

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

на правах рукописи

ТОЙККА ЮЛИЯ НИКОЛАЕВНА

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНО-
И ОЛИГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) и (II) С
N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Научная специальность: 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доцент, доктор химических наук, Бокач Надежда Арсеньевна

Санкт-Петербург

2023

Оглавление

Список сокращений	4
Введение	6
1. Обзор литературы	10
1.1 Комплексы меди(I) и (II) с N-донорными лигандами.....	10
1.1.1 Особенности строения комплексных соединений с диалкилцианамидами	11
1.1.2 Кластерные соединения на основе галогенидов меди(I) и (II)	13
1.1.3 Комплексные соединения на основе сахаринатов	18
1.2 Слабые взаимодействия.....	22
1.2.1 Основные понятия и характеристики слабых взаимодействий.....	22
1.2.2 Супрамолекулярные структуры как результат слабых взаимодействий	27
2. Выбор объекта исследования, цель и задачи.....	31
3. Обсуждение результатов.....	33
3.1 Тетраядерные кластеры меди(II) с диалкицианамидами	33
3.1.1 Влияние условий синтеза на структуру кластеров $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ [1–8] и их сокристаллизатов с ароматическими молекулами	33
3.1.2 Характеризация соединений [1–8] их сокристаллизатов	34
3.1.3 Обсуждение кристаллической структуры кластеров $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ [1–8] и их сокристаллизатов $1, 2 \cdot 4\text{PhMe}$, $1, 2 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$	38
3.1.4 Теоретические исследования для сокристаллизатов $1, 2 \cdot 4\text{PhMe}$ и $1, 2 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$	42
3.2 Моно и -олигоядерные комплексы меди(II) с Sac^- и NCNR_2	43

3.2.1 Влияние условий синтеза на состав и строение гетеролигандных комплексов в системе $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{NCNR}_2/\text{SacH}(\text{Na})$	43
3.2.2 Исследование кристаллической структуры моно и -олигоядренных комплексов меди(II) с Sac^- и NCNR_2 [9–11]	45
3.2.3 Теоретические исследования моноядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNMe}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$	50
3.3 Тетраядерные кластеры меди(I) с диалкилцианамидами	51
3.3.1 Влияние условий синтеза на структуру кластеров меди(I) $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ и их сокристаллизатов с донорами ГС (1,4-FIB и 1,4-FBB)	51
3.3.2 Характеризация соединений [12–16] и их сокристаллизатов.....	53
3.3.3 Исследование кристаллической структуры кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ и их сокристаллизатов с донорами ГС (1,4-FIB/1,4-FBB)	54
3.3.4 Исследование оптических свойств кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ [12–16].....	60
4. Выводы.....	64
5. Экспериментальная часть.....	66
5.1 Препаративная часть	66
5.2 Физико-химические методы исследования.....	66
5.3 Синтез тетраядерных кластеров меди(II) $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ и сокристаллизатов $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4] \cdot 4\text{Arene}$	71
5.4 Синтез смешаннолигандных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с NCNR_2 и Sac^-	73
5.5 Синтез олигоядерных кластеров меди(I) $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ и их сокристаллизатов с 1,4-FIB и 1,4-FBB	74
Благодарности.....	76
Приложение	77
Список литературы	98

Список сокращений

1,4-FIB – 1,4-дииодтетрафторбензол

1,4-FBB – 1,4-дибромтетрафторбензол

AIM – метод «атомы в молекулах»

Arene – ароматический углеводород

DFT – метод функционала электронной плотности

Et – этил

L – лиганд

Me – метил

OAc – ацетат

Ph – фенил

Pu – пиридин

R – углеводородный радикал

RT – комнатная температура

Sac⁻ – сахаринат-анион

SacH – сахарин

SacNa – сахаринат натрия

Solv – растворитель

THF – тетрагидрофуран

X – Cl, Br

MEP – молекулярный электростатический потенциал

ΣR_{vdw} – сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов по Роуланду

ΣB_{vdw} – сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия

ВС – водородная связь

ГС – галогенная связь

ИК – инфракрасная спектроскопия

КТС – критический точки связи

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрия

ТГФ – тетрагидрафуран

Введение

Актуальность. В настоящее время по-прежнему актуальным остается исследование различных координационных соединений, так как спектр их применения очень широк. Одним из металлов, образующих множество различных координационных соединений, является медь, популярность которой объясняется ее относительно высокой распространенностью, невысокой стоимостью, сравнительно малой токсичностью ее соединений, а также наличием устойчивых степеней окисления и разнообразием координационных чисел. Медь способна образовывать различные кластерные и супрамолекулярные структуры; разнообразие форм соединений меди и чувствительность их строения к условиям синтеза открывают возможность управления различными физико-химическими свойствами соединений меди, например, магнитными, оптическими, люминесцентными [1-3]. Еще одним важным разделом в химии медных комплексов, в том числе и кластеров, является катализ. При этом сочетание нескольких медных металлоцентров в одной молекуле кластера, как например в $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{OL}_4$, приводит к более эффективному протеканию различных каталитических реакций [4,5]. Соединения меди(I), а именно кластеры $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ активно применяются для создания различных новых материалов с фото-, термо- и электролюминесцентными, а также сорбционными и сенсорными свойствами [6-8]. Однако стоит отметить, что разнообразие подобных соединений не слишком велико, а данные по образованию сокристаллизатов (кристаллосольватов) с вышеупомянутыми кластерами меди(I) практически отсутствуют.

В последние десятилетия активно ведется дизайн различных супрамолекулярных структур на основе слабых взаимодействий, таких как водородные, галогенные и халькогенные связи, металлофильные и π -взаимодействия [9-13]. Комплексы меди являются перспективными для изучения с точки зрения их супрамолекулярной организации на основе нековалентных взаимодействий. Например, недавние работы [14-16] посвящены исследованию галогенного связывания в комплексах меди с галогензамещенными пиридинами, карбоксилатами и др. лигандами.

Выбор N-донорных диалкилцианамидов в качестве лигандов (NCNR_2 , R = Me, Et, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8$, $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$) обусловлен тем, что они довольно устойчивы, в них присутствует тройная связь $\text{C}\equiv\text{N}$, которая может принимать участие в различных слабых взаимодействиях (в частности, π -стекинге за счет тройной связи и образовании водородных контактов с участием атома азота). Помимо этого, диалкилцианамиды ввиду наличия подвижных π -электронов в группе $\text{C}\equiv\text{N}$ могут активироваться при координации к металлоцентру, что является перспективным для проведения каталитических реакций и создает возможность

получать новые соединения, неустойчивых или не существующих в некоординированном виде [17, 18]. Таким образом, получение новых комплексных соединений меди(I) и (II) и изучение их физико-химических свойств, а также описание слабых взаимодействий с участием этих комплексов является актуальной и перспективной областью в координационной химии, кристаллохимическом дизайне и катализе.

Научная новизна. Несмотря на большое разнообразие комплексов, образующихся из галогенидов меди(I) и (II) состава $Cu_4I_4L_4$ или $Cu_4X_6OL_4$ ($X = Cl, Br$) с различными органическими лигандами, в работе были впервые синтезированы и охарактеризованы подобные соединения с диалкилцианамидными лигандами $NCNR_2$ ($R = Me, Et, \frac{1}{2}C_4H_8O, \frac{1}{2}C_4H_8, \frac{1}{2}C_5H_{10}$). Были получены ранее неизвестные сокристаллизаты кластеров $Cu_4X_6O(NCNMe_2)_4$ с ароматическими молекулами (толуол, стирол), которые представляют из себя супрамолекулярные структуры, образующиеся преимущественно за счет π -дырочных взаимодействий с участием лигандов $NCNMe_2$ и аренов, причем возможность их существования была подтверждена теоретически. Изучено влияние как введения галогенидов меди(II) на реакцию конденсации $SacH/NCNMe_2$, так и сахаринатного лиганда (в виде $SacH$) в системе $CuX_2 \cdot nH_2O/NCNMe_2$ на кластерообразование при различных условиях, что привело к выделению нового комплекса $Cu(Sac)_2(NCNMe_2)(H_2O)_2$ с лабильными диметилцианамидным и аквалигандами, который может иметь потенциальное применение в медицине ввиду малой токсичности металла и лигандов. Оптимизирована методика синтеза $Cu(Sac)_2(NCNMe_2)(H_2O)_2$, в ходе которой был получен еще ряд новых комплексных соединений, которые образуют супрамолекулярные структуры за счет различных видов слабых взаимодействий. Из CuI и $NCNMe_2$ были синтезированы по нескольким методикам и подробно охарактеризованы ранее неизвестные кластеры меди(I) $Cu_4I_4(NCNR_2)_4$. Так как кластеры меди(I) зачастую являются люминофорами, то исследовались основные фотофизические характеристики, такие как времена жизни и квантовый выход. Получены сокристаллизаты кластеров с фторированными иод(бром)бензолами (донорами галогенных связей), супрамолекулярная организация которых определяется водородными контактами, π -взаимодействиями и галогенным связыванием.

Практическая значимость работы. Комплексы меди применяются в различных областях науки и техники – создании магнитных материалов, фоточувствительных элементов, люминофоров, проводящих материалов, лекарственных препаратов, поэтому понимание закономерностей супрамолекулярной организации в координационных соединениях помогает в управлении структурой материалов, а следовательно, и их свойствами. В рамках исследования были разработаны и оптимизированы способы получения новых комплексных

соединений меди с высоким выходом продукта реакции, что вносит вклад в развитие синтетической координационной химии. Установлены закономерности образования и особенности строения новых медных комплексов, причем ряд полученных веществ представляет собой супрамолекулярные структуры, которые являются перспективным объектами в кристаллохимическом дизайне функциональных материалов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Влияние условий синтеза на состав и строение кластеров $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) и их сокристаллизатов с электроноизбыточными ароматическими молекулами;
2. Слабые взаимодействия как основной фактор, определяющий тип кристаллической упаковки в сокристаллизатах кластера $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ с ароматическими молекулами (толуол, стирол);
3. Влияние введения сахарина (SacH) на направленность реакции в системе $\text{NCNMe}_2/\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с последующим получением нового гетеролигандного комплекса $\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNMe}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$;
4. Оптимизация синтеза новых гетеролигандных комплексов с сахаринатом (Sac^-) и диалкилцианамидами (NCNR_2 , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) при различных условиях, структурные особенности и основные виды слабых взаимодействий в полученных комплексах;
5. Закономерности образования и строения кубановых кластеров $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) и изучение их основных фотофизических свойств;
6. Влияние введения доноров галогенной связи (1,4-FIB – 1,4-дииодоперфторбензол и 1,4-FVB – 1,4-дибромоперфторбензол) на состав и строение получаемых продуктов. Описание слабых взаимодействий и особенностей кристаллической упаковки в кластерах $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ и их сокристаллизатах с дорнами ГС.

Структура работы: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, выводы, экспериментальная часть, приложения с 39 рисунками и 1 таблицей, список литературы, включающий 117 ссылок. Материалы изложены на 107 страницах текста, содержат 3 таблицы и 42 рисунка.

Личный вклад автора: анализ литературных данных; постановка цели и задач работы, экспериментальная часть работы (разработка и оптимизация синтеза новых комплексов, получение монокристаллов, пригодных для РСА, идентификация полученных соединений, расшифровка, уточнение и описание структур, полученных по РСА в программе Olex2),

интерпретация полученных данных, написание статей, выступления на научных конференциях по теме работы.

Связь работы с научными программами: Работа выполнена в Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета на кафедре физической органической химии (2019-2022 гг.) при финансовой поддержке: РФФИ (№ 20-33-90240) и РНФ (№ 19-13-00013; 22-13-00078).

Основные результаты работы.

Результаты работы были представлены в виде выступлений на международных и всероссийских конференциях: XI Международная конференция молодых ученых «Mendeleev 2019», г. Санкт-Петербург; Международная студенческая конференция «Science and Progress-2020», г. Санкт-Петербург, Второй Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2021, г. Санкт-Петербург; IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», г. Нижний Новгород. А также в виде трех публикаций:

1. Y. N. Toikka, A. S. Mikherdov, D. M. Ivanov, T. J. Mooibroek, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, Cyanamides as π -hole donor components of structure-directing (cyanamide)···arene noncovalent interactions, *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(7), P. 4783–4793; DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00561

2. Y. N. Toikka, D. V. Spiridonova, A. S. Novikov, and N. A. Bokach, Copper(II) Prevents the Saccharine-Dialkylcyanamide Coupling by Forming Mononuclear (Saccharinate)(Dialkylcyanamide) copper(II) Complexes, *Inorganics*, 2021, 9(9), 69; DOI: 10.3390/inorganics9090069;

3. Ю. Н. Тойкка, А. С. Мерещенко, Г.Л. Старова, Н. А. Бокач, Синтез, строение и люминесцентные свойства йодидных кластерных комплексов меди(I) с диалкилцианамидными лигандами, *Журнал общей химии*, 2022, 92(8), стр. 1275–1283.

1. Обзор литературы

1.1 Комплексы меди(I) и (II) с N-донорными лигандами

Медь образует с N-донорными лигандами большое количество разнообразных комплексных соединений, многие из них широко распространены в природе и применяются в различных областях науки и техники. Например, имидные комплексы представляют интерес в области медицины в связи с их антиоксидантной активностью, так как являются моделями природного антиоксиданта – фермента супероксид-дисмутазы [19, 20]. Известны различные комплексные соединения меди с порфириновыми лигандами, с аминокислотами, сахаринатами, которые зарекомендовали себя в противораковой терапии [21, 22].

Согласно теории ЖМКО Пирсона, медь(II) хорошо образует различные координационные соединения с N-донорными лигандами, так как ион металла является жесткой кислотой, а N-доноры – жестким основаниями. Медь(I) является более мягкой кислотой, однако также способна образовывать устойчивые комплексы с N-донорами. N-донорные лиганды часто представляют из себя нейтральные молекулы, например, производные аммиака, гидразина, аминов, аминокислоты, нитрилы, пиридиновые производные и другие азотистые гетероциклы, где электронная пара азота не вовлечена в ароматическую систему, реже – депротонированные частицы, такие как цианиды, имидазы, производные пиррола, имидазола и других гетероциклических азотистых соединений, где электронная пара азота задействована в ароматической системе. Существуют лиганды, не содержащие кратные связи при атоме азота, которые являются чистыми σ -донорами, в то время как N-доноры с кратными связями могут также быть как π -донорами, так и π -акцепторами при взаимодействии с металлом [17, 18]. Именно лиганды с кратными связями играют важную роль в реализации слабых взаимодействий, таких как π -стекинг.

Например, известно большое количество комплексов меди с нитрильными лигандами – некоторые из них являются удобными предшественниками для синтеза других соединений меди. Для нитрильных медных комплексов хорошо изучены строение и реакционная способность и каталитические реакции с участием данных комплексов [20]. Нитрилы являются часто используемыми растворителями, поэтому молекулы RCN ($R = \text{Alk}, \text{Ar}$) нередко входят в состав кристаллосольватов комплексов [23].

В диссертационной работе будет сделан упор на изучение закономерностей образования комплексов меди(I) и (II) диалкилцианамидными лигандами NCNR_2 , которые являются родственными с нитрильными, однако такие комплексные соединения до сих пор малоизучены и сведения о них не систематизированы, поэтому далее стоит упомянуть о строении известных комплексных соединений с диалкилцианамидами.

1.1.1 Особенности строения комплексных соединений с диалкилцианамидами

На сегодняшний день получены и исследованы различные диалкилцианамидные комплексы с металлами I–XVIII групп периодической таблицы. В научной группе В. Ю. Кукушкина и Н. А. Бокач были получены и описаны различные диалкилцианамидные комплексы Pt(II) и Pt(IV), Pd(II), Ni(II), Zn(II) [24]. В свою очередь, диалкилцианамидные комплексы Cu, особенно Cu(II), изучены мало и представлены в литературе всего лишь несколькими примерами, а реакционная способность координированных к меди NCNR_2 также недостаточно исследована [24, 25].

Известно, что диалкилцианамиды, как и обычные нитрилы NCR , могут координироваться к металлу разными способами: (1) терминальное σ -связывание, $\eta^1\text{-NCNR}_2$; (2) боковое π -связывание, или $\eta^2\text{-NCNR}_2$; и (3) смешанное σ -, π -связывание, или $\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-NCNR}_2$. Терминальная координация более распространена, данный тип связывания характерен для комплексов металлов VII–XI групп и известен для некоторых представителей VI группы [24].

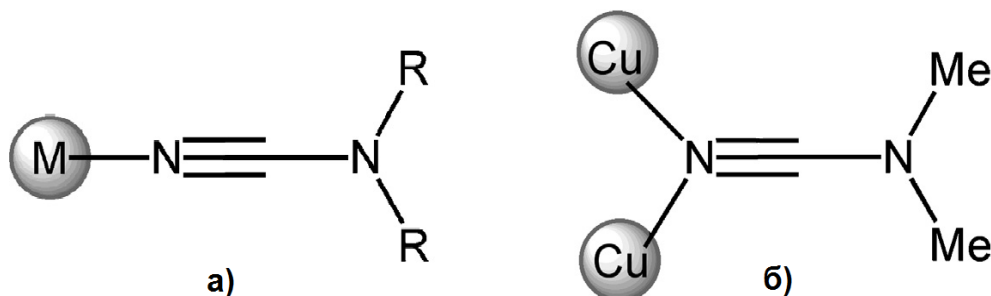


Рисунок 1. Терминальная координация диалкилцианамидов в случае монодентатной координации (а) и мостиковой (б)

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) расстояние $C\equiv N$ в лигандах $NCNR_2$ варьируется от 1.11(1) до 1.17(2) Å, а длина связи $C-NR_2$ лежит в интервале 1.26(1)–1.36(1) Å и близка к длине двойной $C=N$ связи, что говорит о достаточно сильном сопряжении между неподеленной электронной парой азота в NR_2 и π -связью фрагмента $C\equiv N$ [26].

Согласно литературными данным, при η^1 -координации $NCNR_2$ частота колебаний группы $C\equiv N$ в диалкилцианамидов увеличивается, если металл находится в низких степенях окисления, в то время как для комплексов металлов с высокими степенями окисления наблюдается обратная ситуация (частота уменьшается) вследствие усиления связи металл-лиганд. Так, по данным инфракрасной (ИК) спектроскопии, η^1 -координация сопровождается увеличением частоты колебания связи $\nu(C\equiv N)$ на 80–100 cm^{-1} , что связывают с σ -донированием неподеленной электронной пары некоординированного атома азота. В комплексных соединениях с нитрилами из-за отсутствия второго атома азота, наоборот, наблюдается уменьшение $\nu(C\equiv N)$ в комплексах с металлами в низких степенях окисления и увеличение в случае высоких степеней окисления. Это наблюдение дает косвенное подтверждение лучших σ -донорных и/или низких π -акцепторных свойств диалкилцианамидов по сравнению с нитрилами без дополнительного атома азота [24].

При рассмотрении комплексов меди(I) стоит отметить, что нитрильные комплексы, аналогичные диалкилцианамидным, представлены в литературе достаточно широко. В частности, нитрильные комплексы меди(I) вида $[Cu(NCR)_4](X)$ ($X = ClO_4^-, BF_4^-$; $R = Alk, Ar, CH=CH_2$) довольно хорошо изучены и широко применяются, например, в каталитических реакциях [27–29]. Известны и смешаннолигандные нитрильные комплексы типа $[CuL(NCMe)](X)$ ($L =$ трис-пиразолилметановый или трис-пиразолилборатный лиганды; $X = BF_4^-, PF_6^-$) [30–32], однако полиядерных соединений меди(I) с нитрилами крайне мало, а с диалкилцианамидами они практически неизвестны. Например, малоустойчивый нитрильный комплекс с ядром Cu_4I_4 получен только с ацетонитрилом [33].

В отличие от нитрильных комплексов, комплексы меди с цианамидами изучены гораздо меньшей степени. В качестве немногочисленных примеров можно привести медные диалкилцианамидные комплексы типа $[Cu(NCNMe)_2(DPEphos)][BF_4]$ ($DPEphos$ – бис(2-дифенилфосфинофенил)эфир) [34], $[Cu(NCNR_2)_4](BF_4)$ [35] или с 3,5-диметилпиразолилом $[Cu\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}(NCNR_2)][BF_4]$ [36] ($R = Me, Et, \frac{1}{2}C_3H_{10}, \frac{1}{2}C_4H_8O, \frac{1}{2}C_4H_8, \frac{1}{2}CH_2Ph$), а также биядерные комплексы с бис(дифенилфосфино)метаном $[Cu_2(NCNMe)_3(dppm)_2][BF_4]_2$ и $[Cu_2L(NCNMe)_2(dppm)_2][X]$ ($L = ClO_4^-, NO_3^-$; $X = BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^-$) [37].

Реакционная способность комплексов меди с цианамидами изучена на примере ряда соединений. Так, для соединений $[Cu(tpm)(NCNR_2)](BF_4)$ (tpm – трис(пиразолил)метан) показана малая устойчивость и склонность к окислению до $[Cu(tpm)_2](BF_4)_2$ на воздухе [38]. В

работе [39] показано, что координация цианамидов NCNR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$) к меди(I) приводит к их электрофильной активации в реакции с кетонитронами $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}^+(\text{O}^-)\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$), причем данная реакция протекает каталитически в присутствии комплекса меди $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ (0,1 экв) с образованием 2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолов.

Стоит упомянуть, что в настоящее время нет опубликованных примеров, промотированных медью(II) реакций дизамещенных цианамидов NCNR_2 с нуклеофилами или 1,3-диполями, но известны реакции нитрилов, промотируемые медью(II). Так, в сравнительно недавней работе [36] сообщается о реакции нитрилов RCN ($\text{R} = \text{Me}, 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{N}_2$ – 2-пиримидинил) с пиразолом PzH в присутствии солей меди(II) CuX_2 ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$) и образовании комплексов $[\text{Cu}\{\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{Pz}\}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Cu}_4(\text{Pz})_4\{\text{NH}=\text{C}(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{N}_2)\text{Pz}\}_2(\text{MeOH})_2(\text{ClO}_4)_2]$, содержащих органические иминолиганды – продукты присоединения пиразола к нитрильной группе. В работах [40, 41] были изучены реакции дицианамидов $(\text{CN})_2\text{NH}$ с различными нуклеофилами в присутствии солей меди(II). Так, реакция в системе $\text{Cu}^{2+}/(\text{CN})_2\text{N}^-/\text{HNu}$ ($\text{HNu} = \text{PzH}, \text{MeOH}$) приводит к образованию координированных продуктов моно- $[\text{NCNC}(\text{Nu})=\text{NH}]$ и бис-присоединения $[\{\text{HN}=\text{C}(\text{Nu})\}_2\text{N}]$, выделенных в составе комплексов меди различной ядерности.

Таким образом, информации о структурных типах комплексов меди(I) и (II) с диалкилцианамидами, о закономерностях их образования, строения и реакционной способности недостаточно, следовательно данный вопрос требует более подробного изучения.

1.1.2 Кластерные соединения на основе галогенидов меди(I) и (II)

Тетраядерные кластеры на основе галогенидов меди(II)

Известно, что безводные CuCl_2 и CuBr_2 представляют собой вещества с частично ковалентными связями, что говорит о потенциально высокой возможности взаимодействия данных частиц друг с другом с образованием различных кластеров. Мономерные CuCl_2 и CuBr_2 существуют в газовой фазе при высоких температурах. Координационные числа $\text{Cu}(\text{II})$ в большинстве случаев варьируются от четырех до шести, и структуры обычно искажаются от идеальной геометрии из-за эффекта Яна-Теллера. Так, комплексы с формулой $[\text{CuCl}_3]^-$ обычно существуют в виде плоских димеров $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, а анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ наблюдается в тетраэдрической или плоско-квадратной полимерной форме (рисунок 2) [42].

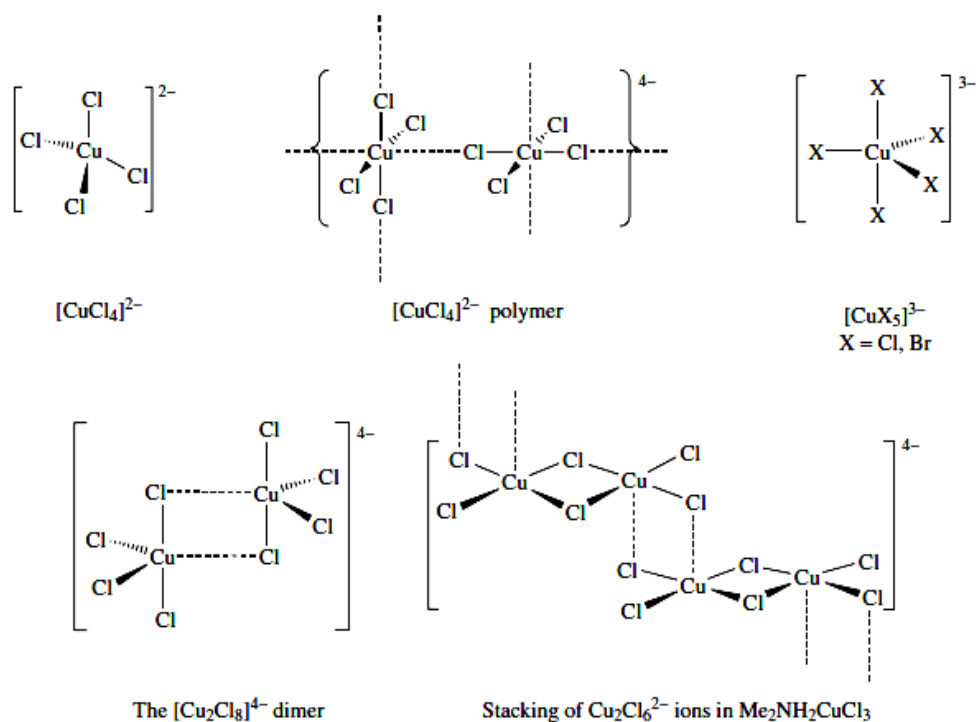


Рисунок 2. Анионные галогенидные комплексы меди(II)

Гидраты $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ввиду наличия атома кислорода в молекулах воды, склонны к образованию оксидокластеров с ядром $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}$ при добавлении различных координирующих растворителей, в том числе N-доноров. Так, согласно литературным данным, реакции гидратов $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с растворителями, такими как метанол, ацетон, ацетонитрил, ТГФ, ДМФА, ДМСО при добавлении основания (K_2CO_3 или $t\text{-BuONa}$) приводят к образованию μ_4 -оксидокластеров типа $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{Solv})_4]$ (Solv = растворитель) [43].

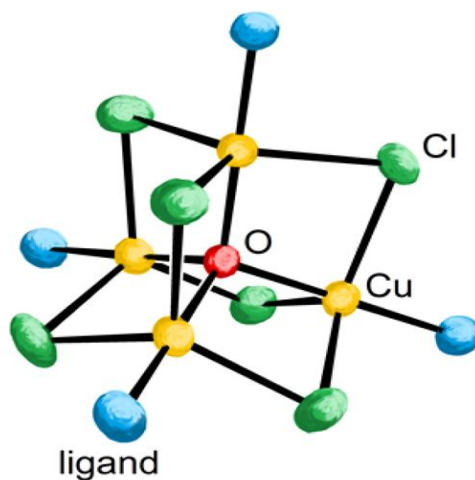


Рисунок 3. Схематичное изображение μ_4 -оксидокластеров $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{OL}_4$

Для кластеров $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{OL}_4]$, как и для других медных комплексов характерны реакции замещения лигандов или образование кристаллосольватов (сокристаллизатов). Так, в работе [43] получен кластер с тетрагидрафураном (THF) и мочевиной (Urea) $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{THF})(\text{Urea})_3] \cdot 3\text{THF} \cdot \text{Urea}$, при этом три замещенные молекулы THF остаются в непосредственной близости от самого кластера, в составе второй координационной сферы (рисунок 4).

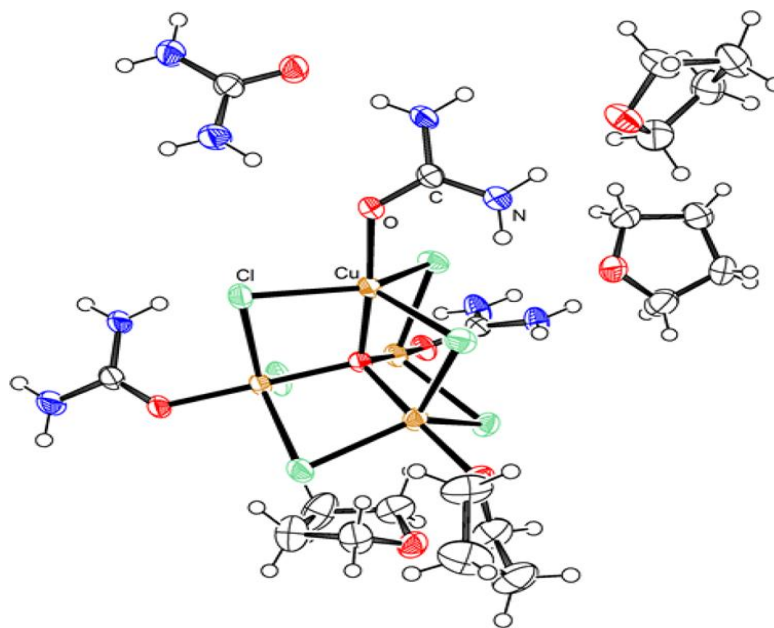


Рисунок 4. Структура сокристаллизата кластера $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{THF})(\text{Urea})_3] \cdot 3\text{THF} \cdot \text{Urea}$

Кластеры $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{OL}_4]$ ввиду наличия нескольких металлоцентров являются потенциально более эффективными катализаторами нежели моноядерные комплексы меди(II). Соответственно образование вышеуказанных тетраядерных кластеров позволяет объяснить, почему при использовании $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в большинстве каталитических окислительно-восстановительных реакций обеспечивается именно многоэлектронный перенос [44]. В работе [45] с помощью кластера с бензиламиновым лигандом $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{PhNH}_2)_4]$ был проведен ряд каталитических реакций, таких как селективное окисление этанола, окисление пирокатехина и его производных, гидроксирование алифатических связей C-H с помощью H_2O_2 .

Бромидные кластеры $\text{Cu}_4\text{Br}_6\text{OL}_4$ с различными N-донорами, такими как пиридин, никотин и другие амины были получены в работах [46,47], однако в гораздо меньшем количестве, чем хлоридные аналоги, а их каталитические свойства малоизучены и не сопоставлены со свойствами аналогичных хлоридных кластеров. Были синтезированы и смешанногалогенидные кластеры состава $\text{Cu}_4\text{Br}_n\text{Cl}_{(6-n)}\text{O}(\text{3-CNPy})_4$ и изучены некоторые их физико-химические свойства [48].

До недавнего времени еще не было получено кластеров с ядром $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{OL}_4$ с диалкилцианамидными лигандами, поэтому одной из задач в диссертационной работе является их получение, характеристика и изучение их физико-химических свойств.

Тетраядерные кластеры на основе галогенидов меди(I)

Галогенидные комплексы меди(I) привлекают постоянный интерес исследователей в связи с их значимой ролью в качестве катализаторов органических реакций [49, 50], участием комплексов в фотокаталитических процессах [51, 52], созданием материалов с различными люминесцентными [6, 8, 53], сорбционными и сенсорными свойствами [7].

Например, известные кубаноподобные кластеры меди(I) с ядром Cu_4X_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с различными органическими *N*- и *P*- или *S*- донорными лигандами люминесцируют как в растворе, так и в твердой фазе. Расстояния между четырьмя тетраэдрически ориентированными центрами меди зависят как от галогенида *X*, так и от лиганда *L*. Различные тетраядерные комплексы $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$ (рисунок 5) демонстрируют металлофильные взаимодействия $\text{Cu}-\text{Cu}$, которые способны оказывать влияние на люминесцентные свойства, в частности из-за внутрикластерного электронного переноса. Подобные взаимодействия присутствует практически у всех кластеров $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$, независимо от лиганда, что подтверждает расстояние $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 2.60\text{-}2.80\text{ \AA}$, которое меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.8 \AA) [6, 8, 53–56] (см. раздел 1.2.1).

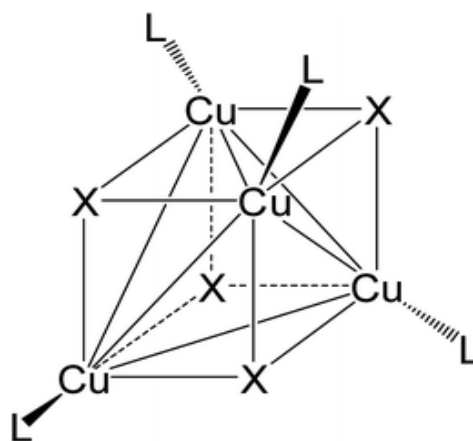


Рисунок 5. Схематичное изображение кластеров $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4$

Кластеры с ядром Cu_4I_4 гораздо более устойчивы во внешней среде, по сравнению с аналогами с ионами хлора или брома, что расширяет область применения именно иодидных

кластеров. Особенность иодидных кластеров Cu_4I_4 заключается в том, что они интенсивно люминесцируют при различных температурах (также обладают термохромизмом и сольватохромизмом) в твердом состоянии и умеренно люминесцируют в растворе, характеризуется высокими квантовыми выходами, большими диапазоном эмиссии и временами жизни. Данные фотофизические параметры являются важными в оптоэлектронике при разработке светодиодов [53–59]. В отличие от иодидных кластеров, хлоридные и бромидные очень слабо люминесцируют в растворе и кристаллическом состоянии, что связано с эффектом «тяжелого атома» йода, у которого выше спин-орбитальное взаимодействие, что в свою очередь увеличивает вероятность внутрикластерного электронного перехода $\text{Cu}-\text{X}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}$ из триплетного состояния в синглетное. Для кластеров с ядром Cu_4X_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) вероятность подобного перехода мала из-за более низкого спин-орбитального взаимодействия более ранних галогенов [53].

Например, в работах [6, 8] кластеры $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ с N-донорными замещенными производными пиридина ($\text{L} = 3,5\text{-Me-Py}, 3\text{-Cl-Py}$) и P-донорами ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) были предметом большинства количественных фотофизических исследований по кластерам галогенидов меди(I). Авторы пришли к выводу, что высокая структурная гибкость фрагмента Cu_4I_4 делает комплексы на основе такого ядра чувствительными к изменениям во внешней среде, и способными к проявлению сольватохромной, термохромной и механохромной люминесценции. Согласно литературным данным, [53] для многих кластеров кубанового типа $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ с N-донорными лигандами ($\text{L} = \text{Py}$, замещенные пиридины, анилины, амины, MeCN) длинноволновая эмиссия, обусловленная кластер-центрированными переходами металл-металл $d \rightarrow s, p$ и йод \rightarrow металл, лежит в области 550–630 нм. Поэтому в кластерах йодида меди(I) с различными диалкилцианамидными лигандами стоит предполагать аналогичные фотофизические характеристики.

Для кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ возможно и гетеролигандное окружение и образование сокристаллизатов, как и для вышеупомянутых $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{OL}_4]$. В отличие от галогенидных кластеров меди(II), для кластеров меди(I) известно крайне мало сокристаллизатов согласно данным кристаллографической базы данных CSD. В работах [57–59] подробно описываются сокристаллизаты с толуолом, дихлорметаном или тетрагидрафураном $[\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-picoline})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Py})_4] \cdot \text{THF}$, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2.5\text{C}_7\text{H}_8$, где сольватные молекулы входят в состав второй координационной сферы, как в случае с кластерами галогенидов меди(II). Авторы работы [57] проводят сравнительную характеристику фотофизических свойств сокристаллизата $[\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-picoline})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ с бессольватным кластером $[\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-picoline})_4]$. При переходе от кристаллосольвата к бессольватному кластеру в спектрах эмиссии при комнатной температуре изменятся как

положение максимума (с 580 на 641 nm), так и интенсивность, времена жизни (с 8 до 8,4 μ s) и длины волн в спектрах возбуждения (с 350 на 310 nm). Однако, литературных данных по сопоставлению подобных объектов недостаточно, поэтому сокристаллизаты кластеров с ядром Cu_4I_4 требуют более широкого массива новых соединений для дальнейшего подробного изучения влияния сольватных молекул на основные фотофизические свойства.

1.1.3 Комплексные соединения на основе сахаринатов

Помимо вышеупомянутых нейтральных диалкилцианамидных лигандов и разнообразных координационных соединений меди на их основе, интерес в области химии меди также представляют имидные лиганды $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$, причем R_1 и R_2 содержат электроноакцепторные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2$, $-\text{HSO}_3$, $-\text{CON}$, $=\text{O}$, $-\text{CF}_3$ и т.д.), за счёт которых довольно легко происходит процесс депротонирования при комплексообразовании. Эти лиганды зачастую полидентатны и полифункциональны, что объясняет большое разнообразие комплексов с переходными металлами. Полифункциональные лиганды – лиганды преимущественно органической природы, обладающие несколькими функциональными группами, способными координироваться к металлическим центрам через определенные атомы, что приводит к образованию устойчивой упорядоченной определенным образом пространственной структуры.

Имиды в целом более жесткие лиганды согласно теории ЖМКО Пирсона, нежели диалкилцианамиды, ввиду своего отрицательного заряда на атоме азота. Однако, путем изменения размера лиганда, а также варьирования различных функциональных электроноакцепторных групп, параметр жесткости/мягкости можно целенаправленно менять, что позволяет получать устойчивые комплексные соединения со всеми переходными металлами. Известно, что полидентатные имидные лиганды (рисунок б) широко используются как линкеры для создания различных супрамолекулярных мотивов, в том числе пористых металлоорганических каркасов (MOFs), которые активно применяются в химическом катализе или селективной сорбции молекул [60-63].

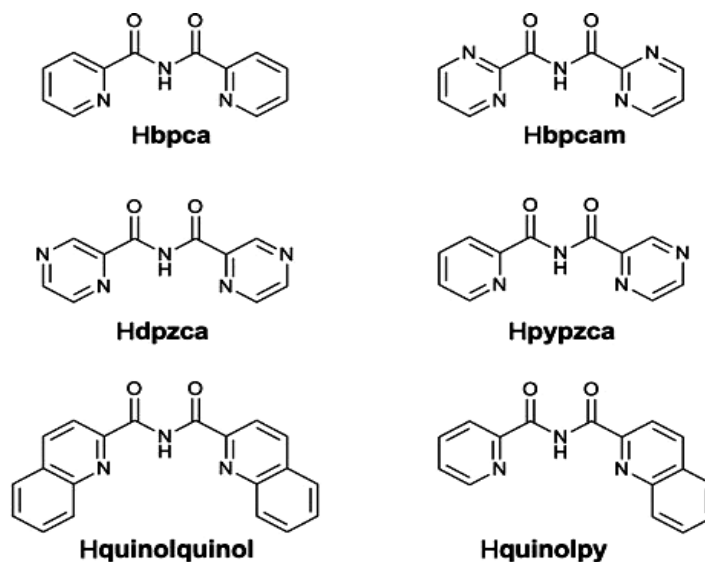


Рисунок 6. Имидные лиганды в качестве линкеров для получения MOFs [61]

Стоит отметить сахарин (HSac) в качестве лиганда, который в дальнейшем будет фигурировать в экспериментальной части работы. Интерес к сахарину (HSac) и сахаринату (Sac^-) как к представителю имидоподобного лиганда обусловлен тем, что он является полифункциональным лигандом (рисунок 7) в химии переходных металлов [64]. Сахаринат-анион может существовать во внешней сфере как противоион, а молекула сахараина входит во вторую координационную сферу в составе кристаллосольвата, чаще всего за счет водородных связей. Таким образом, сахарин служит в качестве потенциального строительного блока для дизайна новых различных молекулярных ансамблей.

Получение некоторых медных комплексов с сахаринатом рассмотрено в статье [65], где были описаны реакции с введением дополнительных лигандов (H_2O , PPh_3 и NH_3) в комплекс состава $[\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, при этом сахарин координирован к меди через азот. Согласно данным РСА и других физико-химических методов анализа полученных продуктов, образовывались новые смешаннолигандные комплексы меди(I) и (II), в которых сахаринат координируется к меди четырьмя различными способами (рисунок 8), включая семикоординацию через сульфонильный атом кислорода. Таким образом, координационные свойства сахарината адаптируются в каждом конкретном случае к жесткости/мягкости иона металла, стерическим факторам образования комплекса и/или к стабилизации кристаллической структуры получаемого соединения.

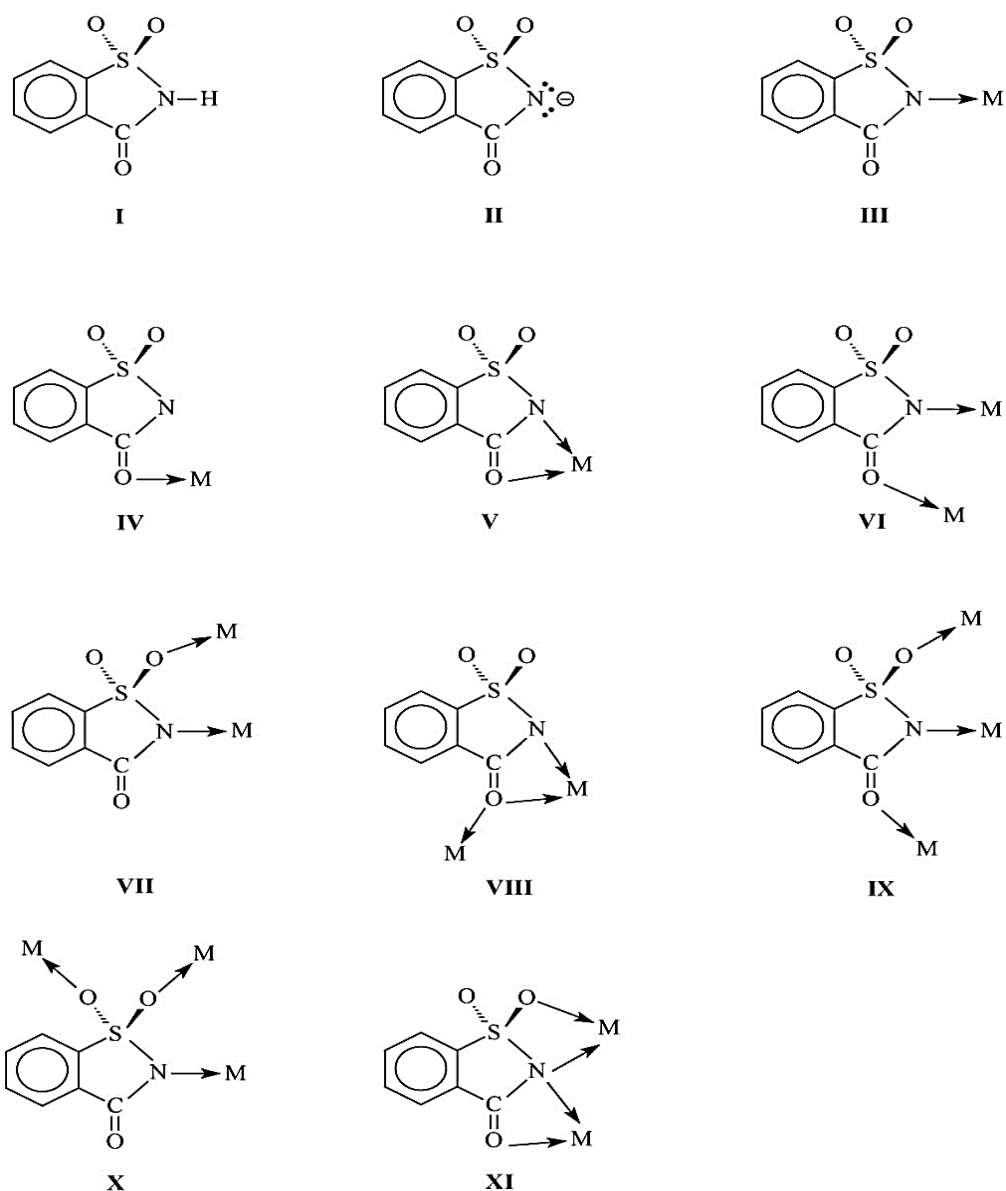


Рисунок 7. Различные способы координации сахарина к металлам [64]

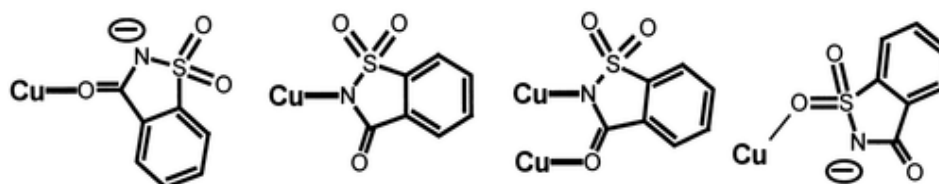


Рисунок 8. Способы координации сахарина к меди [65]

Еще один пример полифункциональности сахаринатного иона показали авторы работы [66], в которой исследовали влияние метода кристаллизации на состав получаемых

сахаринатных комплексов и координацию лиганда к металлоцентру. Согласно данным РСА медленное упаривание реакционной смеси, содержащей медь(II), сахарин и пиридазин (pydz), в смеси H₂O/MeOH (1:2) дает моноядерный комплекс [Cu(Sac)₂(H₂O)(pydz)₂], тогда как метод медленной диффузии с использованием диэтилового эфира приводит к полимерному комплексу [Cu(μ-OH)(μ-Sac)(μ-pydz)]_n. Лиганды в этих комплексах демонстрируют разные способы координации, и участие сульфонильного кислорода в сахарине в связывании металла в полимерном комплексе является довольно редким примером при координации к меди(II).

Для сахаринатов возможно образование биядерных комплексов. Например, в работе [67] в качестве второго лиганда наряду с сахаринатом использовали имидазол, в итоге получался биядерный гетеролигандный комплекс [Cu₂(Sac)₄(im)₄] (im = имидазол), в котором сахаринат-анионы являются мостиковыми лигандами.

Еще одной важной особенностью структурной химии комплексов с сахарином является образование пространственной сетки водородных связей в кристаллах. В статье [68] показано, что [M(Sac)₂(H₂O)₄] (M = Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) реагируют с никотинамидом (dena) с образованием смешаннолигандных комплексов, [M(Sac)₂(dena)(H₂O)]·H₂O, в структуре которых реализуется одномерная сетка водородных связей за счет координированной воды и лигандов соседних молекул.

Сахарин ввиду своей низкой токсичности применяется не только в пищевой промышленности в качестве подсластителя, но и в области медицины. Так, сахарин может быть потенциально полезен в качестве противоядия при отравлении металлами, как лиганд для хелатотерапии [69]. Это связано с большой устойчивостью и крайне малой растворимостью полимерных сахаринатных комплексов, например, Pb(II), Tl(I) или Ag(I). Комплексы [Zn(Sac)₂(H₂O)₄]·2H₂O и [Cu(Sac)₂(H₂O)₄]·2H₂O показали определенный ингибирующий эффект *in vitro* в отношении карбоангидразы, что может потенциально помочь при лечении глаукомы, заболеваний почек и нервной системы [70].

