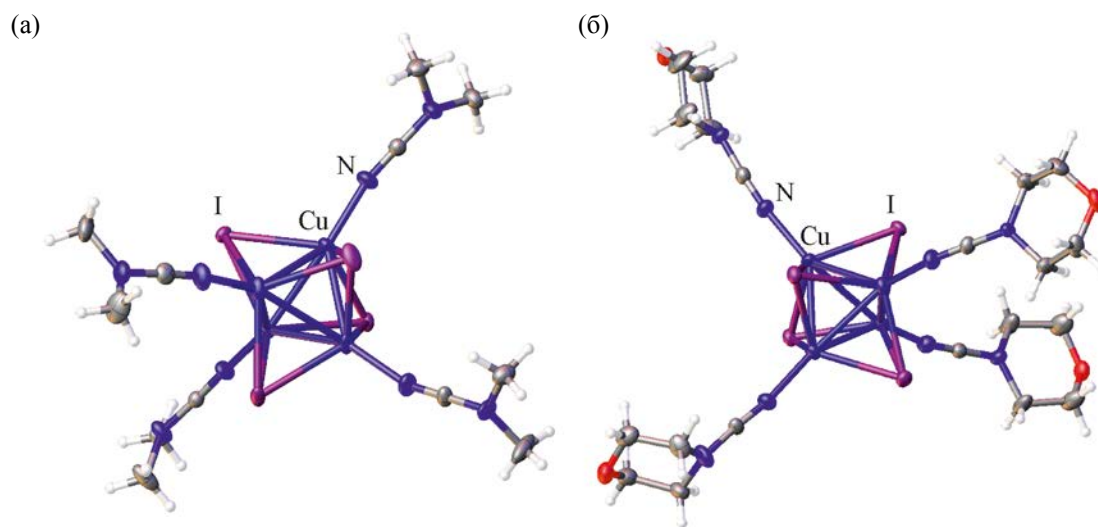
из различия в свойствах нитрильных и диалкилцианамидных лигандов и отсутствия в литературе данных о диалкилцианамидных комплексах на основе  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , представлялось важным исследовать возможность образования кластерных комплексов меди(I) с диалкилцианамидами для установления их структурных особенностей и свойств.

В следующих разделах рассмотрены получение и строение комплексов меди(I)  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$  [ $\text{R}_2 = \text{Me}_2$  (**1**),  $\text{Et}_2$  (**2**),  $\text{C}_4\text{H}_8$  (**3**),  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  (**4**),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (**5**)]. Обсуждаются структурные особенности кластеров **2–5**, кристаллосольвата  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ , а также координационного полимера *катена*  $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$  (**6**), установленные на основании данных рентгеноструктурного анализа (РСА). Рассмотрены некоторые свойства соединений **1–5** и параметры люминесценции кластеров в твердой фазе.

**Синтез и строение кластерных комплексов и координационного полимера меди(I).** Соединения **1–5** были получены по реакции иодида меди с 3-кратным избытком соответствующего неразбавленного диалкилцианамидом при  $60^\circ\text{C}$  (**1** и **2**) или с 3-кратным избытком  $\text{R}_2\text{NCN}$  в растворе  $\text{EtCN}$  (**3**),  $\text{CHCl}_3$  (**4**) или  $\text{MeCN}$  (**5**) при комнатной температуре. Индивидуальные соединения **1** и **2** выделены из реакционных смесей добавлением  $\text{Et}_2\text{O}$  (**1**) или гексана (**2**) с последующей кристаллизацией комплексов из растворов при  $-18^\circ\text{C}$  в течение суток. Соединения **3–5** выделены в кристаллическом состоянии при медленном упаривании реакционных смесей при комнатной температуре в течение суток. Комплексы **1–5** представляли собой порошки от белого до светло-кремового цвета, которые заметно люминесцировали при комнатной температуре (**1**, **2** – желто-оранжевым, **3**, **4** – желтым, **5** – желто-зеленым цветами) при облучении светом 365 нм. Соединения **2–5** относительно стабильны на воздухе при комнатной температуре и не теряли люминесцентных свойств в течение нескольких суток (**2** – примерно 1–2 сут, **3–5** – до 10 сут). При пониженной температуре ( $0\text{--}5^\circ\text{C}$ ) соединения **1–5** стабильны до месяца под слоем маточного раствора. Образец **1** при комнатной температуре и контакте с влагой воздуха неустойчив и переставал люминесцировать через 10–20 мин. Разложение соединения **1** до  $\text{CuI}$  было подтверждено данными рентгенофазового анализа (РФА). Подобная

низкая термическая устойчивость отмечалась ранее для ацетонитрильных аналогов – аддукта  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCMe})_4] \cdot (\text{дibenзо-18-краун-6})$  и комплекса брутто-состава  $\text{CuI} \cdot \text{NCMe}$ , первый разлагался при  $55^\circ\text{C}$  (5 мм рт. ст.) и второй – при  $0^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении [9].