В области фармацевтики известно, что образование так называемых сокристаллизатов (кристаллосольватов) имеет большое практическое значение в разработке методов доставки лекарств из-за эффекта повышения их растворимости в воде [71]. Сахарин хорошо образует сокристаллизаты и способен связываться с беками, поскольку он может выступать как донор ВС (за счет NH группы), и как акцептор ВС (C=O или SO₂ группы) [72]. Соответственно, аналогичные области применения ожидаемы и для комплексов различных металлов с сахарином, поэтому изучение особенностей образования и строения комплексов с вышеуказанным лигандом не теряет свою актуальность.

1.2 Слабые взаимодействия

1.2.1 Основные понятия и характеристики слабых взаимодействий

В связи с тем, что вышеупомянутые молекулы (диалкилцианамиды и сахарин) содержат π -системы, а сахарин способен образовывать водородные связи, эти молекулы (лиганды) потенциально могут быть участниками слабых взаимодействий, о которых далее пойдет речь в разделе.

На сегодняшний день известно множество различных типов нековалентных взаимодействий (таблица 1), такие как водородные связи [73, 74], галогенные, халькогенные, пниктогенные связи [75–78], металлофильные взаимодействия [79, 80], π -стекинг [81], электростатические взаимодействия ионов между собой или с π -системой [82, 83]. Если ковалентное, донорно-акцепторное или ионное связывание реализуется за счет образования общих электронных пар или ионов с полным переносом заряда, то основной вклад в образование нековалентных взаимодействий вносят электростатические, дисперсионные, поляризационные силы и/или частичный перенос заряда. Основное отличие нековалентных взаимодействий от ковалентных, представленных в таблице, заключается в том, что их энергия связи достаточно мала по сравнению с энергией ковалентной/ионной связи, однако общая энергия множества нековалентных взаимодействий значительна, и нужно учитывать их влияние на химические и физические свойства веществ.

Известно, что эти слабые взаимодействия играют большую роль в кристаллохимическом дизайне различных супрамолекулярных структур, что помогает искусственно создавать материалы с определенным строением и свойствами (фотофизическими, электрохимическими, магнитными и т.д.) [13, 72 – 84].

Таблица 1. Усредненные энергии различных видов слабых взаимодействий по сравнению с ковалентной и ионной связью [72–83]

Вид взаимодействия	Энергия связи, кДж/моль
Галогенные/халькогенные/пниктогенные связи	2 – 30
Металлофильные взаимодействия	5 – 20
Водородные связи	3 – 100
π -стекинг (π - π -взаимодействия)	1 – 50
Электростатические взаимодействия	20 – 30
Взаимодействия ионов/электронных пар с π -системой	5 – 80
Гидрофобные взаимодействия	1 – 40
Ковалентная связь, ионная связь	300 – 900

Более подробно остановимся на некоторых видах слабых взаимодействий, которые будут представлены в обсуждении собственных результатов. Одним из видов слабых взаимодействий является *галогенная связь* (ГС), которая представляет собой преимущественно электростатическое взаимодействие $R-X\cdots Y$ (X = галоген, R – радикал, ковалентно связанный с галогеном) между нуклеофильным центром Y (акцептором ГС) и областью положительного потенциала на атоме галогена X в $R-X$ (донором ГС), которая относится к σ -дырочным взаимодействиям.

Политцером и соавт. в работе по изучению слабых взаимодействий [12] были введены понятия σ -дырки и π -дырки для описания характера расположения области положительного потенциала на частице – доноре взаимодействия. При расположении области положительного потенциала вдоль вектора ковалентной связи образуется σ -дырка, а при перпендикулярном молекулярному каркасу – π -дырка (чаще при наличии кратных связей); соответственно, взаимодействия можно поделить на σ -дырочные и π -дырочные (рисунок 9).

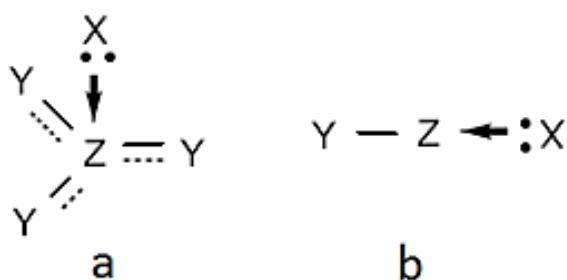


Рисунок 9. Образование нековалентных контактов (X – донор электронной плотности, Y – акцепторная группа, Z – элемент) через π -дырку (a) и σ -дырку (b).

Для идентификации наличия слабых взаимодействий, в том числе и галогенной связи, предлагается два геометрических критерия. Первый заключается в том, чтобы расстояние между X и Y ($Y = F, O, N, Cl$ и т. д.) было меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов (Σ_{vdw}). В литературе предлагается несколько шкал для ван-дер-ваальсовых радиусов, например, база радиусов Бонди предложена в работе [85], в которой для большинства элементов предлагаются наименьшие их величины. Однако при изучении большого количества статистических данных по нековалентным взаимодействиям вышеупомянутые радиусы оказываются слишком малы и близки к ковалентным, поэтому, возможной альтернативой могут выступить ван-дер-ваальсовые радиусы Роуланда [86].

Второй критерий предполагает, что для ГС почти всегда угол $\angle(R-X\cdots Y)$ близок к 180° . Вышеуказанные геометрические параметры можно довольно легко получить из результатов рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов, который является наиболее подходящим методом идентификации ГС [87].

Ранее упоминалось, что водородную связь (ВС) могут образовывать различные N -донорные лиганды, такие как амины, имиды, аминокислоты и т.д., причем как в качестве доноров, так и акцепторов, в зависимости от типа координации. Для получения новых комплексных соединений, а также для изучения их свойств, важно понять механизм образования и критерии оценки нековалентных взаимодействий, в частности водородных связей.

Водородная связь (ВС) – это межмолекулярное взаимодействие, которое возникает между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом электроотрицательного химического элемента, и атомом другого электроотрицательного элемента. Атом водорода, будучи связанным с электроотрицательным атомом, испытывает дефицит электронной плотности и электростатически (с донорно-акцепторной составляющей) притягивается ко второму электроноизбыточному атому. Обычно водородную связь обозначают следующим

образом: R–H•••Y (Y – нуклеофильный атом, акцептор водородной связи: F, O, N, реже P, S), причем R содержит электроотрицательные атомы [73, 74].

ГС являются ближайшими аналогами ВС, где в ГС роль атома водорода – кислоты Льюиса выполняет атом галогена. Критерий суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди и Роуланду также применим к оценке наличия водородных связей. Однако важным отличием ГС от ВС являются более строгие угловые ограничения для ГС (рисунок 10). Так, согласно рекомендациям ИЮПАК, для ВС угол R–H•••Y обычно больше 110°, тогда как для ГС характерен угол R–X•••Y, близкий к 180° [12, 77, 78].

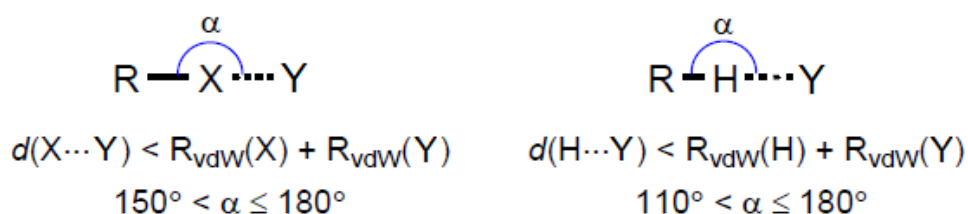


Рисунок 10. Сравнение галогенной (слева) и водородной связей (справа).

Еще одним видом нековалентного взаимодействия, о котором стоит упомянуть и который будет рассматриваться в обсуждении результатов, это взаимодействия частиц (ионов, неподеленных электронных пар) с π-системой и π-стекинг (между ароматическими фрагментами молекул). Диалкилцианамидные лиганды, а также иминоподобный лиганд сахарин(ат) содержат в себе как π-системы (кратные связи), так и неподеленные электронные пары.

С точки зрения химии, π-взаимодействия представляют собой тип нековалентного взаимодействия, в которых π-системы образуют связывание с другими молекулами, частицами или π-системами. В качестве партнеров π-систем могут в зависимости от условий (в частности, от распределения электронной плотности) выступать молекулы, содержащие неподеленные электронные пары, катионы, дырки (частицы с дефицитом электронной плотности) или кратные связи в составе углеродного скелета, функциональных групп (ароматические, нитрильные, изоцианидные, карбонильные, карбоксильные, сульфоксидные и т.д.). Также π-взаимодействие может быть реализовано за счет связывания π-системы с металлоцентром (катионным или нейтральным), с анионом [81, 88]. К частному случаю электростатического π-взаимодействия относят π-стекинг, где область π-системы с отрицательным зарядом (π-акцептор), богатая электронной плотностью взаимодействует с областью с положительно заряженным π-донором (π-дыркой). Критерий суммы ван-дер-

ваальсовых радиусов (Σ_{vdW}) остается применимым и в этом случае. Однако значения углов в π -взаимодействиях могут быть различны, в зависимости от стерического фактора и от того, какие именно частицы взаимодействуют между собой (рисунки 11, 12).

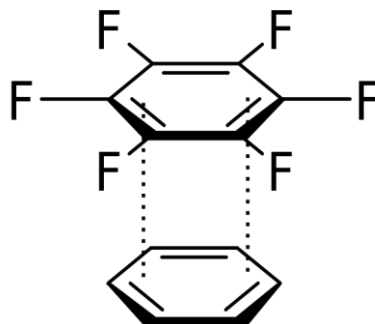


Рисунок 11. π -стекинг между ароматическими молекулами,
 $\angle_{\text{межплоскостной}}(C_6F_6 \cdots C_6H_6) = 180^\circ$ [88]

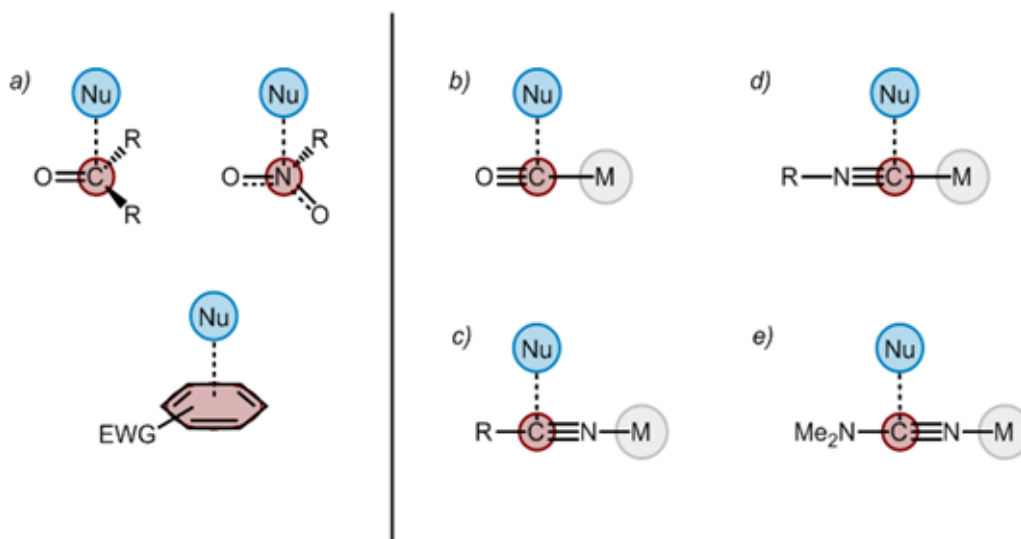


Рисунок 12. π -взаимодействия между π -дырками органических молекул (a), π -дырками лигандов в комплексах (b-e) и молекулой акцептора (Nu) разной геометрии,
 $\angle(Nu \cdots \pi\text{-дырка}) = 90^\circ$ [89]

При рассмотрении основных видов слабых взаимодействий стоит отметить, что их подробное изучение является важной составляющей в химии, биологии и других научных областях. Одним из примеров слабых взаимодействий, играющих очень важную роль в живых

организмах, является π -взаимодействие ароматических колец в составе азотистых оснований соседних пар комплементарных нуклеотидов в молекуле ДНК [90].

Кроме экспериментальных методов идентификации слабых взаимодействий, их наличие может быть подтверждено теоретически, например, с помощью сочетания методов теории функционала электронной плотности (DFT) [91] и теории «атомов в молекулах» (AIM). Согласно AIM, критические точки связи (КТС), на поверхности теоретически рассчитанной электронной плотности $\rho(r)$ как функции от трех пространственных координат однозначно показывают все связывающие межмолекулярные взаимодействия, в том числе и нековалентные. Этот же метод позволяет оценить энергии соответствующих контактов E_{int} по полуэмпирическим корреляциям между локальными значениями энергии в КТС и прочностью слабых взаимодействий [92, 93].

1.2.2 Супрамолекулярные структуры как результат слабых взаимодействий

В современной химии происходит все большее сосредоточение на исследовании супрамолекулярных ансамблей, которые, в свою очередь, являются ступенью на пути к контролируемому созданию различных систем и наноматериалов с заданными свойствами.

Супрамолекулярная химия – относительно новый раздел химии, рассматривающий сложные соединения, такие как молекулярные ансамбли, ассоциаты стехиометрического/нестехиометрического составов, составные компоненты которых связаны между собой слабыми (нековалентными) взаимодействиями.

Формирование супрамолекулярных ансамблей может происходить самопроизвольно, за счет явления, называемого самосборкой. Главная движущая сила процесса самосборки – стремление системы к понижению энергии Гиббса путем образования новых химических связей, причем энтальпийный эффект здесь преобладает над энтропийным.

Основные классы супрамолекулярных соединений - кавитанды, криптанды, каликсарены, комплексы "гость-хозяин", катенаны, ротаксаны, гидраты, клатраты. К супрамолекулярным структурам можно также отнести липосомы, мицеллы, жидкие кристаллы и т.д. [94, 95].

Классический пример супрамолекулярных структур – соединения краун-эфиров (рисунок 13), в которых реализуется электростатическое взаимодействие π -электронов атома кислорода с катионом металла, причем диаметр полости должен соответствовать радиусу

иона. Еще одним примером супрамолекулярных структур являются молекулы, связанные водородными связями друг с другом. Например, в работе [96] молекулы воды в составе координационных соединений могут образовывать как линейные, так и пространственные цепи, которые способствуют стабилизации кристаллической структуры комплекса меди с 3-бромбензойной кислотой (3-Brbz) и никотинамидом(dena) (рисунок 14).

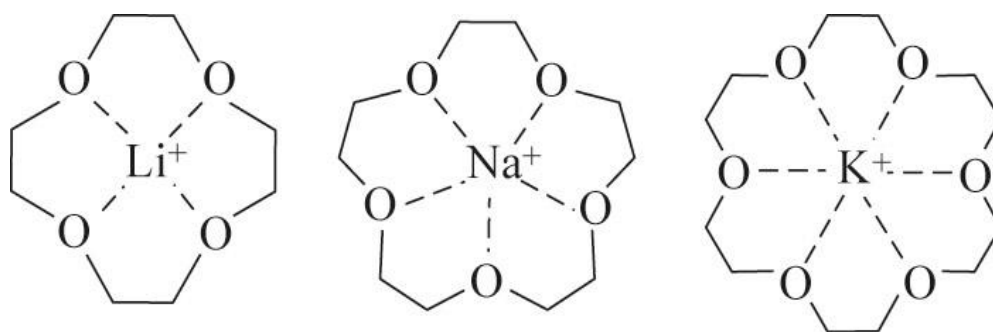


Рисунок 13. Комплексы типа «хозяин-гость», образованные краун-эфирами и ионами щелочных металлов [94].

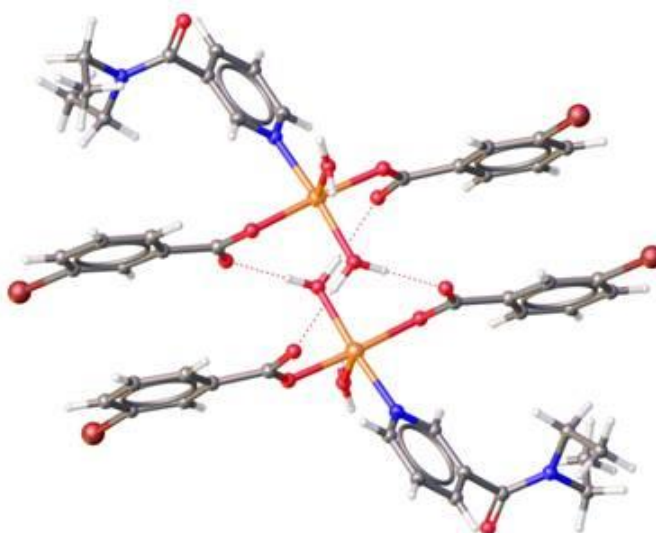


Рисунок 14. Фрагмент структуры (показаны две молекулы) супрамолекулярного полимера [Cu(3-Brbz)₂(dena)(H₂O)₂], образованного водородными связями [96]. Здесь и далее нековалентные контакты показаны пунктирными линиями.

Одним из перспективных направлений является получение различных супрамолекулярных структур на основе галогенных связей (ГС). Так, наличие ГС может сильно влиять на различные физико-химические свойства в получаемых структурах, такие как фотофизические [97], магнитные [98], реакционную способность [99]. Авторами в работе [97] была впервые показана связь между люминесценцией комплексного соединения платины(II) и образования им ГС. Сам по себе комплекс слабо люминесцирует в твёрдой фазе с квантовым выходом 3%. Однако продукты его сокристаллизации (рисунок 15) с XC_6F_5 и $1,4\text{-X}_2\text{C}_6\text{F}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), образующие супрамолекулярную структуру характеризуются квантовым выходом от 21% до 63%, что в 7–21 раза выше, чем квантовый выход люминесценции исходного кристаллического комплекса. Таким образом, данный пример подтверждает, что образование супрамолекулярных структур позволяет оказывать влияние на те или иные свойства материала.

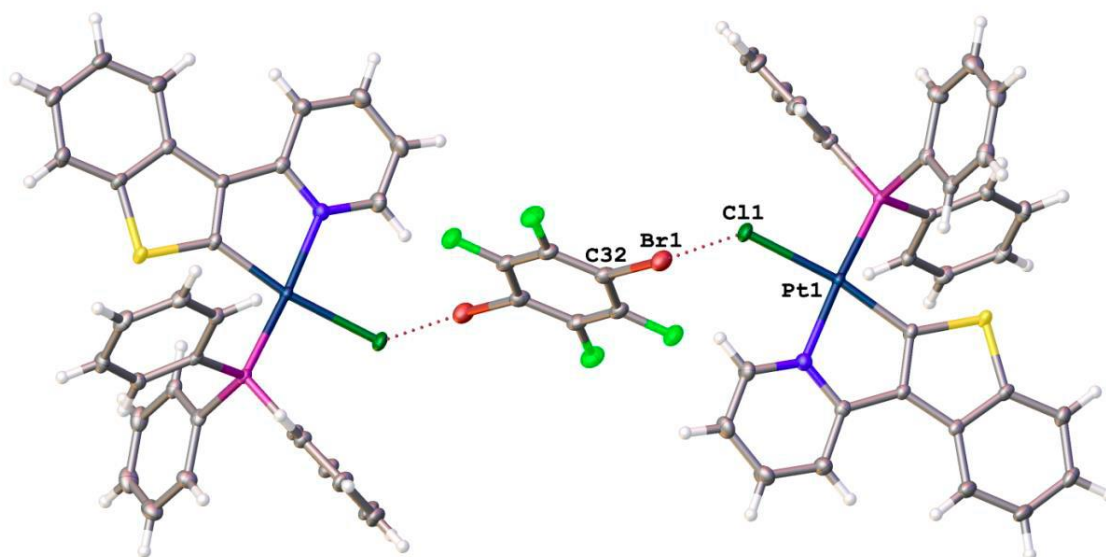


Рисунок 15. Структура супрамолекулярного комплекса Pt(II) с ГС посредством $1,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$ [97]

Обзор литературы в данной работе ограничивался рассмотрением лишь нескольких примеров супрамолекулярных структур, для одной из которых наиболее ярко выражено изменение фотофизических свойств. Однако, как в природе, так и в искусственно созданных объектах подобных структур насчитывается великое множество.

Завершая первый раздел работы, стоит отметить, что проведенный литературный обзор позволяет заключить, что данных о строении и реакционной способности комплексов меди с дизамещенными цианамидами и сахарином не так много. Изучив литературу по

нековалентным взаимодействиям, можно предположить, какие именно взаимодействия будут характерны для комплексов меди с N-донорными лигандами. Поэтому, разработка подходов к получению новых соединений, исследование реакционной способности диалкилцианамидов в присутствии соединений меди и других лигандов (в частности сахарина), поиск условий образования сокристаллизатов (кристаллосольватов, аддуктов) данных комплексов и выявление в них нековалентных взаимодействий являются актуальными и перспективными задачами.

2. Выбор объекта исследования, цель и задачи

В работе в качестве объектов исследования для получения новых структур были выбраны галогениды меди(II) ($\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) и йодид меди(I). Первые имеют хорошую растворимость во многих растворителях, а также подвижные галогенидные лиганды, в то время как CuI в отличие от других галогенидов меди(I) обладает большей устойчивостью во внешней среде, а также имеет хорошее сродство к N-донорам.

Галогениды меди(I) также способны образовывать стабильные комплексы различной ядерности, которые привлекают внимание в изучении различных физико-химических свойств, например, фотофизических. В качестве органических N-донорных лигандов использованы нейтральные дилалкилцианамиды и сахарин (в нейтральной и депротонированной форме). Выбор лигандов обусловлен образованием довольно прочных комплексов с медью, которые в свою очередь являются привлекательными для создания новых супрамолекулярных структур за счет различных видов слабых взаимодействий. Таким образом, в диссертационной работе была поставлена следующая цель:

Установить закономерности образования и особенности строения моно- и олигоядерных комплексов меди(I) и (II) с N-донорными лигандами, такими как диалкилцианамиды и сахаринат при различных условиях.

В рамках поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Исследовать влияние условий синтеза на образование олигомерных галогенидных кластеров меди(II) из $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и NCNR_2 ;
2. Установить структурные особенности полученных комплексов меди(II) $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$, и определить основные виды нековалентных взаимодействий с участием ароматических молекул (толуол – PhMe и стирол – $\text{PhCH}=\text{CH}_2$);
3. Изучить влияние введения сахарина (SacH) на направленность реакции в системе $\text{NCNR}_2/\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
4. Определить условия образования, строение и основные виды новых $\text{Sac}^-/\text{NCNR}_2$ комплексов Cu(II) , установить основные виды нековалентных взаимодействий с их участием;
5. Изучить взаимодействие галогенида меди(I) CuI с диалкилцианамидными лигандами NCNR_2 при различных условиях.

6. Исследовать особенности кристаллических упаковок кубановых кластеров $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ и их сокристаллизатов с донорами ГС (1,4-FIB и 1,4-FBB), выявить и сопоставить друг с другом основные виды слабых взаимодействий;
7. Изучить основные фотофизические свойства полученных кластеров $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$, такие как времена жизни люминисценции(τ) и квантовый выход (Q).

3. Обсуждение результатов

3.1 Тетраядерные кластеры меди(II) с диалкицианамидами

3.1.1 Влияние условий синтеза на структуру кластеров $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ [1–8] и их сокристаллизатов с ароматическими молекулами

В работе были синтезированы тетраядерные кластеры состава $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)$ **1–8**, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}$ – **1** и **2**, $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$ – **3** и **4**, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8$ – **5** и **6**, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ – **7** и **8**) и кристаллосольваты кластеров **1** и **2** – $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4 \cdot 4\text{Arene}$ ($\text{Arene} = \text{PhMe}, \text{PhCH}=\text{CH}_2$). Синтез проводили двумя способами: метод медленной диффузии (1 способ) и пересыщение химической реакцией (2 способ). В первом случае $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 растворяли в избытке NCNMe_2 при комнатной температуре, наслаивали сверху растворитель-осадитель, смесь оставляли кристаллизоваться на несколько дней (подробно методика приведена в разделе 5.3). Во избежание побочных процессов комплексообразования использовали растворители с невысокой донорной способностью, например, ацетон, этилацетат, м-ксилол, толуол, стирол. Выбор растворителей, содержащих ароматический фрагмент с электроноизбыточной электронной плотностью, был обусловлен способностью принимать участие в различных слабых π -взаимодействиях. Для получения кластеров $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (**1**, **2**) применяли смесь $\text{Me}_2\text{CO}/\text{EtOAc}$ и 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ соответственно. При использовании в качестве растворителей стирола и толуола получены кристаллосольваты кластеров с растворителем **1,2**·4PhMe и **1,2**·4PhCH=CH₂. Кластеры **1** и **2** также получались путем прямого добавления избытка диалкилцианамида к $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 , однако качество кристаллов и выход был низкими.

Второй способ применялся для получения соединений **3–8** с другими диалкилцианамидами NCNR_2 ($\text{R} = \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), в которых соли меди были нерастворимы. Растворы галогенидов меди(II) в ТГФ наслаивали на раствор диалкилцианамида в другом растворителе ($\text{EtOAc}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3$). Стоит отметить, что сильное влияние на ход реакции оказывал температурный режим: так, при нагревании реакционной смеси до 60–70 °С (с дальнейшим охлаждением до RT) в присутствии малых количеств воды (из воздуха, например) диалкилцианамиды превращались в производные

мочевины, которые также координировались к меди(II), что подтвердили данные РСА и ИК-спектроскопии.

Для всех веществ получили кристаллические продукты, пригодные для РСА, а выход продукта по обоим методикам в среднем составил 60–80 % (рисунок 16). Таким образом, результаты синтеза показали существенное влияние растворителя-осадителя на состав и строение получаемых кластеров с NCNMe_2 и их сокристаллизатов. Причины подобного явления будут более подробно описаны в разделе 3.1.3.

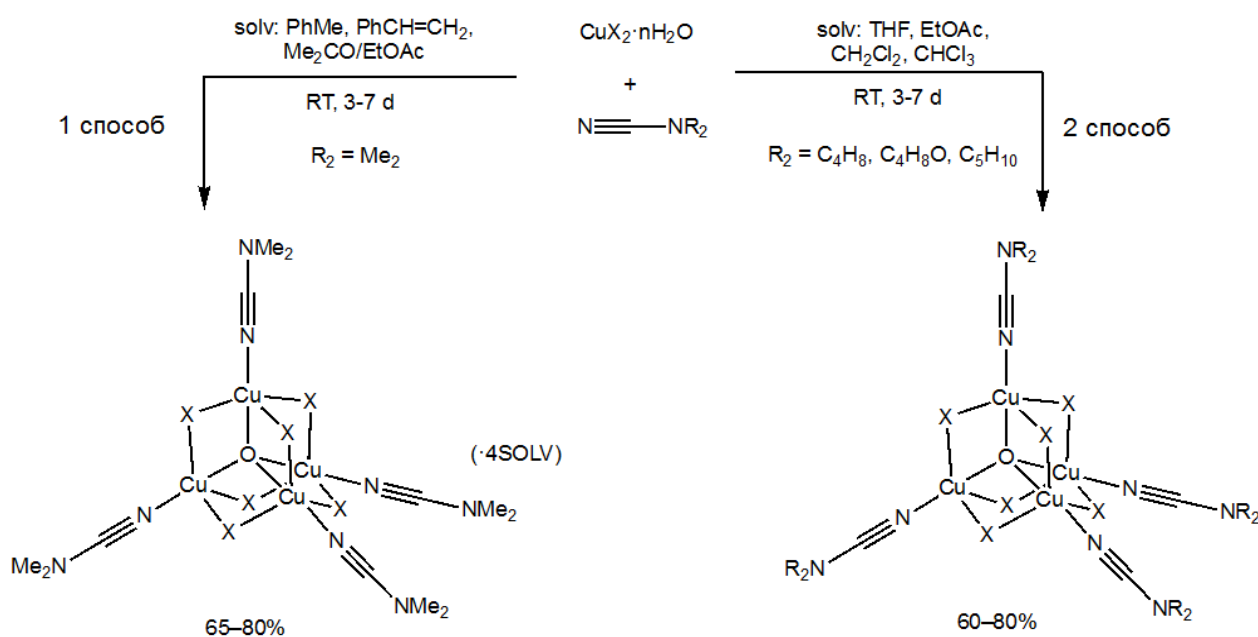


Рисунок 16. Условия синтеза тетраядерных кластеров меди(II) и их сокристаллизатов.

3.1.2 Характеризация соединений [1–8] их сокристаллизатов

Для полученных соединений **1–8** как основной вид анализа применялся РСА, с помощью которого были установлено расположение атомов в пространстве (рисунок 17), включая геометрические параметры элементарной ячейки. Полученные длины связи и углы являются важными характеристиками для определения наличия и описания нековалентных (слабых) взаимодействий путем сопоставления с ΣR_{vdw} и ΣV_{vdw} .

В ходе работы метод РФА использовался как качественный для определения «однородности» полученных продуктов путем сопоставления данных эталонной рентгенограммы монокристалла (из cif-файла) и рентгенограммы поликристаллического порошка полученного образца (рисунок 18).

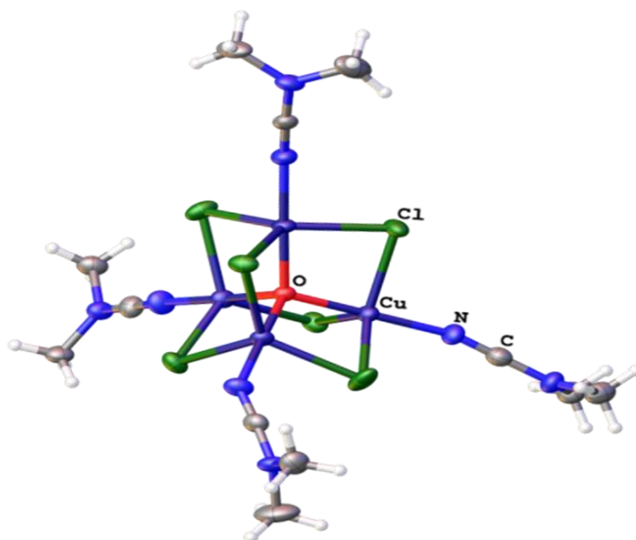


Рисунок 17. Вид молекулярной структуры **1**, полученной по методу РСА. Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

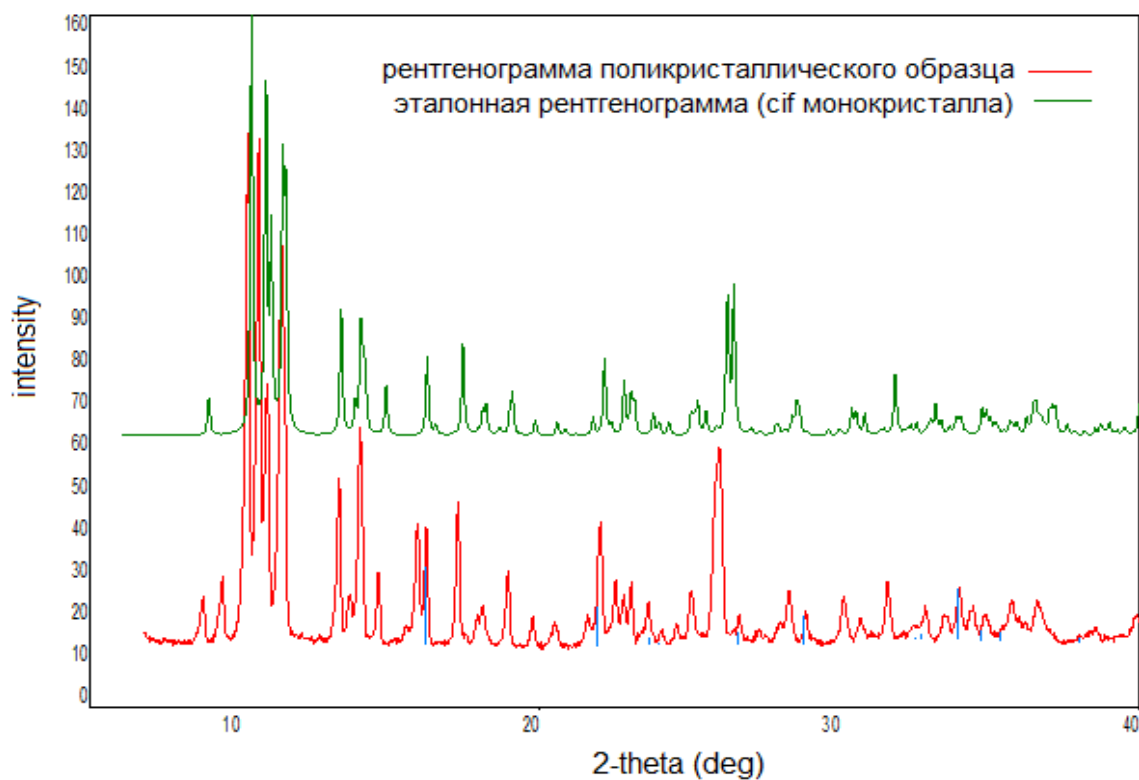


Рисунок 18. Сравнение рентгенограммы порошка образца (**1**) с эталонной рентгенограммой монокристалла (синими линиями отмечены сигналы примеси $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Метод применим к кластерам типа $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$, но является не очень подходящим для веществ, содержащих в себе гидратные/сольватные молекулы. Сокристаллизаты с ароматическими молекулами **1**, **2**·4PhMe и **1,2**·4PhCH=CH₂ теряют молекулы растворителя при хранении на воздухе, растирании в порошок или при воздействии рентгеновских лучей, поэтому РФА для них не является подходящим методом исследования.

Дополнительным методом характеристики является ИК-спектроскопия, которая использовалась для оценки чистоты всех полученных соединений (отсутствие посторонних полос в спектрах) и подтверждения координации диалкилцианамидного лиганда к металлу. Так, в свободных молекулах диалкилцианамидов наблюдается характеристичная интенсивная полоса в районе колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ 2210-2220 cm^{-1} . Такая же полоса наблюдается и в ИК спектрах полученных медных комплексов, но при этом она смещена на 20–50 cm^{-1} в более высокочастотную область (рисунок 19, остальные ИК спектры см. в приложении), что связано с σ -донированием неподеленной электронной пары некоординированного атома азота.

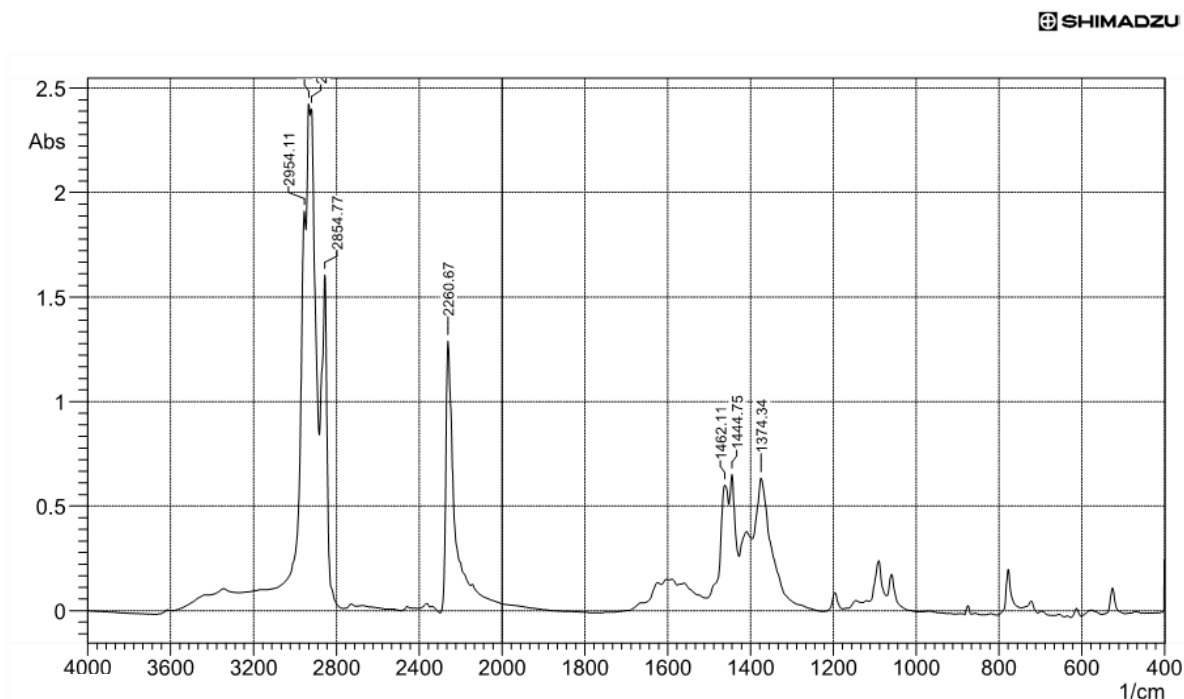


Рисунок 19. ИК спектр образца **1** в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2261 \text{ cm}^{-1}$.

В работе ТГА проводили для соединений **1**, **2** и их кристаллосольватов. Для комплексов меди $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ и их кристаллосольватов температуры разложения кластера оказались в районе 140–160 °С. Кроме того, характер разложения является ступенчатым и нестехиометрическим для всех бессольтватных комплексов (рисунок 20).

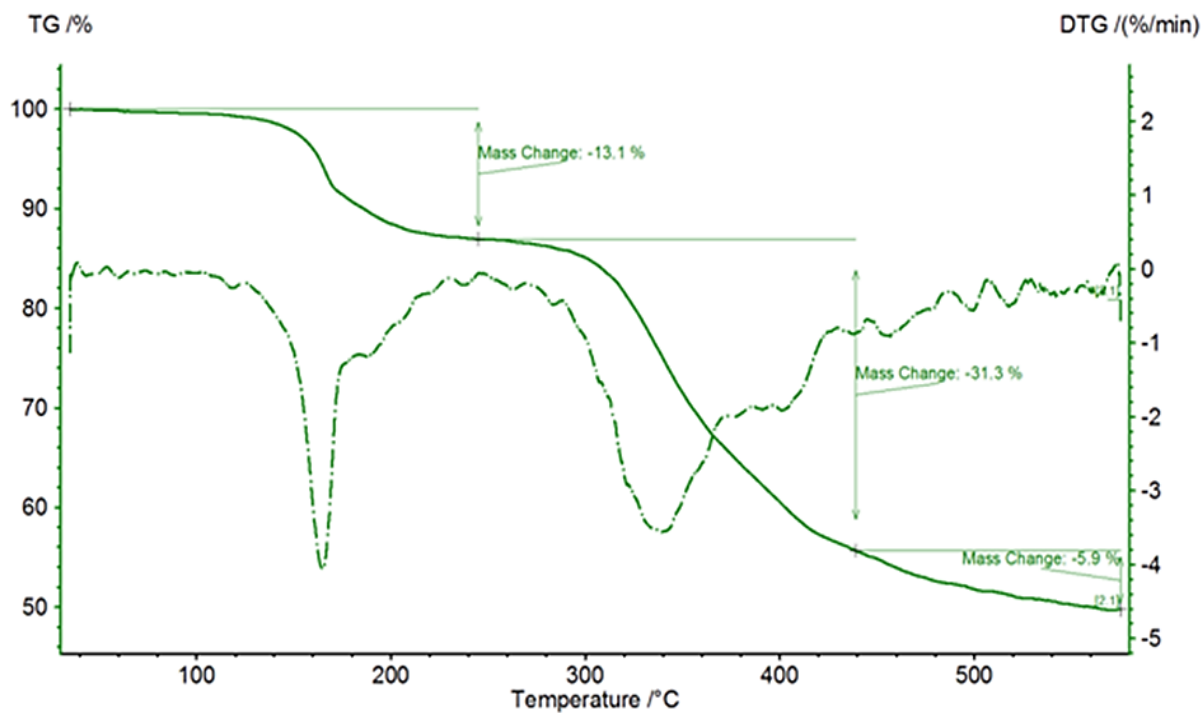


Рисунок 20. ТГ- кривая для кластера $\text{Si}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (I).

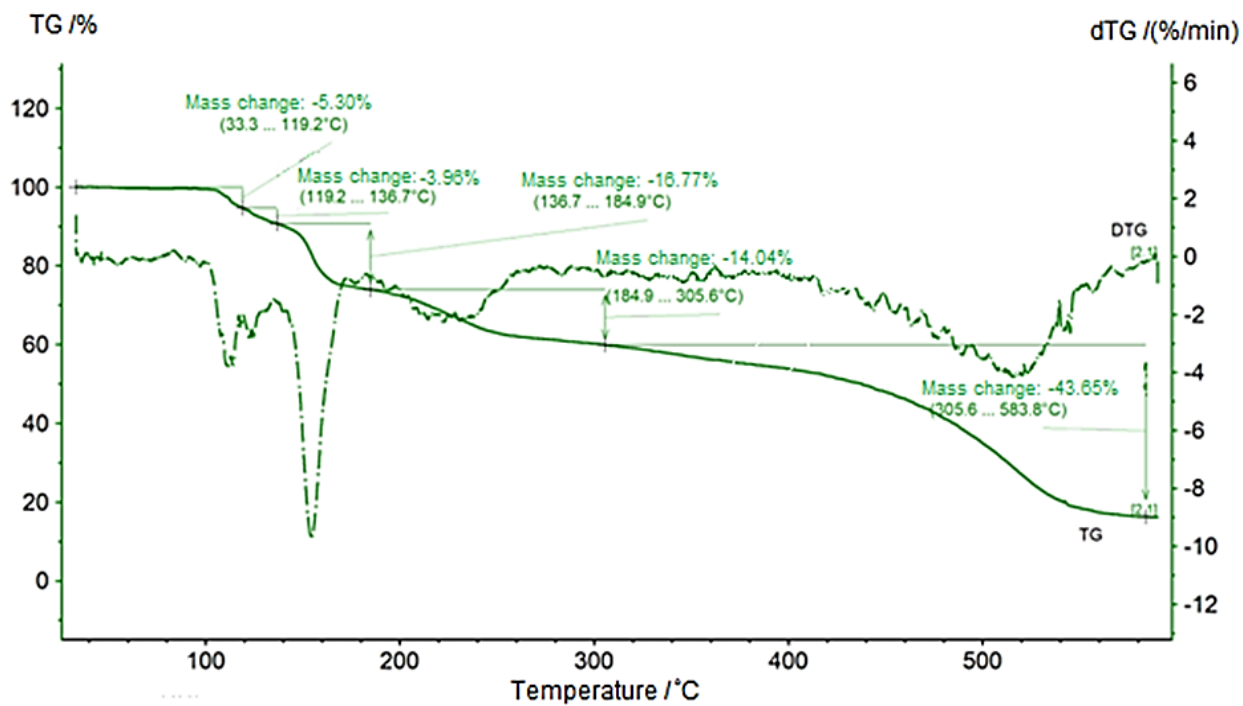


Рисунок 21. ТГ- кривая для сокристаллизата $1 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$.

В случае сольватов $1 \cdot 4\text{Arene}$ сначала происходит отщепление сольватных молекул, что подтвердилось из расчета потери масс на примере соединения $1 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$. Рассчитанная потеря 4-х молекул $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ составила 8.8%, а на ТГ-кривой первая потеря массы в виде двух скачков – 9.3%, затем происходит разложение, схожее по характеру с бессольватными кластерами (рисунок 21). По методу ААС и АЭС определили массовую долю металла в соединениях **1–8** и сопоставляли ее с теоретически рассчитанной, исходя из предполагаемого состава полученного вещества. Методы ААС и АЭС дополнили предыдущие методы характеристики и показали неплохую возможность применения к полученным соединениям и сокристаллизатам, где использовать метод РФА не всегда удается.

3.1.3 Обсуждение кристаллической структуры кластеров

$[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ [**1–8**] и их сокристаллизатов **1**, $2 \cdot 4\text{PhMe}$, **1**, $2 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$

Для кластеров $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ **1–8** были получены монокристаллы и выполнен РСА, с помощью которого было установлено, что элементарные ячейки всех полученных соединений имеют схожие геометрические параметры, а в ряде кластеров отмечаются слабые водородные контакты между атомами водорода диалкилцианамидов и галогенов в кластерных ядрах $\text{H}(\text{NCNR}_2) \cdots \text{X}(\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O})$ (см. рисунок П.32). Все соединения **1–8** кристаллизуются в моноклинной или триклинной сингонии, расстояния $\text{Cu}-\text{N}$ варьируется в пределах $1.940(3)\text{Å}$ – $1.956(6)\text{Å}$, расстояние в нитрильной группе $\text{C}-\text{N} = 1.125(14)$ – $1.182(12)\text{Å}$, средние значения углов $\angle\text{CuNC}$ в пределах молекулы кластера составляют 145° – 175° . Для соединений с лигандами, в которых присутствуют шестичленные циклы **5–8** низкого значения R-фактора достичь не удалось, поэтому их геометрические параметры далее не рассматриваются.

По данным РСА диалкилцианамидные кластеры **1** и **2** ввиду большей конформационной гибкости и меньшего размера лиганда демонстрируют наличие диполь-дипольного π -стекинга между нитрильными фрагментами соседних кластеров, в то время как у соединений **3–8** π -стекинг не наблюдается. Данный вывод был сделан по сопоставлению $\Sigma\text{V}_{\text{vdw}}$ и $\Sigma\text{R}_{\text{vdw}}$ с наиболее коротким расстоянием между ближайшими CN-группами лигандов в соседних молекулах, равным $3.306(4)\text{Å}$, причем эти расстояния оказались короче, чем $\Sigma\text{R}_{\text{vdw}}$ (рисунок 22).

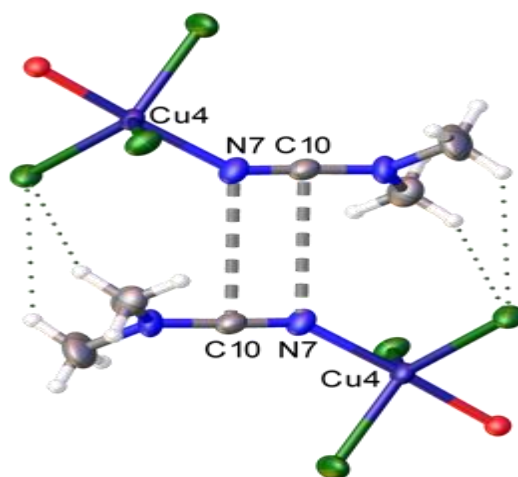


Рисунок 22. Межмолекулярный диполь-дипольный π -стекинг в кластере **1** (серые пунктирные линии), $C_{10} \cdots N_7 = 3.306(4) \text{ \AA}$, $\Sigma B_{vdw} = 3,40 \text{ \AA}$; $\Sigma R_{vdw} = 3,54 \text{ \AA}$.

Таким образом, исходя из результатов РСА можно сказать, что кластеры с относительно небольшим диметилцианамидным лигандом (**1** и **2**) способны принимать участие в слабых π -взаимодействиях в гораздо большей степени, нежели кластеры с более объемными диалкилцианамидами. Это было подтверждено и экспериментально, так как сокристаллизаты с ароматическими молекулами **1**, **2**·4PhCH=CH₂ и **1**, **2**·4PhMe были получены только при использовании диметилцианамида в роли лиганда, несмотря на попытки использования ароматических углеводородов при сокристаллизации со всеми диалкилцианамидами. Структуры соединений **2** и **2**·4PhCH=CH₂ приведены на рисунке 23.

Остановимся на более подробном рассмотрении особенностей кристаллической структуры сокристаллизатов и их сопоставлении с бессолеватными кластерами. В бессолеватных кластерах углы CuNC находятся в диапазоне 160–175°, в то время как в кристаллосольватах **1**, **2**·4PhMe и **1**, **2**·4PhCH=CH₂ наблюдается выравнивание углов, которые становятся близкими к 180°. Соответственно, происходит изменение групп симметрии с $P\bar{1}$ для бессолеватных соединений на $I\bar{1}$ (C_2 для **2**·4PhCH=CH₂) для сольватов. Также в сокристаллизатах **1**, **2**·4PhMe и **1**, **2**·4PhCH=CH₂ были найдены короткие межмолекулярные C···C контакты с расстояниями меньше ΣB_{vdw} и ΣR_{vdw} , что связано с взаимодействиями между π -системами диметилцианамида и ароматической молекулы.

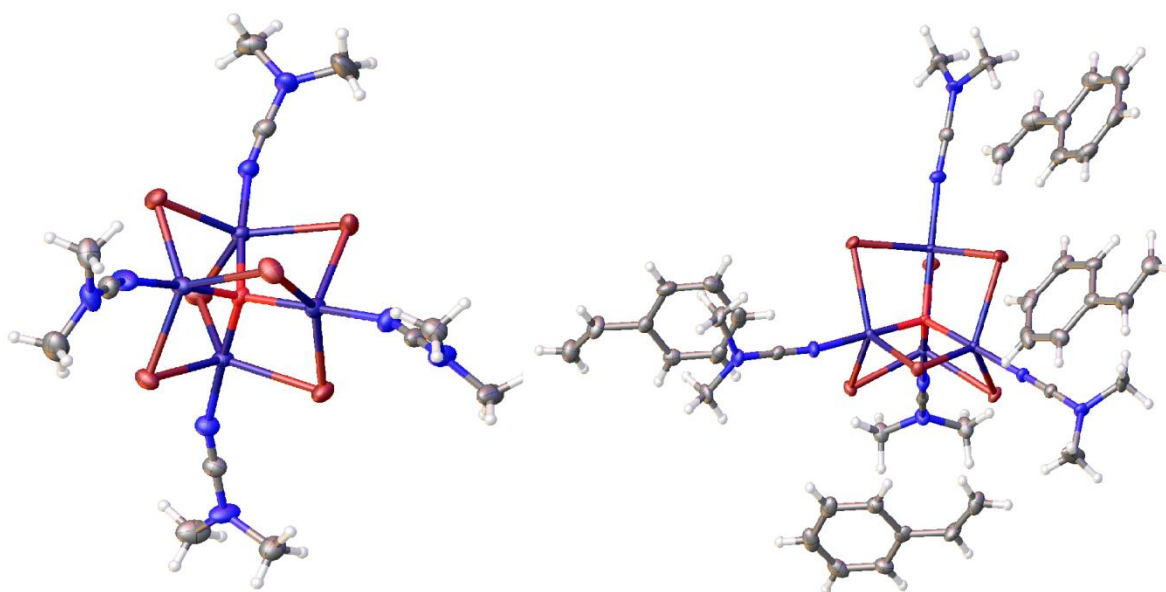


Рисунок 23. Структуры молекул кластера **2** (слева) и **2·4PhCH=CH₂** (справа).
Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

Найденные нековалентные взаимодействия, представленные в таблице 2, можно рассматривать как π -дырочные(NCNMe₂) $\cdots\pi$ -электронные(Arene), причем их особенностью является угол в районе 90° между нитрильным фрагментом и ближайшим углеродом ароматической молекулы.

Таблица 2. Найденные нековалентные взаимодействия в соединениях **1,2·4PhMe** и **1,2·4PhCH=CH₂** [89]

Вещество	Контакт	$d(\text{C}\cdots\text{C})$, Å	$\angle(\text{N}\equiv\text{C}\cdots\text{C})$, °
1·4PhMe	C1 \cdots C4S _{arene}	3.351(6)	88.3(2)
1·4PhCH=CH₂	C1 \cdots C4SA _{arene}	3.36(2)	93.9(6)
	C4 \cdots C4S _{arene}	3.331(18)	88.1(5)
2·4PhMe	C1 \cdots C4S _{arene}	3.342(14)	88.7(7)
2·4PhCH=CH₂	C10 \cdots C27S _{arene}	3.298(8)	88.8(3)
	C1 \cdots C3S _{arene}	3.198(8)	87.2(3)
	C7 \cdots C17S _{arene}	3.499(8)	94.4(3)
	C4 \cdots C9S _{arene}	3.397(8)	91.7(3)
	C4 \cdots C16S _{alkene}	3.465(8)	89.3(3)

При подробном рассмотрении кристаллической упаковки соединений **1**, **2** и их сокристаллизатов **1,2**·4PhMe и **1,2**·4PhCH=CH₂, можно сказать, что последние образуются в виде супрамолекулярных структур, которые реализуются как за счет взаимодействий $\pi(\text{NCNMe}_2) \cdots \pi(\text{Arene})$, так и за счет слабых водородных контактов $\text{H}(\text{NCNMe}_2) \cdots \text{X}(\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O})$ (рисунок 24). Наличие этих взаимодействий и их структурно-направленный характер был подтвержден построением поверхности Хиршфельда и теоретическими расчетами в рамках теории функционала плотности DFT, включая расчет молекулярного электростатического потенциала (MEP), применение метода анализа атомов в молекуле (AIM).

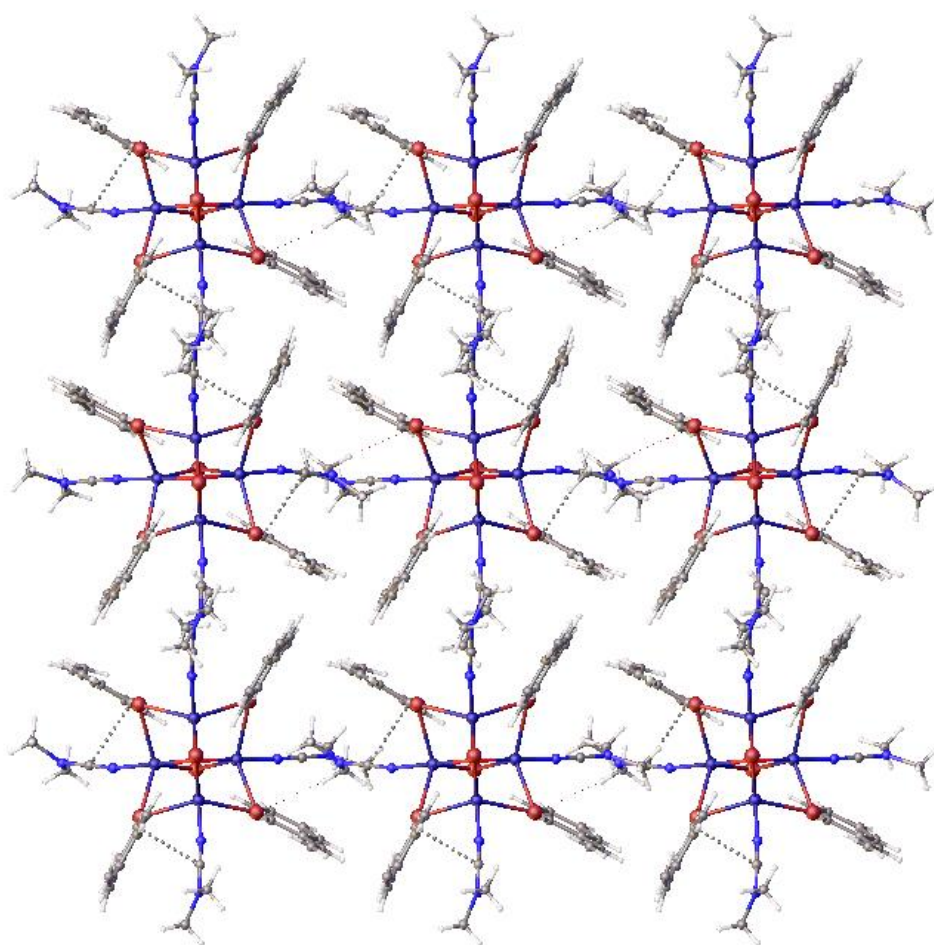


Рисунок 24. Фрагмент кристаллической упаковки сокристаллизата **2**·4PhCH=CH₂ вдоль оси *c*. Нековалентные контакты показаны пунктирными линиями.

3.1.4 Теоретические исследования для сокристаллизатов 1, 2·4PhMe и 1, 2·4PhCH=CH₂

Исследование проводил Dr. Tidlo J. Mooibroek.

Анализ молекулярной поверхности по Хиршфельду для структур сокристаллизатов 1,2·4PhMe и 1,2·4PhCH=CH₂ также подтвердил существование нековалентных взаимодействий. Данные о поверхностях Хиршфельда указывают на преобладание контактов с участием атомов водорода (H···H, C···H и Cl/Br···H), однако не раскрывают природу и тип электростатического взаимодействия (притяжение/отталкивание). Согласно результатам, преобладающими являются H-центрированные взаимодействия (поскольку доля этих атомов максимальна), в частности водородные связи.

Для детального изучения нековалентных взаимодействий NCNMe₂···Arene в сокристаллизатах были рассмотрены аддукты NCNMe₂·Arene (Arene = PhH, PhMe, PhCH=CH₂). Данное упрощение представляется оправданным, поскольку ядра кластеров не принимают непосредственного участия в π-взаимодействиях. DFT расчеты оптимизированной геометрии аддукта показали, что π-дырочное взаимодействие NCNMe₂ с электроноизбыточными ароматическими молекулами теоретически возможно и схоже с π-дырочным взаимодействием с ацетоном или ацетонитрилом. Расчеты для всех аддуктов показывают, что между протонированным диметилцианамидом и арильным кольцом ([H⁺]N≡CNMe₂)···(Arene) теоретически возможны π-π-взаимодействия, а C–H···π(Arene) контакты могут вносить вклад в общую энергию межмолекулярного взаимодействия. Расчеты выявили КТС (критические точки связи) между ареновыми фрагментами и нитрильным фрагментом NCNMe₂, которые, вероятно, возникают в результате сочетания взаимодействий π-дырки(NCNMe₂)···π(Arene) и π-дырки(NCNMe₂)···σ(C–H_{Arene}).

AIM-анализ модельных аддуктов с диметилцианамидом показал, что электрофильный атом углерода нитрильной группы может притягивать, и, таким образом, «направлять», электроноизбыточные молекулы. Таким образом, проведенные расчетные методы, результаты которых довольно хорошо согласуются с экспериментом, могут быть использованы для выявления и описания различных нековалентных взаимодействий в сокристаллизатах диалкилцианамидных комплексов и электронодонорных аренов.

3.2 Моно и -олигодренные комплексы меди(II) с Sac⁻ и NCNR₂

3.2.1 Влияние условий синтеза на состав и строение гетеролигандных комплексов в системе CuX₂·nH₂O/NCNR₂/SacH(Na)

Вторая часть работы посвящена анализу влияния введения лиганда сахарина в систему CuX₂·nH₂O/NCNMe₂ (X = Cl, Br) на направленность реакции и получаемые продукты. Выбор обусловлен тем, что ранее коллегами с кафедры ФОХ Института химии была опубликована работа по изучению реакции сочетания диалкилцианамидов NCNR₂ (R = Me, Et, ½C₄H₈, ½C₅H₁₀, ½C₄H₈O) и сахарина в отсутствие соли металла (рисунок 25), в результате которой были получены новые гуанидиновые производные [100].

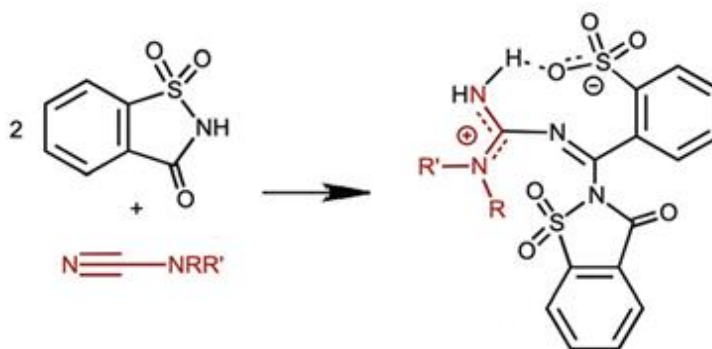


Рисунок 25. Реакция сочетания диалкилцианамидов и сахарина с получением гуанидиновых производных

Таким образом, в диссертационной работе одновременно изучалось как влияние галогенидов меди на реакцию конденсации SacH и NCNR₂, так и сахарина на образование тетраядерных кластеров меди(II) в системе CuX₂·nH₂O/NCNMe₂/SacH(Na).

Первоначально реакцию проводили в реакционной смеси CuX₂·nH₂O/NCNMe₂/SacH при 60 °С в большом избытке диметилцианамид, а соотношение CuX₂·nH₂O:SacH составляло 1:1. В результате проведения реакции вместо образования кластера меди(II), или реакции сочетания между диалкилцианамидом и сахарином образовывался новый мооядерный комплекс состава [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] (9), причем независимо от того, какой из галогенидов (X = Cl, Br) был в системе (при комнатной температуре протекала аналогичная реакция, но гораздо медленнее). Полученный продукт указывает на то, что введение солей меди(II) изменяет направленность реакции сочетания сахарина и диалкилцианамидов за счет

блокирования нуклеофильных центров обоих органических реагентов, в равной степени, как и введение сахарина препятствует образованию кластеров меди(II).

Выход нового комплекса **9** в результате изначальной реакции был довольно мал (менее 30%), поэтому синтез был оптимизирован по соотношениям реагентов с применением ряда растворителей. Для проведения новой реакции вместо сахарина (SacH) применялся SacNa в разных растворителях (сухой EtOH, MeOH, H₂O, THF), раствор которого наслаивали на раствор галогенида меди CuCl₂·2H₂O или CuBr₂·nH₂O в диалкилцианамиде NCNR₂ (R = Me, Et), при этом получали различные продукты в зависимости от применяемых растворителей. Были использованы и другие диалкилцианамиды с циклическими заместителями NCNR₂ (R = ½C₄H₈, ½C₅H₁₀, ½C₄H₈O), однако ввиду возможных стерических и конформационных затруднений в результате реакции получался известный комплекс сахарината меди [Cu(Sac)₂(H₂O)₄]·2H₂O [101]. При использовании сухого EtOH получили вещество **9**, в случае MeOH или H₂O – его дигидрат **9**·2H₂O, при применении ТГФ в качестве растворителя получили новый биядерный фонариковый комплекс [Cu₂(Sac)₄(THF)₂]·2THF (**11**), причем независимо от того, какой диалкилцианамид применялся в синтезе. В случае с более гидрофобным диэтилцианамидом получался [Cu(Sac)₂(NCNEt₂)(H₂O)₂] (**10**) независимо от растворителя, за исключением тетрагидрафурана. Стоит отметить, что такие параметры как анион соли меди и изменение соотношения реагентов не оказывали существенного влияния на состав продуктов. Все полученные кристаллические вещества были пригодны для РСА, а выходы составили 60–75%. Общая схема получения гетеролигандных комплексов представлена на рисунке 26.

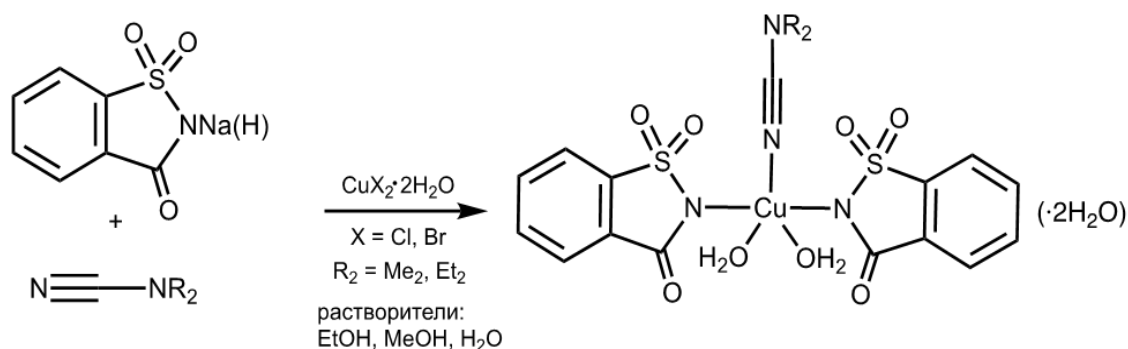


Рисунок 26. Схема реакции SacNa(H)/NCNR₂/CuX₂·nH₂O при различных условиях.

3.2.2 Исследование кристаллической структуры моно и -олигоденных комплексов меди(II) с Sac⁻ и NCNR₂ [9–11]

Общая характеристика полученных комплексов была проведена практически теми же методами что и в разделе 5.2 для тетраядерных кластеров. В данной главе остановимся на подробном рассмотрении полученных кристаллических структур, которые образовались из системы CuX₂·nH₂O/NCNMe₂/SacH(Na) при различных условиях.

Так, соединения **9**, **9**·2H₂O и **10** имеют искаженную квадратно-пирамидальную геометрию, где лиганд NCNMe₂ занимает апикальное положение, причём степень искажения геометрии больше у дигидрата (параметр тригональности [102] 0.07 для **9** и 0.23 для **9**·2H₂O, рисунок 27). Два сахаринатных лиганда координированы к меди(II) под разными углами, где ∠NCuN' = 160.24(14)° для **9**, 155.455(12)° для **10** и 174.65(15)° для **9**·2H₂O. Для фрагментов {(H₂O)₂Cu} ∠OCuO также различаются: для **9** он составляет 169.93(12)°, для **10** – 172.815(14)°, а для **9**·2H₂O – 153.39(19)°. Расстояния Cu–N(Sac) для всех полученных соединений **9–11** варьируются в пределах 2.011(3)–2.050(3) Å, как и в других известных квадратно-пирамидальных Cu(II)(Sac)₂ комплексах [65]. Расстояния Cu–N(NCNR₂) в **9**, **9**·2H₂O и **10** найдены в диапазоне 2.152(2)–2.172(4) Å, что свидетельствует о более слабом связывании лиганда NCNR₂ по сравнению с сахаринатным лигандом и хорошо согласуется с теорией ЖМКО Пирсона.

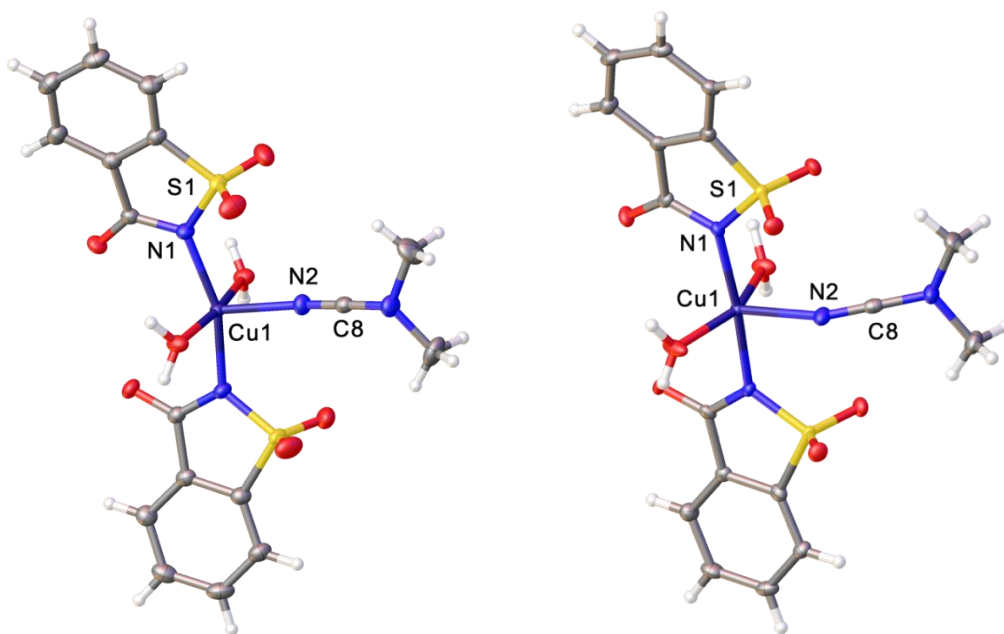


Рисунок 27. Структуры **9** (слева), **9**·2H₂O (справа, 2 молекулы воды удалены для упрощения).

Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

В структурах **9** и **9**·2H₂O наблюдается классическое водородное связывание между координированной водой и атомами кислорода карбонильной группы, наличие которого подтверждается расстояниями O(CO)–H(H₂O) от 1.988(3) Å до 1.899(4) Å, значительно меньшими ΣV_{vdw} (2.72 Å), и углами близкими к 180° (\angle ОНО = 160.5–63.7°). В структуре **9**·2H₂O в отличие от **9** присутствует большее разнообразие водородных связей за счет сольватированной воды, которая выполняет роль тридентатного лиганда, связывая сульфоксидную группу одной молекулы, карбонильную другой и координационную молекулу воды третьей, где все расстояния O–H (1.924–1.974 Å) меньше ΣV_{vdw} , а углы близки также к 180° (\angle ОНО = 161.8–177.1°).

В структуре **9** (рисунки 28 и 29) наблюдается восьмичленный цикл на основе водородной связи {O(CO)···H–O–H···O(CO)···H–O–H···}. Такие тримеры, соединяясь, в свою очередь образуют 1D-зигзагообразные цепочки, где помимо водородных связей был обнаружен (по угловому критерию и путем сопоставления ΣV_{vdw}) π -стекинг между ароматическими фрагментами сахаринат-ионов. В то же время атомы сульфоксидных групп связывают 1D-цепи в 3D-структуры за счет слабых водородных контактов O(SO₂)···H(Arene). Аналогичные типы водородных связей и кристаллической упаковки были обнаружены в структуре **10**.

Изучение структуры **9**·2H₂O показало, что в ней образуется 12-членный цикл на основе водородной связи {O(CO)···H–O–H···O(CO)···H–O(H₂O)···H–O–H···O–H(H₂O)···}, который связывает три молекулы **9** и две молекулы H₂O. Кроме того, координированная к меди H₂O в каждой молекуле связана с сульфоксидной группой соседнего фрагмента, образуя трехмерную супрамолекулярную структуру (рисунок 30). В отличие от структур **9** и **10** в дигидрате π -стекинг отсутствует, поэтому кристаллическую упаковку определяют только водородные связи.

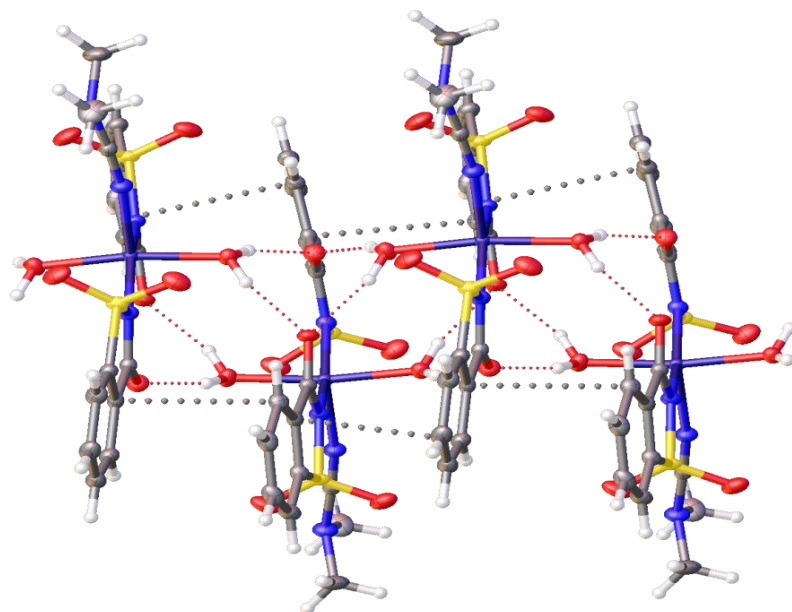


Рисунок 28. Фрагмент кристаллической упаковки 9. Межмолекулярные водородные связи показаны красной пунктирной линией, π -стекинг – серой.

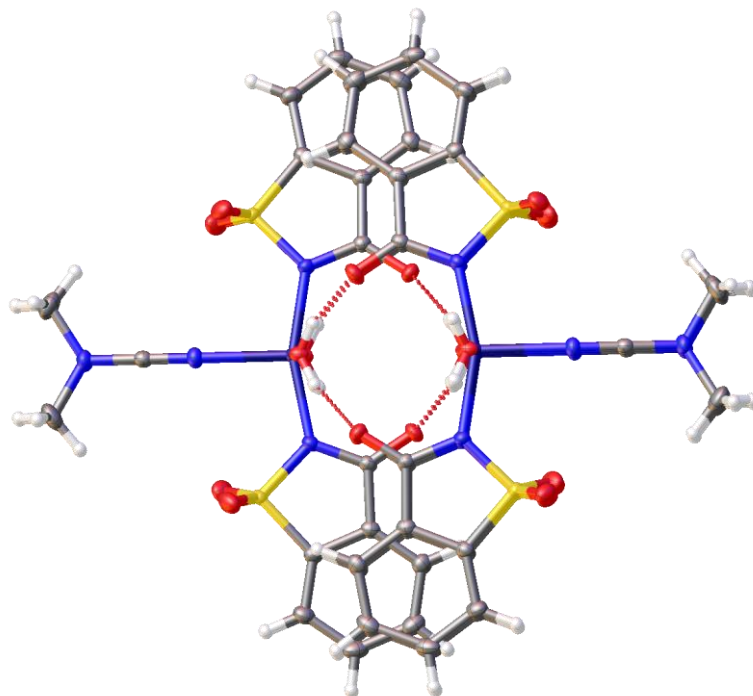


Рисунок 29. Фрагмент 1D-цепочки соединения 9 вдоль оси c.

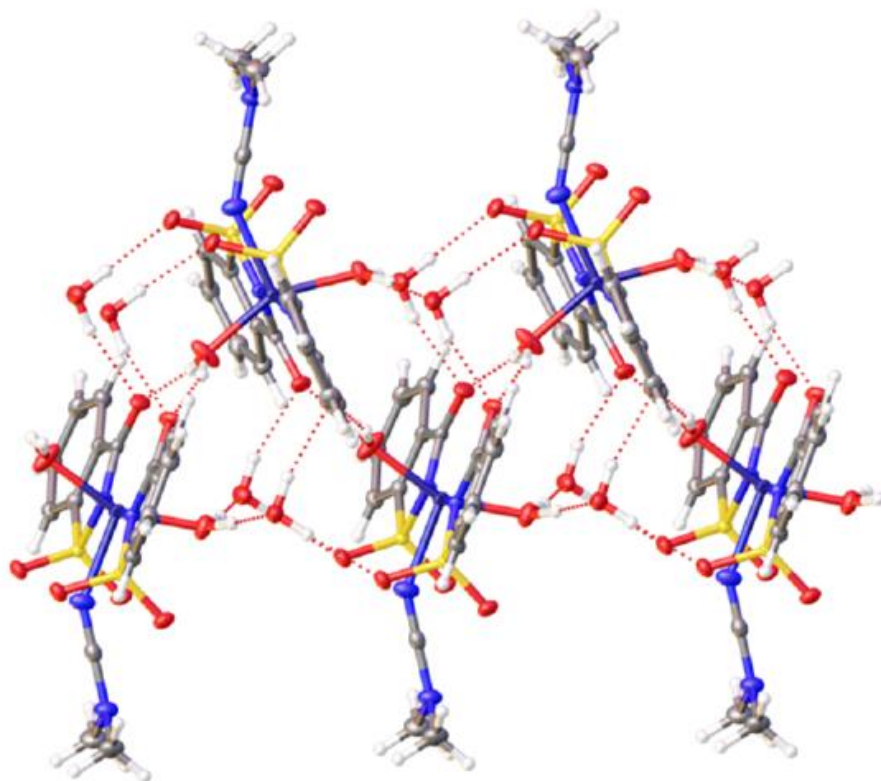


Рисунок 30. Фрагмент трехмерной кристаллической упаковки 9·2H₂O. Межмолекулярные водородные связи показаны красной пунктирной линией.

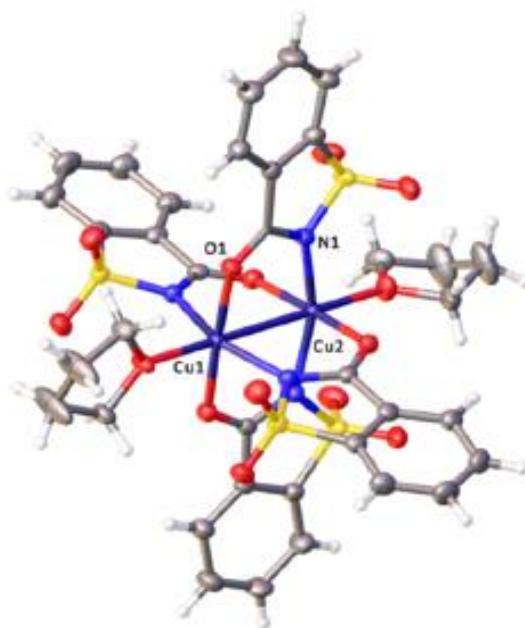
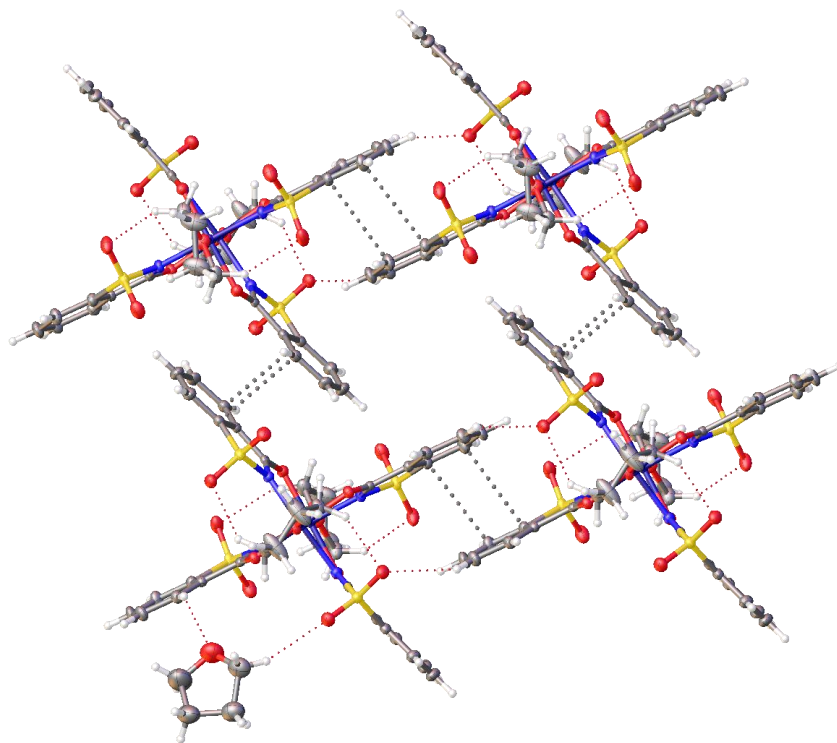


Рисунок 31. Вид молекулярной структуры 11. Две сольватные молекулы THF удалены для наглядности. Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

Фонариковый комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Sac})_4(\text{THF})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**11**) схож по строению с бядерным комплексом дигидрата ацетата меди(II), и также предполагает наличие внутримолекулярных металлофильных взаимодействий ($\text{Cu}-\text{Cu} = 2.752(4) \text{ \AA}$, $\Sigma\text{B}_{\text{vdw}} = 2.8 \text{ \AA}$). Однако, комплекс **11** имеет совершенно иную кристаллическую упаковку за счет дополнительных нековалентных взаимодействий. В кристаллической структуре **11** были найдены слабые межмолекулярные и внутримолекулярные водородные контакты между сульфоксидной группой сахараина и атомами водорода арильного фрагмента сахараина $\text{O}(\text{SO}_2) \cdots \text{H}(\text{Arene})$, и π -стекинг между ароматическими кольцами сахараина, на что указывают два критерия: угол между плоскостями колец равен 180° и расстояние между ароматическими фрагментами $\text{C}_{\text{Arene}} \cdots \text{C}_{\text{Arene}}$ меньше $\Sigma\text{R}_{\text{vdw}}$ и $\Sigma\text{B}_{\text{vdw}}$. Наличие вышеупомянутых взаимодействий приводит к образованию двумерной слоистой супрамолекулярной структуры (рисунок 32), которая также посредством водородных связей $\text{O}(\text{SO}_2) \cdots \text{H}(\text{Arene})$ способна образовывать трехмерный каркас.

Таким образом, можно предположить, что ТГФ как растворитель с большим донорным числом по отношению к спиртам приводил к более прочному связыванию с катионом Cu^{2+} , чем диалкицианамиды, что способствовало образованию бядерного комплекса **11**. Образование соединения **11** указывает на гораздо более высокую лабильность NCNR_2 лиганда по сравнению с Sac^- , что было подтверждено квантовохимическими расчетами, представленными в следующем разделе (3.2.3).



*Рисунок 32. Двумерная слоистая структура соединения **11**. Водородные контакты показаны красной пунктирной линией, π -стекинг – серой.*

Завершая обсуждение второй части эксперимента, можно сказать, что во всех структурах (**9**, **9**·2H₂O, **10** и **11**) было выявлено наличие различных нековалентных взаимодействий – водородных связей, π-стекинга ароматических колец, металлофильных взаимодействий. Наличие различных способов такого связывания оказывает существенное влияние на особенности молекулярной упаковки, геометрические параметры комплекса и приводят к различной супрамолекулярной организации. Сопоставление структурных параметров комплекса **9** и его сольвата **9**·2H₂O позволило установить, что их геометрические параметры определяются особенностями кристаллической упаковки и наличием различных видов водородных связей.

3.2.3 Теоретические исследования моноядерного комплекса [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂]

Исследования проводил к.х.н. Новиков Александр Сергеевич.

Для получения дополнительных сведений, подтверждающих изменение направленности реакции сочетания SacH/NCNMe₂ в присутствии CuX₂·nH₂O и возможности образования кластеров в системе CuX₂·nH₂O/NCNMe₂ в присутствии SacH изучалась природа связей Cu–N(NCNMe₂) и Cu–N(Sac) в соединении **9**. В связи с этим было проведен расчет методом DFT, включающий полную оптимизацию геометрии модельной структуры **9** в газовой фазе с использованием соответствующей экспериментальной структуры PCA в качестве точки отсчета и топологический анализ распределения электронной плотности (QTAIM). Результаты теоретических исследований показали, что: (1) координационные связи Cu–N(NCNMe₂) и Cu–N(Sac) однократные, электронная плотность смещена к атому азота, соответственно, они носят преимущественно электростатический характер; (2) сахаринат-ион лучше координируется к меди(II), образуя более сильную связь, чем NCNMe₂, так как рассчитанные вертикальные полные энергии для Cu–N(NCNMe₂) и Cu–N(Sac) составили 182,4 и 654,4 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными PCA и теорией ЖМКО Пирсона; (3) σ-донирование {M}←L существенно преобладает над обратным π-донированием {M}→L в связях как Cu–N(NCNMe₂), так и Cu–N(Sac), что подтверждается экспериментально данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, медь(II) полностью блокирует нуклеофильные центры лигандов, предотвращая как сочетание Sac–NCNMe₂, так и формирование кластеров [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄]

ввиду образования более устойчивых комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNR}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, что подтверждается как теоретическими так и экспериментальными методами.

3.3 Тетраядерные кластеры меди(I) с диалкилцианамидами

3.3.1 Влияние условий синтеза на структуру кластеров меди(I)

$\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ и их сокристаллизатов с донорами ГС (1,4-FIB и 1,4-FBB)

Тетраядерные кубановые кластеры **12–16** состава $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$, ($\text{R} = \text{Me} - \mathbf{12}$, $\text{Et} - \mathbf{13}$, $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10} - \mathbf{14}$, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8 - \mathbf{15}$, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O} - \mathbf{16}$), и кристаллосольваты с диалкилцианамидом $\mathbf{12} \cdot 0.5\text{NCNMe}_2$ и донорами галогенной связи $\mathbf{12} \cdot 1,4\text{-FIB}$, $\mathbf{12} \cdot 1,4\text{-FBB}$ были получены несколькими способами (рисунок 33). Для получения монокристаллов всех вышеупомянутых соединений использовали метод медленной диффузии. Для синтеза бессолеватных кластеров раствор CuI в ацетонитриле при комнатной температуре аккуратно наслаивали на раствор NCNR_2 в хлороформе и помещали в термостат (5°C), спустя 7-14 дней образовывались пригодные для РСА бесцветные монокристаллы (методика приведена в части 3). Чтобы получить монокристаллы высокого качества и во избежание побочных процессов, таких как окисление меди и быстрое упаривание растворителя, использовали осушенные растворители и пониженную температуру. В качестве растворителя для CuI применяли ацетонитрил, который отличается относительно невысокой донорной способностью по сравнению со многими другими N-донорами, чтобы минимизировать образование побочных продуктов. Сокристаллизаты $\mathbf{12} \cdot 1,4\text{-FIB}$, $\mathbf{12} \cdot 1,4\text{-FBB}$ с донорами ГС получали по схожей методике, в которой раствор CuI и NCNMe_2 в ацетонитриле наслаивали на раствор 1,4-FIB и 1,4-FBB в хлороформе при комнатной температуре с дальнейшим охлаждением до 5°C . Такая последовательность нанесения обусловлена тем, что сами диалкилцианамиды способны образовывать сокристаллизаты с донорами галогенной связи.

Второй способ применялся при получении порошков соединений **12–16**. Опытным путем было установлено, что CuI растворим в NCNMe_2 и NCNEt_2 при слабом нагревании до 50°C , а в циклических диалкилцианамидах CuI практически не растворялся. Так, вещества **12** и **13** выделены из растворов $\text{CuI}/\text{NCNMe}_2(\text{Et}_2)$ добавлением Et_2O (**12**) или гексана (**13**) с последующим охлаждением до -18°C в течение суток. Соединения **14–16** были более устойчивы на воздухе в отличие от предыдущих, поэтому их выделяли в виде порошков при

упаривании реакционных смесей при комнатной температуре в течение суток, затем промывали диэтиловым эфиром.

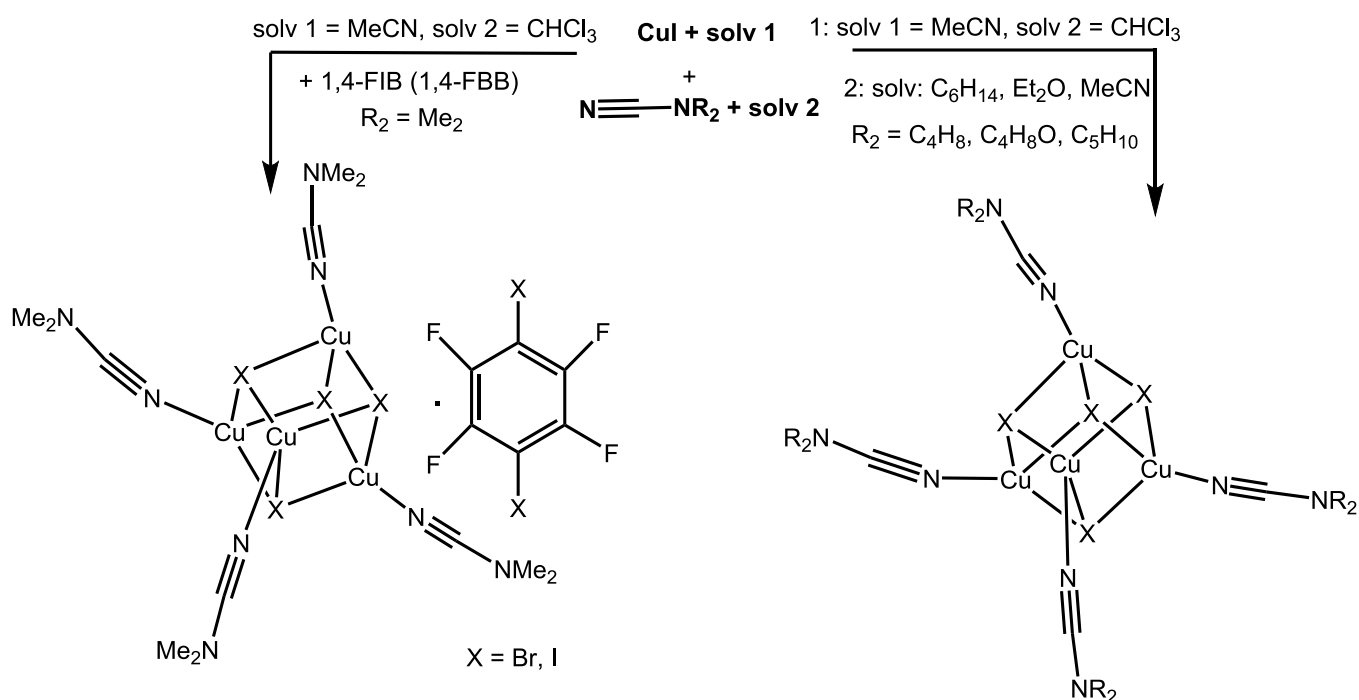


Рисунок 33. Условия синтеза тетраядерных кластеров меди(I) и их сокристаллизатов.

Полученные продукты **12–16** представляли собой порошки от белого до светло-кремового цвета, которые заметно люминесцировали при облучении светом 365 нм при комнатной температуре (**12**, **13** – желто-оранжевым, **14**, **15**, **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBB – желтым, **16** – желто-зеленым цветами). Соединения **13–16** относительно стабильны на воздухе и не теряли люминесцентных свойств от двух дней до нескольких недель (**12**·1,4-FBB, **13** – примерно 2–3 суток, **14–16** – до 14 суток). При пониженной температуре (–18 °C) все образцы **12–16** стабильны более месяца под слоем маточного раствора. Тонкий слой образца **12** и **12**·1,4-FIB при комнатной температуре и контакте с влагой воздуха неустойчив и переставал люминесцировать через 10–20 минут.

Во всех случаях получили кристаллические продукты в достаточном количестве для дальнейшей характеристики, выход продуктов для соединений **12–16** и их сокристаллизатов с донорами ГС в среднем составил 70–90 % [103].

3.3.2 Характеризация соединений [12–16] и их сокристаллизатов

Для соединений **12–16** основными методами характеристики были РСА и РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ CHN и ААС.

Данные РФА порошкообразных образцов кластеров **13–16** соответствуют результатам, полученным по РСА для соответствующих кристаллов, что свидетельствует об идентичности монокристаллов и полученных количественно порошковых образцов, а также об однородности последних.

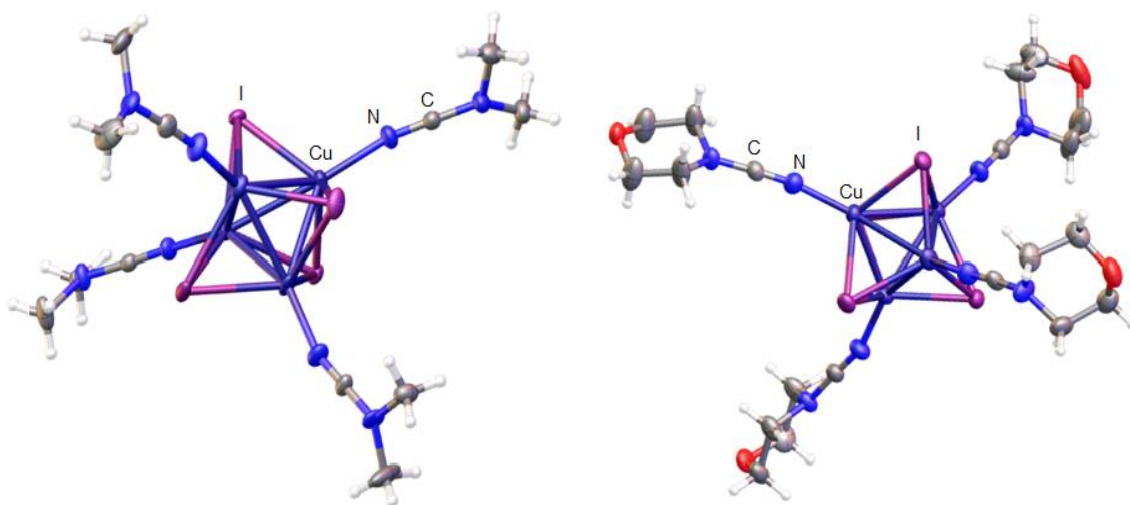


Рисунок 34. Структуры кластеров **12**·0.5Me₂NCN (слева) и **16** (справа). Для наглядности молекула NCNMe₂ не указана. Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

РФА был проведен при комнатной температуре и для соединения **12**, однако было показано, что основной фазой является γ -CuI ввиду того, что соединение неустойчиво и происходит его разложение вследствие разогрева в камере (примерно до 40–50 °С) под действием рентгеновского облучения. Поэтому для образца был проведен рентгенофазовый анализ при 100 К и полученная порошковая диаграмма не совпадала с данными для охарактеризованного методом РСА комплекса меди(I) с диметилцианамидом – сокристаллизата кластера **12**·0.5Me₂NCN. Таким образом данный кластер оказался неустойчивым на воздухе. Тем не менее, на основании данных других физико-химических методов исследования и люминесценции (см. раздел 3.3.4) при сопоставлении результатов для

всей группы комплексов, можно с большой вероятностью предположить, что структура соединения **12** соответствует составу кластера $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNMe}_2)_4]$.