Данные СНН элементного анализа и данные атомно-эмиссионной спектроскопии (Cu) для комплексов **1–5** хорошо согласуются с расчетными величинами для бессольватных кластеров. Соединения **1–5** были охарактеризованы с использованием ИК спектроскопии. В ИК спектрах соединений присутствует одна интенсивная полоса в области  $2237\text{--}2249\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям нитрильной группы лиганда. Полоса поглощения умеренно сдвинута в высокочастотную область (примерно на  $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ ) относительно соответствующей полосы свободного цианамидом ( $2210\text{--}2220\text{ см}^{-1}$ ), что подтверждает торцевую координацию  $\text{NCNR}_2$  к металлуцентру и свидетельствует о незначительной электрофильной активации органических лигандов в составе комплексов меди(I) [11, 12]. Данные РФА мелкокристаллических образцов кластеров **2–5** соответствуют результатам, полученными методом РСА для соответствующих кристаллов, что свидетельствует об идентичности использованных для проведения РСА кристаллов и полученных количественно образцов, а также об однородности последних. Для соединения **1** было показано, что при проведении рентгенофазового анализа при комнатной температуре происходит разложение образца вследствие разогрева (примерно до  $50^\circ\text{C}$ ) под действием рентгеновского облучения, и основной определяемой фазой является  $\gamma\text{-CuI}$ . Для образца **1** был проведен рентгенофазовый анализ при 100 и 323 К (в условиях быстрой регистрации), полученные в таких условиях порошкограммы и параметры кристаллической ячейки не совпадали с данными для охарактеризованных методом РСА комплексов меди(I) с диметилцианамидом – кристаллосольвата кластера  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  и координационного полимера **6**. Тем не менее, на основании данных физико-химических методов анализа, данных изучения люминесценции и сопоставления результатов для всей группы комплексов **1–6**, можно предположить, что структура соединения **1** может соответствовать составу кластера  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNMe}_2)_4]$ .

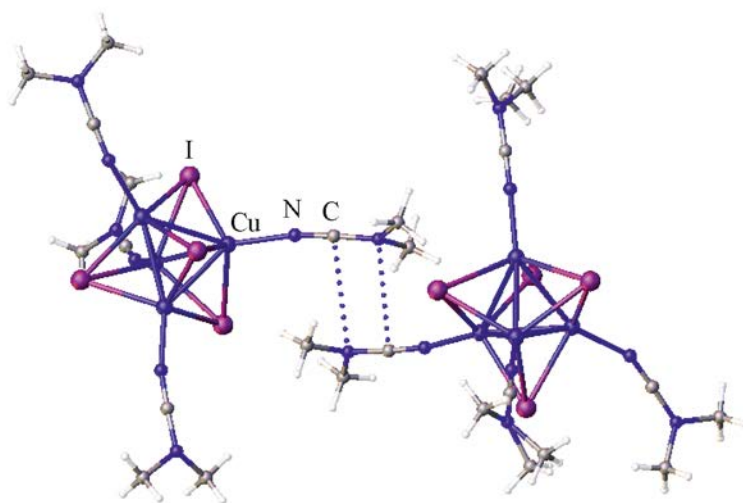


**Рис. 1.** Общий вид молекулярной структуры кластеров  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  (а) и **5** (б). Для сольвата  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  изображена только одна кристаллографически независимая молекула соединения **1**, молекула  $\text{NCNMe}_2$  не указана. Здесь и далее термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

**Получение кристаллов и структурные особенности комплексов меди(I).** Пригодные для проведения РСА кристаллические образцы соединений  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  и **2–5** получены при смешении приготовленных при комнатной температуре растворов  $\text{CuI}$  в ацетонитриле и соответствующего  $\text{R}_2\text{NCN}$  в хлороформе (молярное соотношение  $\text{CuI}:\text{R}_2\text{NCN} = 1:3$ ) и дальнейшем медленном упаривании растворов при  $5^\circ\text{C}$  в течение 5–7 сут. Комплекс **1** кристаллизовался с растворителем в виде сольвата  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ , другие кластеры **2–5** были закристаллизованы в виде индивидуальных соединений. Координационный полимер *катушка*- $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$  **6** был получен при добавлении двукратного избытка  $\text{Me}_2\text{NCN}$  к раствору  $\text{CuI}$  в ацетонитриле и выдерживании раствора на холоду ( $5^\circ\text{C}$ , 5–7 сут) в виде нескольких прозрачных призматических кристаллов, которые были охарактеризованы методом РСА.