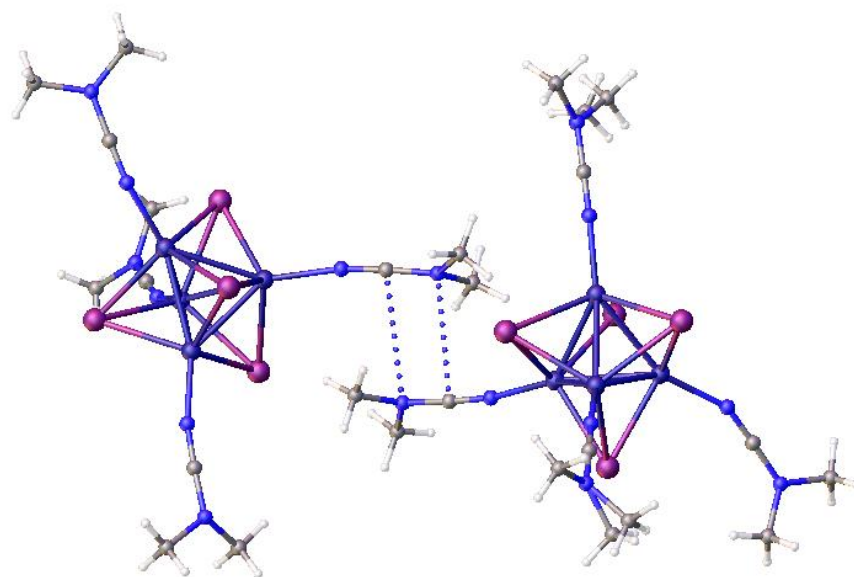
Соединения **12–16** и сокристаллизаты соединения **12** были охарактеризованы с использованием ИК-спектроскопии. В ИК спектрах соединений присутствует характеристичная интенсивная полоса в области $2237\text{--}2239\text{ см}^{-1}$ (см. приложение, рис. П.16 – П.22), соответствующая валентным колебаниям нитрильной группы лиганда. Полоса поглощения умеренно сдвинута в высокочастотную область на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ относительно соответствующей полосы свободного цианамиды ($2210\text{--}2220\text{ см}^{-1}$), что подтверждает торцевую координацию NCNR_2 к металлуцентру и свидетельствует о незначительной электрофильной активации органических лигандов в составе комплексов меди(I).

Данные CHN элементного анализа и данные АЭС (для Cu) для веществ **12–16** хорошо согласуются с расчётными величинами для бессольватных кластеров.

3.3.3 Исследование кристаллической структуры кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ и их сокристаллизатов с донорами ГС (1,4-FIB/1,4-FBB)

Согласно полученным данным PCA соединение $\text{12} \cdot 0.5\text{NCNMe}_2$ и **13** кристаллизуются в пространственной группе $P-1$, а остальные кластеры меди, где лиганды содержат циклические заместители являются изоструктурными и кристаллизуются в пространственной группе $Pbcn$ (**14–16**). Все структуры содержат искажённое ядро Cu_4I_4 , где четыре атома меди дополнительно связаны с четырьмя молекулами диалкилцианамидов. Расстояния Cu–I в кластерах лежат в диапазоне $2.6359(8)\text{--}2.7374(7)$, Cu–N – $1.973(5)\text{--}1.992(7)\text{ \AA}$, а Cu–Cu в среднем составляют $2.6276(10)\text{--}2.7864(14)\text{ \AA}$, что является характерным для кластеров с ядром Cu_4I_4 и другими N-донорными лигандами. Расстояния между атомами меди меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди соответствующих атомов ($\Sigma B_{\text{vdw}}(\text{Cu}, \text{Cu}) = 2.8\text{ \AA}$), что свидетельствует о наличии металлофильных взаимодействий, которые присутствуют в подобных олигоядерных кластерах. Углы CuNC также варьируются в пределах одной молекулы как и в случае с тетраядерными кластерами меди(II), а их значение для кластеров в среднем оставляют от $153.4(4)^\circ$ до $173.9(4)^\circ$. Таким образом можно заключить, что основные геометрические параметры соединений **12–16** (длины связей и валентные углы) являются типичными для кубановых кластеров меди(I) Cu_4I_4 с N-донорными лигандами [6, 8, 57–60].

Межмолекулярные нековалентные взаимодействия в структурах **12**·0.5NCNMe₂, **13–16**, представлены слабыми водородными контактами C–H···I, в кластере **16** реализуется связывание C–H···O, а в **12**·0.5NCNMe₂ – контакт C–H···N. Еще одной особенностью в структуре **12**·0.5NCNMe₂ является наличие π -стекинга координированных цианамидов (рисунок 35), где расстояния (C···N) равные 3.389(7)–3.439(6) Å, близки или слегка превышают ΣB_{vdw} , но меньше чем ΣR_{vdw} ($\Sigma B_{vdw} = 3,40$ Å; $\Sigma R_{vdw} = 3,54$ Å). Также, как и в случае с галогенидными оксидокластерами меди(II), в структурах **13–16** не наблюдается таких коротких контактов, так как наименьше межатомное расстояние между нитрильными фрагментами лигандов соседних молекул заметно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Роуланду.



*Рисунок 35. Фрагмент молекулярной структуры **12**·0.5NCNMe₂, π -стекинговое взаимодействие между лигандами NCNMe₂ (показано синими пунктирными линиями), молекула кристаллизационного NCNMe₂ не указана.*

Исходя из различия кристаллографических параметров, супрамолекулярная организация кластеров различна. Так, в соединениях **12**·0.5NCNMe₂ и **13**, молекулы кластеров выстроены в идущие параллельно друг другу зигзагообразные цепочки (связанные C–H···N контактами) вдоль одной из кристаллографических осей (рисунки 36, П.36). Пространство между цепочками заполнено амидными заместителями лигандов и молекулами кристаллизационного растворителя в **12**·0.5NCNMe₂, молекулы в цепочках также отделены друг от друга амидными заместителями. В структурах соединений **14–16** молекулы кластера

образуют слои в плоскости *ac*, которые разделены пространством, занятым амидными заместителями лигандов (рисунки 36, П.37).

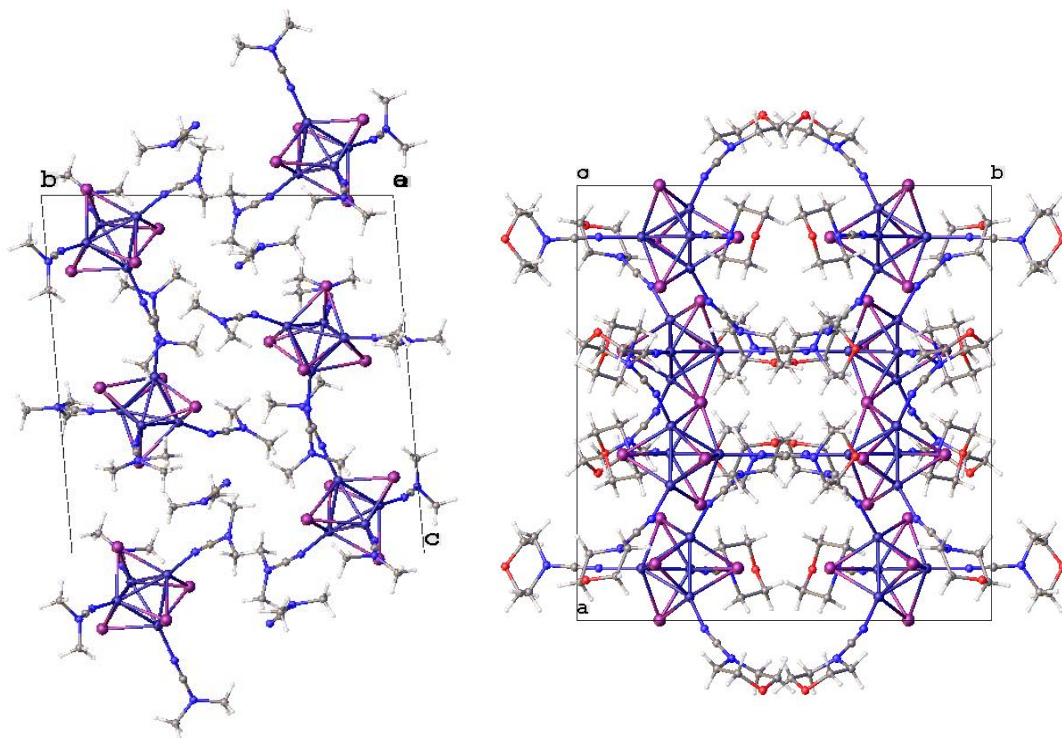


Рисунок 36. Вид кристаллической упаковки для кластеров **12**·0.5NCNMe₂ вдоль оси *a* (слева) и **16** вдоль оси *c* (справа).

При введении в систему CuI/NCNMe₂ доноров галогенной связи были получены сокристаллизаты **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBV (рисунок 37). Также, как и в случае с галогенидным кластерами меди(II) это связано со способностью кластеров с диметилцианамидом принимать участие в слабых взаимодействиях и, соответственно, образовывать сокристаллизаты в большей степени по сравнению с кластерами, имеющими более объемные диалкилцианамиды.

По данным РСА соединения **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBV изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе *P2₁/c*. Расстояния Cu–I, Cu–N и Cu–Cu лежат в том же диапазоне, что у бессольватных кластеров **12**–**16**. Углы CuNC в сокристаллизатах также различаются в пределах одной молекулы, но их значение несколько больше чем в бессольватных кластерах, 157.4(4)°–175.8(4)°. Вышеуказанное изменение в углах объясняется наличием сольватной молекулы донора ГС, меняющей кристаллическую упаковку молекул сокристаллизатов.

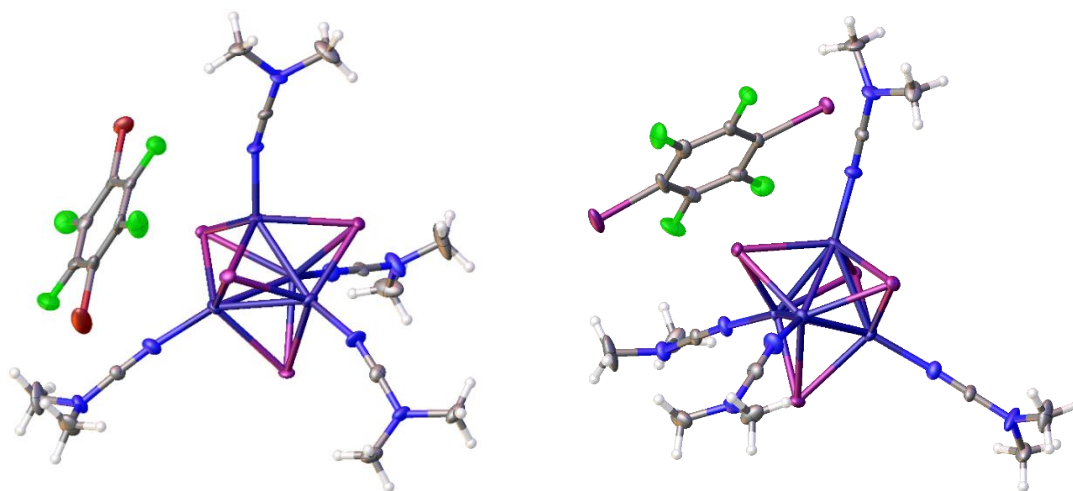


Рисунок 37. Структуры сокристаллизатов кластеров с донорами ГС **12**·1,4-FIB, (слева) и **12**·1,4-FBB (справа). Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

В полученных сокристаллизатах кластеров меди(I) с донорами ГС, как предполагалось, наблюдаются другие виды нековалентных взаимодействий, которые приводят к совершенно иной кристаллической упаковке. Водородные контакты образуются между более электроотрицательными атомами фтора сольвата и водородом метильных групп лиганда $\text{H}(\text{NCNMe}_2)\cdots\text{F}(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})$, также в обоих соединениях реализуются π -дырочные взаимодействия между электронной парой атома йода (акцептор π -дырки) и молекулой иодо(бромо)перфторбензола (донор π -дырки) $\pi(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})\cdots\pi(\text{I}_{\text{Cu}_4\text{I}_4})$, где расстояния $\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{C}(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})\cdots\text{I}$ близки или немного превышают $\Sigma\text{V}_{\text{vdW}}$, но менее чем $\Sigma\text{R}_{\text{vdW}}$.

Кристаллическая упаковка структур **12**·1,4-FIB и **12**·1,4-FBB представлена супрамолекулярным ансамблем в виде трехмерной сетки (рисунок 41), где зигзагообразные одномерно-периодические цепочки образуют слои, за счет водородных контактов $\text{H}(\text{NCNMe}_2)\cdots\text{F}(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})$ и межлигандных $\text{H}\cdots\text{N}$, а слои в свою очередь связаны между собой слабыми контактами $\text{H}(\text{NCNMe}_2)\cdots\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4)$ (рисунки 38, 40). Отличительной особенностью соединения **12**·1,4-FIB является образование в нем галогенной связи (рисунок 39) между σ -дыркой на атоме йода в составе 1,4-FIB и электронной парой йодид аниона в Cu_4I_4 , а также большее значение расстояния между ароматическим кольцом и йодом в кластере $\text{C}\cdots\text{I}$ (3.78 Å) по сравнению с бромидным аналогом (3.64 Å). Образование ГС более характерно для 1,4-FIB ввиду более выраженной способности йода по сравнению с бромом быть донором σ -дырки (и ввиду большей поляризуемости I по отношению к Br). Поэтому можно предположить, что образование галогенных связей вступает в конкурирующий процесс с $\pi(1,4\text{-FIB})\cdots\pi(\text{I}_{\text{Cu}_4\text{I}_4})$ взаимодействием, тем самым увеличивая расстояние $\text{C}\cdots\text{I}$ и не меняя при этом пространственную группу кристалла и тип кристаллической упаковки. С этой же позиции

можно объяснить и меньшую устойчивость на воздухе соединения **12**·1,4-FIB, где галогенное связывание приводит к ослаблению $\pi(1,4\text{-FIB}) \cdots \pi(\text{I}_{\text{Cu}_4\text{I}_4})$ взаимодействия, которое, вероятно, вносит больший энергетический вклад в стабилизацию молекулы сокристаллизата нежели галогенная связь $\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4) \cdots \text{I}(1,4\text{-FIB})$. Однако, для подтверждения вышеупомянутого предположения требуются и другие методы, в частности квантовохимические расчеты.

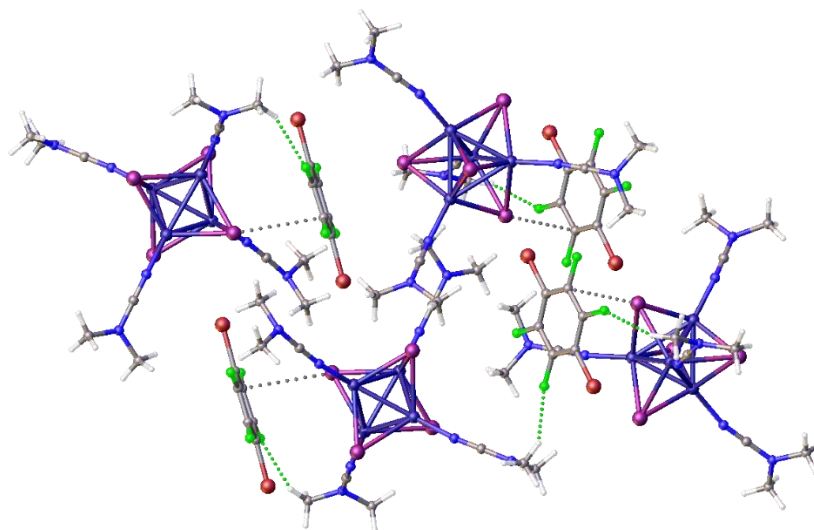


Рисунок 38. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **12**·1,4-FBV. Водородные контакты $\text{H}(\text{NCNMe}_2) \cdots \text{F}(1,4\text{-FBV})$ показаны зеленой пунктирной линией, π -взаимодействия $\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4) \cdots 1,4\text{-FBV}$ – серой.

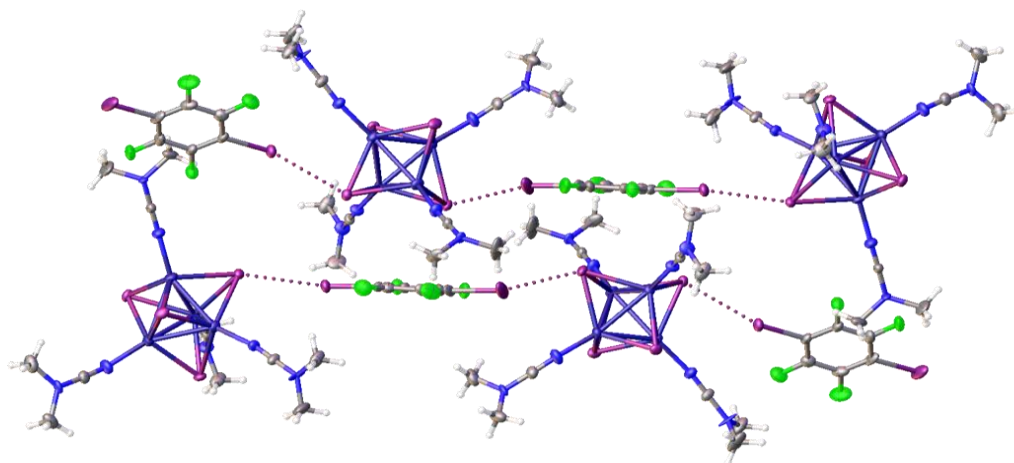
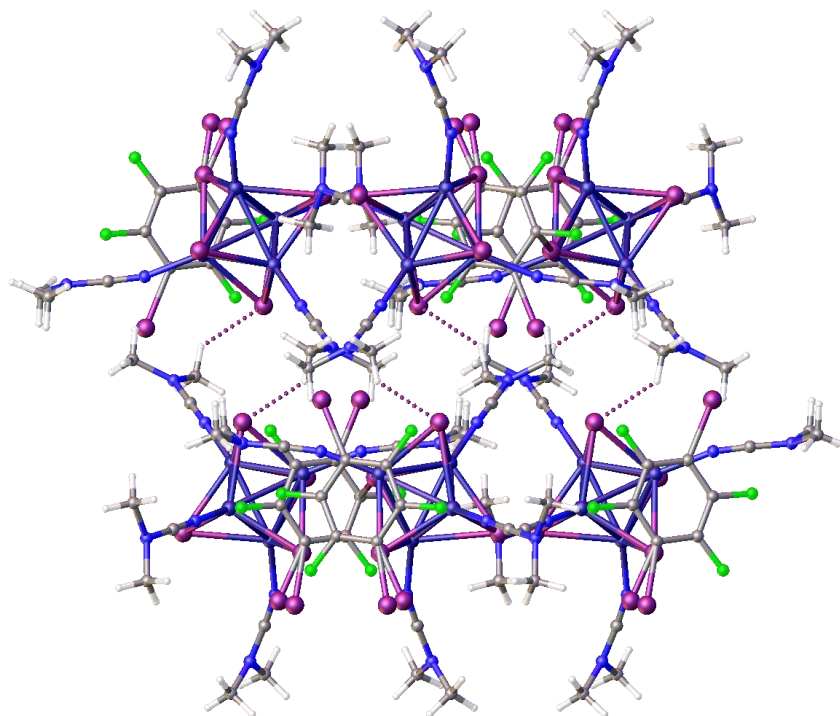
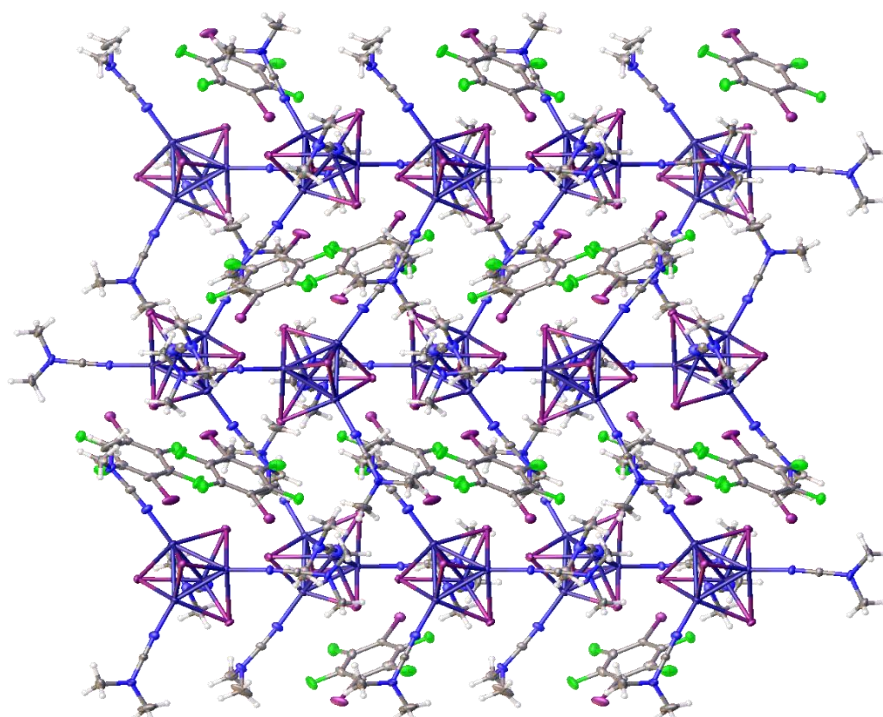


Рисунок 39. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **12**·1,4-FIB. Галогенные связи $\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4) \cdots \text{I}(1,4\text{-FIB})$ показаны фиолетовой пунктирной линией.



*Рисунок 40. Фрагмент 3D кристаллической упаковки сокристаллизата 12·1,4-FIB, вид вдоль оси *b*. Межслойные C...I контакты показаны пунктирной линией.*



*Рисунок 41. Фрагмент 3D кристаллической упаковки сокристаллизата 12·1,4-FIB, вид вдоль оси *a*.*

Таким образом, иодид меди(I) и диалкилцианамиды NCNR_2 с различными заместителями ($\text{R}_2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) способны образовывать тетрадерные кубаноподобные кластеры состава $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$, в которых особенности кристаллографической упаковки (и, соответственно, супрамолекулярная организация) и наличие определенных видов нековалентных взаимодействий определяется выбором диалкилцианамидного лиганда. Причем наибольшее разнообразие нековалентных взаимодействий, как и для кластеров меди(II) установлено для кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ с лигандом NCNMe_2 и его сокриссталлизатов с донорами ГС – 1,4-FIB и 1,4-FBB.

3.3.4 Исследование оптических свойств кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ [12–16]

Все кластеры **12–16** проявляют люминесцентные свойства при разных температурах, поэтому целесообразно детальнее изучить их основные фотофизические характеристики [103]. Для исследования спектральных свойств комплексов **12–16** были записаны спектры поглощения в УФ и видимой области при комнатной температуре. В спектрах поглощения насыщенных растворов полученных комплексов (рисунок 42, А) присутствует широкая полоса (с максимумом примерно при 360-365 нм), которая была использована для возбуждения люминесценции.

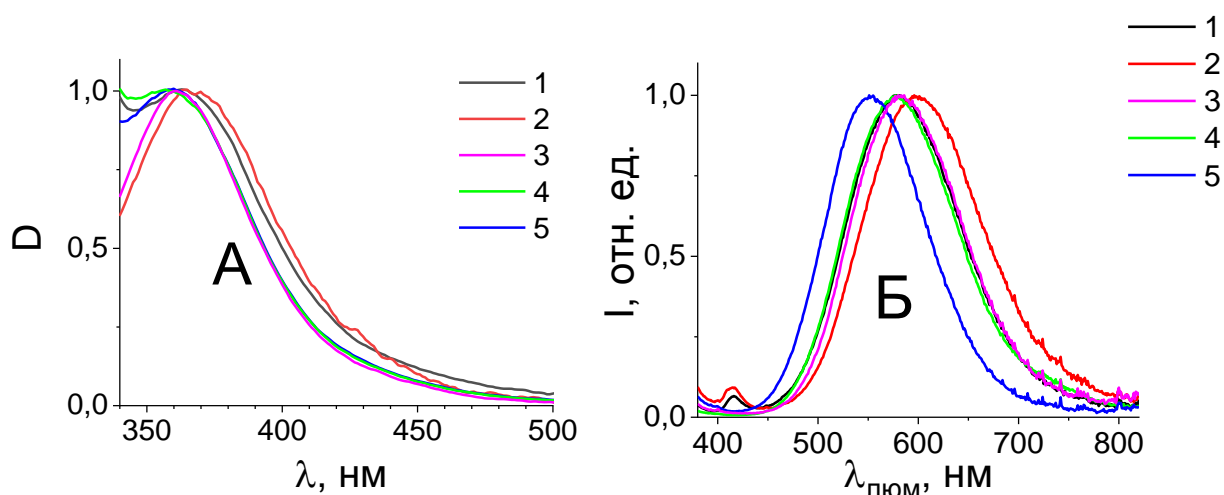


Рисунок 42. Нормированные спектры поглощения (А) и люминесценции при возбуждении светом длиной волны 365 нм (Б) соединений **12–16**.

Спектры эмиссии (рисунок 42, Б) соединений **12–16** в твердом состоянии записывали при возбуждении светом длиной волны 365 нм при комнатной температуре. В спектрах соединений **12** и **13** присутствует два максимума в диапазонах 418–422 нм и 580–600 нм, более интенсивным является длинноволновой максимум. В спектрах **14–16** проявляется только одна полоса при 581, 578 и 554 нм, соответственно. Коротковолновой максимум в спектрах **12** и **13** соответствует флуоресценции, характеризующейся крайне короткими временами жизни, (<0.3 нс, что меньше разрешения прибора), тогда как длинноволновая эмиссия для **12–16** относится к фосфоресценции с временами жизни до нескольких микросекунд и свидетельствует о разрешении маловероятного синглет-триплетного перехода $S \rightarrow T$ (таблица 3).

Таблица 3. Временные константы кинетических кривых затухания люминесценции и квантовые выходы (Q) люминесценции соединений **12–16** при возбуждении светом длиной волны 365 нм. КВП и ДВП – коротковолновая и длинноволновая полосы люминесценции.

Соединение	КВП		ДВП			Q
	λ_{max} , нм	τ , нс	λ_{max} , нм	τ_1 , нс	τ_2 , нс	%
12	418	< 0.3	580	311 ± 5	2090 ± 30	10,2
13	422	< 0.3	600	320 ± 5	2190 ± 20	6,4
14	-	-	581	316 ± 4	2140 ± 40	25,1
15	-	-	578	329 ± 5	2270 ± 50	9,4
16	-	-	554	318 ± 4	2180 ± 40	16,6

Длинноволновая эмиссия хорошо согласуется с описанной в литературе для комплексов кубанового типа $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ (L = нейтральные N-донорные лиганды: алифатические и ароматические замещенные амины; ацетонитрил; эмиссия в области 550–630 нм) [54, 55–60], которая обусловлена кластер-центрированными переходами (смешанным металл-металл $d \rightarrow s$, p и галогенид \rightarrow металл). Коротковолновая эмиссия в **12** и **13** может быть связана с образованием возбужденного состояния в результате внутрелигандных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в NCNR_2 и/или иодид-диалкилцианамид переходов [54], также, возможно, в результате

флуоресценции примеси CuI. Квантовый выход люминесценции для всех полученных веществ оказалась разным и в целом меньше, чем у схожих соединений $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ с N-донорными лигандами, что, возможно, связано с тем, что тройная связь в лиганде NCNR_2 тушит люминесценцию за счет увеличения вероятности перехода энергии света в безызлучательные процессы [104]. Завершая обсуждение результатов диссертационной работы, можно сказать, что получены и охарактеризованы новые координационные соединения меди(I) и (II), содержащие диалкилцианамиды, сахаринаты или другие лиганды. Установлено, что большинство кластеров способны принимать участие в нековалентных взаимодействиях, образуя при этом различные супрамолекулярные структуры. В разделе 3.3.4 показано, что для люминофоров на основе меди(I) варьирование лигандов позволяет изменять фотофизические свойства комплексов, что позволяет управлять люминесцентными свойствами веществ. Подробные результаты диссертационной работы представлены ниже:

- Состав и строение тетраядерных кластеров меди(II) $\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ [**1–8**] в твердом состоянии определяются типом лиганда NCNR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), способом синтеза, в том числе и выбором растворителя. При использовании смеси $\text{Me}_2\text{CO}/\text{EtOAc}$ или 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ образуются кластеры $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (**1, 2**), в случае применения ароматических растворителей, таких как толуол и стирол, образуются сокристаллизаты **1,2·4PhMe** и **1,2·4PhCH=CH₂**. В результате реакции других диалкилцианамидов с $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не наблюдается образование сокристаллизатов ввиду стерических затруднений, независимо от используемых растворителей;
- В кластерах $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4]$ найдены как слабые водородные контакты, так и межмолекулярный диполь-дипольный π -стекинг между нитрильными фрагментами лигандов, что указывает на участие NCNMe_2 в образовании нековалентных взаимодействий. В **1,2·4PhMe** и **1,2·4PhCH=CH₂** найдены короткие межмолекулярные контакты $\text{C}(\text{NCNMe}_2) \cdots \text{C}(\text{Arene})$, 3.331–3.351 Å, что меньше ΣR_{vdw} (3.54 Å); это свидетельствует о π -дырочном взаимодействии лиганда и арена, которое приводит к образованию супрамолекулярных структур. Возможность образования сокристаллизатов подтверждена теоретическими расчетами;
- Реакция галогенидов меди(II) $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с NCNR_2 и SacH (SacNa) приводит к образованию новых мооядерных комплексных соединений меди **9**, **9·2H₂O** и **10** при использовании спиртов и воды в качестве растворителей, в то время как применение ТГФ приводит к образованию биядерного комплекса **11**;
- В соединениях **9–11** реализуются различные слабые взаимодействия, такие как внутри- и межмолекулярные водородные связи, π -стекинг между ароматическими фрагментами

сахарина, металлофильные взаимодействия Cu–Cu (**11**). При переходе от соединения **9** к **9**·2H₂O наблюдаются изменения геометрических параметров (пространственная группа, углы и длины связи) и реализуется большее количество водородных связей за счет двух дополнительно сольватируемых молекул воды, что приводит к образованию различной кристаллической упаковки в полученных комплексах;

- CuI в реакции с диалкицианамидами NCNR₂ (R = Me, Et, ½C₄H₈, ½C₅H₁₀, ½C₄H₈O) образует тетраядерные кубановые кластеры с [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] **12–16**, а введение доноров ГС (1,4-FIB и 1,4-FBB) приводит к образованию сокристаллизатов **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBB. Во всех структурах были найдены нековалентные взаимодействия в виде слабых водородных контактов, причем в **12**·0.5NCNMe₂ помимо слабых водородных контактов H(NCNMe₂)···I(Cu₄I₄) присутствует π-стекинг между нитрильными фрагментами лиганда соседних кластеров, что указывает на возможность образования сокристаллизатов. В полученных сокристаллизатах **12**·1,4-FIB и **12**·1,4-FBB реализуются водородные контакты H(NCNMe₂)···F(1,4-FIB/1,4-FBB), π-дырочные взаимодействия I(Cu₄I₄)···1,4-FBB, также в **12**·1,4-FIB присутствуют галогенные связи I(Cu₄I₄)···I(1,4-FIB). Однако, несмотря на наличие галогенных связей в **12**·1,4-FIB оба сокристаллизата имеют схожую кристаллическую упаковку.
- Установлено, что все кластеры **12–16**, **12**·1,4-FIB и **12**·1,4-FBB проявляют люминесцентные свойства при облучении светом 365 нм. По данным времен жизни для соединений **12–16** можно заключить, что эмиссия относится к фосфоресценции и хорошо согласуется с литературными данными по кластерам [Cu₄I₄L₄] с другими N-донорными лигандами. Квантовый выход люминесценции оказалась меньше, чем у известных кубановых кластеров с N-донорами, что, связано с увеличением вероятности перехода энергии света в безызлучательные процессы.

4. Выводы

1. Раскрыто влияние лиганда NCNR_2 и растворителя на состав и строение тетраядерных оксидокластеров меди(II) $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ **1–8** и их сокристаллизатов с ароматическими молекулами. Лиганд NCNMe_2 по сравнению с другими диалкилцианамидами в большей степени способен к образованию нековалентных взаимодействий, поэтому именно с его участием получены соединения с наибольшим разнообразием этих взаимодействий: кластеры, где реализуется π -взаимодействия между $\text{C}\equiv\text{N}$ фрагментами (**1,2**) и сокристаллизаты **1,2·4PhMe** и **1,2·4PhCH=CH₂** с π -дырочными взаимодействиями. Координированный NCNMe_2 в отличие от других диалкилцианамидов способен образовывать сокристаллизаты, которые представляют из себя супрамолекулярные ансамбли за счет слабых π -дырочных взаимодействий с электроноизбыточными ароматическими молекулами $\pi(\text{NCNMe}_2)\cdots\pi(\text{Arene})$, что подтвердилось как экспериментальными методами исследования, так и теоретическими.
2. Введение $\text{CuX}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ полностью изменяет направленность реакции сочетания SacH и NCNR_2 , за счет блокирования нуклеофильных центров обоих органических реагентов, при этом наблюдается исключительно координация цианамидов и сахаринат-аниона к иону меди и образование новых мооядерных гетеролигандных комплексов.
3. Раскрыто влияние условий синтеза (природа растворителя, заместитель в лиганде) на состав и кристаллическую структуру получаемых продуктов в системе $\text{CuX}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{NCNR}_2/\text{SacH}(\text{Na})$. Большая гидрофобность лиганда NCNEt_2 обуславливает отсутствие дигидрата аналогичного **9·2H₂O**. Выявленные и описанные различные нековалентные взаимодействия, такие как классические водородные связи, π -стекинг ароматических колец и металлофильные взаимодействия, определяют супрамолекулярную организацию кристаллических соединений **9–11**.
4. Реакция CuI с диалкилцианамидами NCNR_2 приводит к образованию новых кубановых кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ **12–16**, а введение галогензамещенных перфтораренов в эту же систему – сокристаллизатов **12·1,4-FIB** и **12·1,4-FVB**. Таким образом нековалентные взаимодействия в кристаллических структурах определяются выбором диалкилцианамидного лиганда. Причем большее количество нековалентных взаимодействий установлено для соединений с лигандом NCNMe_2 – **12·0.5NCNMe₂**, **12·1,4-FIB** и **12·1,4-FVB**. В сокристаллизатах кластеров с фторированными аренами только **1,4-FIB** проявляет себя как классический донор ГС, образуя галогенные связи, в то время как **1,4-FVB** участвует только в π -дырочных взаимодействиях.

5. Кластеры **12–16** демонстрируют схожие фотофизически характеристики с другими известными кубановыми кластерами $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$. Большие времена жизни (τ) свидетельствуют о фосфоресценции, а квантовый выход (Q) оказался несколько ниже, чем у кластеров Cu_4I_4 с другими N-донорными лигандами ввиду наличия нитрильной группы, которая тушит люминисценцию за счет увеличения вероятности безызлучательных процессов.

5. Экспериментальная часть

5.1 Препаративная часть

Без дополнительной очистки использовались следующие коммерческие реагенты: диалкилцианамиды NCNR_2 ($\text{R}_2 = \text{Me}, \text{Et}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_8; \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{10}; \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), CuBr_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuI , 1,4-FIB и 1,4-FVB марки «Sigma Aldrich» квалификации ХЧ; SacH марки «Sigma Aldrich» и NaSac марки «100ing», оба квалификации ОСЧ; растворители (ацетон, ацетонитрил, метанол, этанол, хлороформ, толуол, стирол, этилацетат) марки «Вектон» и «Невареактив» квалификации ХЧ. Осушку проводили для следующих растворителей: диэтилового эфира, тетрагидрофурана (THF) и этанола согласно общепринятым методикам [105]. Пирролидинцианамид (NCNC_4H_8) синтезировали согласно методике [106].

5.2 Физико-химические методы исследования

Рентгеновские методы анализа

Методы анализа основаны на взаимодействии рентгеновского излучения с электронами, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке. В работе использовались рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализ (далее – РСА и РФА, соответственно). Метод РСА позволяет установить такие параметры, как пространственная группа элементарной ячейки, ее размеры, углы и длины связи, причем последние являются важным аспектом для оценки наличия слабых взаимодействий. Еще один метод, применяемый в работе, это РФА, где используется метод порошка (Дебая-Шерера). В ходе работы данный метод использовался как качественный для определения идентичности монокристалльного образца и порошкового продукта, получаемых при сопоставлении данных cif-файла монокристалла (эталонная рентгенограмма) из данных РСА и данных дифракции кристаллического порошка. Метод применим только для соединений, устойчивых на воздухе, к растиранию в порошок и к рентгеновскому облучению.

Рентгеноструктурный анализ для всех соединений проведен на монокристаллических дифрактометрах Agilent Technologies «Supernova» и Rigaku «XtaLAB Synergy-S» при

температуре 100 К с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ излучения в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Структуры были решены с помощью программы ShelXT с и уточнены с помощью программы ShelXL, включенной в оболочку OLEX2, с использованием метода наименьших квадратов. Кристаллографические данные по некоторым структурам полученных комплексов депонированы в Кембриджскую Кристаллографическую Базу Данных (**1** – 1992025, **1**·4PhMe – 1992026, **1**·4PhCH=CH₂ – 1992027, **2**·4PhMe – 1992028, **2**·4PhCH=CH₂ – 1992029, **9** – 2062446, **9**·H₂O – 2062447, **11** – 2062447, **12** – 2084638, **13** – 2084881, **14** – 2172759, **15** – 2085114, **16** – 2085726). Рентгенофазовый анализ был проведен в том же ресурсном центре на приборе Bruker «D2 Phaser» с медным анодом при комнатной температуре, сопоставление рентгенограмм проводилось в программе «Mercury».

Колебательная спектроскопия

Для идентификации колебаний функциональных групп в органических лигандах, а также для подтверждения координации лиганда к металлоцентру [107] был использован метод колебательной спектроскопии (ИК спектроскопии). ИК спектроскопия – спектральный метод, в основе которого лежит поглощение инфракрасного света веществом, приводящее к переходам между колебательными уровнями энергии молекул. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец, лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах (максимумы поглощения). Поэтому частоты, при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, свидетельствуют о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов. ИК спектры для новых полученных веществ были сняты на поглощение, в области 4000–400 cm^{-1} с использованием спектрометра Bruker «FTIR TENSOR 27» в образцах, таблетированных с KBr или суспендированных в вазелиновом масле (Nujol), в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

Элементный анализ

Элементный анализ CHNS(O) позволяет определить точное количество углерода (C), водорода (H), азота (N), возможно серы (S) и кислорода (O) в образце. Самый распространенный метод элементного анализа основан на сжигании образца, которое выполняют в специальном приборе — элементном анализаторе. При сжигании образец

образует смесь продуктов сгорания (CO_2 , H_2O , N_2 и пр.), к которой применяют метод газовой хроматографии и определяют процентное соотношение элементов в исходном образце. В диссертационной работе для подтверждения химического состава получаемых продуктов на количественном уровне проводилось определение содержания элементов CHN. Метод применялся в работе для определения массовых долей элементов органической части комплексных соединений, в частности, диалкилцианамидов в кластерах меди(I). Элементный анализ был выполнен на элементном CHNS(O) анализаторе «LECO-932» на базе «Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна».

Атомная спектроскопия

Для определения массовой доли металла с целью подтверждения химического состава всего массива веществ был проведен анализ на содержание меди с помощью методов атомной абсорбции и эмиссии. Атомная спектроскопия – метод количественного анализа, основанный на свойствах атомов поглощать (абсорбция, ААС) или испускать (эмиссия, АЭС) свет с определенной длиной волны при взаимодействии с электромагнитным излучением. По атомным спектрам поглощения можно определить содержание многих металлов (около 70 элементов Периодической системы) в растворах их солей, том числе и медь.

Атомно-эмиссионный анализ был выполнен в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества» на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000, а атомно-абсорбционный на спектрометре на Shimadzu AA-7000. Стандартные образцы меди для градуировочных растворов приготовлены из стандартов MERCK в 0.1M HNO_3 . Градуировочные растворы приготовлены в диапазоне 0.01–100.0 мг/л. При пробоподготовке для устранения мешающего влияния органических лигандов точные навески образцов кипятили в азотной кислоте 30-60 минут при дальнейшем 100-кратном разведении. Затем проводилось сопоставление массовой доли аналита для полученного образца с теоретически рассчитанной согласно данным PCA.

Термические методы

Термические методы являются базовыми для оценки термической стабильности полученных координационных соединений. В работе применяли термогравиметрический анализ (ТГА), метод, который основан на непрерывной регистрации зависимости изменения

массы от времени и температуры, он позволяет установить не только температуру разложения вещества, но и выявить характер и продукты разложения. Получают ТГ-кривые – зависимости массы навески (изменения массы навески) от температуры или времени. Для интерпретации результатов ТГА необходима обработка ТГ(TG)-кривых, в частности, нахождение производной от ТГ-сигнала (скорость изменения массы, DTG), с ее помощью можно отследить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро. Термограммы полученных образцов были сняты в ресурсном центре СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» на приборе NETZSCH TG 209 F1 Libra в инертной атмосфере (Ar) на подложке из Al_2O_3 с использованием порошка MnO_2 в качестве стандарта. Съёмку проводили в диапазоне от RT до 600 °C, используя небольшие навески 1.2 – 4.4 мг.

Оптические методы

Для исследования основных фотофизических свойств полученных соединений $[Cu_4I_4(NCNR_2)_4]$ (**12–16**) (времена жизни – τ и квантовый выход – Q) применялись спектрально-оптические методы исследования, такие как спектроскопия поглощения и люминесценции. Квантовый выход служит для оценки эффективности люминесценции и определяется как отношение количества испускаемых фотонов к количеству поглощенных фотонов, в то время как времена жизни позволяют оценить каким типом люминесценции обладает тот или иной люминофор (флуоресценция, $\tau = 10^{-3}$ – 10 с или фосфоресценция, $\tau = 10^{-10}$ – 10^{-5} с). Для каждого вещества необходимо знать максимумы поглощения, на которых впоследствии необходимо измерять спектры люминесценции и квантовый выход.

Приготовленные насыщенные растворы соединений **12–16** (**12** – в диэтиловом эфире, **13** – в гексане, **14–16** – в ацетонитриле) были помещены в кювету толщиной 1 мм, измерения спектров поглощения проводили на спектрофотометре СФ-2000. Для записи спектров люминесценции тонкий слой свежеприготовленных порошков был нанесен на предметные стекла с углеродной пленкой во избежание дополнительного отражения. Измерения проводились измерены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Кинетические параметры в виде кривых затухания люминесценции описаны двух-экспоненциальной затухающей функцией: $I(t) = I_0 + I_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + I_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$, где τ_1 и τ_2 – временные константы. Квантовый выход определялся методом «интегрирующей сферы» с использованием фторопластовых подложек. Измерения проводились на базе ресурсного

центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Методы анализа состава вещества».

Теоретические (расчетные) методы

Расчеты проводились к.х.н. А. С. Новиковым и Dr. T. J. Mooibroek.

Для оценки возможностей образования нековалентных взаимодействий, распределения электронной плотности для полученных сокристаллизатах (кристаллосольватах) **1,2**·PhMe, **1,2**·PhCH=CH₂ и свободного диметилцианамидного лиганда был проведен расчет по методу функционала электронной плотности (DFT метод). Координаты атомов кристаллических структур были импортированы в программу моделирования ADF (Амстердамский функционал плотности) [108] с использованием D3 дисперсионной поправки [109] гибридного функционала B3LYP [110] и базисного набора def2-TZVP [111]. Энергии взаимодействия оценивали по расчету энергии в одной точке в рамках ADF между двумя областями (B3LYP-D3/TZ2P). Подобный вид анализа также применялся ранее для оценки других нековалентных взаимодействий, таких как водородные связи, взаимодействие σ -дырок с атомами углерода и взаимодействия π -дырок с нитропроизводными.

Метод DFT применялся для изучения вкладов ковалентного и электростатического взаимодействия в связи Cu–N(NCNMe₂) и Cu–N(Sac) в полученном соединении [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂]. Была проведена оптимизация геометрии вышеуказанной молекулы с использованием функционала M06 [112] с помощью пакета программ Gaussian-09 [113]. Расчеты проводились с использованием многоэлектронного приближения, псевдопотенциалов MDF10, аппроксимирующих 10 электронов внутренних оболочек и соответствующих базисных наборов для атома меди и 6-31G(d) базисных наборов для остальных атомов [114].

Топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера «атомов в молекулах» (AIM) был применен также с помощью программы ADF для определения относительных вкладов взаимодействия металл-лиганд в кластерах [115]. Для структуры моноядерного комплекса анализ выполняли с помощью программы Multiwfn (версия 3.7) [116].

Для оценки характера межмолекулярных взаимодействий в кристаллическом состоянии был применен анализ поверхности Хиршфельда (HSA) для структур **1,2**·4PhMe и **1,2**·4PhCH=CH₂, успешно зарекомендовавший себя в изучении возможности образования сокристаллизатов [117].

5.3 Синтез тетраядерных кластеров меди(II) $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ и сокристаллизатов $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4] \cdot 4\text{Arene}$

Синтез $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4]$ и $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4] \cdot 4\text{Arene}$

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или CuBr_2 (42.2 мг или 55.9 мг, 0.25 ммоль) растворяли в (5–7)-кратном избытке NCNMe_2 (0.10–0.13 мл, 1.3–1.8 ммоль), полученный раствор оставляли на 24–48 часов при комнатной температуре. Затем добавляли 2–3 мл растворителя-осадителя и полученную смесь оставляли кристаллизоваться на несколько дней в открытой виае при RT. При добавлении к раствору $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{NCNMe}_2$ смеси ацетон/этилацетат (1:1 по объему) выпадали красно-коричневые игольчатые кристаллы $\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (1). При приливании *m*-ксилола к раствору $\text{CuBr}_2/\text{NMe}_2\text{CN}$ образовывались черно-коричневые призмы $\text{Cu}_4\text{Br}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (2).

Сокристаллизаты (кристаллосольваты) с ароматическими молекулами получали путем добавления 2–3 мл толуола (PhMe) и стирола ($\text{PhCH}=\text{CH}_2$) к растворам $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 в NCNMe_2 , соответственно. Кристаллосольваты состава $1 \cdot 4\text{PhMe}$ и $1 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$ получались в виде красно-коричневых игольчатых кристаллов, $2 \cdot 4\text{PhMe}$ – в виде темно-коричневых призм, $2 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$ в виде темно-зеленых игл. Для PCA полученные кристаллы извлекали из маточного раствора, для дополнительных методов характеристики сушили на воздухе при RT в течение получаса (для $1, 2 \cdot 4\text{PhMe}$) или нескольких часов (для $1, 2 \cdot \text{PhCH}=\text{CH}_2$). Основные характеристики полученных продуктов приведены ниже:

$[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4]$ (1). Выход 33–38 мг, 70–75%. Cu (AAC) рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}$: 33.3%, найдено: 32.8%. ИК спектр (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2261 cm^{-1} , с. ТГА: нестехиометрическое разложение при 165 °C.

$1 \cdot 4\text{PhMe}$. Выход 33–38 мг, 70–75%. Cu (AAC) рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O} \cdot 1.25\text{PhMe}$: 29.9%, найдено: 28.8%. ИК спектр (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2261 cm^{-1} , с. ТГА: при 35–132 °C медленное отщепление толуола, нестехиометрическое разложение при 160 °C.

$1 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$. Выход 33–38 мг, 70–75%. Cu (AAC) рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O} \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$: 21.5%, найдено: 20.7%. ИК спектр (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2267 cm^{-1} , с. ТГА: при 33–119 °C отщепление молекул стирола, нестехиометрическое разложение при 155 °C.

$[\text{Cu}_4\text{Br}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4]$ (2). Выход 42–46 мг, 65–70%. Cu (AAC) рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Cu}_4\text{Br}_6\text{O}$: 24.7%, найдено: 24.2%. ИК спектр (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2250 cm^{-1} , с. ТГА, нестехиометрическое разложение при 148 °C.