Кристаллосольват  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  кристаллизуется в пространственной группе  $P-1$ . Его структура содержит два кристаллографически независимых кластера **1** и одну молекулу  $\text{Me}_2\text{NCN}$  (рис. 1, S1–S3, см. Дополнительные материалы). Другие кластеры меди кристаллизуются в пространственных группах  $P-1$  (**2**) и  $Pbcn$  (**3**, **4** и **5**) и каждая из структур образована одним видом

кристаллографически независимых молекул соответствующего кластера  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ . Все структуры содержат искаженное кубаноподобное ядро  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , четыре атома меди которого дополнительно связаны с четырьмя молекулами диалкилцианамидов. В кластерах расстояния  $\text{Cu}-\text{I}$  лежат в диапазоне 2.6359(8)–2.7374(7) ( $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ ), 2.6476(11)–2.7080(11) (**2**), 2.6565(10)–2.7264(10) (**3**), 2.6500(5)–2.7058(6) (**4**) и 2.6435(6)–2.7221(7) Å (**5**). Расстояния  $\text{Cu}-\text{Cu}$  составляют 2.6276(10)–2.7525(10) ( $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ ), 2.6693(14)–2.7864(14) (**2**), 2.6424(13)–2.7207(13) (**3**), 2.6678(8)–2.7635(7) (**4**) и 2.6594(9)–2.7473(8) Å (**5**), что является характерным для кластеров с ядром  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  и  $N$ -донорными лигандами, например в комплексе  $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Py}_4]$  (2.5923(7)–2.721(1) Å) [13, 14], комплексах  $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$  [ $\text{L}$  = пиперидин,  $N$ -метилпиперидин, хинуклидин, 3-хинкулидиол; 2.595(2)–2.962(2) Å] [14], аддукте  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCMe})_4] \cdot (\text{дибензо-18-краун-6})$  [2.726(5)–2.846(5) Å] [15]. Эти расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди соответствующих атомов  $\{\Sigma r(\text{Cu}, \text{Cu}) = 2.8 \text{ Å}$  [16]}. Длины связей  $\text{Cu}-\text{N}$  составляют 1.973(5)–1.992(4) ( $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ ), 1.981(6)–1.992(7) (**2**), 1.967(3)–1.986(3) (**4**), 1.987(3)–1.991(3) (**4**) и 1.987(3)–1.991(3) Å (**5**); они сопоставимы с таковыми в нитрильном кластере  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCMe})_4] \cdot (\text{ди-}$



**Рис. 2.** Фрагмент молекулярной структуры сольвата  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ , демонстрирующий  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-взаимодействие между лигандами  $\text{Me}_2\text{NCN}$ . Короткие контакты между атомами показаны пунктирными линиями, молекула кристаллизационного  $\text{Me}_2\text{NCN}$  не указана.

бензо-18-краун-6) [1.99(2)–2.01(2) Å] [15] и в полимерном комплексе с ядром  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  на основе бифункционального нитрила  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]_n$  [1.947(13)–2.00(2) Å] [17], также близки к значениям длины связи в моноядерных тетраэдрических комплексах  $[\text{Cu}(\text{NCNR}_2)_4](\text{BF}_4)$  [ $\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ; 1.9661(16)–2.0150(16) Å] [18] и немного меньше соответствующего расстояния в  $[\text{Cu}(\text{tpm})(\text{NCNC}_5\text{H}_{10})](\text{BF}_4)$  (tpm = 3,5-диметилпиразолат; 1.883(8) Å) [19]. Углы Cu–N–C равны 153.4(4)–172.8(4)° ( $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ ), 165.9(6)–172.8(8)° (2), 159.7(6)–169.5(6)° (3), 156.6(3)–173.1(3)° (4) и 162.0(4)–173.9(4)° (5). Длины связей и валентные углы цианамидных лигандов являются типичными для данного вида лигандов в составе комплексов меди(I) [18–20].