2·4PhMe. Выход 42–46 мг, 65–70%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{12}H_{24}N_8Cu_4Br_6O \cdot 2PhMe$: 20.9%, найдено: 20.3%. ИК (Nujol): $\nu(C\equiv N)$ 2255 cm^{-1} , с.

2·4PhCH=CH₂. Выход 42–46 мг, 65–70%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{12}H_{24}N_8Cu_4Br_6O \cdot 4PhCH=CH_2$: 17.5%, найдено: 17.8%. ИК спектр (Nujol): $\nu(C\equiv N)$ 2270 cm^{-1} , с.

Синтез $[Cu_4X_6O(NCNR_2)_4]$

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или $CuBr_2$ (42.2 мг или 55.9 мг, 0.25 ммоль) растворяли в 2–3 тетрагидрафурана или в ацетонитрила, параллельно готовили раствор диалкилцианамида $NCNR_2$ (1.3–1.8 ммоль, $R = \frac{1}{2}C_4H_8, \frac{1}{2}C_5H_{10}, \frac{1}{2}C_4H_8O$) в (5–7)-кратном избытке по отношению к соли меди в различных растворителях (2мл $CH_2Cl_2, CHCl_3, EtOAc$). Затем растворы солей меди с меньшей плотностью аккуратно наслаивали на раствор диалкилцианамида и оставляли на медленной выпаривание в приоткрытой виае при комнатной температуре на неделю. Еще один способ синтеза для всех кластеров $[Cu_4Cl_6O(NCNR_2)_4]$ заключался в прямом в добавлении (5–7)-кратного избытка $NCNR_2$ к $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, где кристаллический продукт образовывался в течении 10–14 дней в открытой виае на воздухе при комнатной температуре. В результате соединения $[Cu_4Cl_6O(NCNR_2)_4]$ ($R_2 =$ (3) C_4H_8 , (4) C_5H_{10} , (5) C_4H_8O) были получены в виде красно-коричневых игольчатых кристаллов, а $[Cu_4Br_6O(NCNR_2)_4]$ ($R_2 =$ (6) C_4H_8 , (7) C_5H_{10} , (8) C_4H_8O) в виде черно-коричневых иголок и призм.

$[Cu_4Cl_6O(NCNC_4H_8)_4]$ (3). Выход 37–43 мг, 70–80%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{20}H_{32}N_8Cu_4Cl_6O$: 29.3%, найдено: 28.7%. ИК спектр (Nujol), cm^{-1} : $\nu(C\equiv N)$ 2256, с.

$[Cu_4Cl_6O(NCNC_5H_{10})_4]$ (4). Выход 40–44 мг, 70–80%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{24}H_{40}N_8Cu_4Cl_6O$: 27.5%, найдено: 27.7%. ИК спектр (Nujol), cm^{-1} : $\nu(C\equiv N)$ 2232, с.

$[Cu_4Cl_6O(NCNC_4H_8O)_4]$ (5). Выход 41–45 мг, 70–75%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{20}H_{32}N_8Cu_4Cl_6O_5$: 27.3 %, найдено: 27.4%. ИК спектр (Nujol), cm^{-1} : $\nu(C\equiv N)$ 2241, с.

$[Cu_4Br_6O(NCNC_4H_8)_4]$ (6). Выход 42–46 мг, 60–65%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{20}H_{32}N_8Cu_4Br_6O$: 22.4%, найдено: 22.8%. ИК спектр (Nujol), cm^{-1} : $\nu(C\equiv N)$ 2257, с.

$[Cu_4Br_6O(NCNC_5H_{10})_4]$ (7). Выход 44–48 мг, 60–65%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{24}H_{40}N_8Cu_4Br_6O$: 21.3%, найдено: 21.6%. ИК спектр (Nujol), cm^{-1} : $\nu(C\equiv N)$ 2231, с.

$[Cu_4Br_6O(NCNC_4H_8O)_4]$ (8). Выход 44–48 мг, 60–65%. Cu (ААС) рассчитано для $C_{20}H_{32}N_8Cu_4Br_6O_5$: 21.2%, найдено: 21.7%. ИК спектр (KBr), cm^{-1} : $\nu(C\equiv N)$ 2259, с.

5.4 Синтез смешаннолигандных комплексов Cu(II) с NCNR₂ и Sac⁻

CuCl₂·2H₂O или CuBr₂ (0.25 ммоль) растворяли в 5-кратном избытке NCNR₂ (R = Me, Et; 0.10 мл, 1.3 ммоль) при RT. Затем раствор сахарината натрия SacNa (0.5 ммоль) в различных растворителях (сухой EtOH, MeOH или H₂O, 2 мл) аккуратно наслаивали на раствор галогенидов меди в диалкилцианамиды. Полученную смесь оставляли на 3–5 суток при RT без перемешивания, при этом выпадали в осадок яркие зеленовато-голубые призматические кристаллы, которые отфильтровывали на фильтре красная лента, промывали метанолом и высушивали на воздухе. Вещество [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] (**9**), было получено с применением сухого EtOH, его дигидрат **9**·2H₂O из MeOH или H₂O. Комплекс [Cu(Sac)₂(NCNEt₂)(H₂O)₂] (**10**) образовывался во всех случаях, независимо от выбора растворителя.

[Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] (**9**). Выход 67–100 мг, 50–75%. Cu (АЭС) рассчитано для C₁₇H₁₈N₄CuO₈S₂: 11.8%, найдено: 11.4%. ИК (Nujol), см⁻¹: 3331 ср-с уш. ν(O–H), 2261 ср ν(C≡N), 1646 и 1618 ср ν(C=O), 1587 ср δ(O–H), 1313 ср-с ν_{sym}(S=O), 1170 ср ν_{asym}(S=O). ТГА: потеря молекулы NCNMe₂ (70 °C), H₂O (70–150 °C), затем медленное разложение.

9·2H₂O. Выход 71–106 мг, 50–75%. Cu (АЭС) рассчитано для C₁₇H₁₈N₄CuO₈S₂: 11.1%, найдено: 10.7%. ИК спектр (Nujol), см⁻¹: 3334 ср-с уш. ν(O–H), 2226 ср ν(C≡N), 1646 и 1618 ср ν(C=O), 1586 ср δ(O–H), 1313 ср-с ν_{sym}(S=O), 1170 ср ν_{asym}(S=O). ТГА: потеря кристаллизационной воды при 100°C и лиганда NCNMe₂ (100–150 °C), затем медленное разложение.

[Cu(Sac)₂(NCNEt₂)(H₂O)₂] (**10**). Выход 88–110 мг, 60–75%. Cu (АЭС) рассчитано для C₂₁H₂₂N₄CuO₈S₂: 11.3%. Найдено: 10.9%. HRESI⁺-MS, *m/z*: 282.0910 ([M]⁺, расщ. 282.0913). ИК спектр (Nujol), см⁻¹: 3330 ср-с уш. ν(O–H), 2245 ср ν(C≡N), 1628 ν(C=O), 1584 ср δ(O–H), 1309 ср-с ν_{sym}(S=O), 1168 ср ν_{asym}(S=O). ТГА: потеря молекулы NCNMe₂ (70 °C), H₂O (70–150 °C), затем медленное разложение.

[Cu₂(Sac)₄(THF)₂]·2THF (**11**) Сахаринат натрия NaSac (0,5 ммоль) растворяли в 2–3 мл MeOH или EtOH. Затем приготовили раствор CuCl₂·2H₂O или CuBr₂ (0,25 ммоль) в ТГФ (2–3 мл), после чего раствор галогенида меди аккуратно наслоили на раствор сахарината натрия. Полученную смесь оставляли кристаллизоваться на 5 дней при RT. Выпавшие ярко-синие кристаллы промывали ТГФ (1–2 мл) и сушили и хранили в закрытом вакуумном эксикаторе либо в морозильной камере ввиду нестабильности полученного продукта на воздухе.

[Cu₂(Sac)₄(THF)₂]·2THF (**11**). Выход 143–171 мг, 50–60%. Cu (АЭС): рассчитано для C₄₄H₄₈N₄Cu₂S₄O₁₆: 11.1%, найдено: 11.3%. ИК спектр (Nujol) см⁻¹: 1640 ср, 1568 ср-с (N–C=O)

в Sac^-), 1330 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{S}=\text{O})$, 1177 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{S}=\text{O})$. ТГА: потеря сольватированного (125–260 °С) и координированного (260–326 °С) ТГФ, затем медленное разложение.

5.5 Синтез олигоядерных кластеров меди(I) $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ и их сокристаллизатов с 1,4-FIB и 1,4-FBB

Синтез $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$, ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_8; \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{10}; \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)

Пригодные для проведения РСА кристаллические образцы **12**·0.5NCNMe₂, **13–16** получали наслаиванием приготовленных при комнатной температуре растворов CuI (0.1 ммоль) в 2 мл ацетонитрила на растворы соответствующего NCNR₂ в 2 мл хлороформа (молярное соотношение CuI : NCNR₂ = 1:3) и дальнейшем медленном упаривании растворов при 5 °С в течение 5–7 суток. Наблюдалось выпадение бесцветных и светло-желтых кристаллов призматической формы.

Соединения **12–16** были также получены из раствора иодида меди (19 мг, 0.1 ммоль) с 3-кратным избытком (0.3 ммоль) соответствующего неразбавленного диалкилцианамида при 60 °С (для **12** и **13**) или с таким же избытком NCNR₂ в растворе EtCN (**3**), CHCl₃ (**4**) или MeCN (**5**) (2 мл) при комнатной температуре. Индивидуальные соединения в виде мелкодисперсных порошков **12–13** выделены из реакционных смесей осаждением диэтиловым эфиром (**12**) или гексаном (**13**) с последующим понижением температуры –18 °С в течение суток. Соединения **14–16** выделены в виде кристаллического порошка при медленном упаривании реакционных смесей при комнатной температуре в течение нескольких суток. Все соединения люминесцировали при облучении светом длиной волны 365 нм.

$[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNMe}_2)_4]$ (**12**). Выход 21.2 мг, 81%. Cu (АЭС): рассчитано для $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{CuI}$ 24.39%, найдено, 24.72%. CHN: рассчитано для $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{CuI}$, %: C 13.83; H 2.32; N 10.75; найдено, %: C 14.04; H 2.39; N 10.47. ИК спектр (KBr), в cm^{-1} (отдельные полосы): 2926 сл $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2237 с $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

$[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNEt}_2)_4]$ (**13**). Выход 22.0 мг, 76%. Cu (АЭС): рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{CuI}$ 22.02%, найдено, 22.59%. CHN: рассчитано для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{CuI}$, %: C 20.81; H 3.49; N 9.71; найдено, %: C 20.47; H 3.42; N 9.18. ИК спектр (KBr), в cm^{-1} (отдельные полосы): 2976, 2932, 2880 ср-сл $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2237 с $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

[Cu₄I₄(NCNC₄H₈)₄] (**14**). Выход 20.8 мг, 72.5%. Cu (АЭС): рассчитано для C₅H₈N₂CuI 22.17%, найдено, 23.07%. CHN: рассчитано для C₅H₈N₂CuI, %: C 20.96; H 2.81; N 9.78; найдено, %: C 20.59; H 2.88; N 9.58. ИК спектр (KBr), в см⁻¹ (отдельные полосы): 2973, 2878 ср-сл ν(C–H), 2240 с ν(C≡N).

[Cu₄I₄(NCNC₅H₁₀)₄] (**15**). Выход 21.8 мг, 72.5%. Cu (АЭС): рассчитано для C₆H₁₀N₂CuI 19.58%, найдено, 21.14%. CHN: рассчитано для C₆H₁₀N₂CuI, %: C 23.97; H 3.35; N 9.32; найдено, %: C 24.05; H 4.06; N 8.91. ИК спектр (KBr), в см⁻¹ (отдельные полосы): 2944, 2862 ср-сл ν(C–H), 2240 с ν(C≡N).

[Cu₄I₄(NCNC₄H₈O)₄] (**16**). Выход 23.1 мг, 76%. Cu (АЭС): рассчитано для C₅H₈N₂CuIO, 21.00%., найдено, 22.24%. CHN: рассчитано для C₅H₈N₂CuIO, %: C 19.85; H 2.66; N 9.26.; найдено, %: C 20.51; H 2.35; N 9.44. ИК спектр (KBr), в см⁻¹ (отдельные полосы): 2966, 2920, 2857 сл ν(C–H), 2239 с ν(C≡N), 1112 с ν(C–O).

Получение сокристаллизатов [Cu₄I₄(NCNR₂)₄]·1,4-FIB/1,4-FBB

Сокристаллизаты **12**·1,4-FIB и **12**·1,4-FBB получали с помощью аккуратного наслаивания при комнатной температуре раствора CuI (0.1 ммоль) и диметилцианамида NCNMe₂ (0.3 ммоль) в 2 мл ацетонитрила на раствор донора ГС 1,4-FIB/1,4-FBB (0.1 ммоль) в 2 мл хлороформа и дальнейшем медленном упаривании растворов при 5 °С в течение 10–14 суток. Наблюдалось выпадение бесцветных кристаллов призматической формы, пригодных для РСА.

Соединение **12**·1,4-FIB с большим выходом продукта удалось получить путем наслаивания раствора CuI (0.1 ммоль) в NCNR₂ (0.3 ммоль) на раствор 1,4-FIB в 3 мл тетрагидрофурана, затем был применен метод медленной диффузии в камере с диэтиловым эфиром при 5 °С. В течение 14 суток наблюдалось образование кристаллов в виде светло-желтых призм пригодных для РСА.

[Cu₄I₄(NCNMe₂)₄]·1,4-FIB (**12**·1,4-FIB). Выход 30,2 мг, 83%. Cu (АЭС): рассчитано для C₃H₆N₂CuI 17.60%, найдено, 17.98 %. ИК спектр (KBr), в см⁻¹ (отдельные полосы): 756 ср ν(C–I), 950, 979 ср ν(C–F), 1462 ср ν(C–C)_{аром}, 2926 сл (C–H), 2243 с ν(C≡N).

[Cu₄I₄(NCNMe₂)₄]·1,4-FBB (**12**·1,4-FBB). Выход 31.1 мг, 92%. Cu (АЭС): рассчитано для C₃H₆N₂CuI 18.83%, найдено, 18.53%. ИК спектр (KBr), в см⁻¹ (отдельные полосы): 772, 778 ср ν(C–Br), 950, 979 ср ν(C–F), 1451, 1474, 1488 ср-с ν(C–C)_{аром}, 2926 сл (C–H), 2240 с ν(C≡N).

Благодарности

Автор работы выражает огромную благодарность за знания, переданный опыт и поддержку на всех этапах исследований преподавателям и сотрудникам кафедры физической органической и общей и неорганической химии Института химии СПбГУ, особенно научному руководителю Бокач Надежде Арсеньевне, а также коллегам и сотрудникам ресурсных центров, которые оказали значительную помощь в работе:

- Кукушкину Вадиму Юрьевичу
- Иванову Даниилу Михайловичу
- Новикову Александру Сергеевичу
- Крюковой Марии Александровне
- Спиридоновой Дарье Валерьевне
- Старовой Галине Леонидовне
- Черняевой Екатерине Константиновне
- Григорьеву Якову Михайловичу
- Мерещенко Андрею Сергеевичу
- Скрипкину Михаилу Юрьевичу

Выражается благодарность ресурсным центрам СПбГУ: «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

Приложение

ИК-спектры соединений

SHIMADZU

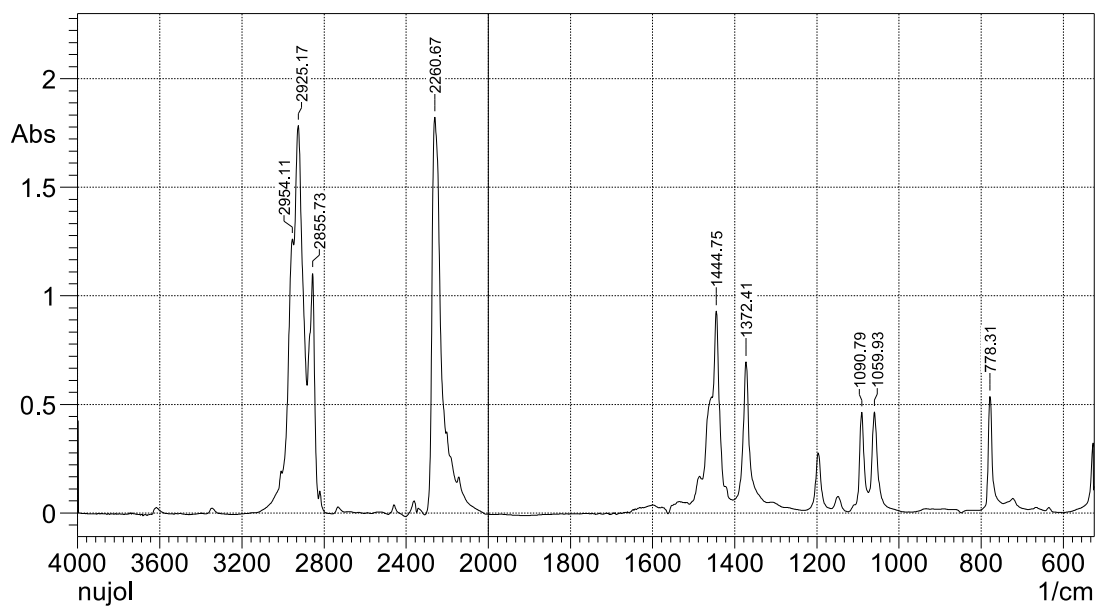


Рисунок П.1. ИК спектр образца 1-4PhMe в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2261 \text{ см}^{-1}$.

SHIMADZU

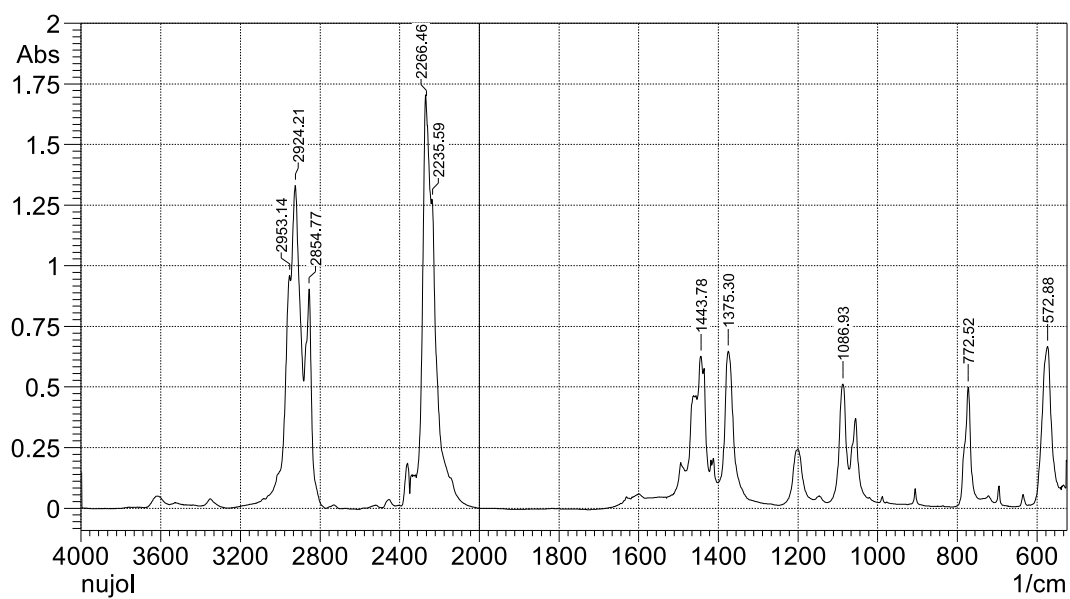


Рисунок П.2. ИК спектр образца 1-4PhCH=CH₂ в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2266 \text{ см}^{-1}$.

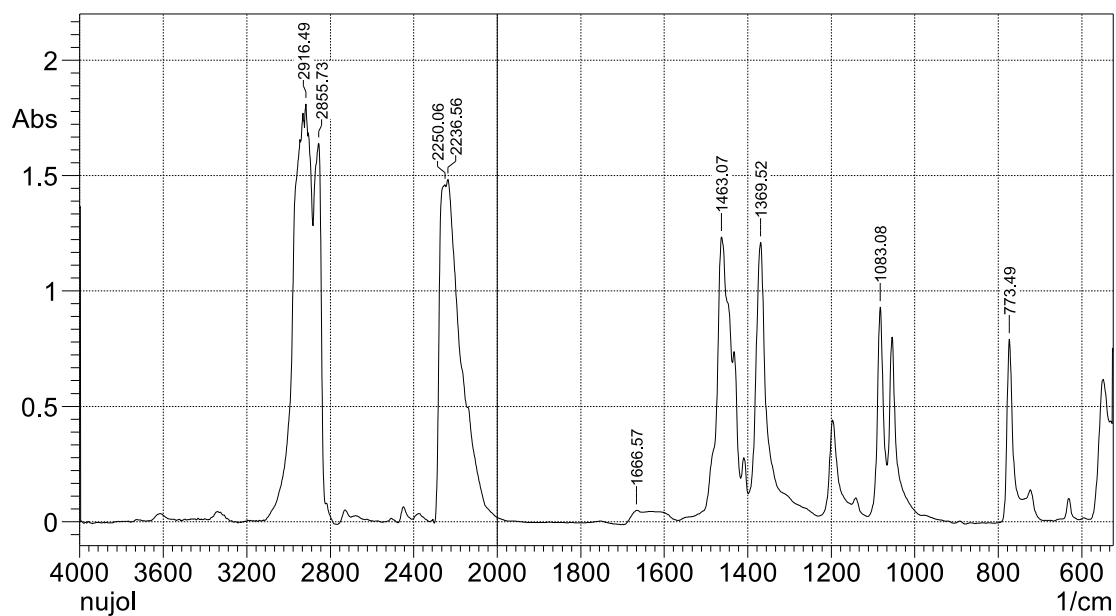


Рисунок П.3. ИК спектр образца 2 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2236 \text{ cm}^{-1}$.

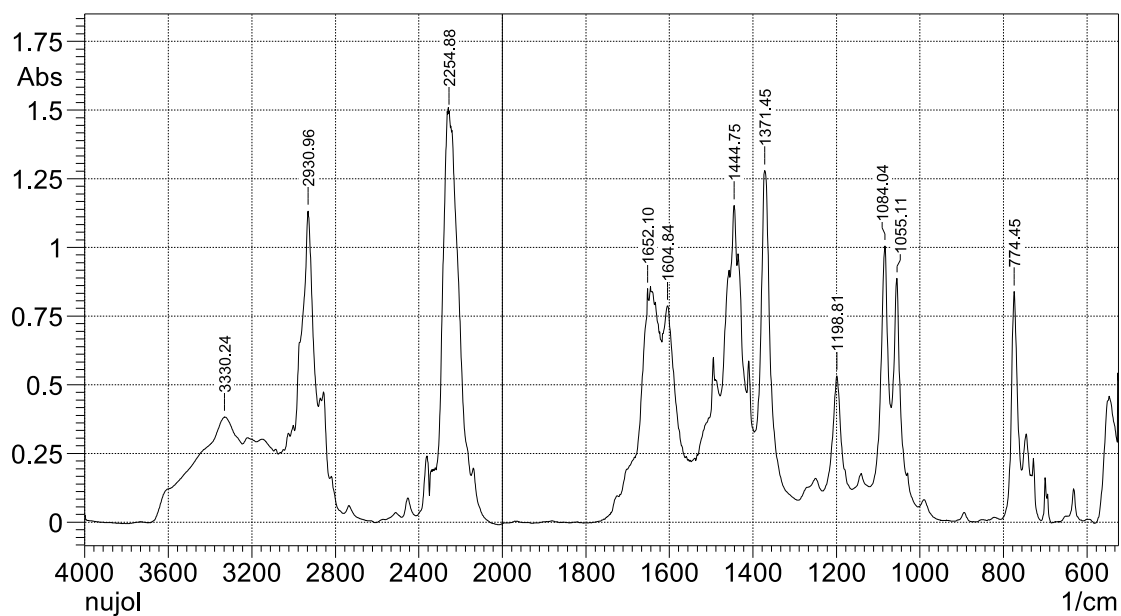


Рисунок П.4. ИК спектр образца 2-4PhMe в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2255 \text{ cm}^{-1}$.

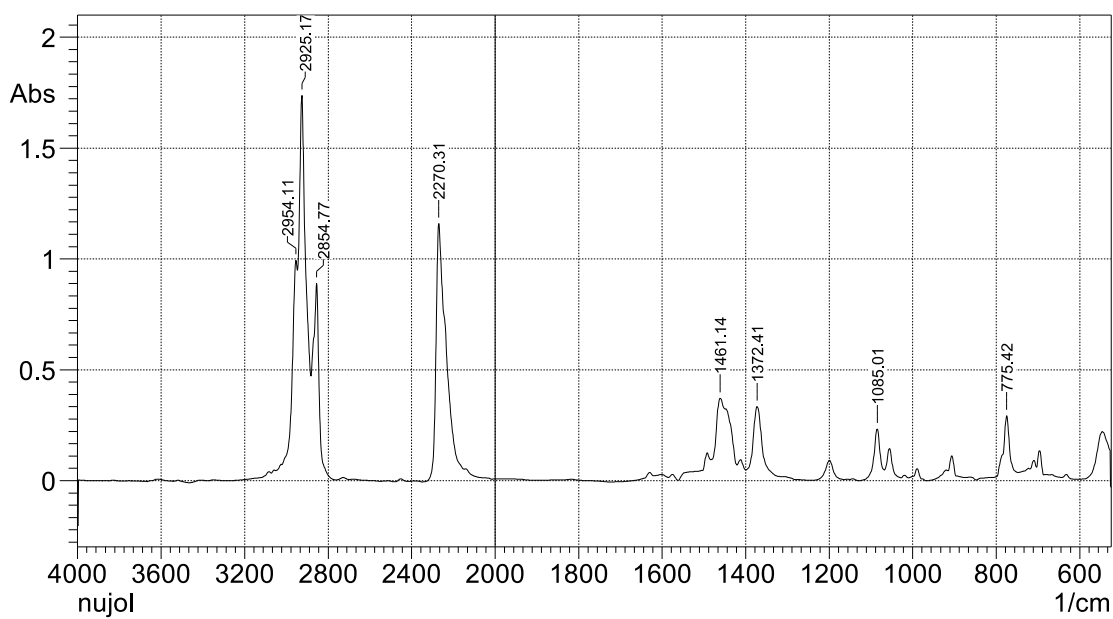


Рисунок П.5. ИК спектр образца 2-PhCH=CH₂ в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2270 \text{ cm}^{-1}$.

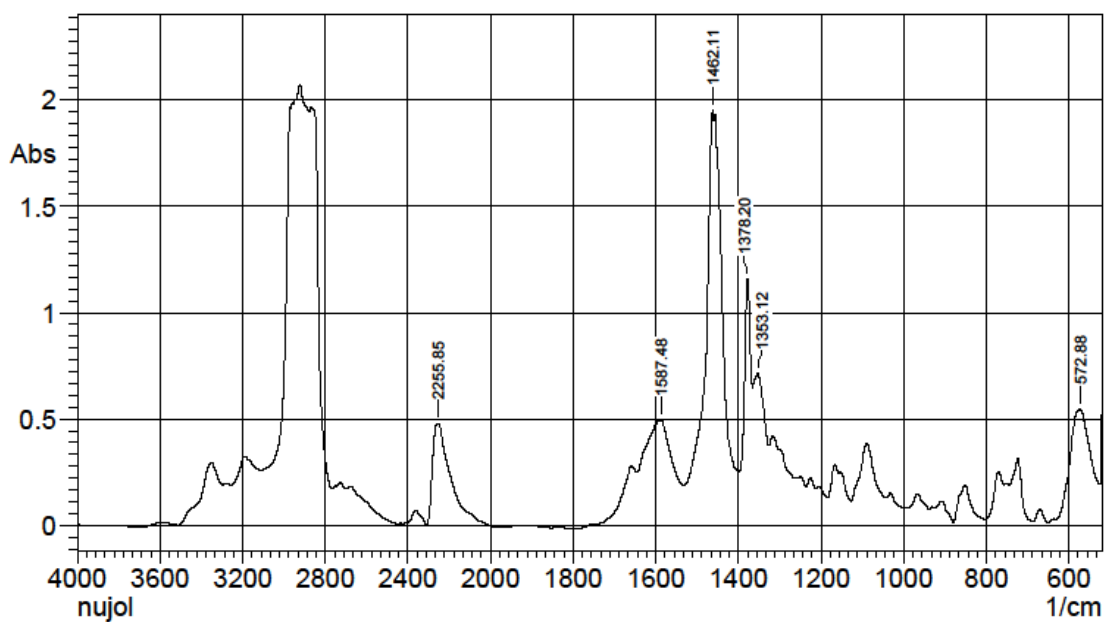


Рисунок П.6. ИК спектр образца 3 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2256 \text{ cm}^{-1}$.

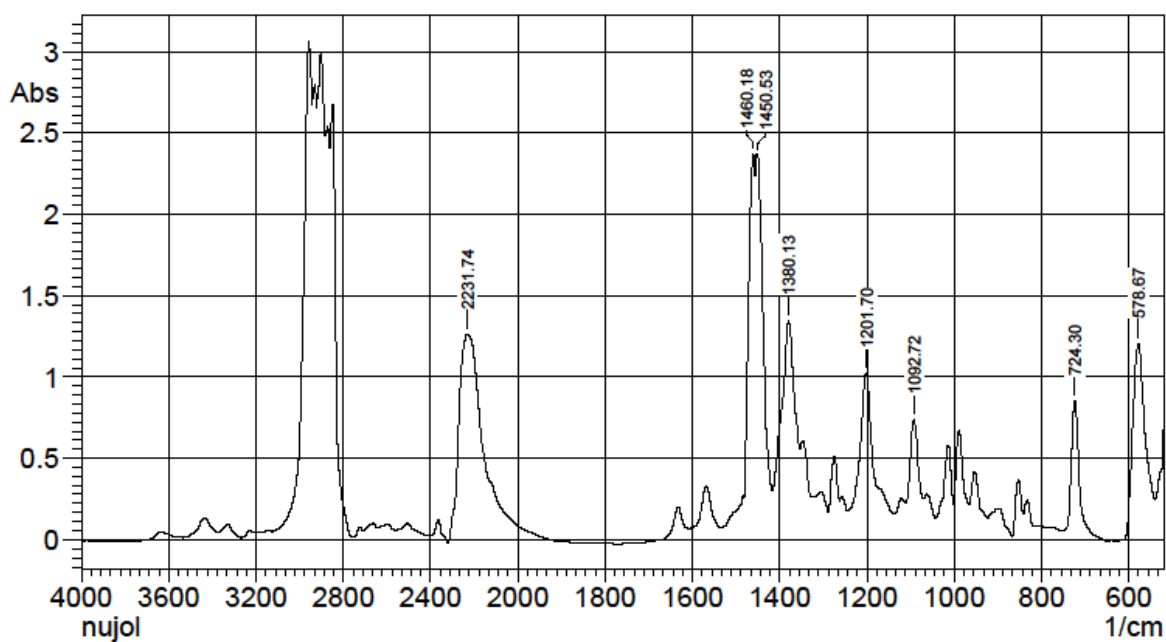


Рисунок П.7. ИК спектр образца 4 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2232 \text{ cm}^{-1}$.

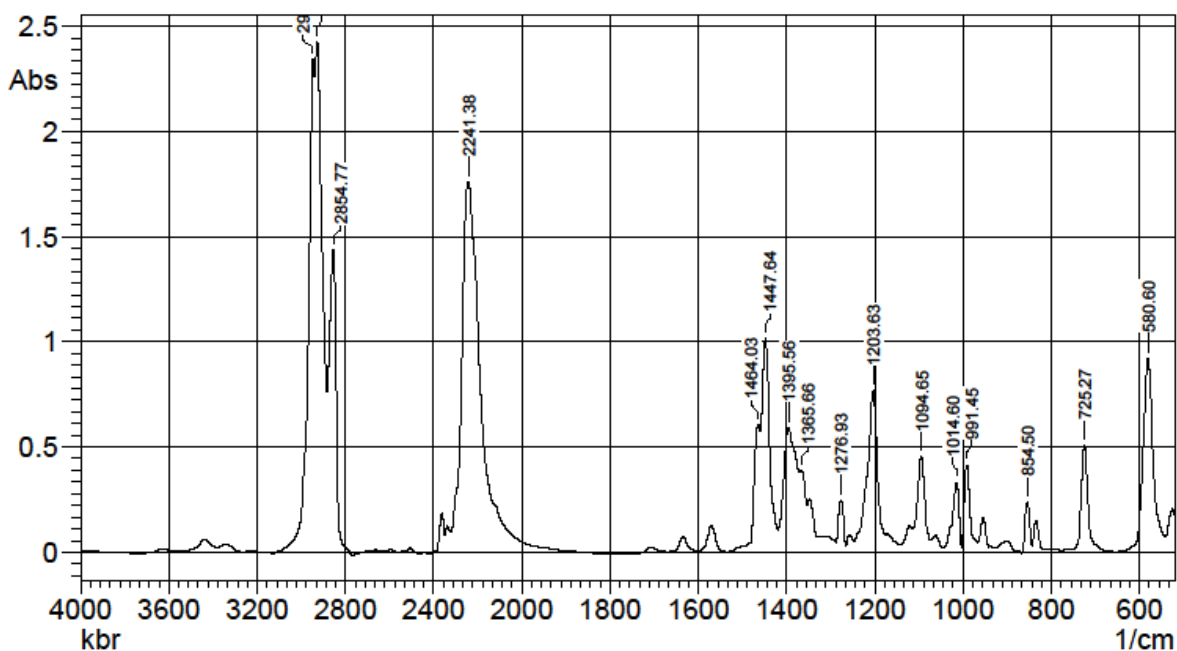


Рисунок П.8. ИК спектр образца 5 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2241 \text{ cm}^{-1}$.

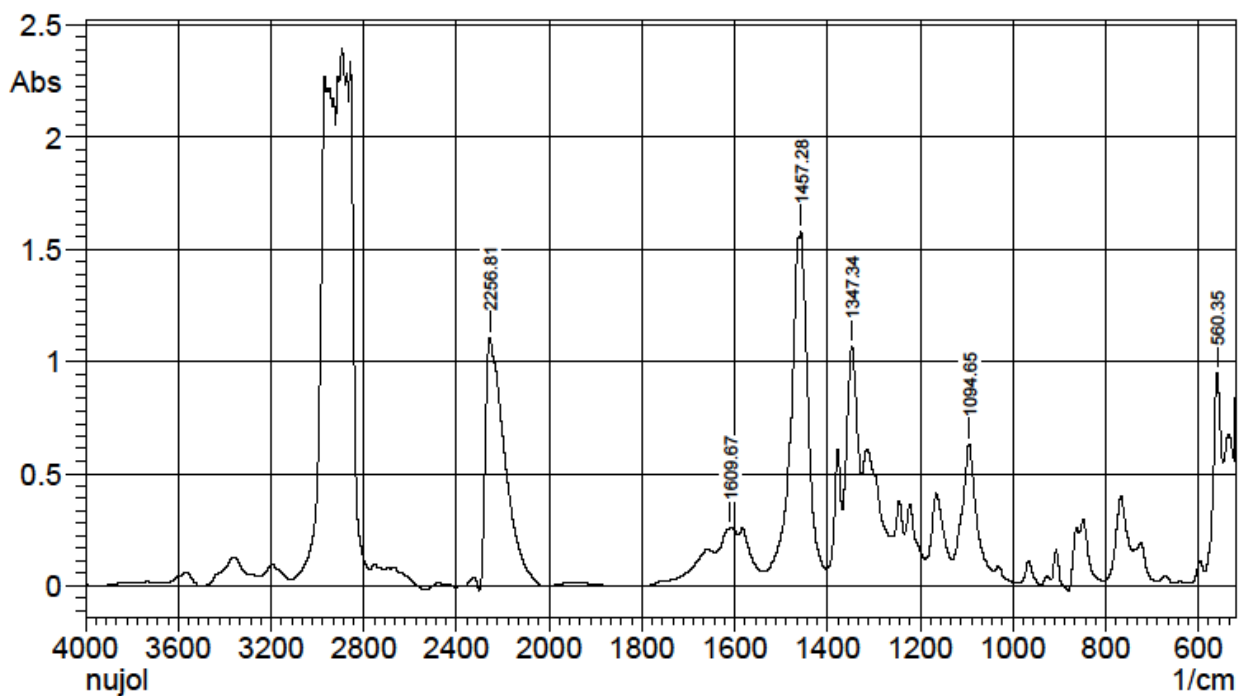


Рисунок П.9. ИК спектр образца 6 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2257 \text{ cm}^{-1}$.

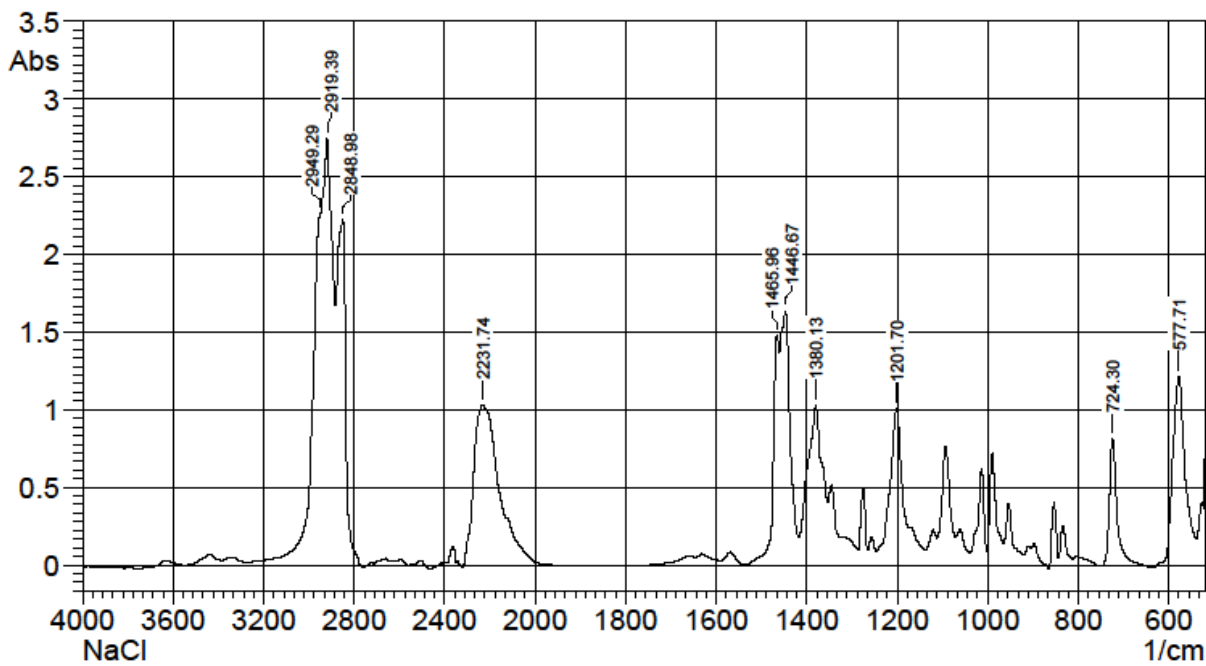


Рисунок П.10. ИК спектр образца 7 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2232 \text{ cm}^{-1}$.

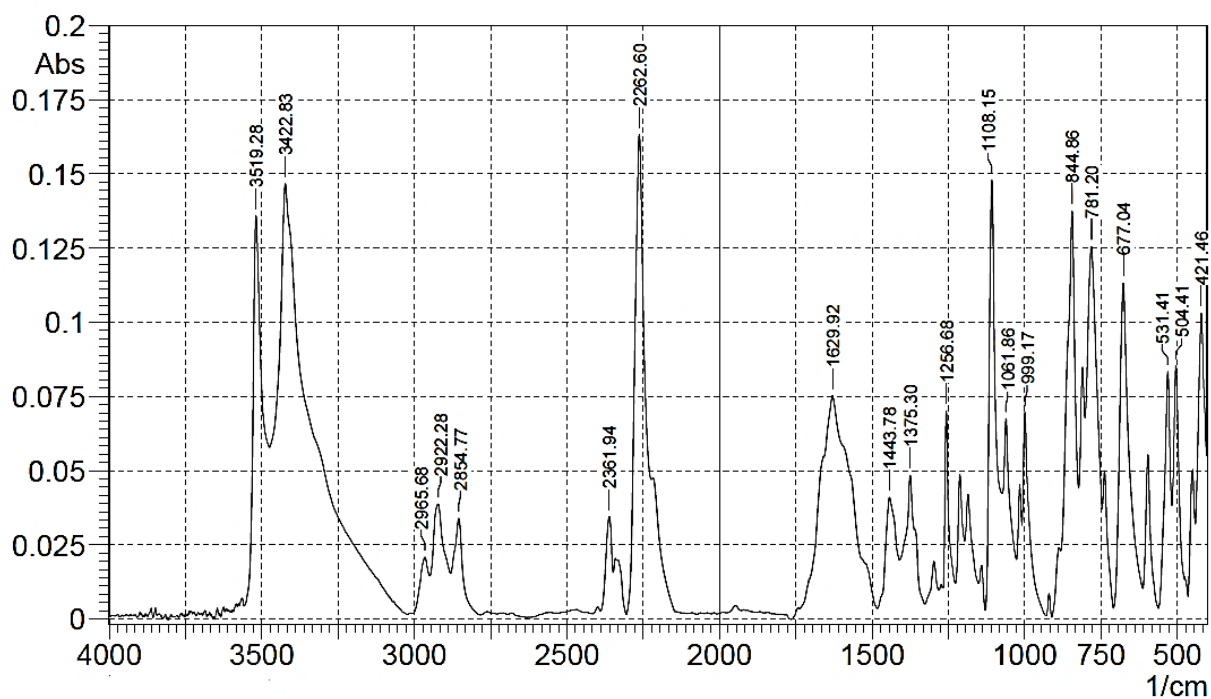


Рисунок П.11. ИК спектр образца 8 в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2262 \text{ см}^{-1}$.

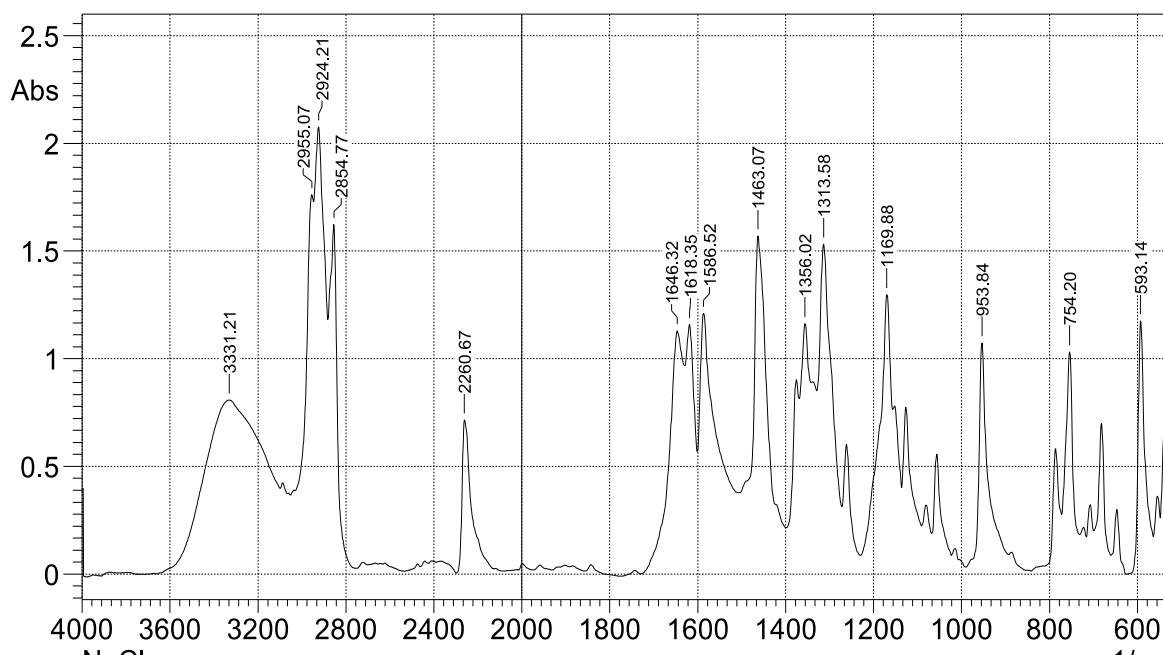


Рисунок П.12. ИК спектр образца 9 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2261 \text{ см}^{-1}$.