Межмолекулярные взаимодействия в структурах  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ , 2, 3, 4 и 5 представлены в основном слабыми водородными связями C–H $\cdots$ I, C–H $\cdots$ O (4), C–H $\cdots$ N ( $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ ). Также в структуре  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -стекинг координированных цианамидов (рис. 2) с расстояниями C $\cdots$ N [C<sup>4</sup>–N<sup>8A</sup> 3.439(6) и C<sup>10A</sup>–N<sup>4</sup> 3.389(7) Å], слегка превышающими или меньшими суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Роуланда [21] соответствующих атомов [ $\Sigma_{\text{вдв}}(\text{C},\text{N}) = 3.41$  Å]. При-

мечательно, что в структурах 2–5 не наблюдается таких коротких контактов, наименьшее межатомное расстояние фрагментов NCN [C<sup>1</sup>–C<sup>1</sup> 3.697(13) Å] цианамидных лигандов в структуре 2 заметно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Роуланда [21] [ $\Sigma_{\text{вдв}}(\text{C},\text{C}) = 3.54$  Å], а в структурах 3–5 расстояния между фрагментами NCN двух ближайших диалкилцианамидных лигандов превышают 4 Å.

Супрамолекулярная организация кристаллических кластеров различна. В соединениях  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  и 2 молекулы кластеров выстроены в идущие параллельно друг другу колонны вдоль одной из кристаллографических осей (рис. 3, S4, см. Дополнительные материалы). Пространство между колоннами заполнено амидными заместителями лигандов  $\text{R}_2\text{NCN}$  или молекулами кристаллизационного растворителя ( $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ ), молекулы в колоннах также отделены друг от друга амидными заместителями. В структурах изоструктурных соединений 3–5 молекулы кластера образуют рыхлые слои в плоскости *ac* и разделены пространством, занятым амидными заместителями лигандов (рис. 3, S5, S6, см. Дополнительные материалы).

Структура координационного полимера 6 (рис. S7, см. Дополнительные материалы) состоит из бесконечных цепей  $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{NCNMe}_2)]_n$ , в

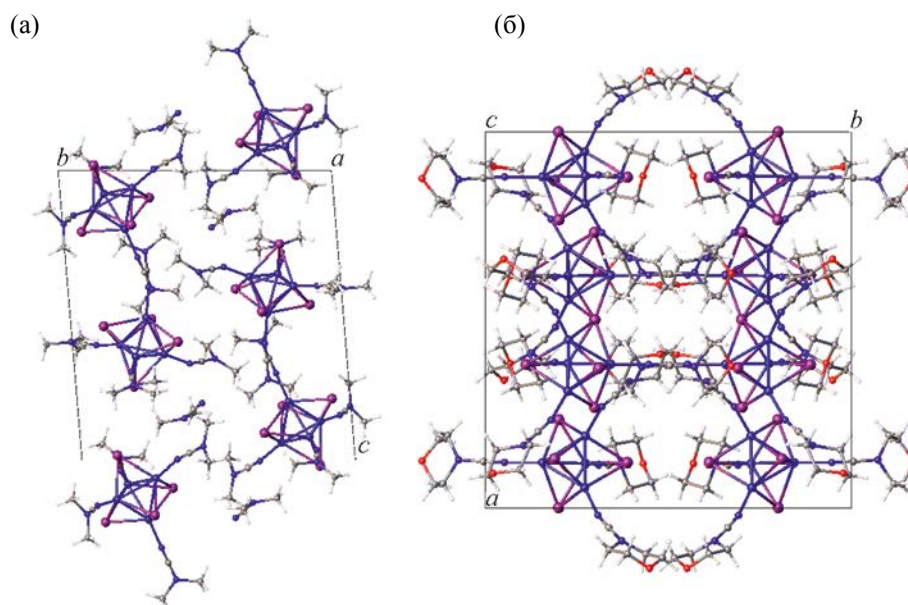


Рис. 3. Общий вид молекулярной упаковки для кластеров  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$  вдоль оси  $a$  (а) и  $c$  (б).

которых длины связей Cu–I составляют 2.6185(7), 2.6525(8) и 2.7035(6) Å. Расстояния Cu–Cu равны 3.0391(14) и 2.7543(13) Å, последнее расстояние меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (2.8 Å) [16]. Длина связи Cu–N составляет 1.994(4) Å и сопоставима с соответствующим параметром в кластерах **1–5**. Угол Cu–N–C [161.1(4)°] отклоняется от линейного. Другие параметры диметилцианамидного лиганда в координационном полимере **6** [ $\text{C}^1\text{N}^1$  1.163(6) и  $\text{C}^1\text{N}^2$  1.301(7) Å; ( $\text{N}^1\text{C}^1\text{N}^2$ ) 178.4(5)°] являются типичными для координированных диалкилцианамидов [18, 19]. Бесконечные цепи связаны между собой слабыми водородными связями C–H...I.

Таким образом, иодид меди(I) и диалкилцианамиды  $\text{NCNR}_2$  с различными заместителями  $\text{NR}_2$  ( $\text{NMe}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ ,  $\text{NC}_4\text{H}_8$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ ) способны образовывать четырехъядерные кубаноподобные кластеры  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ . Нековалентные взаимодействия и супрамолекулярная организация кристаллических комплексов зависят от заместителя  $\text{NR}_2$  диалкилцианамидного лиганда. Наибольшее разнообразие коротких контактов установлено для структуры  $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ , в которой помимо слабых водородных связей присутствует  $\pi$ – $\pi$ -стекинг координированных цианамидов. Для

производного диметилцианамид также показана возможность образования полимерной формы  $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$ .

**Исследование фотофизических свойств.** Все кластеры **1–5** проявляют люминесцентные свойства при комнатной температуре, тогда как координационный полимер **6** не люминесцирует при тех же условиях. Для исследования спектральных свойств комплексов **1–5** были записаны спектры поглощения в УФ и видимой области. В спектрах поглощения растворов соединений **1–5** (рис. 4а) присутствует одна широкая полоса с максимумом примерно при 360–365 нм, которая, вероятно, соответствует электронному переходу в состоянии с переносом заряда с кластера  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  на лиганд [22].

Спектры эмиссии (рис. 4б, табл. 1) соединений **1–5** в твердом состоянии записывали при возбуждении светом длиной волны 365 нм при комнатной температуре. В спектрах соединений **1** и **2** присутствует два максимума в диапазонах 418–422 нм и 580–600 нм, более интенсивным является длинноволновый максимум. В спектрах соединений **3**, **4** и **5** проявляется только одна полоса при 581, 578 и 554 нм соответственно. Коротковолновый максимум в спектрах кластеров **1** и **2** соответствует флуоресценции, характеризующейся



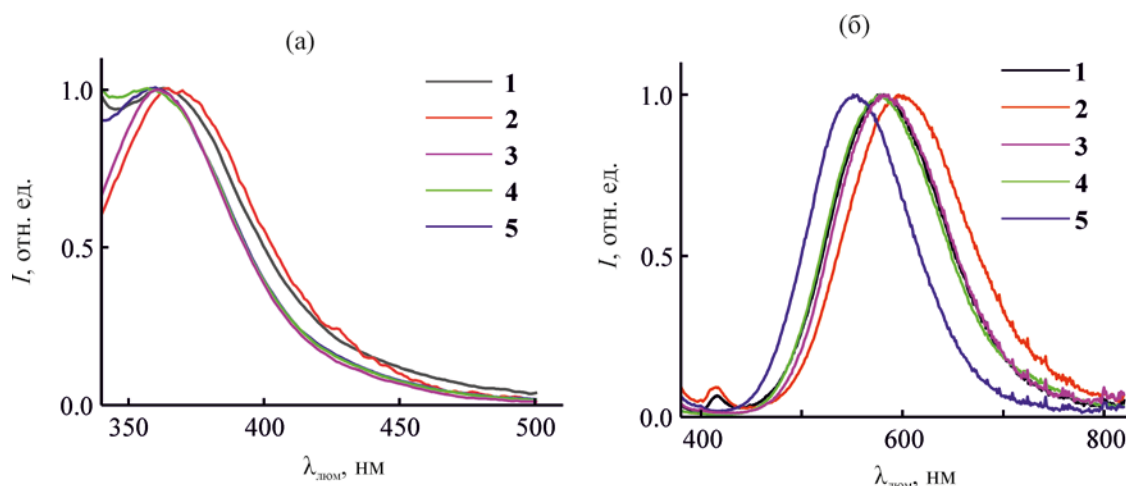


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения (а) и люминесценции при возбуждении светом длиной волны 365 нм (б) соединений 1–5.

крайне короткими временами жизни ( $<0.3$  нс, что меньше разрешения прибора), тогда как длинноволновая эмиссия для соединений 1–5 относится к фосфоресценции с временами жизни до нескольких микросекунд (табл. 1). Длинноволновая эмиссия хорошо согласуется с описанной в литературе для комплексов кубанового типа  $[\text{Cu}_4\text{L}_4\text{L}_4]$  (L = N-донорные лиганды: Ру, замещенные пиридины, анилины, амины, MeCN; эмиссия в области 550–630 нм при комнатной температуре в твердой фазе) [22], которая обусловлена кластер-центрированными переходами (смешанным металл–металл  $d \rightarrow s,p$  и галогенид  $\rightarrow$  металл) [8, 22]. Коротковолновая эмиссия в кластерах 1 и 2 может быть связана с образованием возбужденного состояния в результате внутрилигандных  $\pi-\pi^*$ -переходов в  $\text{NCNR}_2$  и/или