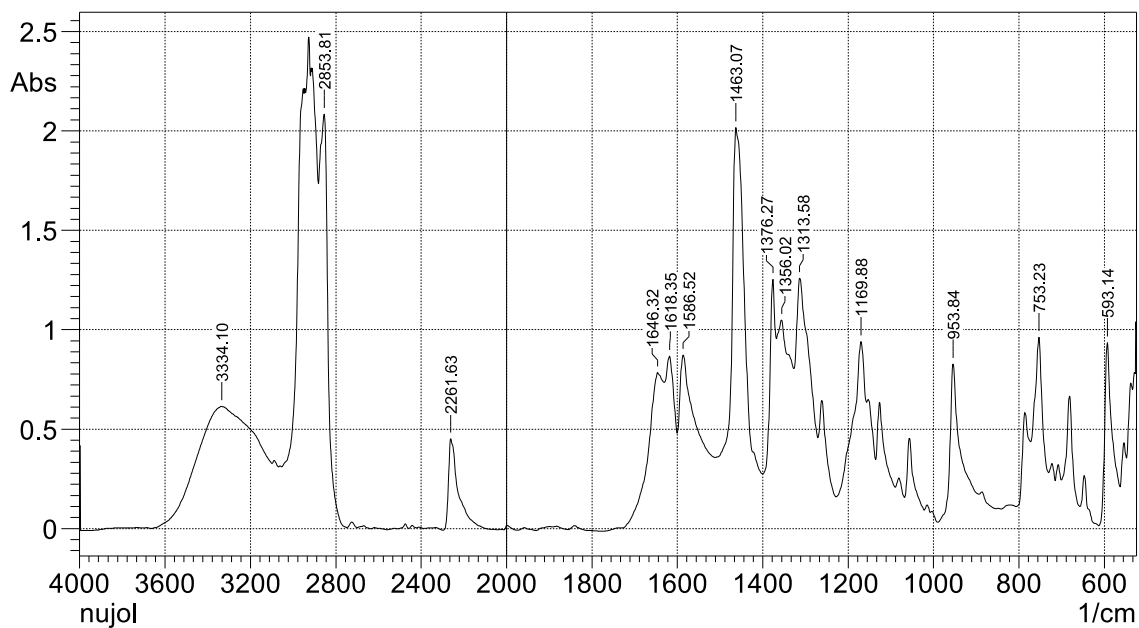


Рисунок П.13. ИК спектр образца 9-2H₂O в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2262 \text{ cm}^{-1}$

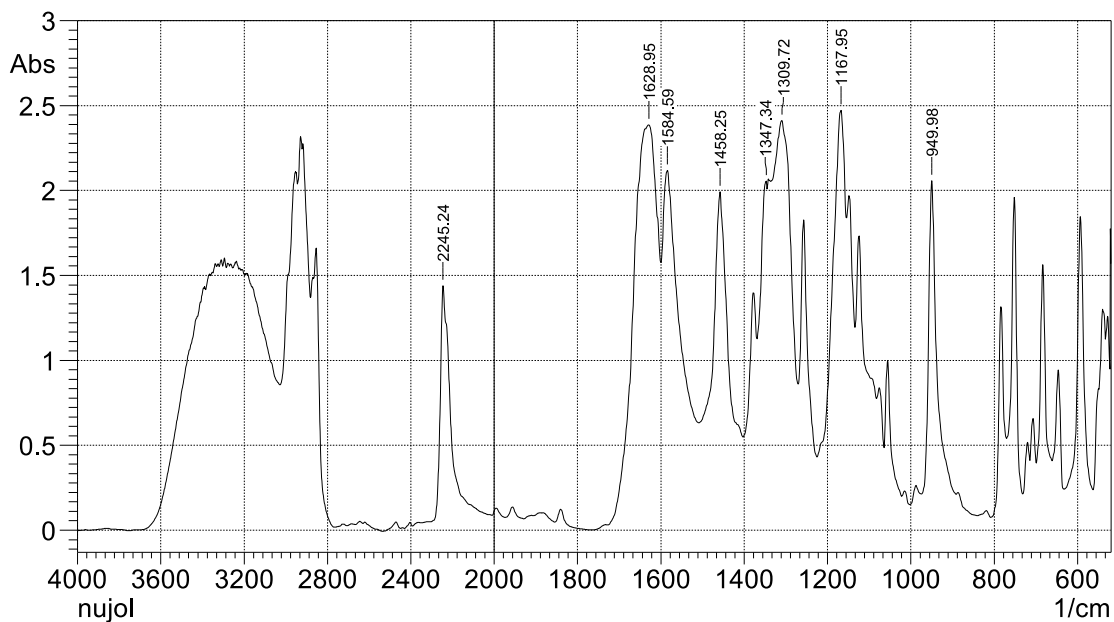


Рисунок П.14. ИК спектр образца 10 в Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2245 \text{ cm}^{-1}$

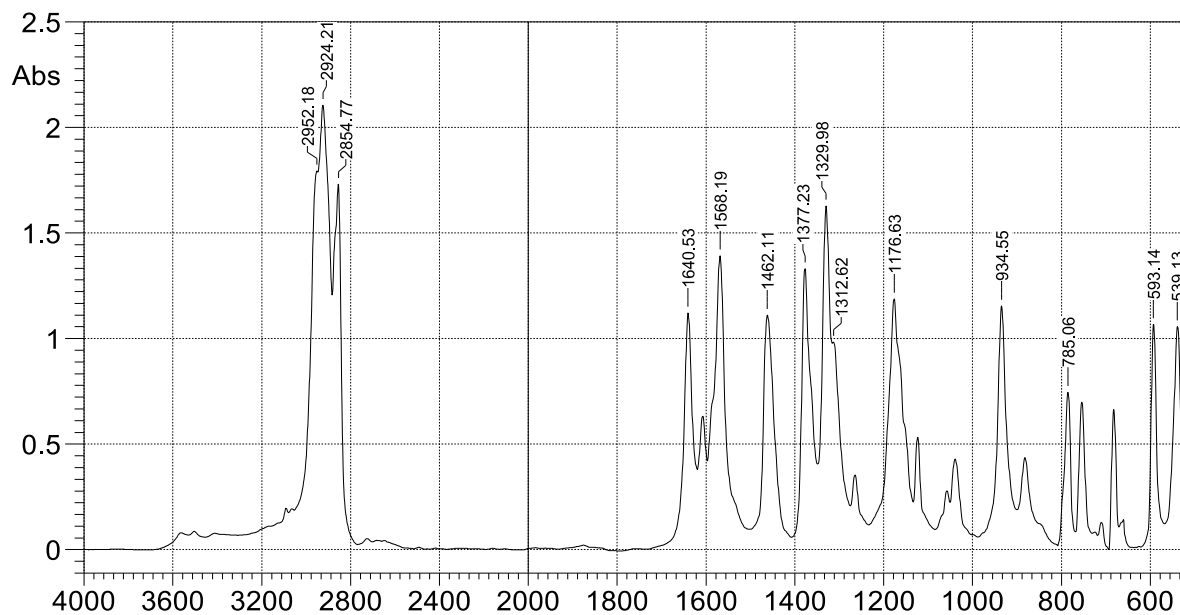


Рисунок П.15. ИК спектр образца 11 в Нугол.

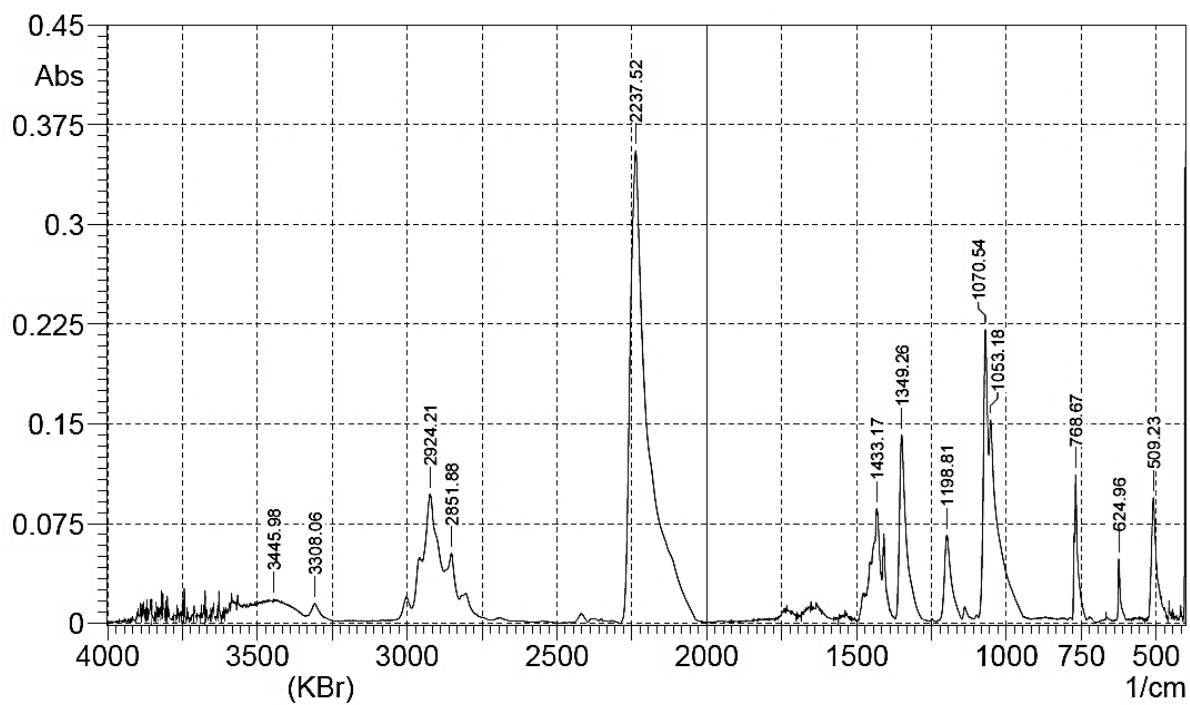


Рисунок П.16. ИК спектр образца 12 в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2237 \text{ см}^{-1}$.

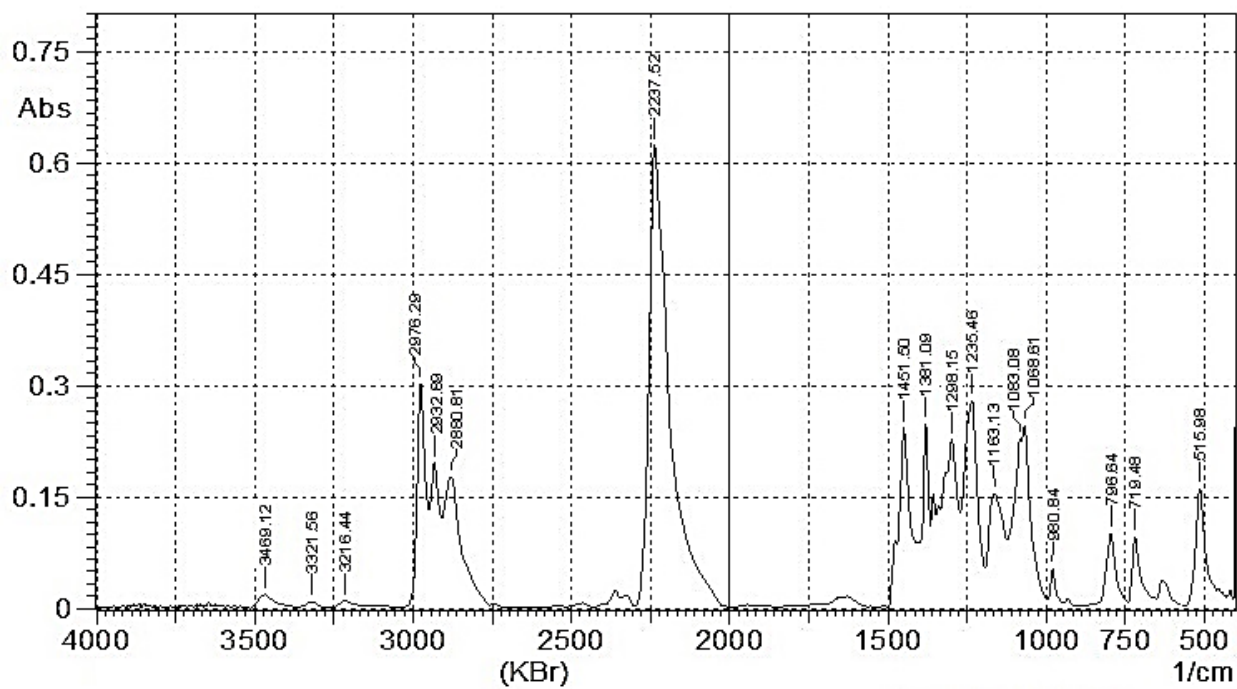


Рисунок П.17. ИК спектр образца 13 в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2237 \text{ см}^{-1}$.

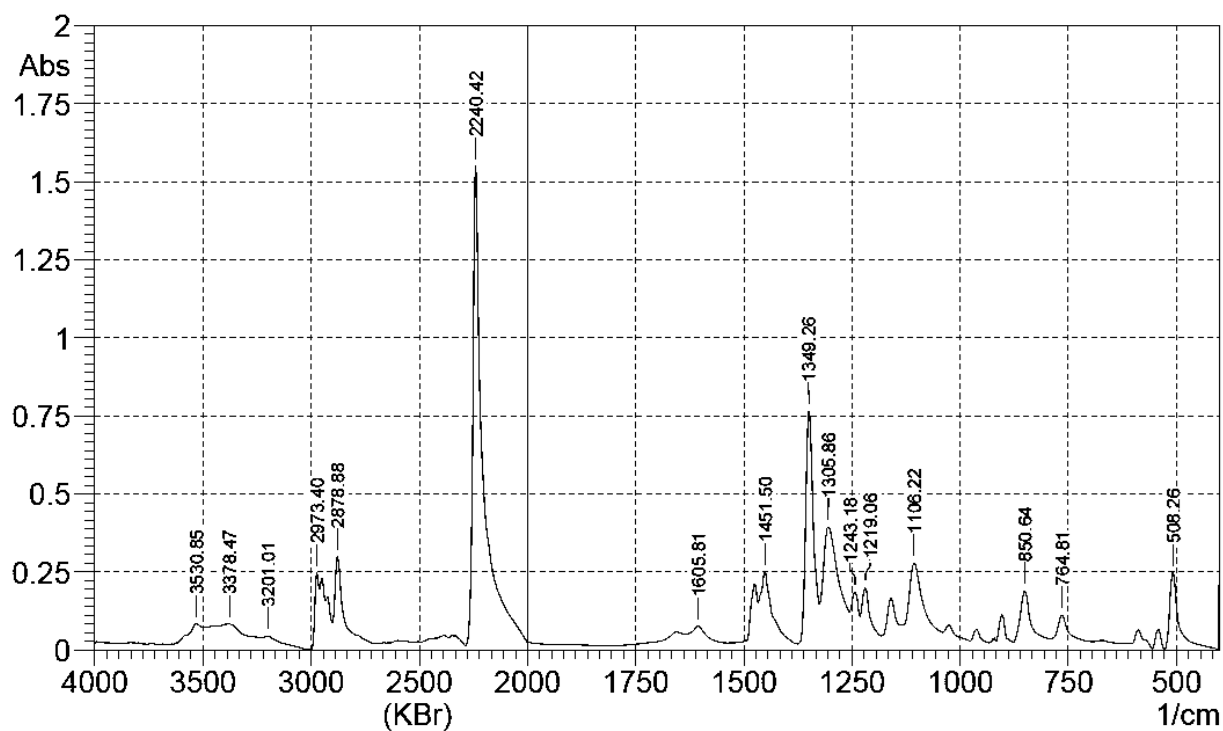


Рисунок П.18. ИК спектр образца 14 в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ см}^{-1}$.

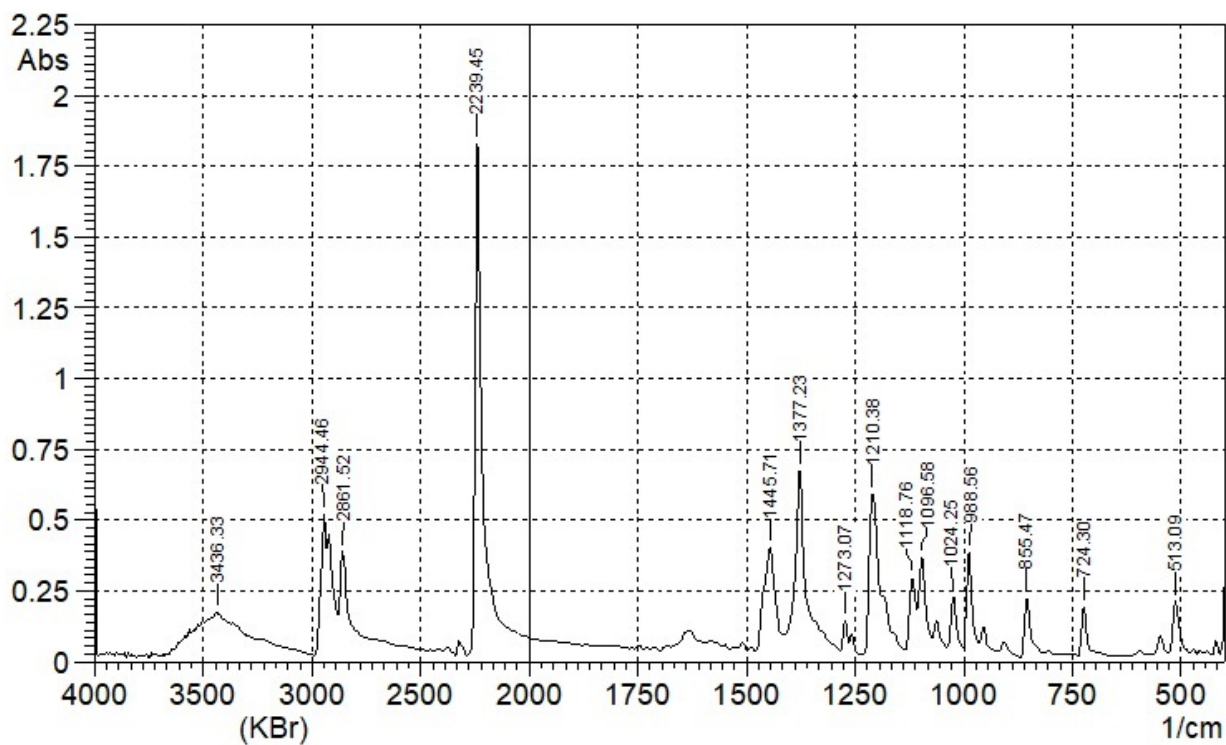


Рисунок П.19. ИК спектр образца 15 в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2239 \text{ см}^{-1}$.

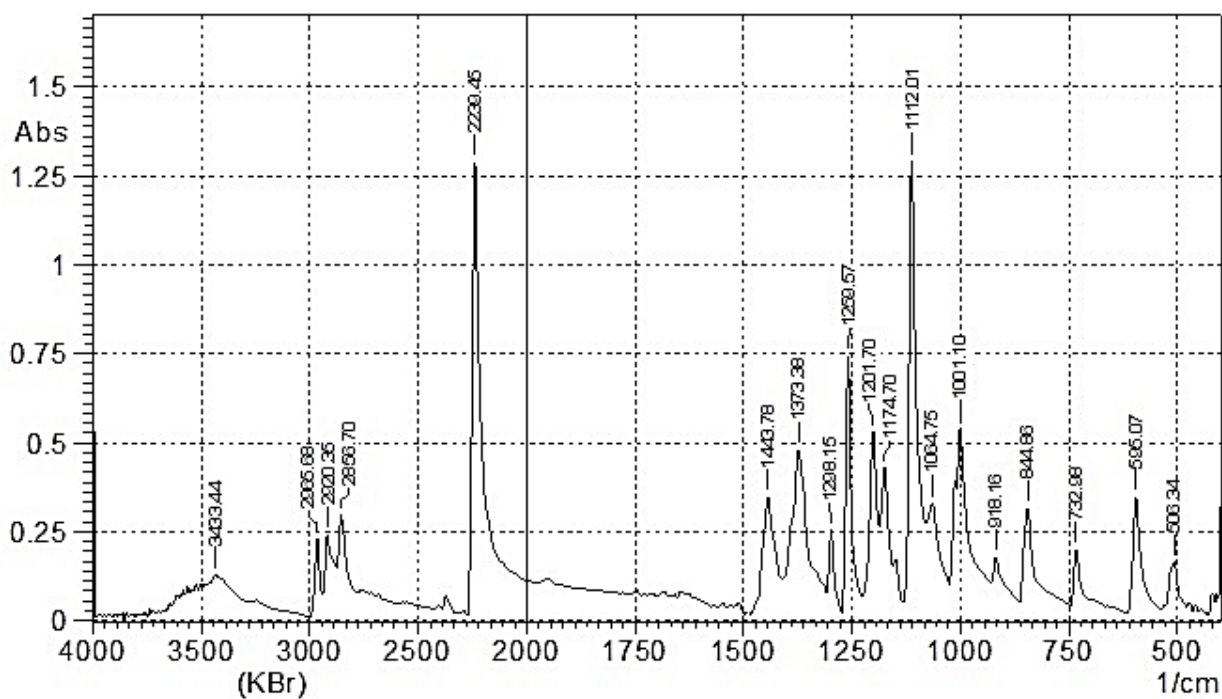


Рисунок П.20. ИК спектр образца 16 в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2239 \text{ см}^{-1}$.

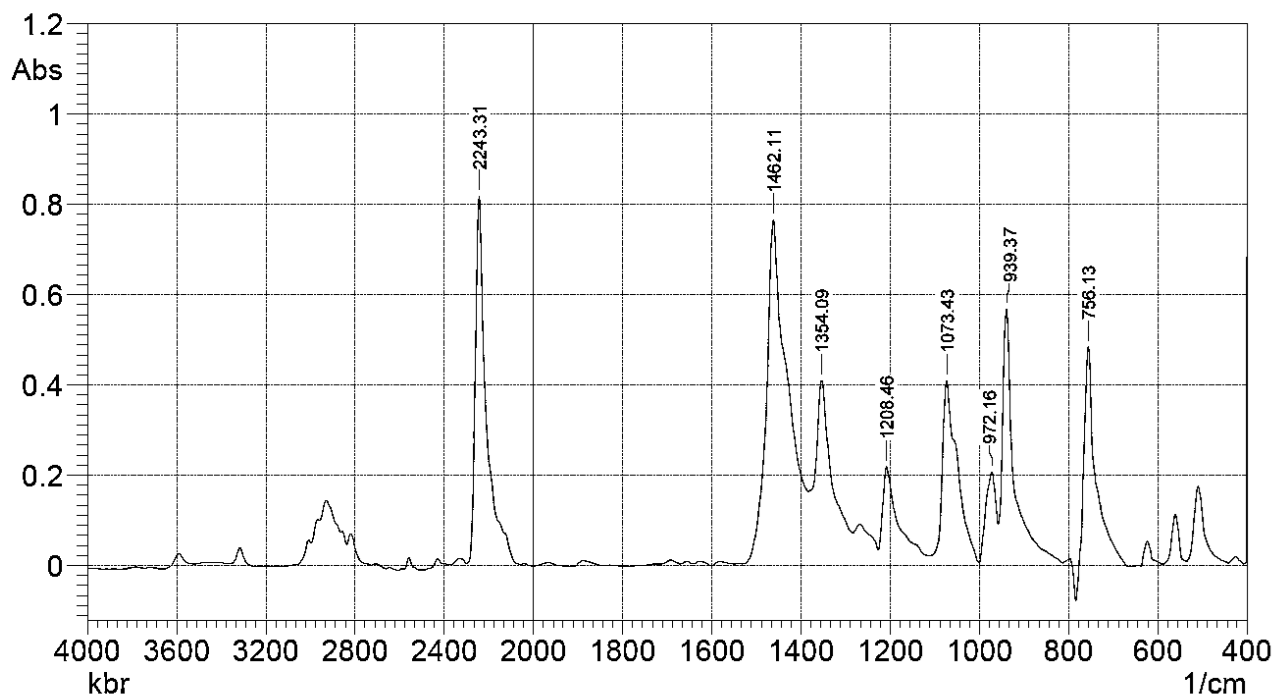


Рисунок П.21. ИК спектр образца 12-1,4-F1B в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2243 \text{ cm}^{-1}$.

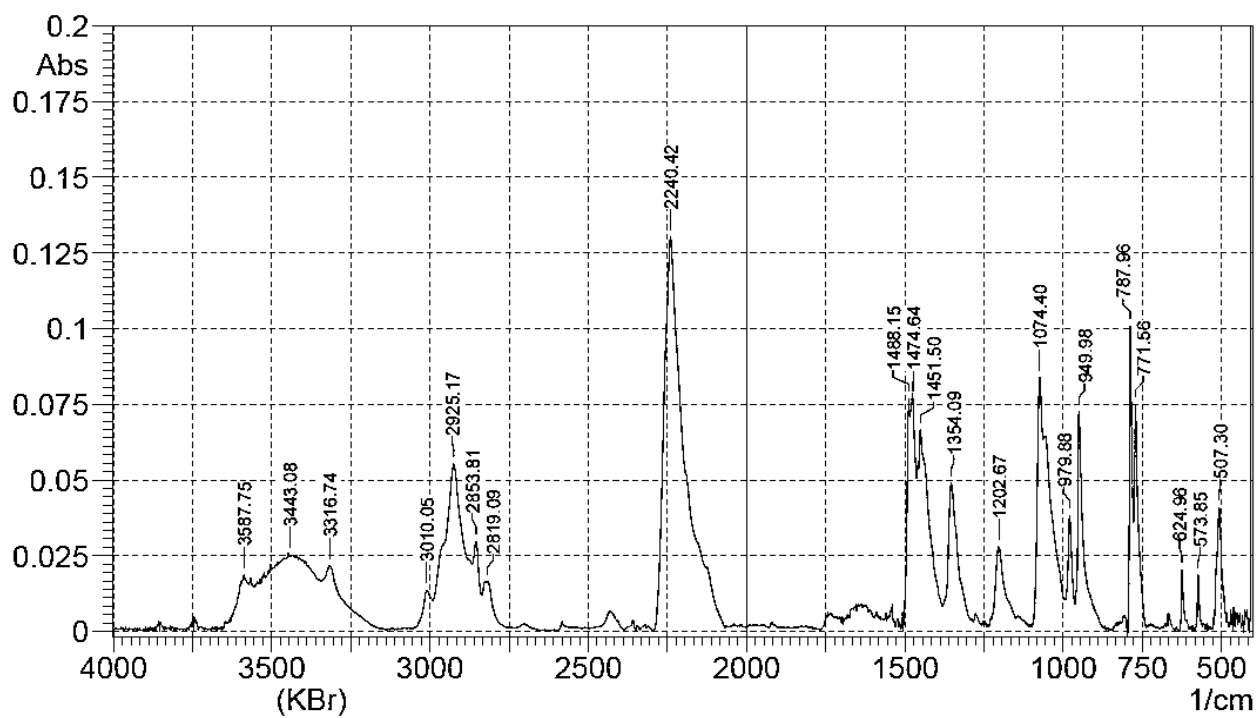


Рисунок П.22. ИК спектр образца 12-1,4-F2B в KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$.

Термогравиметрия

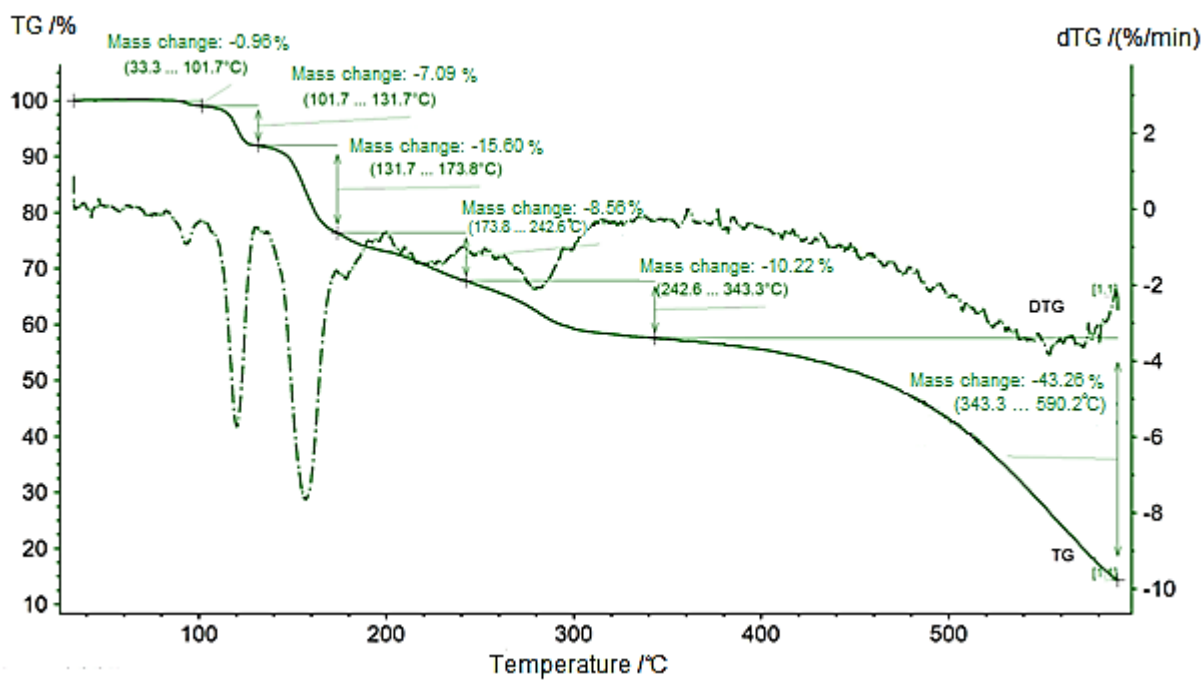


Рисунок П.23. ТГ/ДТГ- кривая для кластера 1-4PhMe

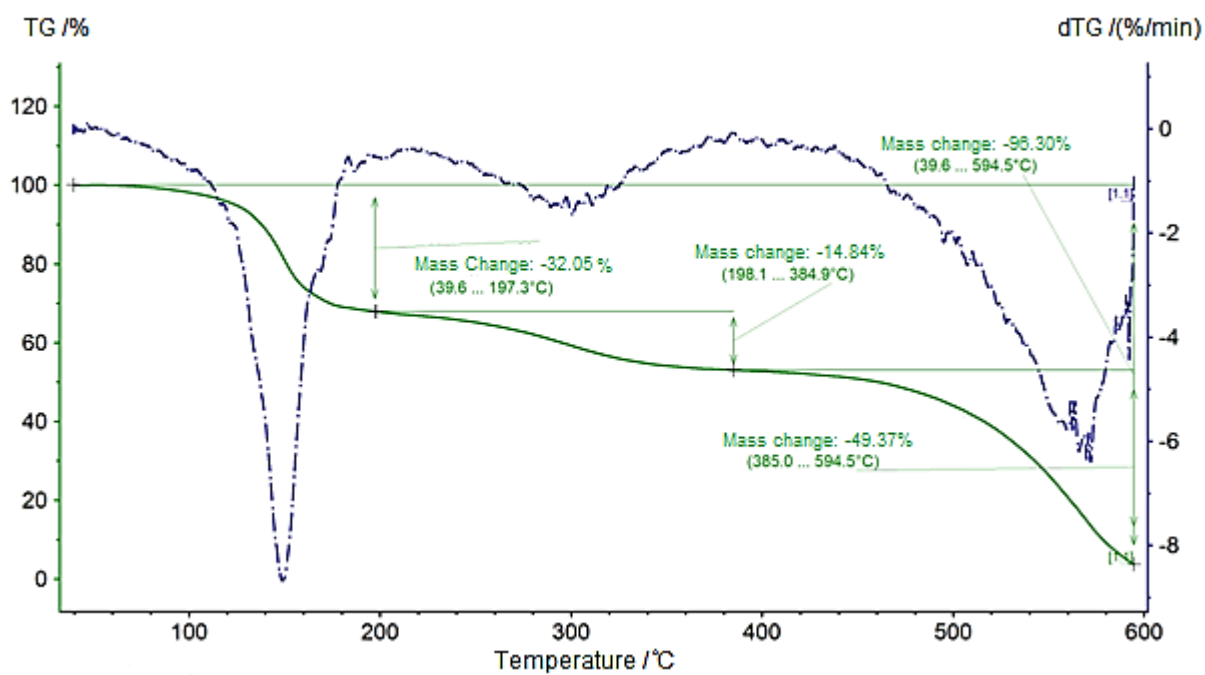


Рисунок П.24. ТГ/ДТГ- кривая для кластера 2.

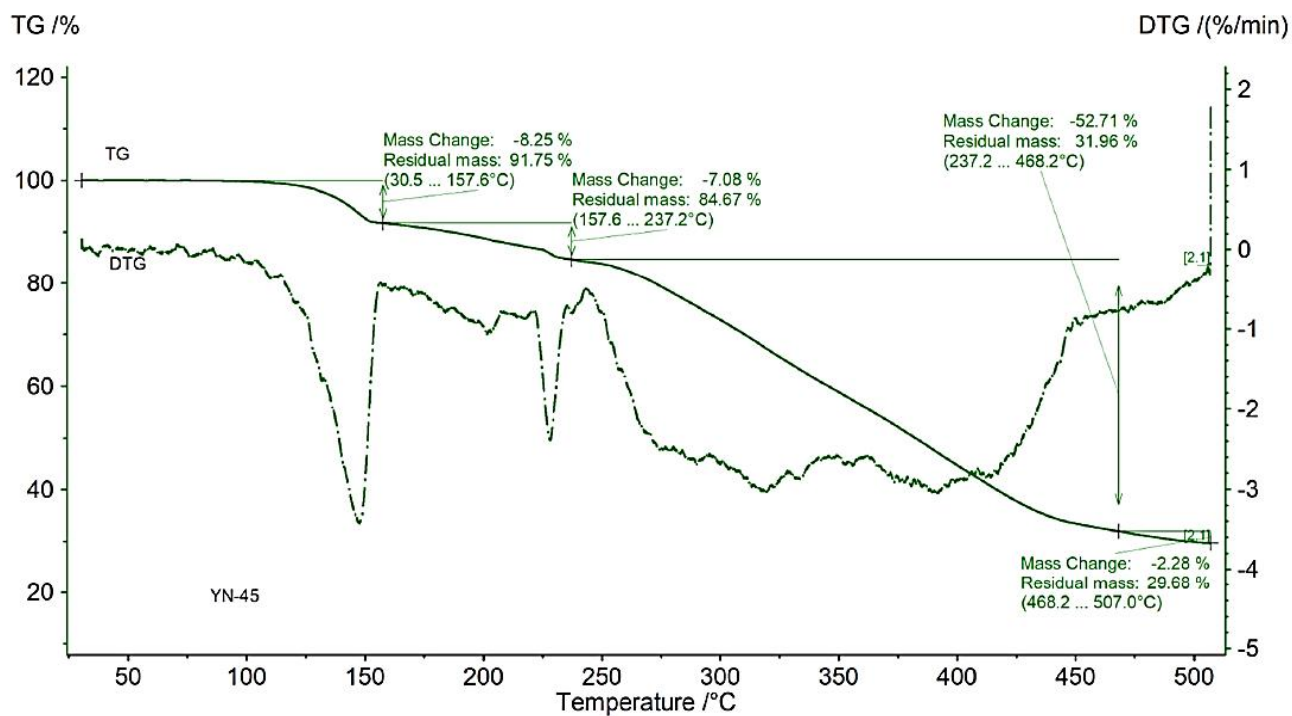


Рисунок П.25. ТГ/ДТГ- кривая для соединения $9 \cdot 2H_2O$.

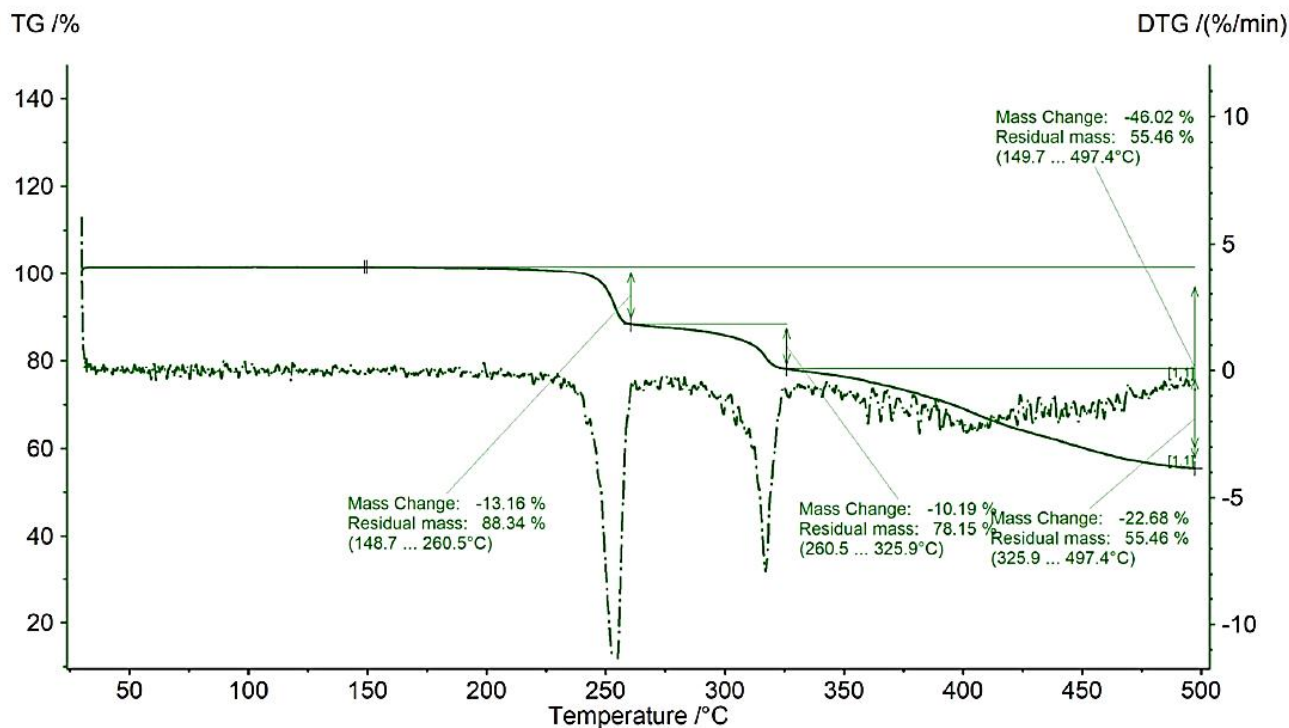


Рисунок П.26. ТГ/ДТГ- кривая для соединения 11.

РСА и РФА

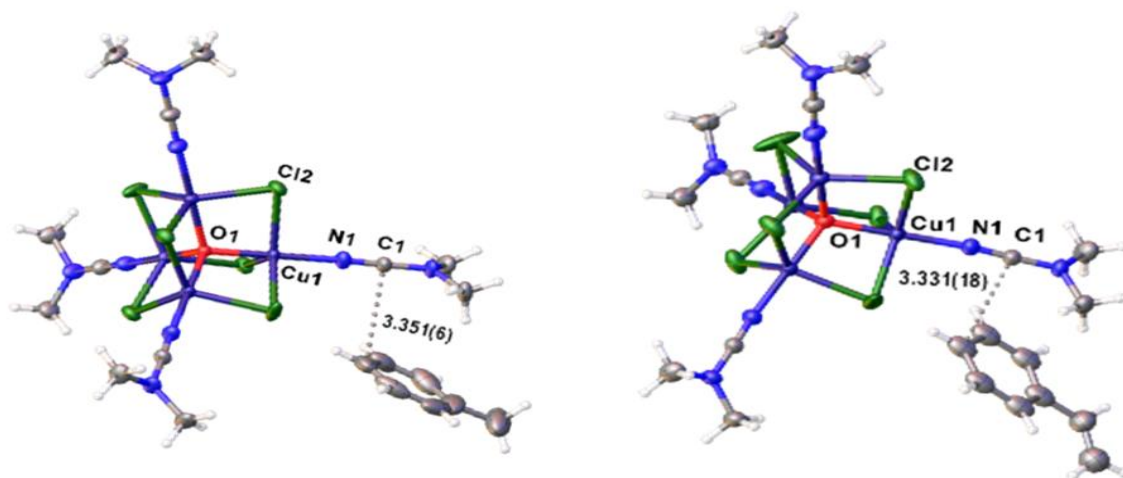


Рисунок П.27. Структура соединения 1-4PhMe (слева) и 1-4PhCH=CH₂ (справа). Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%. 3 молекулы стирола вырезаны для упрощения.

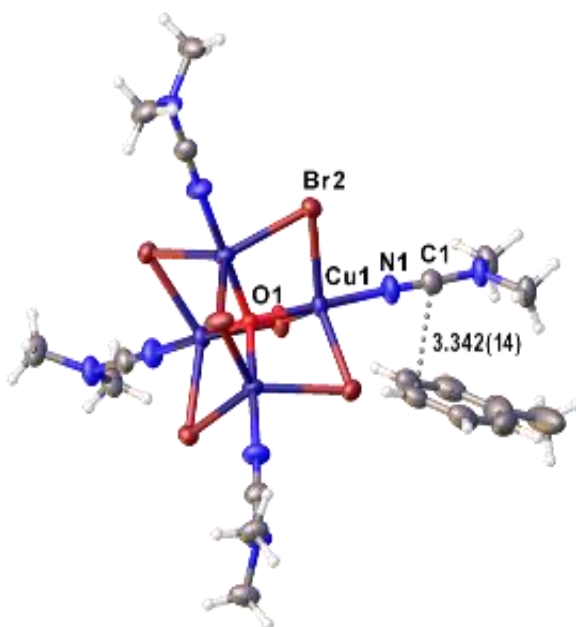


Рисунок П.28. Структура соединения 2-4PhMe. Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%. 3 молекулы PhMe вырезаны для упрощения.

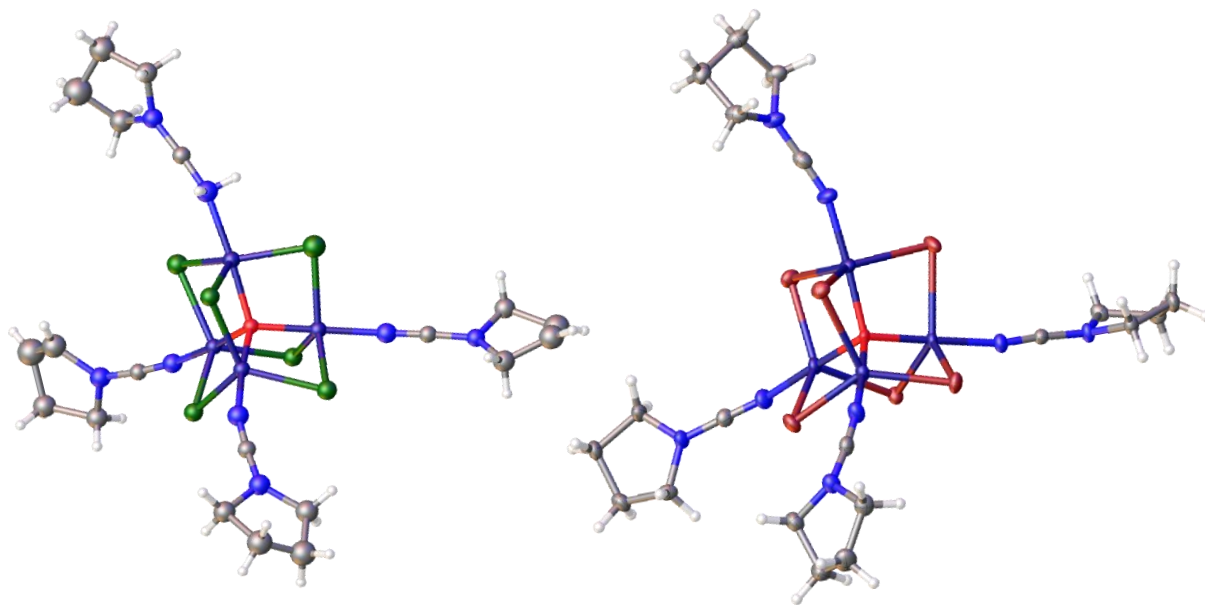


Рисунок П.29. Структура соединения 3 (слева) и 6 (справа). Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

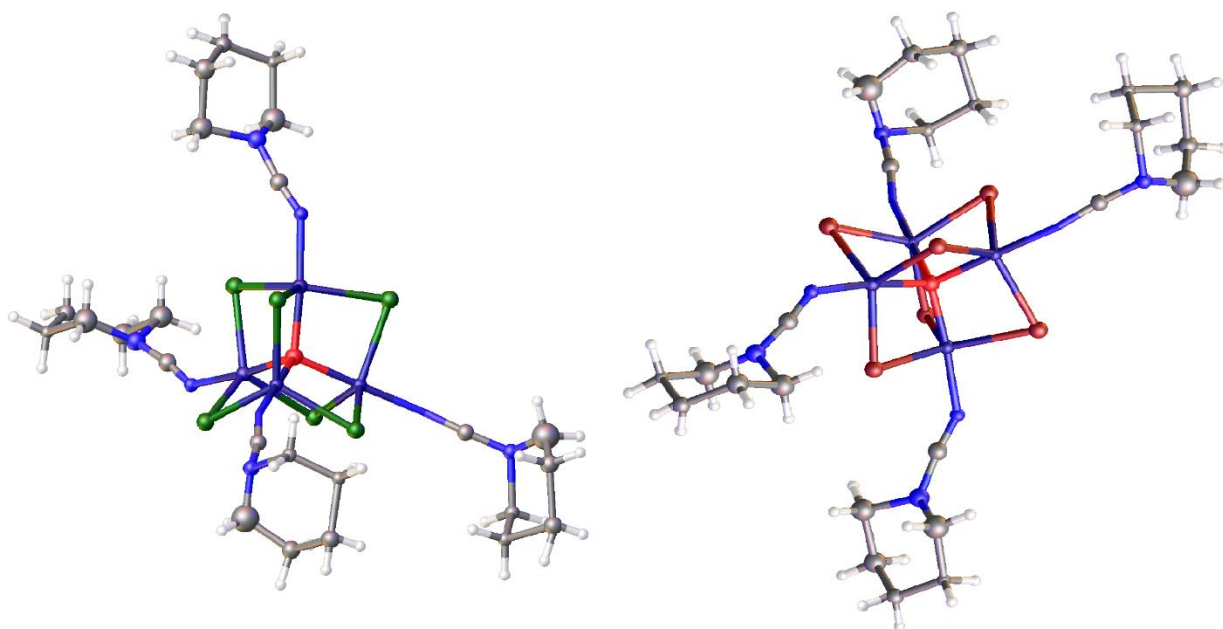


Рисунок П.30. Структура соединения 4 (слева) и 7 (справа). Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

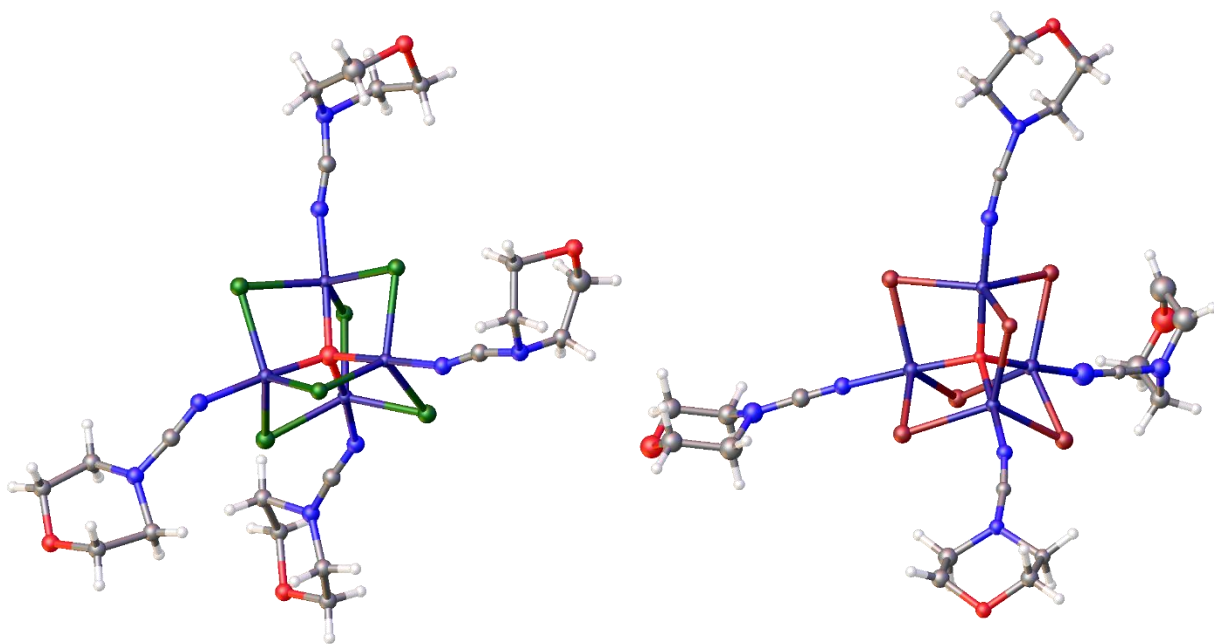


Рисунок П.31. Структура соединения 5 (слева) и 8 (справа). Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

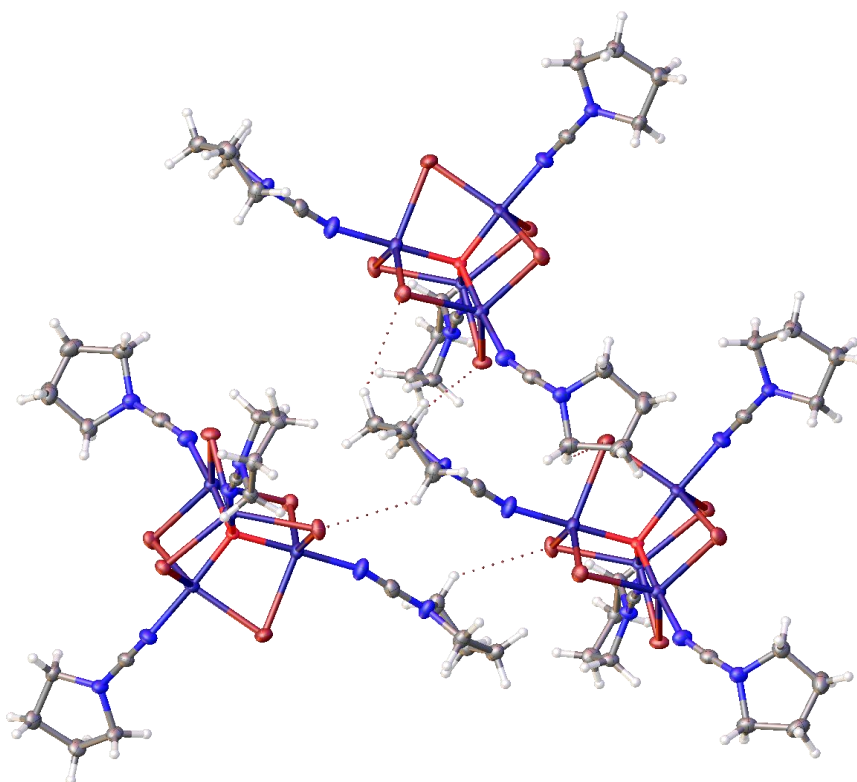


Рисунок П.32. Водородные контакты между кластерами в соединении 6 (красная пунктирная линия).