переходов галогенид–лиганд [22]. Все соединения неустойчивы при записи спектров эмиссии, наименее устойчивым оказался комплекс 1, который быстро, в течение нескольких минут, разрушался при регистрации спектра. Следует отметить, что помимо описанных иодидных кластеров, известно множество люминесцирующих комплексов меди кубанового типа  $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$  (X – галогенид, L – N-, P-донорный лиганд), а также комплексов меди(I) другой ядерности, люминесценция которых также обусловлена переходами металл–металл и галогенид–металл, но параметры их люминесценции могут отличаться от параметров тетраядерных иодидных аналогов в зависимости от природы галогенидного лиганда, органического лиганда и ядерности комплекса [22]. Люминесцирующие

Таблица 1. Временные константы кинетических кривых затухания люминесценции и квантовые выходы люминесценции соединений 1–5 при возбуждении светом длиной волны 365 нм<sup>a</sup>

№	КВП		ДВП		
	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\tau$ , нс	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\tau_1$ , нс	$\tau_2$ , нс
1	418	$< 0.3$	580	$311 \pm 5$	$2090 \pm 30$
2	422	$< 0.3$	600	$320 \pm 5$	$2190 \pm 20$
3			581	$316 \pm 4$	$2140 \pm 40$
4			578	$329 \pm 5$	$2270 \pm 50$
5			554	$318 \pm 4$	$2180 \pm 40$

<sup>a</sup> КВП и ДВП – коротковолновая и длинноволновая полосы люминесценции, соответственно.

моноядерные комплексы меди(I) тоже известны, но их люминесценция как правило определяется внутрилигандными переходами в органическом лиганде и/или переходами металл–органический лиганд [8].

Таким образом, реакцией CuI с NCNR<sub>2</sub> были получены четырехъядерные кластеры [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>(NCNR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], структура которых установлена на основании данных РСА и комплекса физико-химических методов анализа. Эти соединения, аналогично описанным ранее кубаноподобным кластерам с ядром Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>, фосфоресцируют в твердой фазе при комнатной температуре. Природа заместителя NR<sub>2</sub> диалкилцианамидного лиганда определяет строение и свойства соединений. Соединения с объемным циклическим заместителем NR<sub>2</sub> (NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> и NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) изоструктурные, тогда как комплексы с R<sub>2</sub> = NMe<sub>2</sub> (охарактеризован РСА в виде сольвата с Me<sub>2</sub>NCN) и NEt<sub>2</sub> обладают отличающимися кристаллическими упаковками. Комплекс с наименее стерически затрудненным лигандом Me<sub>2</sub>NCN отличается наименьшей устойчивостью, разлагаясь при нагревании или при хранении при комнатной температуре в течение нескольких минут, тогда как остальные кластеры более устойчивы при этих же условиях. Различия в устойчивости полученных кластеров в твердой фазе могут быть связаны с их разной супрамолекулярной организацией и, как следствие, разной энергией кристаллической решетки. Полученные комплексы [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>(NCNR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] обладают люминесцентными свойствами в твердой фазе с максимумом эмиссии в диапазоне 554–600 нм, характерном для кубановых комплексов с ядром Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диалкилцианамиды, иодид меди(I) и все растворители получены из коммерческих источников и использованы без предварительной очистки. Атомно-эмиссионная спектроскопия (Cu) выполнена на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000. Стандартные образцы меди для градуировочных растворов приготовлены из стандартов MERCK в 0.1 М. HNO<sub>3</sub>. Градуировочные растворы имели концентрацию в диапазоне 0.01–100.0 мг/л. Спектральный анализ растворов образцов проводили

при 100-кратном разведении. CHN элементный анализ выполнен на элементном CHNS(O) анализаторе LECO-932. Содержание меди определено на основании данных атомно-эмиссионной спектроскопии. Инфракрасные спектры регистрировали с помощью ИК Фурье-спектрометра для исследования в области среднего ИК диапазона IRAffinity-1 с использованием KBr в качестве матрицы. Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре D2Phaser (Bruker), Cu-анод, при 30 кВ и 10 мА, при 100 (**1**) и 323 К.

Для записи спектров поглощения насыщенные растворы кластеров в диэтиловом эфире (**1**), гексане (**2**), или ацетонитриле (**3–5**) были помещены в кювету толщиной 1 мм. Измерения спектров поглощения проводили на спектрофотометре СФ-2000. Спектры люминесценции и кинетика люминесценции были измерены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Для записи спектров люминесценции тонкий слой свежеприготовленных порошков соединений **1** и **2** был нанесен между кварцевых стекол, а кластеров **3–5** – на предметные стекла с углеродным скотчем во избежание дополнительного отражения. Кинетические кривые затухания люминесценции были описаны двух-экспоненциальной затухающей функцией:

$$I(t) = I_0 + I_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + I_2 \cdot \exp(-t/\tau_2),$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – временные константы.

Рентгеноструктурный анализ соединений **1**·1/2Me<sub>2</sub>NCN и **2–6** проводили при 100 К на дифрактометрах XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix (**1**, **3–6**) и SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000 (**2**) с использованием монохромного CuK<sub>α</sub>-излучения ( $\lambda$  1.54184 Å). Поглощение учитывали эмпирически в программе CrysAlisPro 1.171.40.71a (Rigaku Oxford Diffraction, 2020) с применением алгоритма SCALE3 ABSPACK, что указано в cif-файлах, а максимальные пики остаточной плотности (табл. S1, Дополнительные материалы) не превышают 2.16. Структуры решены с помощью программы ShelXT [23] и уточнены методом наименьших квадратов в ShelXL [24], включенных в программный пакет OLEX 2 [25]. Параметры

кристаллических структур и данные уточнения приведены в табл. S1. Все структуры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2084638, 2084881, 2085114, 2085137, 2085726 и 2172759).

**Общая методика синтеза кластеров  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ .** а. Синтез кластеров **1** и **2**. 19.1 мг (0.1 ммоль)  $\text{CuI}$  растворяли в 24 (**1**) или 35 мкл (**2**) (0.3 ммоль)  $\text{R}_2\text{NCN}$  при 60°C, затем полученный гомогенный раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли к нему 2 мл диэтилового эфира (**1**) или 2 мл гексана (**2**). Образующийся бесцветный раствор оставляли при –18°C на сутки, после чего отделяли сформировавшийся бесцветный или светло-кремовый осадок декантацией и сушили на воздухе при комнатной температуре.

б. Синтез кластеров **3–5**. К 19.1 мг (0.1 ммоль)  $\text{CuI}$  и 29 (**3**), 33 (**4**) или 31 мкл (**5**) (0.3 ммоль)  $\text{R}_2\text{NCN}$  ( $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_8$ , **3**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , **4**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , **5**) прибавляли 2–3 мл пропониотриила (**3**), хлороформа (**4**) или ацетонитрила (пропониотриила) (**5**). Образующуюся суспензию (**5**) или раствор (**3** и **4**) оставляли на медленное упаривание при комнатной температуре в открытой виале до минимального объема (0.1–0.2 мл) на 1–2 сут, после чего твердый остаток сушили на воздухе между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре.

**Кластер 1.** Выход 21.2 мг (81%). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2926 сл (C–H), 2249 ср. с ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ). Найдено, %: C 14.04; H 2.39; N 10.47; Cu 24.72.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{CuI}$ . Вычислено, %: C 13.83; H 2.32; N 10.75; Cu 24.39.

**Кластер 2.** Выход 22.0 мг (76%). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2976, 2932, 2880 ср. сл (C–H), 2237 с ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ). Найдено, %: C 20.47; H 3.42; N 9.18; Cu 22.59.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{CuI}$ . Вычислено, %: C 20.81; H 3.49; N 9.71; Cu 22.02.

**Кластер 3.** Выход 20.8 мг (72.5%). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2973, 2878 ср. сл (C–H), 2240 с ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ). Найдено, %: C 20.59; H 2.88; N 9.58; Cu 23.07.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{CuI}$ . Вычислено, %: C 20.96; H 2.81; N 9.78; Cu 22.17.

**Кластер 4.** Выход 21.8 мг (72.5%). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2944, 2862 ср. сл (C–H), 2240 с ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ). Найдено, %: C 24.05; H 4.06; N 8.91; Cu 19.58.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{CuI}$ . Вычислено, %: C 23.97; H 3.35;

N 9.32; Cu 21.14.