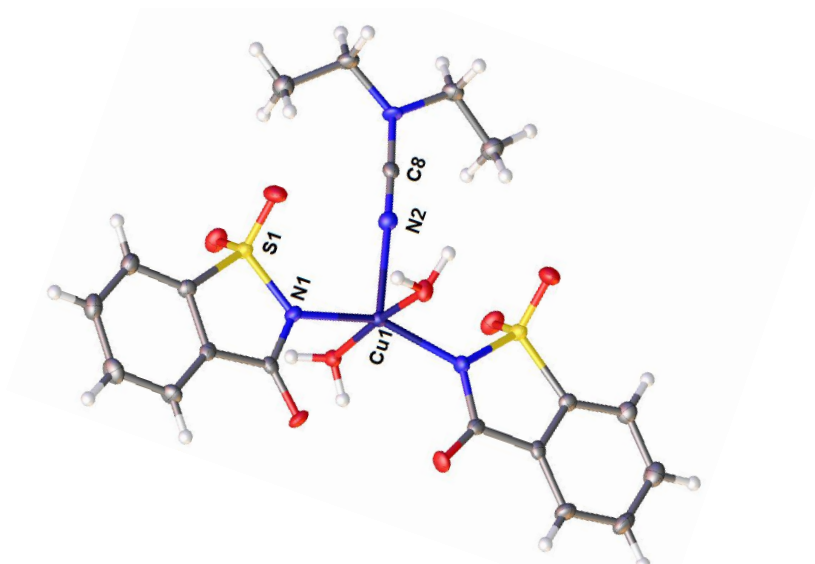


Рисунок П.33. Структура соединения 10. Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

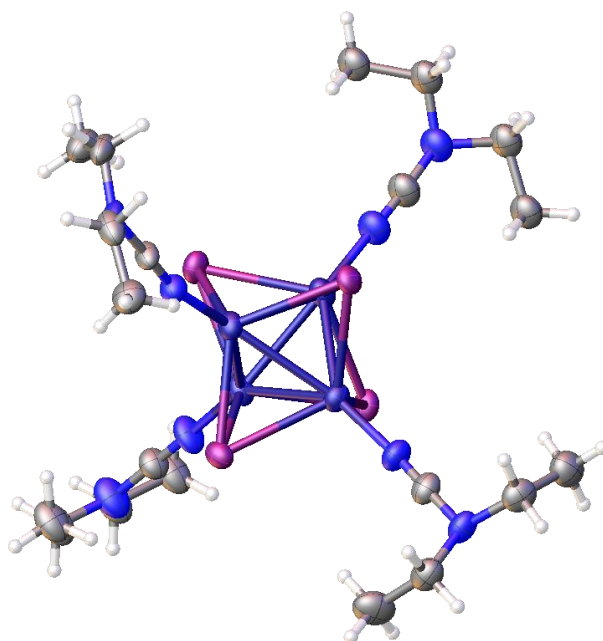


Рисунок П.34. Структура соединения 13. Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

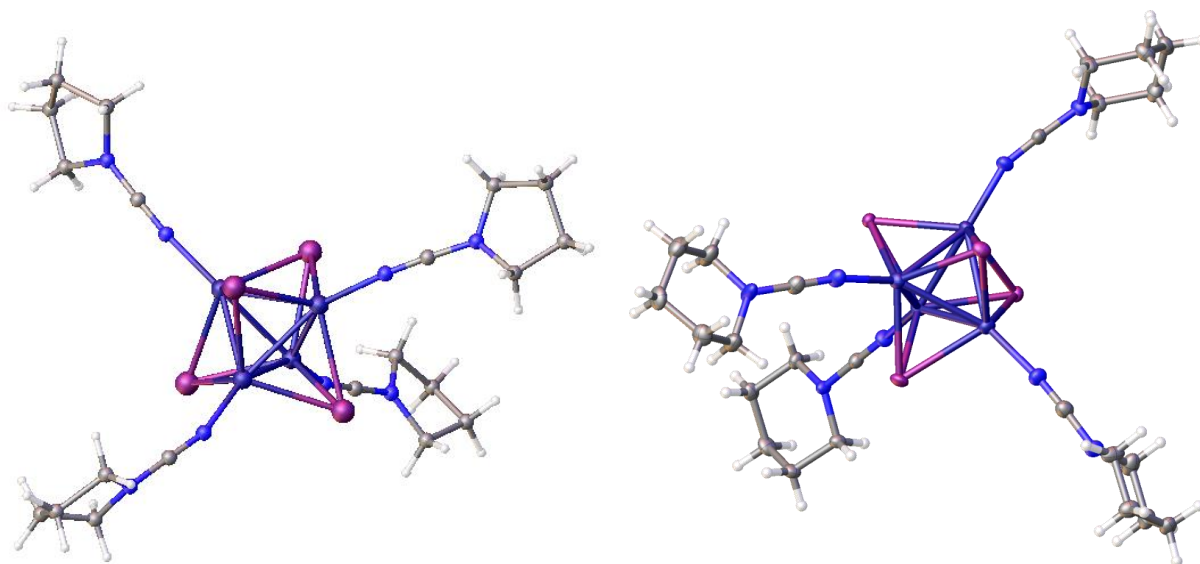


Рисунок П.35. Структура соединения 14 (слева) и 15 (справа). Термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

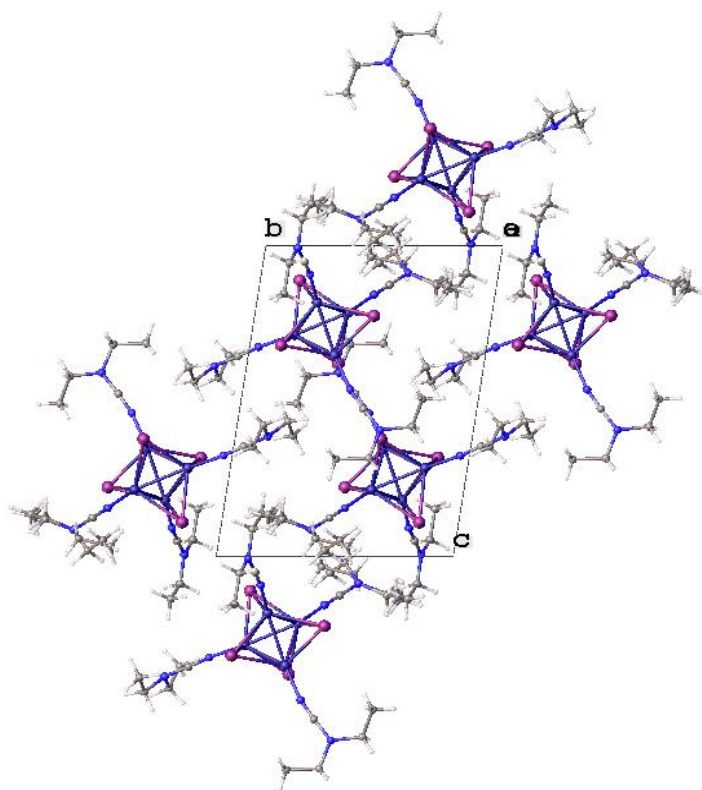


Рисунок П.36. Вид кристаллической упаковки для соединения 13 вдоль оси a.

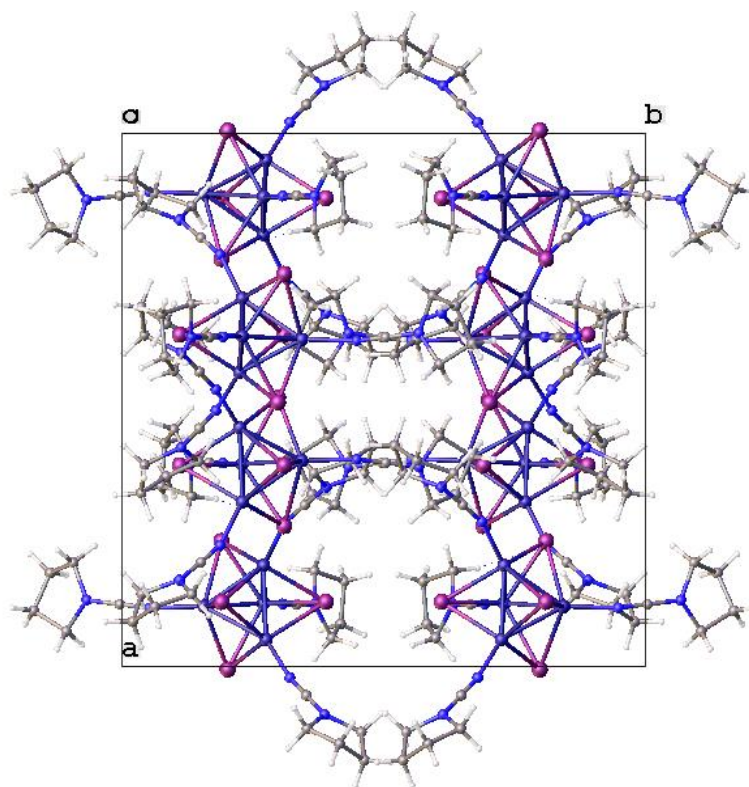


Рисунок П.37. Вид кристаллической упаковки для кластеров 14 вдоль оси a.

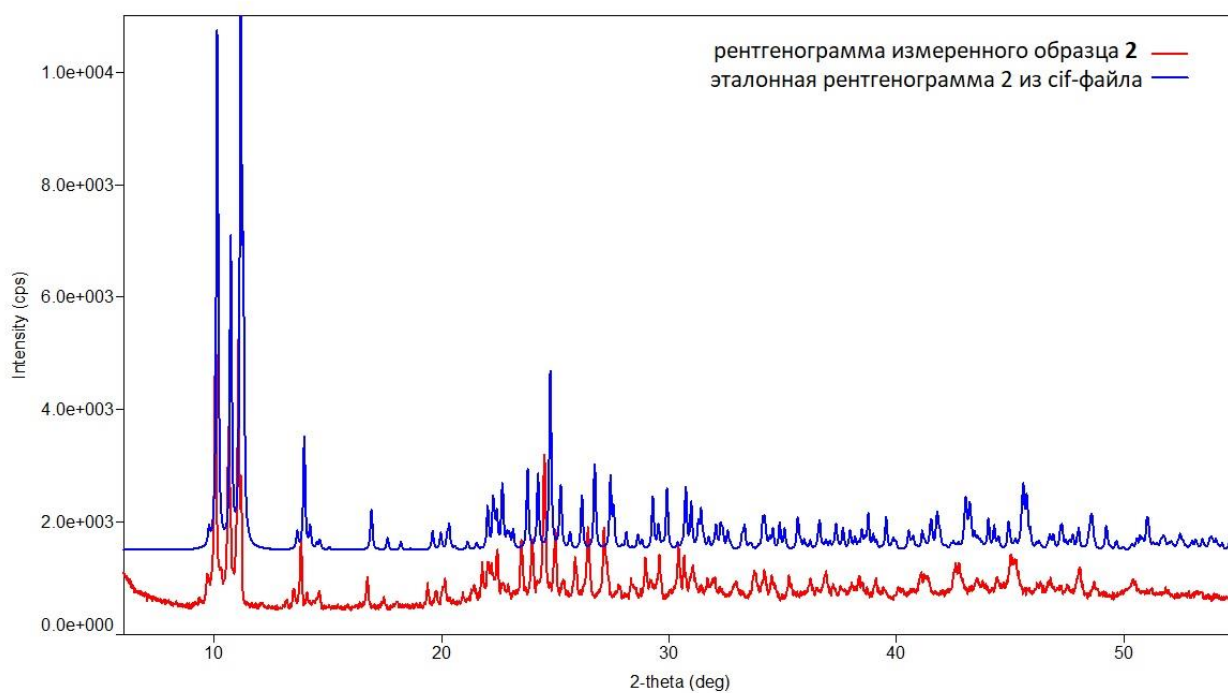


Рисунок П.38. Сравнение рентгенограммы порошка образца 2 с эталонной рентгенограммой, рассчитанной из cif-файла монокристалла.

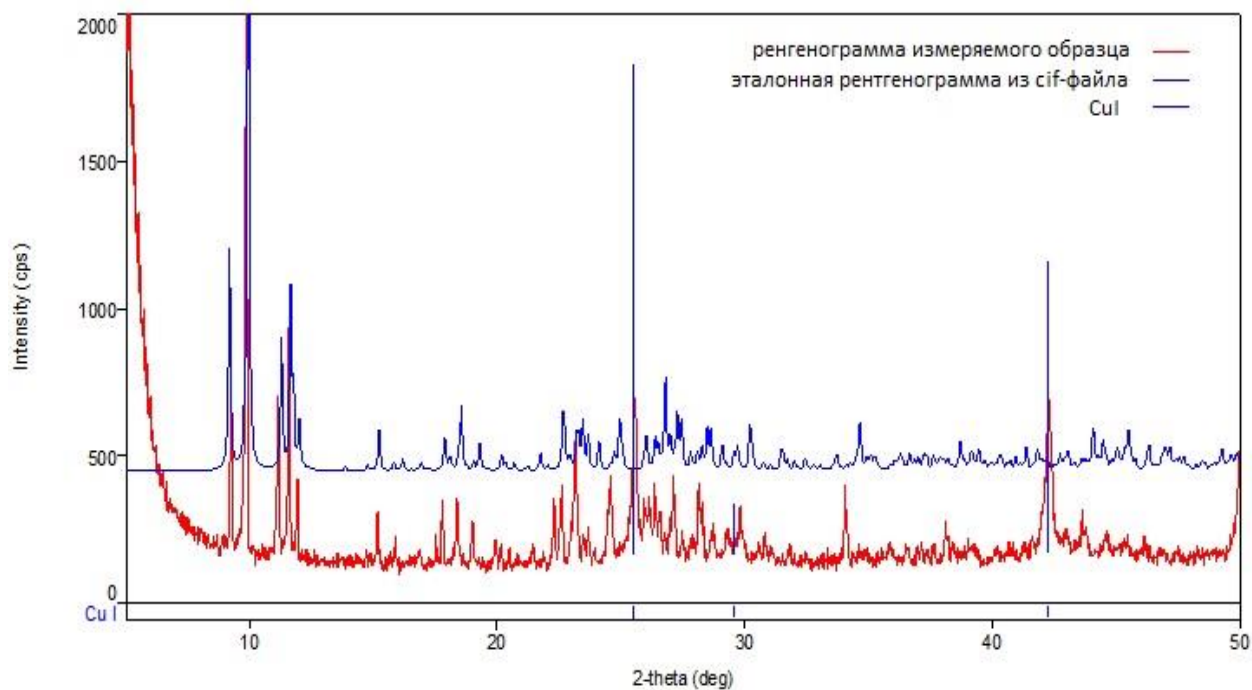


Рисунок П.39. Сравнение рентгенограммы порошка образца *12-1,4-FBB* с эталонной рентгенограммой, рассчитанной из *cif*-файла монокристалла (вертикальные синие линии – примесь *CuI*).

Таблица П.1. Кристаллографические параметры для сокристаллизатов 12·1,4-FBB и 12·1,4-FIB.

Идентификационный номер	12·1,4-FBB (YN-250)	12·1,4-FIB (YN-66)
Эмпирическая формула	$C_{18}H_{24}Br_2Cu_4F_4I_4N_8$	$C_{18}H_{24}N_8F_4Cu_4I_6$
Молекулярная масса	1350.03	1444.01
Температура/К	100(2)	100(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a/Å	16.7397(2)	17.4766(4)
b/Å	11.01000(10)	11.00847(16)
c/Å	20.5560(3)	20.4872(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	110.7190(10)	112.901(3)
$\gamma/^\circ$	90	90
Объем ячейки/Å ³	3543.54(8)	3630.87(13)
Z	4	4
ρ_{calc}/cm^3	2.531	2.642
μ/mm^{-1}	33.107	43.085
F(000)	2488.0	2632.0
Размер кристалла/mm ³	0.18 × 0.12 × 0.06	0.09 × 0.08 × 0.06
Излучение	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
Диапазон углов, 2 $\Theta/^\circ$	5.644 to 139.984	5.49 to 154.068
Диапазон индексов Миллера	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 24	-21 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25
Количество собранных рефлексов	32828	40476
Количество независимых рефлексов	6721 [$R_{int} = 0.0660$, $R_{sigma} = 0.0427$]	7547 [$R_{int} = 0.0505$, $R_{sigma} = 0.0294$]
Данные/ограничения/параметры	6721/0/369	7547/1/373
Параметры Goof	1.056	1.039
R-фактор [для $I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0877$	$R_1 = 0.0278$, $wR_2 = 0.0702$
R-фактор для всех данных	$R_1 = 0.0365$, $wR_2 = 0.0893$	$R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0710$
Электронная плотность макс./мин. / e Å ⁻³	1.14/-1.36	1.09/-1.24

Список литературы

1. A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Copper, Nickel, and Cobalt // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119, № 6, P. 3730–3961;
2. A. Hossain, A. Bhattacharyya, O. Reiser. Copper's rapid ascent in visible-light photoredox catalysis // *Science* 2019. Vol. 364, №6439, P. eaav9713;
3. B. Pashaei, S. Karimi, H. Shahroosvand, P. Abbasi, M. Pilkington, A. Bartolotta, E. Fresta, J. Fernandez-Cestau, R. D. Costa, F. Bonaccorso. Polypyridyl ligands as a versatile platform for solid-state light-emitting devices // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, P. 5033–5139;
4. H. J. Tributsch. On the significance of the simultaneity of electron transfer and cooperation in electrochemistry // *Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 331, P. 783–800;
5. J. L. Hughes, E. Krausz. The chemical problem of energy change: multi-electron processes // *Aust. J. Chem.* 2012, Vol. 65, № 6, P. 591–596;
6. J. Troyano, F. Zamora and S. Delgado. Copper(I)–iodide cluster structures as functional and processable platform materials // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50, P. 4606–4628;
7. L. C. Zhang, F. Y. Lin, M. Ye, D. J. Tian, J. W. Jin, Y. P. Huang, Y. Q. Jiang, Y. R. Wang and X. Chen. A portable, battery-powered photoelectrochemical aptasensor for field environment monitoring of *E. coli* O157:H7 // *Sens. Actuators B Chem.* 2021, Vol. 346, 130496;
8. S. Perruchas. Molecular copper iodide clusters: a distinguishing family of mechanochromic luminescent compounds // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, № 35, P. 12031–12044;
9. G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, M. Sansotera, G. Terraneo. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 39, P. 3772–3783;
10. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different // *Accounts Chem. Res.* 2014. Vol. 47, № 8, P. 2514–2524;
11. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. G. Ma, J. S. Murray. An overview of halogen bonding // *J. Mol. Model* 2007. Vol.13, P. 305–311;
12. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark. Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective // *Phys. Chem.* 2013. Vol. 15, P. 11178–11189;
13. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo. Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, P. 677–695;

14. C. von Essen, K. Rissanen, R. Puttreddy. Halogen Bonds in 2,5-Dihalopyridine-Copper(I) Halide Coordination Polymers // *Materials* 2019. Vol. 12, № 20, 3305;
15. S. A. Adonin, M. A. Petrov, P. A. Abramov, A. S. Novikov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin. Halogen bonding in heteroleptic Cu(II) 2-iodobenzoates // *Polyhedron* 2019. Vol. 171, P. 312–316;
16. R. Puttreddy, A. Peuronen, M. Lahtinen, K. Rissanen. Metal-bound Nitrate Anion as an Acceptor for Halogen Bonds in mono-Halopyridine-Copper(II) nitrate Complexes // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19, № 7, P. 3815–3824;
17. V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro. Additions to Metal-Activated Organonitriles // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102, № 5, P. 1771–1802;
18. V. P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin. Metal-mediated and metal-catalyzed reactions of isocyanides // *Chem. Rev.* 2015, Vol. 115, № 7, P. 2698–2779;
19. T. Fujimori, S. Yamada, H. Yasui, H. In. Y. Sakurai, T. Ishida. Orally active antioxidative copper(II) aspirinate: synthesis, structure characterization, superoxide scavenging activity, and in vitro and in vivo antioxidative evaluations // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 10, № 8, P. 831–841;
20. A. S. Potapov, E. A. Nudnova, G. A. Domina, L. N. Kirpotina, M. T. Quinn, A. I. Khlebnikov, I. A. Schepetkin. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase-like activity of novel bis(pyrazole)-2,2'-bipyridyl mixed ligand copper(II) complexes // *Dalton Trans.* 2009. P. 4488–4898;
21. Q. Zhang, J. L. Liu, X. X. Feng, J. C. Liu. Nitrile-containing copper(II) porphyrin coordination complexes for efficient anticancer activity and mechanism research // *New J. Chem.* 2021, Vol. 45, P. 5221–5227;
22. J. F. Cadavid-Vargas, I. E. Leon, S. B. Etcheverry, E. Santi, M. H. Torre, A. L. Di Virgilio. Copper(II) Complexes with Saccharinate and Glutamine as Antitumor Agents: Cytoand Genotoxicity in Human Osteosarcoma Cells // *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.* 2017. Vol. 17, № 3, P. 424–433;
23. J. A. Davies, C. M. Hockensmith, V. Yu. Kukushkin, Y. N. Kukushkin, *Synthetic Coordination Chemistry: Principles and Practice*, 1996, 472 pp;
24. N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin. Coordination chemistry of dialkylcyanamides: Binding properties, synthesis of metal complexes, and ligand reactivity // *Coord. Chem. Rev.* 2013, Vol. 257, № 15, P. 2293–2316;
25. N. A. Bokach. Reactions of Disubstituted Cyanamide Ligands in 3d-Metal Complexes // *Rus. J. of Coord. Chem.* 2018. Vol. 44, P. 227–242;

26. N. A. Bokach, T. B. Pakhomova, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro. Hydrolytic Metal-Mediated Coupling of Dialkylcyanamides at a Pt(IV) Center Giving a New Family of Diimino Ligands // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 23, P. 7560–7568;
27. B. J. Hathaway, D. G. Holoh, J. D. Postlethwaite. The Preparation and Properties of Some Tetrakis(methyl cyanide)copper(I) Complexes // *J. Chem. Soc.* 1961, P. 3215–3218;
28. P. Hemmerich, C. Sigwart. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})^{2+}$, ein Mittel zum Studium Homogener Reaktionen des Einwertigen Kupfers in Wässriger Lösung // *Experientia* 1963, Vol. 19, P. 488–489;
29. Y. Zhang, W. Sun, C. Freund. Cationic copper(I) and silver(I) nitrile complexes with fluorinated weakly coordinating anions: Metal–nitrile bond strength and its influence on the catalytic performance // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359, № 15, P. 4723–4729;
30. D. L. Reger, J. E. Collins, A. L. Rheingold. Synthesis and Characterization of Cationic [Tris(pyrazolyl)methane]copper(I) Carbonyl and Acetonitrile Complexes // *Organometallics* 1996. Vol. 15, № 8, P. 2029–2032;
31. K. Fujisawa, T. Ono, Y. Ishikawa, N. Amir, Y. Miyashita, K. Okamoto, N. Lehnert. Structural and Electronic Differences of Copper(I) Complexes with Tris(pyrazolyl)methane and Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligands // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45, № 4, P. 1698–1713;
32. W. Kaim, C. Titze, T. Z. Schurr. Reactivity of Copper(I) Complexes with Tripodal Ligands towards O_2 : Structures of a Precursor $[\text{L}_3\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)$, $\text{L}^3 = \text{Tris}(3\text{-isopropyl-4,5-trimethylenepyrazolyl)methane}$ and of its Oxidation Product $[\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3](\text{BF}_4)_2$ with Strong Antiferromagnetic Spin-Spin Coupling // *Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631, № 13–14, P. 2568–2574;
33. H. D. Von Hardt and H.J. Stoll. Über das Fluoreszenzthermochrome Acetonitrilo-Kupferjodid mit Dibenzo-18-Krone-6 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978. Vol. 442, № 1, P. 221–224;
34. S. M. Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin. Synthesis and structural characterization of Cu(I) and Ni(II) complexes that contain the bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether ligand. Novel emission properties for the Cu(I) species // *Inorg. Chem.* 2002, Vol. 41, № 12, P. 3313–3322;
35. A. A. Melekhova, A. S. Novikov, T. L. Panikorovskii, N. A. Bokach and V. Yu. Kukushkin. A novel family of homoleptic copper(I) complexes featuring disubstituted cyanamides: a combined synthetic, structural, and theoretical study // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41, № 23, P. 14557–14566;
36. A. A. Melekhova, A. S. Novikov, A. Yu. Dubovtsev, A. A. Zolotarev, N. A. Bokach. Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methane copper(I) complexes featuring one disubstituted cyanamide ligand // *Inorg. Chim. Acta* 2019, Vol. 484, P. 69–74;

37. J. K. Bera, M. Nethaji, A. G. Samuelson. Synthesis and Structures of Oxyanion Encapsulated Copper(I)–dppm Complexes (dppm = Bis(diphenylphosphino)methane) // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 8, P. 1725–1735;
38. L. L. Zhekng, J. F. Wang, J. Wang, A. J. Zhou, C. X. Liao, S. Hu. Cu²⁺-promoted nucleophilic addition of pyrazole to cyano group // *Inorg. Chim. Acta.* 2020, Vol. 501, 119303;
39. L. L. Zheng, W. X. Zhang, L. J. Qin, J. D. Leng, J.X. Lu, M. L. Tong. Isolation of a Pentadentate Ligand and Stepwise Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of a New Family of Homo- and Heterotrinnuclear Complexes // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 23, P. 9548–9557;
40. A. A. Melekhova, A. S. Smirnov, A. S. Novikov, T. L. Panikorovskii, N. A. Bokach and V. Y. Kukushkin. Isolation of a Pentadentate Ligand and Stepwise Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of a New Family of Homo- and Heterotrinnuclear Complexes // *ACS Omega* 2017. Vol. 2, № 4, P. 1380–1391;
41. M. Hvastijová, J. Kohout, J. Buchler, W. Boča, J. Kožížek, L. Jäger. Nucleophilic additions to pseudohalides in the coordination sphere of transition metal ions and coligand isomerism // *Coord. Chem. Rev.* 1998. Vol. 175, № 1, P. 17–42;
42. R. R. Conry, K. D. Karlin, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006, First Edition;
43. S. Becker, M. Dürr, A. Miska, J. Becker, C. Gawlig, U. Behrens, I. Ivanović-Burmazović, S. Schindler. Copper Chloride Catalysis: Do μ_4 -Oxido Copper Clusters Play a Significant Role? // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 8, P. 3759–3766;
44. M. Dey, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, K. Rissanen. Synthesis, structural diversity, interconversion and reactivity of Cu(II) complexes of hydroxy-rich molecules // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. Vol. 5, № 6, P. 380–383;
45. S. Löw, J. Becker, C. Würtele, A. Miska, C. Kleeberg, U. Behrens, O. Walter, S. Schindler. Reactions of Copper(II) Chloride in Solution: Facile Formation of Tetranuclear Copper Clusters and Other Complexes That Are Relevant in Catalytic Redox Processes // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19, № 17, P. 5342–5351;
46. D. D. Swank, D. O. Nielson, R.D. Willett. The crystal structure of μ_4 -oxo-hexa- μ -bromotetrakis[pyridine copper(II)], Cu₄Br₆O(C₅H₅N)₄ // *Inorg. Chim. Acta*, 1973. Vol. 7, P. 91–96;
47. Z. Jiang, G. Tang, L. Lub. Hexa- μ_4 -bromido- μ_4 -oxo-tetrakis[(nicotine)copper(II)] // *Acta Cryst.*, 2008, Vol. 64, P. 958–959;
48. G. Ondrejovič, A. Kotočová, M. Koman, P. Segl'a. Synthesis, spectral and electrochemical study of coordination molecules Cu₄OX₆L₄: 3-cyanopyridine Cu₄OBr_nCl_(6-n)(3-CNpy)₄ complexes *Chem. Papers.* 2010. Vol. 64, № 3, P.339–345;

49. S. Gaillard, C. S. J. Cazin and S. P. Nolan. N-heterocyclic carbene gold(I) and copper(I) complexes in C-H bond activation // *Acc. Chem. Res.* 2012, Vol. 45, № 6, P. 778–787;
50. C. Sambigiato, S. P. Marsden, A. J. Blacker and P. C. McGowan. Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 10, P. 3525–3550;
51. D. Y. Shi, R. Zheng, M. J. Sun, X. R. Cao, C. X. Sun, C. J. Cui, C. S. Liu, J. W. Zhao and M. Du. Copper(I)-Organic Frameworks for Efficient Light-Driven Hydrogen Generation Without Additional Photosensitizers and Cocatalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017. Vol. 56, № 46, P. 14637–14641;
52. O. Reiser. Shining light on copper: unique opportunities for visible-light-catalyzed atom transfer radical addition reactions and related processes // *Acc. Chem. Res.* 2016, Vol. 49, № 9, P. 1990–1996;
53. P. C. Ford, E. Cariati and J. Bourassa. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99, № 12, P. 3625–3648;
54. P. P. Mazzeo, L. Maini, A. Petrolati, V. Fattori, K. Shankland and D. Braga. Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu₄I₄ clusters in the solid state // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43, № 25, P. 9448–9455;
55. P. D. Harvey, M. Knorr. Luminescent Coordination Polymers Built Upon Cu₄X₄ (X=Br,I) Clusters and Mono- and Dithioethers // *Macromol. Rapid Commun.* 2010, Vol. 31, № 9–10 P. 808–826;
56. A. W. Kelly, J. V. Handy, A. D. Nicholas, F. H. Barnes, H. H. Patterson, L. Wojtas and R. D. Pike. Tetragonal Diiodotetrapyridinedicopper(I): Structure, Luminescence, and Computational Modeling // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2017. Vol. 27, № 1, P. 90–100;
57. E. Cariati, X. Bu, and P. C. Ford. Solvent- and Vapor-Induced Isomerization between the Luminescent Solids [CuI(4-Pic)]₄ and [CuI(4-Pic)]_∞ (Pic = Methylpyridine). The Structural Basis for the Observed Luminescence Vapochromism // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, P. 3385–3391;
58. Q. Benito, X. F. Le Goff, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, A. Berhault, S. Kahla, J. Y. Saillard, C. Martineau, J. Trébosc, T. Gacoin, J. P. Boilot, and S. Perruchas. Geometry Flexibility of Copper Iodide Clusters: Variability in Luminescence Thermochromism // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 9, P. 4483–4494;
59. K. Kirakci, K. Fejfarová, J. Martinčík, M. Nikl, and K. Lang. Tetranuclear Copper(I) Iodide Complexes: A New Class of X-ray Phosphors // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 8, P. 4609–4614;

60. M. G. Cowan, R.G. Miller, S Brooker, Dalton Trans. Pyrazine-imide complexes: reversible redox and MOF building blocks // 2015. Vol. 44, № 5, P. 2880–2892;
61. M. G. Cowan, R.G. Miller, S Brooker. Smaller is smarter in a new cobalt(II) imide: Intermolecular interactions involving pyrazine versus the larger aromatic quinoxaline // Supramolecular Chemistry, 2015, Vol. 27, № 11–12, P. 780–786;
62. J. W. Tye, Z. Weng, A. M. Johns, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig. Copper Complexes of Anionic Nitrogen Ligands in the Amidation and Imidation of Aryl Halides // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 30, P. 9971–9983;
63. G. K. Cantrell, T. Y. Meyer. Catalytic C=N Bond Formation by Metal-Imide-Mediated Imine Metathesis // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120, № 32, P. 8035–8042;
64. E. J. Baran, V. T. Yilmaz. Metal complexes of saccharin // Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250, № 15–16, P. 1980–1999;
65. L. R. Falvello, J. Gomez, I. Pascual, M. Tomás, E. P. Urriolabeitia, A. J. Schultz. Saccharinate as a Versatile Polyfunctional Ligand. Four Distinct Coordination Modes, Misdirected Valence, and a Dominant Aggregate Structure from a Single Reaction System // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, № 17, P. 4455–4463;
66. V. T. Yilmaz, D. Senel, C. Kazak. Influence of the Crystallization Solvent on the Molecular Structures of Copper(II) Saccharinato Complexes with Pyridazine: Synthesis, X-Ray Crystallography, Spectroscopy, Photoluminescence, and Thermal Properties // Aust. J. Chem. 2008. Vol. 61, № 8, P. 634–639;
67. Panče Naumov, Gligor Jovanovski. FT Infrared Spectra of Binuclear Copper(II) Imidazole Saccharinato Complex: Correlation with the Structure // Spectroscopy Letters 1998. Vol. 32, № 2, P. 237–256;
68. S. Çakir, I. Bulut, K. Aoki. Crystal structures of mixed ligand complexes containing saccharinate and nicotinamide: $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{nicotinamide})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ and $[\text{M}(\text{nicotinamide})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{saccharinate})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) // J. Chem. Crystallogr. 2003. Vol. 33, №11, P. 875–884;
69. S. Nabiji, Y. Harangule, N. B. Bavage, S. B. Bavage. Saccharine's Metal Complexation // IJRPR 2021. Vol. 2, № 10, pp. 620–628;
70. C. T. Supuran. Carbonic-Anhydrase Inhibitors. 13. Complex-Type Mechanism-Based Inhibitors // Rev. Roum. Chim. 1992, Vol. 37, № 7, P. 849–855;
71. S. G. Fleischman, S. S. Kuduva, J. A. McMahon, B. Moulton, R. B. Walsh, N. Rodriguez-Hornedo, M. J. Zawarotko. Pharmaceutical Cocrystals and Their Physicochemical Properties // Cryst. Growth Des. 2003. Vol. 3, № 6, P. 909–919;

72. A. S. Mahadevi and G. N. Sastry. Cooperativity in Noncovalent Interactions // *Chem. Rev.* 2016, Vol. 116, № 5, P. 2775–2825;
73. L. Berg, B. K. Mishra, C. D. Andersson, F. Ekström, A. Linusson. The Nature of Activated Non-classical Hydrogen Bonds: A Case Study on Acetylcholinesterase–Ligand Complexes // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 8, P. 2672–2681;
74. I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera. Not Only Hydrogen Bonds: Other Noncovalent Interactions // *Crystals* 2020. Vol. 10, №3, P. 180;
75. L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 15, P. 7118–7195;
76. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo. The Halogen Bond // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 4, P. 2478–2601;
77. A. F. Cozzolino, P. J. W. Elder, I. Vargas-Baca. A survey of tellurium-centered secondary-bonding supramolecular synthons // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255, № 11–12, P. 1426–1438;
78. V. W.-W. Yam, V. K. -M. Au, S. Y.-L. Leung. Light-emitting self-assembled materials based on d^8 and d^{10} transition metal complexes // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 15, P. 7589–7728;
79. M. J. Mayoral, C. Rest, V. Stepanenko, J. Schellheimer, R. Q. Albuquerque, G. Fernández. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd···Pd Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 6, P. 2148–2151;
80. T. Chen, M. Li, J. Liu. π – π Stacking Interaction: A Nondestructive and Facile Means in Material Engineering for Bioapplications // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 5, P. 2765–2783;
81. M. T. Rodgers, P. B. Armentrout. Cationic Noncovalent Interactions: Energetics and Periodic Trends // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 9, P. 5642–5687;
82. N. Busschaert, C. Caltagirone, W. Van Rossom, P. A. Gale. Applications of Supramolecular Anion Recognition // *Chem. Rev.* 2015, Vol. 115, № 15, P. 8038–8155;
83. M. Raynal, et al. Supramolecular catalysis. Part 1: non-covalent interactions as a tool for building and modifying homogeneous catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 5, P. 1660–1733;
84. J. Christopherson, F. Topic, C. J. Barrett, T. Friscic. Halogen-Bonded Cocrystals as Optical Materials: Next-Generation Control over Light–Matter Interactions // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 2, P. 1245–1259;
85. A. Bondi. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, № 3, P. 441–451;

86. R. S. Rowland, R. J. Taylor. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // *Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, № 18, P. 7384–7391;
87. D. S. Bolotin, M. V. Il'in, V. V. Suslonov, A. S. Novikov. Symmetrical Noncovalent Interactions Br···Br Observed in Crystal Structure of Exotic Primary Peroxide // *Symmetry* 2020. Vol. 12, № 4, P. 637;
88. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books; Sausalito, CA, 2005, 1136 pp;
89. Yu. N. Toikka, A. S. Mikherdov, D. M. Ivanov, T. J. Mooibroek, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin. Cyanamides as π -hole donor components of structure-directing (cyanamide)···arene noncovalent interactions // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20, № 7 P. 4783–4793;
90. T. Gerling, K.F. Wagenbauer, A.M. Neuner, H. Dietz. Dynamic DNA devices and assemblies formed by shape-complementary, non-base pairing 3D components // *Science* 2015. Vol. 347, № 6229, P. 1446–1452;
91. M. V. Vener, A. N. Egorova, A. V. Churakov, V. G. Tsirelson. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33, № 29, P. 2303–2309;
92. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990, 438 pp;
93. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 285, № 3–4, P. 170–173;
94. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Morrisville, NC: Wiley-VCH, 1995, 271 pp;
95. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd Ed., J. Wiley & Sons: Chichester, 2009, 745 pp;
96. D. Valigura, J. Moncol, Z. Pucekova, T. Lis, J. Mrozinski, M. Melnik. New Dimeric Copper(II) Complex [Cu(5-MeOsAl)₂(μ -nia)(H₂O)]₂ with Magnetic Exchange Interactions through H-Bonds // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 2006, № 19, P. 3813–3817;
97. V. V. Sivchik, A. I. Solomatina, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P. T. Chou, I. O. Koshevoy. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 47, P.14057–14060;

98. X. Pang, X. R. Zhao, H. Wang, H.-L. Sun, and W.J. Jin. Modulating Crystal Packing and Magnetic Properties of Nitroxide Free Radicals by Halogen Bonding // *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13, № 8, P. 3739–3745;
99. R. Robidas, D. L. Reinhard, C. Y. Legault, S. M. Huber. Iodine(III)-Based Halogen Bond Donors: Properties and Applications // *Chem. Rec.* 2021. Vol. 21, № 8, P. 1912–1927;
100. A. Yu. Dubovtsev, D. M. Ivanov, U. Dabranskaya, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin. Saccharin guanidination via facile three-component “two saccharins-one dialkylcyanamide” integration // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43, № 27, P. 10685–10688;
101. Yu. N. Toikka, D. V. Spiridonova, A. S. Novikov, N. A. Bokach. Copper(II) Prevents the Saccharine-Dialkylcyanamide Coupling by Forming Mononuclear (Saccharinate) (Dialkylcyanamide) copper(II) Complexes // *Inorganics* 2021. Vol. 9, № 9, 69;
102. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoo. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, № 7, P. 1349–1356;
103. Ю. Н. Тойкка, А. С. Мерещенко, Г.Л. Старова, Н. А. Бокач. Синтез, строение и люминесцентные свойства йодидных кластерных комплексов меди(I) с диалкилцианамидными лигандами // *Журнал общей химии* 2022. Т. 92, № 8, стр. 1275–1283
104. R. Englman, J. Jortner. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules // *Mol. Phys.* 1970. Vol. 18, № 2, P. 145–164;
105. B. B. Snider, S. M. O'Hare. Synthesis of the hindered N, N, N'-trisubstituted guanidine moiety of martinelline and martinellie acid // *Tetrahedron Letters* 2001. Vol. 42, № 13, P. 2455–2458;
106. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии: учебное пособие для вузов, изд. 3, МГУ, 1961, 252с;
107. К. Накомото, ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, Мир, 1991, 536 с;
108. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* 2001. Vol. 22, № 9, P. 931–967;
109. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, № 15, 154104;

110. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1988. Vol. 37, № 2, P. 785–789;
111. F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7, № 18, P. 3297–3305;
112. Y. Zhao, D. G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* 2008. Vol. 120, P. 215–241;
113. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. *Gaussian 09, Revision C.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2010;
114. D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stol. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: Adjustment to multi-configuration Dirac–Hartree–Fock data // *Chem. Phys.* 2005, Vol. 311, № 1–2, P.227–244;
115. R. F. W. Bader. Atoms in molecules // *Acc. Chem. Res.* 1985. Vol. 18, P. 9–15;
116. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33, № 5, P. 580–592.
117. F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta.* 1977. Vol. 44, № 2, P. 129–138;

ST. PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

TOIKKA YULIA NIKOLAEVNA

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF MONO-
AND OLIGONUCLEAR COMPLEXES OF COPPER(I) AND COPPER(II)
WITH N-DONOR LIGANDS**

Scientific speciality: 1.4.1. Inorganic chemistry

Dissertation

For a degree of Candidate of Sciences in Chemistry

Translation from Russian

Scientific supervisor:

Dr. in Chemistry, Bokach Nadezhda Arsenievna

Saint Petersburg

2023

Contents

List of abbreviations.....	111
Introduction	113
1. Literature overview	117
1.1 Copper(I) and copper(II) complexes with N-donor ligands	117
1.1.1 Structural features of complex compounds with dialkylcyanamides	118
1.1.2 Cluster compounds based on halides of copper(I) and (II)	120
1.1.3 Complex compounds based on copper(I) and (II) saccharinates.....	124
1.2 Non-covalent interactions	128
1.2.1 Basic definitions and characteristics of non-covalent interactions.....	128
1.2.2 Supramolecular structures based on non-covalent interactions.....	132
2. The choice of the object of study, the purpose and tasks of research.....	136
3. Results and discussion.....	137
3.1 Tetranuclear copper(II) clusters with dialkylcyanamides.....	137
3.1.1 Effect of synthetic conditions on $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ [1–8] and their solvates with aromatic molecules.....	137
3.1.2 Characterization of compounds [1–8] and their solvates	138
3.1.3 Discussion of the crystal structure of clusters $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ [1–8] and their solvates 1, 2·4PhMe and 1, 2·4PhCH=CH ₂	142
3.1.4 Theoretical studies for solvates 1, 2·4PhMe и 1, 2·4PhCH=CH ₂	146
3.2 Mono and -oligonuclear complexes of copper(II) with Sac ⁻ and NCNR ₂	147

3.2.1 Effect of synthetic conditions on complexes formation in the system CuX₂·nH₂O/NCNR₂/SacH(Na).....	147
3.2.2 Study of the crystal structure of mono- and -oligonuclear copper complexes (II) with Sac⁻ and NCNR₂	149
3.2.3 Theoretical studies of the mononuclear [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] complex.....	153
3.3 Tetranuclear copper(I) clusters with dialkylcyanamides	154
3.3.1 Effect of synthetic conditions on formation of copper(I) clusters [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] [12– 16] and their co-crystallizates with HalB donors (1,4-FIB и 1,4-FBB)	154
3.3.2 Characterization of compounds [12–16] and their solvates	156
3.3.3 Discussion of the crystal structure of clusters [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] [12–16] and their solvates with HalB donors (1,4-FIB/1,4-FBB)	157
3.3.4 Study of the optical properties for clusters [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] [12–16]	163
4. Conclusions	167
5. Experimental.....	168
5.1 Synthetic work	168
5.2 Physicochemical and theoretical research methods	168
5.3 Synthesis of tetranuclear copper(II) clusters [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄] and their solvates [Cu₄X₆O(NCNMe₂)₄]·4Arene	172
5.4 Synthesis of heteroligand Cu(II) complexes with NCNR₂ and Sac⁻	174
5.5 Synthesis of oligonuclear copper(I) [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] clusters and their solvates with 1,4- FIB и 1,4-FBB.....	175
Acknowledgments.....	177
Supplementary materials.....	178
Bibliography	199

List of abbreviations

1,4-FIB – 1,4-diiodotetrafluorobenzene

1,4-FBB – 1,4-dibromotetrafluorobenzene

AAS – atomic absorption spectroscopy

AES – atomic emission spectroscopy

AIM – method «Atoms in molecules»

Arene – aromatic hydrocarbon

BCP – bond critical point

DFT – density functional theory

Et – ethyl

HydB – hydrogen bond

HalB – halogen bond

IR – infrared spectroscopy

L – ligand

Me – methyl

MEP – molecular electrostatic potential

OAc – ацетат

Ph – phenyl

Py – pyridine

R – hydrocarbon radical

RT – room temperature

Sac⁻ – saccharin-anion

SacH – saccharin

SacNa – sodium saccharinate

Solv – solvent

TGA – thermogravimetry

THF – tetrahydrofuran

X – Cl, Br

XRPD – X-ray powder diffraction

XRSD – X-ray single diffraction

ΣR_{vdW} – sum of the Rowland van der Waals radii

ΣB_{vdW} – sum of the Bondi van der Waals radii

Introduction

Relevance of the topic. At present, the study of various coordination compounds is still relevant, since the range of their application is very wide. The copper is one among other metals that forms many different coordination compounds, the popularity of which is explained by its relatively high prevalence, low cost, relatively low toxicity of its compounds, as well as by the presence of several stable oxidation states and a variety of coordination numbers. Copper is capable to form various clusters and supramolecular structures; the variety of forms of copper compounds and the sensitivity of their structure to synthetic conditions opens up the root to control over various physicochemical properties of copper compounds, for example, magnetic, optical, and luminescent [1–3] by selecting an appropriate structure. Another important area in the chemistry of copper complexes, including clusters, is catalysis. In this case, the combination of several copper metal centers in one cluster molecule, as, for example, in $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{OL}_4$, results in a more efficient occurrence of various catalytic reactions [4, 5]. Copper(I) compounds, namely $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ clusters, are actively used to create various new materials with photo-, thermo-, and electroluminescence, as well as with sorption and sensor properties [6–8]. However, it should be noted that the variety of such compounds is not too high, and there are practically no data on the formation of co-crystallizates (crystallosolvates) with the above-mentioned copper(I) clusters.