**Кластер 5.** Выход 23.1 мг (76%). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2966, 2920, 2857 сл (C–H), 2239 с ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 1112 с (C–O). Найдено, %: C 20.51; H 2.35; N 9.44; Cu 22.24.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{CuIO}$ . Вычислено, %: C 19.85; H 2.66; N 9.26; Cu 21.00.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тойкка Юлия Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2926-0079>

Мерещенко Андрей Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9390-1446>

Старова Галина Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1153-3999>

Бокач Надежда Арсеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8692-9627>

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Физико-химические измерения проводили в ресурсных центрах «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (22-13-00078, структурные и фотофизические исследования) и Российского фонда фундаментальных исследований (20-33-90240, синтетическая часть).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22080145 для авторизованных пользователей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaillard S., Cazin C.S.J., Nolan S.P. // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. N 6. P. 778. doi 10.1021/ar200188f



2. *Sambiagio C., Marsden S.P., Blacker A.J., McGowan P.C.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. N 10. P. 3525. doi 10.1039/c3cs60289c
3. *Shi D.Y., Zheng R., Sun M.J., Cao X.R., Sun C.X., Cui C.J., Liu C.S., Zhao J.W., Du M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. N 46. P. 14637. doi 10.1002/anie.201709869
4. *Reiser O.* // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49. N 9. P. 1990. doi 10.1021/acs.accounts.6b00296
5. *Troyano J., Zamora F., Delgado S.* // Chem. Soc. Rev. 2021. Vol. 50. N 7. P. 4606. doi 10.1039/d0cs01470b
6. *Zhang L.C., Lin F.Y., Ye M., Tian D.J., Jin J.W., Huang Y.P., Jiang Y.Q., Wang Y.R., Chen X.* // Sens. Actuators (B). 2021. Vol. 346. Article ID 130566. doi 10.1016/j.snb.2021.130566
7. *Perruchas S.* // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. N 35. P. 12031. doi 10.1039/D1DT01827B
8. *Armaroli N., Accorsi G., Cardinali F., Listorti A.* // Top. Curr. Chem. 2007. Vol. 280. P. 69. doi 10.1007/128\_2007\_128(2007)
9. *Von Hardt H.D., Stoll H.-J.* // Z. anorg. allg. Chem. 1978. Vol. 442. N P. 221.
10. *Бокач Н.А.* // Коорд. хим. 2018. Т. 44. № 2. С. 79; *Bokach N.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. Vol. 44. N 4. P. 227. doi 10.1134/s1070328418040012
11. *Bokach N.A., Kukushkin V.Y.* // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. N 15–16. P. 2293. doi 10.1016/j.ccr.2013.03.002
12. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
13. *Kelly A.W., Handy J.V., Nicholas A.D., Barnes F.H., Patterson H.H., Wojtas L., Pike R.D.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2017. Vol. 27. N 1. P. 90. doi 10.1007/s10904-017-0584-y
14. *Mazzeo P.P., Maini L., Petrolati A., Fattori V., Shankland K., Braga D.* // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. N 25. P. 9448. doi 10.1039/C4DT00218K
15. *Jasinski J.P., Rath N.P., Holt E.M.* // Inorg. Chim. Acta. 1985. Vol. 97. N 1. P. 91. doi 10.1016/S0020-1693(00)87995-5
16. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
17. *Heller M., Sheldrick W.S.* // Z. anorg. allg. Chem. 2004. Vol. 630. N 12. P. 1869. doi 10.1002/zaac.200400165
18. *Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Y.* // New J. Chem. 2017. Vol. 41. N 23. P. 14557. doi 10.1039/c7nj02798b
19. *Melekhova A.A., Novikov A.S., Dubovtsev A.Y., Zolotarev A.A., Bokach N.A.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 484. N P. 69. doi 10.1016/j.ica.2018.09.024
20. *Kuang S.M., Cuttell D.G., McMillin D.R., Fanwick P.E., Walton R.A.* // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. N P. 3313. doi 10.1021/ic0201809
21. *Rowland R.S., Taylor R.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 18. P. 7384. doi 10.1021/jp953141+
22. *Ford P.C., Cariati E., Bourassa J.* // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. N 12. P. 3625. doi 10.1021/cr960109i
23. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
24. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
25. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

## Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Copper(I) Iodide Clusters Bearing Dialkylcyanamide Ligands

Y. N. Toykka<sup>a</sup>, A. S. Mereshchenko<sup>a</sup>, G. L. Starova<sup>a</sup>, and N. A. Bokach<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

\*e-mail: n.bokach@spbu.ru

Received May 27, 2022; revised June 16, 2022; accepted June 19, 2022

The reaction of CuI with dialkylcyanamides yielded copper(I) cluster complexes [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>(NCNR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (R<sub>2</sub> = Me<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), as well as the coordination polymer *catena*-[CuI(NCNMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]. The structures of the obtained compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, as well as by atomic emission spectroscopy (Cu), CHN elemental analysis, X-ray phase analysis, and IR spectroscopy. The prepared clusters luminesce at room temperature in the solid state with an emission maximum in the range of 554–600 nm upon irradiation at 365 nm.

**Keywords:** dialkylcyanamides, copper(I) iodide complexes, cubane clusters, X-ray diffraction analysis, luminescence