In recent decades the design of various supramolecular structures based on weak interactions, such as hydrogen, halogen and chalcogen bonds, metallophilic and π - π interactions, has been actively pursued [9–13]. Copper complexes are promising for studying in terms of their supramolecular organization based on non-covalent interactions. For example, recent works [14–16] are devoted to the study of halogen bonding in copper complexes with halogen-substituted pyridines, carboxylates, and other ligands.

Choice of N-donor dialkylcyanamides as ligands (NCNR_2 , $\text{R} = \text{Me, Et, } \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O, } \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$) is due to the fact that they are quite stable, contain a $\text{C}\equiv\text{N}$ triple bond, which can participate in various weak interactions (in particular, π -stacking due to the triple bond and the formation of hydrogen contacts involving nitrogen atom). In addition, due to the presence of labile π -electrons in the $\text{C}\equiv\text{N}$ group, dialkylcyanamides can be activated upon coordination to the metal center, which is promising for catalytic reactions and makes it possible to obtain new compounds that are often unstable or do not exist in an uncoordinated form [17, 18]. Thus, the preparation of new copper(I) and copper(II) complex compounds and the study of their physicochemical properties, as well as the description of weak interactions involving these complexes, is an important and promising area in coordination chemistry, crystal engineering, and catalysis.

Scientific novelty. Despite a wide variety of clusters $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ or $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{OL}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) formed from copper(I) and copper(II) halides with various organic ligands NCNR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$) were synthesized and characterized for the first time. Previously unknown co-crystallizates of clusters $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ with aromatic molecules (toluene, styrene) were obtained, which represent supramolecular structures formed mainly due to π -hole interactions with the participation of NCNMe_2 ligands and arenes, and the possibility of their existence was confirmed theoretically. Effect of both the addition of copper(II) halides on the coupling reaction $\text{SacH}/\text{NCNMe}_2$ and of saccharinate ligand (as SacH) on cluster formation in the system $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{NCNMe}_2$ under various conditions was studied, that resulted in the isolation of a new complex $\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNMe}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ with labile dimethylcyanamide and aqualigands, which may have potential applications in medicine due to the low toxicity of the metal and ligands. The synthesis of $\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNMe}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ was optimized and number of new complex compounds were obtained, which form supramolecular structures due to various types of weak interactions. Previously unknown copper(I) clusters $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ were synthesized from CuI and NCNMe_2 by several methods and characterized in details. Since copper(I) clusters are often phosphorous, the principal photophysical characteristics, such as lifetimes and quantum yields, were studied. Co-crystallizates of clusters with fluorinated iodo(bromo)benzenes (donors of halogen bonds) are obtained, the supramolecular organization of which is determined by hydrogen contacts, π -interactions, and halogen bonding.

The practical significance of the work. Copper complexes are used in various fields of science and technology – for creation of magnetic materials, photosensitive elements, phosphors, conductive materials, drugs. Therefore, understanding the patterns of supramolecular organization in coordination compounds helps in controlling over the structure of materials, and hence their properties. As a part of the study, synthetic methods were developed and optimized for obtaining new copper compounds with a high yield that is contributes to the development of synthetic coordination chemistry. The main patterns of formation and structural features of new copper complexes have been established, and a number of the obtained substances are supramolecular structures, which are promising objects in the crystal chemical design of functional materials.

The following thesis will be under discussion:

1. Effect of synthetic conditions on the composition and structure of clusters $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) and their solvates with electron-rich aromatic molecules;
2. Non-covalent interactions as the main factor determining the type of crystal packing in cluster solvates of clusters $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ with aromatic molecules (toluene, styrene);

3. Effect of the of saccharin (SacH) addition on the direction of the reaction in the system $\text{NCNMe}_2/\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ resulting in a new heteroligand complex $\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{NCNMe}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$;
4. Optimization of the synthesis of new heteroligand complexes with saccharinate (Sac^-) and dialkylcyanamides (NCNR_2 , $\text{R} = \text{Me, Et}$) under various conditions, structural features and main types of weak (non-covalent) interactions in the resulting complexes;
5. Patterns of formation and structure of cubane clusters $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Me, } \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) and study of their photophysical properties;
6. Effect of introducing halogen bond donors (1,4-FIB – 1,4-diiodotetrafluorobenzene and 1,4-FBB – 1,4-dibromotetrafluorobenzene) on the composition and structure of the resulting products. Description of weak interactions and features of crystal packing in clusters $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ and their solvates with halogen bond donors.

The structure of the dissertation: introduction, literature review, discussion of the results, conclusions, experimental part, supplementary with 39 figures and 1 table, list of references, including 117 references. The materials are presented on 101 pages of text contain 3 tables and 42 figures.

Personal contribution of the author: examination of published data; setting the goal and objectives of the work, the experimental part of the work (development and optimization of the synthesis of new complexes, obtaining single crystals suitable for X-ray diffraction analysis, identification of the obtained compounds, interpretation, refinement and description of the structures obtained by X-ray diffraction analysis in the Olex2 program), interpretation of the obtained data, writing articles, presentations at scientific conferences on the topic of work.

Connection of work with scientific programs, plans, topics: The work was carried out at the Institute of Chemistry of St. Petersburg State University (2019-2022) with financial support from: RFBR (№ 20-33-90240) и RScF (№ 19-13-00013; 22-13-00078).

Presentation of principal results of study:

The results of the work were presented in the form of presentations at international and all-Russian conferences: XI International Conference of Young Scientists "Mendeleev 2019", St. Petersburg; International Student Conference "Science and Progress-2020", St. Petersburg, Second International Symposium "Chemistry for Biology, Medicine, Ecology and Agriculture" ISCHEM 2021, St. Petersburg; IX All-Russian Conference on the Chemistry of Polynuclear Compounds and Clusters "Cluster-2022", Nizhny Novgorod. In addition, this work is performed by three publications:

1. Y. N. Toikka, A. S. Mikherdov, D. M. Ivanov, T. J. Mooibroek, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, Cyanamides as π -hole donor components of structure-directing (cyanamide)···arene non-covalent interactions, *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(7), P. 4783–4793; DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00561

2. Y. N. Toikka, D. V. Spiridonova, A. S. Novikov, and N. A. Bokach, Copper(II) Prevents the Saccharine-Dialkylcyanamide Coupling by Forming Mononuclear (Saccharinate)(Dialkylcyanamide) copper(II) Complexes, *Inorganics*, 2021, 9(9), 69; DOI: 10.3390/inorganics9090069;

3. Y. N. Toikka, A. S. Mereshchenko, G. L. Starova, N. A. Bokach, Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Copper(I) Iodide Clusters Bearing Dialkylcyanamide Ligands // *Russian Journal of General Chemistry* 2022. Vol. 92, № 8, P. 1275–1283

1. Literature overview

1.1 Copper(I) and copper(II) complexes with N-donor ligands

Copper forms a wide variety of complex compounds with N-donor ligands, many of which are widely distributed in nature and are used in various fields of science and technology. For example, imide complexes are of interest for medicine due to their antioxidant activity, since they are models of a natural antioxidant – the enzyme superoxide dismutase [19, 20]. There are various complex compounds of copper with porphyrin ligands, amino acids, saccharinates, which have proven themselves in anticancer therapy [21, 22].

According to Pearson's HSAB theory, copper(II) easily forms various coordination compounds with N-donor ligands, since the metal ion is a hard acid, and N-donors are hard bases. Copper(I) is a softer acid, but it is also capable of forming stable complexes with N-donors. N-donor ligands are often neutral molecules, for example, derivatives of ammonia, hydrazine, amines, amino acids, nitriles, pyridine derivatives and other nitrogenous heterocycles, where the nitrogen electron pair is not involved in the aromatic system, less often - deprotonated particles, such as cyanides, imides, derivatives of pyrrole, imidazole and other heterocyclic nitrogenous compounds, where the nitrogen electron pair is involved in the aromatic system. There are ligands that do not contain multiple bonds at the nitrogen atom, which are pure σ -donors, while N-donors with multiple bonds can also be both π -donors and π -acceptors when interacting with a metal [17, 18]. It is ligands with multiple bonds that play an important role in the realization of weak interactions, such as π -stacking.

For example, a large number of copper complexes with nitrile ligands are known - some of them are convenient precursors for the synthesis of other copper compounds. For nitrile copper complexes, the structure, reactivity, and catalytic properties of these complexes are well studied [20]. Nitriles are frequently used solvents; therefore, RCN molecules (R = Alk, Ar) often enter into the structure on of solvates of complexes [23].

This dissertation work will focus on the study of the patterns of formation of copper(I) and copper(II) complexes with NCNR₂ dialkylcyanamide ligands, which are related to nitrile ligands, however, such complex compounds are still poorly understood and information about their composition, structure and properties is not systematized, so further it is worth mentioning the structure of known complex compounds with dialkylcyanamides.

1.1.1 Structural features of complex compounds with dialkylcyanamides

Nowadays various dialkylcyanamide complexes with metals of I–XVIII groups of the periodic table have been obtained and studied. In research team group of V. Yu. Kukushkin and N. A. Bokach, various dialkylcyanamide complexes of Pt(II) and Pt(IV), Pd(II), Ni(II), Zn(II) were obtained and described [24]. In turn, dialkylcyanamide complexes of Cu, especially Cu(II), have been little studied and are represented in the literature by only a few examples, the reactivity of NCNR_2 coordinated to copper is also insufficiently studied [24, 25].

It is known that dialkylcyanamides, like conventional NCR nitriles, can be coordinated to the metal in different ways: (1) terminal σ -bonding $\eta^1\text{-NCNR}_2$; (2) side π -bonding, or $\eta^2\text{-NCNR}_2$; and (3) mixed σ -, π -bonding, or $\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-NCNR}_2$. Terminal coordination is a more common (Figure 1) type of binding. It is characteristic of metal complexes of groups VII–XI and is known for some representatives of group VI [24].

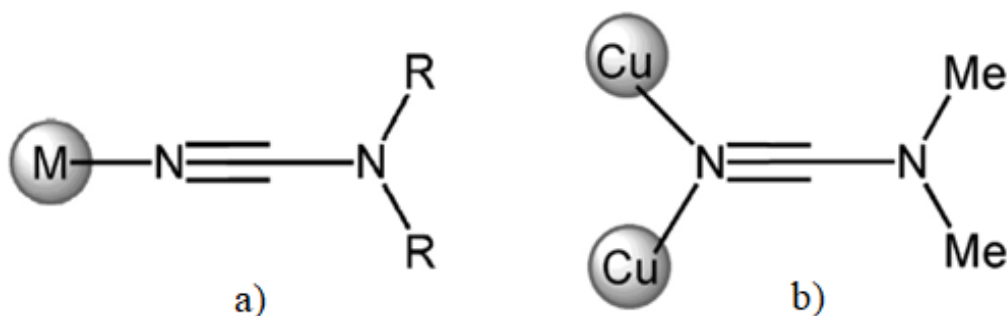


Figure 1. Terminal coordination of dialkylcyanamides in the case of monodentate coordination (a) and bridging (b)

According to X-ray diffraction analysis (XRSD), the $\text{C}\equiv\text{N}$ distance in NCNR_2 ligands varies from 1.11(1) to 1.17(2) Å, and the bond length $\text{C}-\text{NR}_2$ lies in the range of 1.26(1)–1.36(1) Å and is close to the length of the double $\text{C}=\text{N}$ bond, which points to a fairly strong conjugation between the lone electron pair of nitrogen in NR_2 and the π -bond of the fragment $\text{C}\equiv\text{N}$ [26].

According to the published data, with the η^1 -coordination of NCNR_2 , the frequency of vibrations of the $\text{C}\equiv\text{N}$ group in dialkylcyanoamides increases if the metal is in a low oxidation state, while for metal complexes with high oxidation states, the opposite situation is observed (the frequency decreases) due to the strengthening of the metal-ligand bond. Thus, according to infrared (IR) spectroscopy data, η^1 -coordination is accompanied by an increase in the vibration frequency of the

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ bond by 80–100 cm^{-1} , which is associated with σ -donation of the lone electron pair of the uncoordinated nitrogen atom. In complex compounds with nitriles, due to the absence of a second nitrogen atom, on the contrary, a decrease in $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ is observed in complexes with metals in low oxidation states and an increase in the case of high oxidation states. This observation indirectly confirms the better σ -donor and/or low π -acceptor properties of dialkylcyanamides compared to nitriles without an additional nitrogen atom [24].

When considering copper(I) complexes, it should be noted that nitrile complexes, similar to those with dialkylcyanamide are quite widely represented in the literature. In particular, copper(I) nitrile complexes $[\text{Cu}(\text{NCR})_4](\text{X})$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- ; $\text{R} = \text{Alk}$, Ar , $\text{CH}=\text{CH}_2$) are quite well studied and widely used, for example, in catalytic reactions [27–29]. There are also known mixed-ligand nitrile complexes of the type $[\text{CuL}(\text{NCMe})](\text{X})$ ($\text{L} = \text{tris-pyrazolylmethane}$ or $\text{tris-pyrazolylborate}$ ligands; $\text{X} = \text{BF}_4^-$, PF_6^-) [30–32], however, there are very few polynuclear copper(I) compounds with nitriles, and they are practically unknown with dialkylcyanamides. For example, a low-stability nitrile complex with the Cu_4I_4 core was obtained only with acetonitrile [33].

Unlike nitrile complexes, copper complexes with cyanamides have been studied to a far less extent. As a few examples, copper dialkylcyanamide complexes of the type $[\text{Cu}(\text{NCNMe}_2)_2(\text{DPEphos})][\text{BF}_4]$ ($\text{DPEphos} = \text{bis}(2\text{-diphenylphosphinophenyl})\text{ether}$) [34], $[\text{Cu}(\text{NCNR}_2)_4](\text{BF}_4)$ [35] or with 3,5-dimethylpyrazolyl $[\text{Cu}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}(\text{NCNR}_2)][\text{BF}_4]$ [36] ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8$, $\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Ph}$), as well as binuclear complexes with bis(diphenylphosphino)methane $[\text{Cu}_2(\text{NCNMe}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$ and $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{NCNMe}_2)_2(\text{dppm})_2][\text{X}]$ ($\text{L} = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- ; $\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , NO_3^-) were mentioned in literature [37].

The reactivity of copper complexes with cyanamides was studied on the example of a number of compounds. Compounds $[\text{Cu}(\text{tpm})(\text{NCNR}_2)](\text{BF}_4)$ ($\text{tpm} = \text{tris}(\text{pyrazolyl})\text{methane}$) showed a low stability and a tendency to be oxidized to $[\text{Cu}(\text{tpm})_2](\text{BF}_4)_2$ in air [38]. It was shown in [39] that the coordination of cyanamides NCNR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8$, $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$) to copper(I) results in their electrophilic activation in the reaction with ketonitrone $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}^+(\text{O}^-)\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{Me}$, CH_2Ph), moreover, this reaction proceeds catalytically in the presence of a copper complex $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ (0,1 eq); 2,3-dihydro-1,2,4-oxadiazoles are formed.

It is worth mentioning that there are currently no published examples of copper(II)-promoted reactions of NCNR_2 disubstituted cyanamides with nucleophiles or 1,3-dipoles, but copper(II)-promoted reactions of nitriles are known. For example in a relatively recent work [36], the reaction of nitriles RCN ($\text{R} = \text{Me}$, 2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2 = 2\text{-pyrimidinyl}$) with pyrazole PzH in the presence of copper(II) salts CuX_2 ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^-) was described and formation of complexes $[\text{Cu}\{\text{NH}=\text{C}(\text{Me})\text{Pz}\}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Cu}_4(\text{Pz})_4\{\text{NH}=\text{C}(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{N}_2)\text{Pz}\}_2(\text{MeOH})_2(\text{ClO}_4)_2]$, containing organic imino ligands – pyrazole addition products to the nitrile group, was shown. The

reactions of dicyanamide $(\text{CN})_2\text{NH}$ with various nucleophiles in the presence of copper(II) salts were studied in [40, 41]. So, the reaction in the system $\text{Cu}^{2+}/(\text{CN})_2\text{N}^-/\text{HNu}$ ($\text{HNu} = \text{PzH}, \text{MeOH}$) results in mono- $[\text{NCNC}(\text{Nu})=\text{NH}]$ and bis-attachments $[\{\text{HN}=\text{C}(\text{Nu})\}_2\text{N}]$ complexes, isolated as part of copper complexes with various nuclear numbers.

Thus, there is not enough information about the structural types of copper(I) and (II) complexes with dialkylcyanamides, about the regularities of their formation, structure, and reactivity; therefore, this issue requires more detailed study.

1.1.2 Cluster compounds based on halides of copper(I) and (II)

Tetranuclear clusters based on copper(II) halides

It is known that anhydrous CuCl_2 and CuBr_2 are substances with partially covalent bonds that point to a potentially high possibility of interaction of these particles with each other followed by the formation of various clusters. Monomeric CuCl_2 and CuBr_2 exist in the gas phase at high temperatures. The coordination numbers of Cu(II) in most cases range from four to six, and the structures are usually distorted from ideal geometry due to Jahn-Teller effect. Thus, complexes with the formula $[\text{CuCl}_3]^-$ usually exist in the form of planar $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ dimers, while the $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ anion is observed in a tetrahedral or square planar polymeric form (Figure 2) [42].

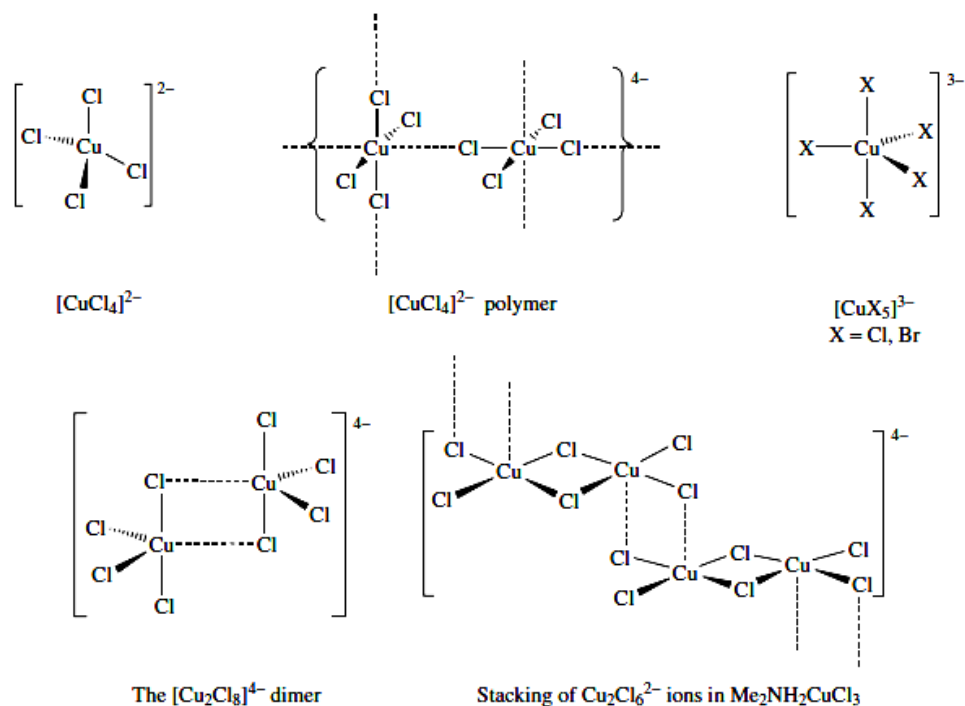


Figure 2. Anionic copper(II) halide complexes

Hydrates $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ form clusters with $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}$ core due to the presence of water molecules, where oxygen lies at the center upon the addition of various coordinating solvents including N-donors. According to the published data, the reactions of $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hydrates with solvents such as methanol, acetone, acetonitrile, THF, DMF, DMSO with the addition of bases (K_2CO_3 or $t\text{-BuONa}$) result in μ^4 -oxidoclusters of the type $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{Solv})_4]$ ($\text{Solv} = \text{solvent}$) complexes [43].

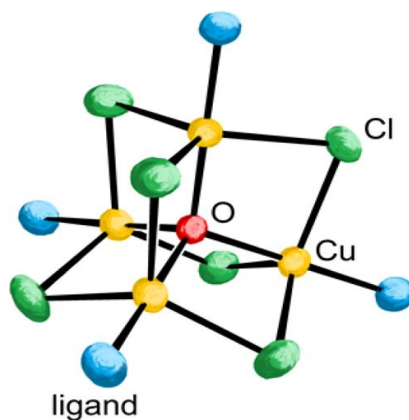


Figure 3. Schematic representation of μ^4 oxide clusters $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{OL}_4$

For clusters $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{OL}_4]$, as well as for other copper complexes, ligand substitution reactions or the formation of crystalloolvates are characteristic. For example, in [43] cluster with tetrahydrofuran (THF) and urea $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{THF})(\text{Urea})_3] \cdot 3\text{THF} \cdot \text{Urea}$ was obtained. In this case three substituted THF molecules remain locate close to the cluster as part of the second coordination sphere (Figure 4).

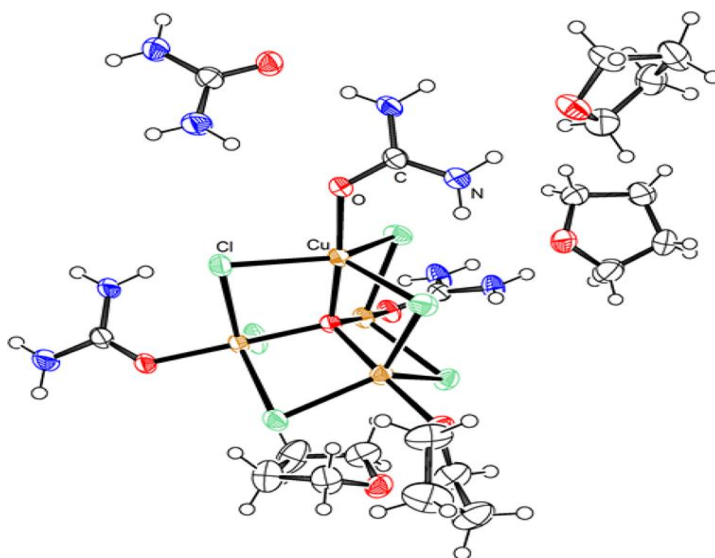


Figure 4. Structure of the solvate of cluster $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{THF})(\text{Urea})_3] \cdot 3\text{THF} \cdot \text{Urea}$

Due to the presence of several metal centers clusters $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{OL}_4]$ are potentially more efficient catalysts than mononuclear copper(II) complexes. Accordingly, the formation of the above tetranuclear clusters makes it possible to explain why, when using $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in most catalytic redox reactions, it is multielectron transfer that is provided [44]. In [45], using a cluster with a benzylamine ligand, $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{PhNH}_2)_4]$ a number of catalytic reactions were carried out, such as the selective oxidation of ethanol, the oxidation of pyrocatechol and its derivatives, the hydroxylation of aliphatic C–H bonds with H_2O_2 .

Bromide clusters $\text{Cu}_4\text{Br}_6\text{OL}_4$ with various N-donors, such as pyridine, nicotine, and other amines, were obtained in [46, 47], but in much smaller quantities than chloride analogs, and their catalytic properties are poorly studied and not compared with the properties of analogous chloride clusters. Mixed-halide clusters $\text{Cu}_4\text{Br}_n\text{Cl}_{(6-n)}\text{O}(\text{3-CNPY})_4$ were obtained and some of their physico-chemical properties were studied [48].

Until recently, clusters with a core $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{OL}_4$ with dialkylcyanamide ligands were not known, therefore, one of the tasks in the dissertation work is their preparation, characterization and study of their physicochemical properties.

Tetranuclear clusters based on copper(I) halides

Copper(I) halide complexes are of constant interest to researchers due to their significant role as catalysts for organic reactions [49, 50], participation of complexes in photocatalytic processes [51, 52], creation of materials with various luminescent [6, 8, 53], sorption, and sensor properties [7]. For example, the known cubane-like copper(I) clusters with a Cu_4X_4 core ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with various organic N- and P- or S- donor ligands luminesce both in solution and in the solid phase. The distances between the tetrahedrally oriented copper centers depend on both the halide X and the ligand L. Various tetranuclear complexes $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$ (Figure 5) demonstrate Cu–Cu metallophilic interactions, which can affect the luminescent properties, in particular due to intracuster electron transfer. Similar interactions are present in almost all $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$ clusters regardless of the ligand, that is confirmed by the distance $d(\text{Cu}–\text{Cu}) = 2.60–2.80 \text{ \AA}$, which is less than the sum of van der Waals radii (2.8 \AA) [6, 8, 53–56].

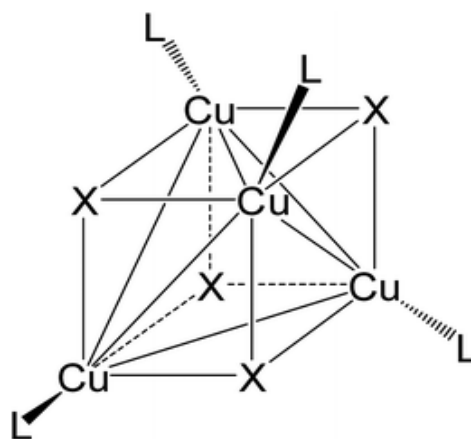


Figure 5. Schematic representation of $Cu_4X_4L_4$ clusters.

Clusters with the Cu_4I_4 core are much more stable in the external environment, compared with analogs with chlorine or bromine ions, which expand the scope of iodide clusters. A specific feature of Cu_4I_4 iodide clusters is that they intensely luminesce at different temperatures (they also exhibit thermochromism and solvatochromism) in the solid state and moderately luminesce in solution, are characterized by high quantum yields, a large emission range, and lifetimes. These photophysical properties are important in optoelectronics for the development of LEDs [53–59]. Unlike iodide clusters, chloride and bromide clusters luminesce very weakly in solution and in the crystalline state, which is associated with the «heavy atom» effect of iodine, which has a higher spin-orbit interaction, which in turn increases the probability of intracuster electronic transition $Cu-X$ and $Cu-Cu$ from the triplet state to the singlet one. For clusters with a Cu_4X_4 core ($X = Cl, Br$) the probability of such a transition is small due to the lower spin-orbit interaction of earlier halogens [53].

For example, in [6, 8] $[Cu_4I_4L_4]$ clusters with N-donor substituted pyridine derivatives ($L = 3,5-Me-Py, 3-Cl-Py$) и P-donors ($L = PPh_3, PPh_2CH_2CH=CH_2$) have been the object of the major part of quantitative photophysical studies on copper(I) halide clusters. The authors concluded that the high structural flexibility of the Cu_4I_4 fragment makes complexes based on such a core sensitive to changes in the external environment and capable of demonstrating solvatochromic, thermochromic, and mechanochromic luminescence. According to the data of [53] for many cubane-type clusters $[Cu_4I_4L_4]$ with N-donor ligands ($L = Py, substituted\ pyridines, anilines, amines, MeCN$), a long-wavelength emission originated from cluster-centered metal-to-metal transitions $d \rightarrow s, p$ and iodine \rightarrow metal lies in the region of 550–630 nm. Therefore, in clusters of copper(I) iodide with various dialkylcyanamide ligands, similar photophysical characteristics may be assumed.

For $[Cu_4I_4L_4]$ clusters as for the $[Cu_4Cl_6OL_4]$ mentioned before a heteroligand environment and the formation of solvates are possible. In contrast to copper(II) halide clusters very few co-crystallizations are known for copper(I) clusters according to the data of the CSD crystallographic

database. In [57–59] solvates of clusters with toluene, dichloromethane, or tetrahydrofuran $[\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-picoline})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Py})_4] \cdot \text{THF}$, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2.5\text{C}_7\text{H}_8$ are described in details, where the solvate molecules are part of the second coordination sphere, as in the case of copper(II) halide clusters. The authors of [57] carry out a comparative characteristic of photophysical properties of the crystallosolvate $[\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-picoline})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ and non-solvate cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-picoline})_4]$. When comparing the emission spectra of crystallosolvate and non-solvate cluster at room temperature, changes in both the position of the maximum (from 580 to 641 nm) and the intensity, lifetimes (from 8 to 8.4 μs) and wavelengths in the excitation spectra (from 350 to 310 nm) were revealed. However, there are not enough published data about such objects; therefore, solvates of clusters containing Cu_4I_4 core require a wider array of new compounds for further detailed study of the effect of solvent molecules on the principle photophysical properties.

1.1.3 Complex compounds based on copper(I) and (II) saccharinates

In addition to the neutral dialkylcyanamide ligands mentioned before and various copper coordination compounds based on them, imide ligands $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$ where R_1 и R_2 contain EWG (electron withdrawing groups: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2$, $-\text{HSO}_3$, $-\text{COH}$, $=\text{O}$, $-\text{CF}_3$ и т.д.) are also of interest in the field of copper chemistry. Due to presence EWG the process of deprotonation occurs quite easily during complex formation. These ligands are often polydentate and polyfunctional, which explains the wide variety of complexes with transition metals. Polyfunctional ligands are ligands of predominantly organic nature possessing several functional groups capable of being coordinated to metal centers through certain atoms, which results in a stable spatial structure ordered in a certain way. Imides are generally harder ligands according to Pearson's HSAB theory than dialkylcyanamides due to negative charge on the nitrogen atom. However, by changing the size of the ligand, as well as varying functional electron-withdrawing groups, the hardness/softness parameter can be purposefully changed, which makes it possible to obtain stable complex compounds with all transition metals. It is known that polydentate imide ligands (Figure 6) are widely used as linkers to create various supramolecular motifs, including porous organometallic frameworks (MOFs), which are actively used in chemical catalysis or selective sorption of molecules [60-63].

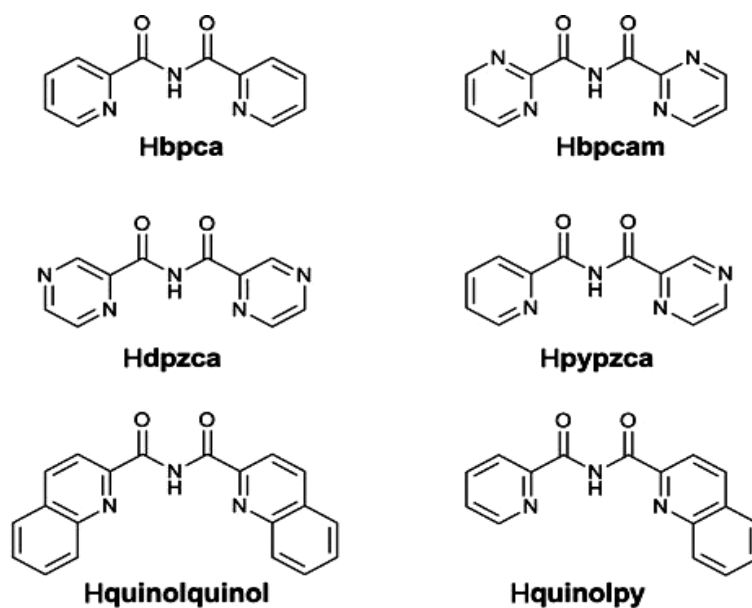


Figure 6. Imide ligands as linkers for obtaining MOFs [61]

It is worth noting saccharin (SacH) as a ligand, which will later appear in the experimental part of the work. Interest in saccharin (SacH) and saccharinate (Sac^-) as a representative of an imide-like ligand is due to the fact that it is a polyfunctional ligand (Figure 7) in transition metal chemistry [64]. The saccharinate anion can exist in the outer sphere as a counterion, and the saccharin molecule can enter the second coordination sphere in the composition of the crystal solvate, most often due to hydrogen bonds. Therefore, saccharin may be a potential building block for the design of new and different molecular assemblies.

The preparation of some additional copper complexes with saccharin was considered in [65], where reactions occurring upon addition of other ligands (H_2O , PPh_3 и NH_3) in complex $[\text{Cu}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ were described, moreover, saccharin is coordinated to copper through nitrogen atom. According to X-ray diffraction data and other physicochemical methods of analysis of the obtained products, new mixed-ligand complexes of copper(I) and (II) were formed, in which saccharinate is coordinated to copper in four different ways (Figure 8), including semi-coordination through the sulfonyl oxygen atom. Thus, the coordination properties of the saccharinate are suitable on a case-by-case basis to the hardness/softness of the metal ion, the steric complexation factors and/or to the stabilization of the crystal structure of the resulting compound.

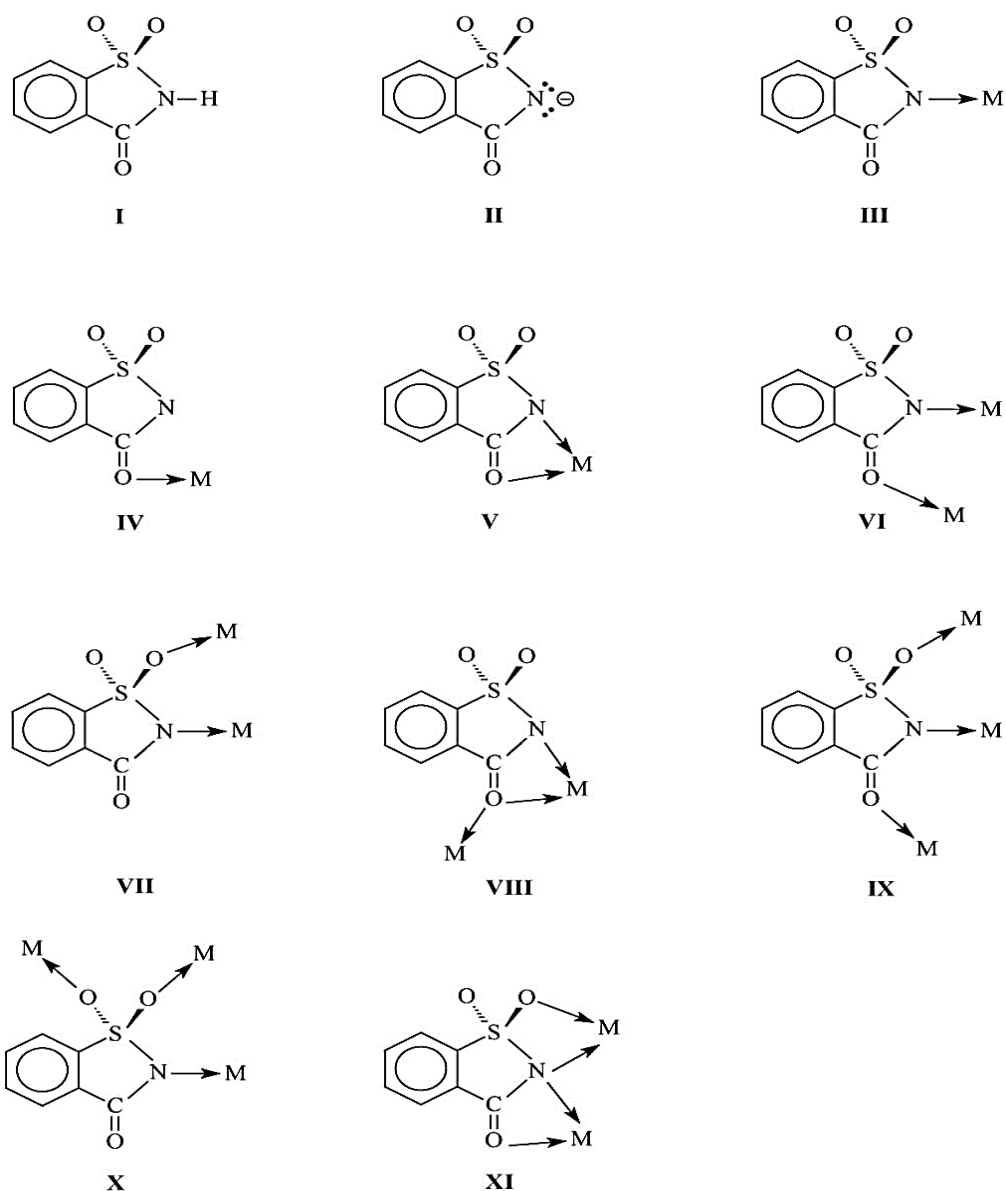


Figure 7. Various ways of coordinating saccharin to metals [64]

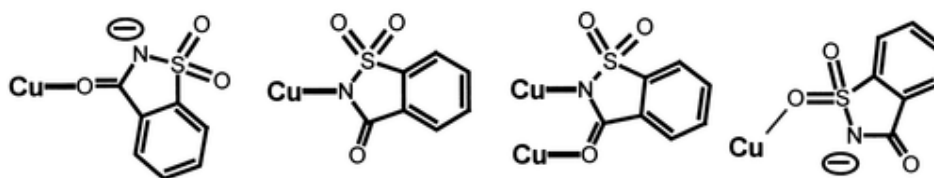


Figure 8. Ways to coordinate saccharin to copper [65]

Another example of the polyfunctionality of the saccharinate ion was shown by the authors of [66], they studied the effect of the crystallization method on the composition of the obtained saccharinate complexes and the coordination of the ligand to the metal center. According to X-ray

diffraction data, slow evaporation of the reaction mixture containing copper(II), saccharin, and pyridazine (pydz) in H₂O/MeOH (1:2) results in the mononuclear complex [Cu(Sac)₂(H₂O)(pydz)₂], whereas the slow diffusion method using diethyl ether results in a polymer complex [Cu(μ-OH)(μ-Sac)(μ-pydz)]_n. The ligands in these complexes exhibit different modes of coordination, and the participation of the sulfonyl oxygen in saccharin in metal binding in the polymer complex is a rather rare example in coordination to copper(II).

For saccharinates, the formation of binuclear complexes is possible. For example, in [67], along with saccharinate, imidazole was used as the second ligand, resulting in a binuclear heteroligand complex [Cu₂(Sac)₄(im)₄] (im = imidazole), where saccharinate anions are bridging ligands.

Another important feature of the structural chemistry of complexes with saccharin is the formation of a spatial network of hydrogen bonds in crystals. In [68] it was shown that [M(Sac)₂(H₂O)₄] (M = Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) reacts with nicotinamide (dena) to form mixed ligand complexes, [M(Sac)₂(dena)(H₂O)]·H₂O, with one-dimensional network of hydrogen bonds formed by coordinated water and ligands of neighboring molecules.

Saccharin, due to its low toxicity, is used not only in the food industry as a sweetener, but also in the field of medicine. Thus, saccharin can be potentially useful as an antidote for metal poisoning, as a ligand for chelation therapy [69]. This is due to a high stability and extremely low solubility of polymeric saccharin complexes, for example, Pb(II), Tl(I) or Ag(I). Complexes [Zn(Sac)₂(H₂O)₄]·2H₂O and [Cu(Sac)₂(H₂O)₄]·2H₂O have shown a certain inhibitory effect *in vitro* against carbonic anhydrase, which can potentially help in the treatment of glaucoma, kidney and nervous system diseases [70].

In the field of pharmaceuticals, it is known that the formation of crystallosovates is of great practical importance in the development of drug delivery methods due to the effect of increasing their solubility in water [71]. Saccharin forms solvates easily and is also able to bind to proteins, since it can act as a donor of HydB (due to the NH group) and as an HydB acceptor (C=O or SO₂ groups) [72]. Accordingly, similar areas of application are expected for complexes of various metals with saccharin; therefore, the study of the features of the formation and structure of complexes with the above ligand does not lose its relevance.

1.2 Non-covalent interactions

1.2.1 Basic definitions and characteristics of non-covalent interactions

Because dialkylcyanamides and saccharin contain π -systems, and saccharin is able to form hydrogen bonds, these molecules can potentially be participants in non-covalent interactions; such interactions will be discussed further in the section.

Today many different types of non-covalent interactions are known (Table 1), such as hydrogen bonds [73, 74], halogen, chalcogen, pnictogen bonds [75–78], metallophilic interactions [79, 80], π -stacking [81], electrostatic interactions of ions between themselves or with the π -system [82, 83]. If covalent, donor-acceptor, or ionic bonding is realized through the formation of common electron pairs or ions with complete charge transfer, then the main contribution to the formation of non-covalent interactions is made by electrostatic, dispersion, polarization forces and/or partial charge transfer.

Table 1. Averaged energies of various types of non-covalent interactions compared with covalent and ionic bonds [72–83]

Type of interaction	Bond energy, kJ/mol
Halogens/chalcogens/pnictogens bonds	2 – 30
Metallophilic interactions	5 – 20
Hydrogen bonds	3 – 100
π -stacking (π - π interactions)	1 – 50
Electrostatic interactions	20 – 30
Interactions of ions/electron pairs with π -system	5 – 80
Hydrophobic interactions	1 – 40
Covalent bond, ionic bond	300 – 800

The main difference between non-covalent and covalent interactions is that in first case binding energy is rather small compared to the covalent/ionic bond energy. However, the total energy of many non-covalent interactions is significant, and their influence on the chemical and physical properties of substances must be taken into account.

It is known that these weak interactions play an important role in the crystal chemical design of various supramolecular structures, which helps to artificially create materials with a certain structure and properties (photophysical, electrochemical, magnetic, etc.) [13, 72 – 84].

Some kinds of non-covalent interactions will be considered in more detail below, they will be presented in the discussion of our own results. One of the types of weak interactions is the halogen bonding (HalB), which is predominantly an electrostatic interaction $R-X\cdots Y$ ($X =$ halogen, $R =$ radical, covalently bonded to a halogen) between the nucleophilic center Y (acceptor of HalB) and the region of positive potential on the halogen atom X in $R-X$ (donor of HalB), which refers to σ -hole interactions.

Politzer et al. in the work on the study of weak interactions [12] introduced the concepts of σ -hole and π -hole to describe the nature of the location of a positive potential region on the particle – the interaction donor. When a positive potential region is located along the covalent bond vector, a σ -hole is formed, and when it is perpendicular to the molecular framework, a π -hole is formed (more often in the presence of multiple bonds); accordingly, interactions can be divided into σ -hole and π -hole (Figure 9).

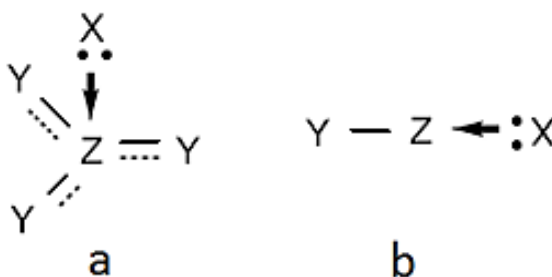


Figure 9. Formation of non-covalent contacts (X is an electron density donor, Y is an acceptor group, Z is an element) through a π -hole (a) and a σ -hole (b).

To identify the presence of weak interactions, including the halogen bond, two geometric criteria are suggested. The first is that the distance between X and Y ($Y = F, O, N, Cl,$ etc.) be less than the sum of their van der Waals radii (Σ_{vdW}). Several scales for van der Waals radii are presented in the literature, for example, the base of Bondi radii was considered in [85], in which the smallest

values are suggested most elements. However, when studying a large amount of statistical data on non-covalent interactions, the above-mentioned radii appear to be too small and close to covalent radii, therefore, Rowland's van der Waals radii can be a possible alternative [86].

The second criterion assumes that for the HalB almost always the angle $\angle(R-X\cdots Y)$ is close to 180° . The above geometric parameters can be quite easily obtained from the results of X-ray diffraction analysis (XRD) of single crystals, which is the most suitable method for identifying HalB [87].

Earlier it was mentioned that various N-donor ligands, such as amines, imides, amino acids, etc., can form a hydrogen bond (HalB), both as donors and acceptors, depending on the type of coordination. To obtain new complex compounds, as well as to study their properties, it is important to understand the mechanism of formation and the criteria for evaluating non-covalent interactions in particular hydrogen bonds.

A hydrogen bond (HydB) is an intermolecular interaction that occurs between a hydrogen atom covalently bonded to an atom of an electronegative chemical element and an atom of another electronegative element. The hydrogen atom, being associated with an electronegative atom, experiences a deficit of electron density and is electrostatically (with a donor-acceptor component) attracted to the second electron-excessive atom. Usually, a hydrogen bond is denoted as follows: $R-H\cdots Y$ (Y – nucleophilic atom, hydrogen bond acceptor: F, O, N, sometimes P, S), where R contains electronegative atoms [73, 74].

Hydrogen bonding is the closest analog of halogen bonding, where in HalB the role of the hydrogen atom, is performed by the polarized halogen atom. The criterion for the sum of van der Waals radii according to Bondi and Rowland is also applicable to the assessment of the presence of hydrogen bonds. However, an important difference between the HalB and the HydB is the more stringent angular criteria for the HalB (Figure 10). Thus, according to the IUPAC recommendations for HydB the angle $R-H\cdots Y$ is usually greater than 110° , while HalB is characterized by an angle $R-X\cdots Y$ close to 180° [12, 77, 78].

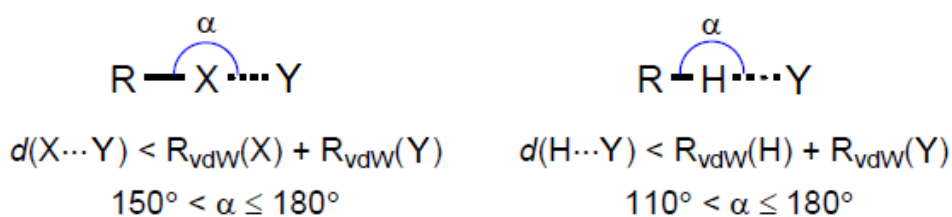


Figure 10. Comparison of halogen (left) and hydrogen bonds (right).

Another type of non-covalent interaction worth mentioning and which will be considered in the discussion of the results is the interaction of particles (ions, lone electron pairs) with the π -system and π -stacking (between aromatic fragments of molecules). Dialkylcyanamide ligands, as well as the imide-like saccharin(at) ligand, contain both π -systems (multiple bonds) and unshared electron pairs.

In terms of chemistry, π -interactions are a type of non-covalent interaction in which π systems form bonds with other molecules, particles, or π systems. As partners of π -systems, depending on the conditions (e.g., the distribution of electron density), molecules containing lone electron pairs, cations, holes (particles with electron density deficiency) or multiple bonds in the composition of the carbon skeleton, functional groups (aromatic, nitrile, isocyanide, carbonyl, carboxyl, sulfoxide, etc.) can to participate in the π -interactions. In addition, these interactions can also be implemented by binding the π -system to a metal center (cationic or neutral), to an anion [81, 88].

A special case of electrostatic π -interaction is π -stacking, where a region of a π -system with a negative charge (π -acceptor), rich in electron density, interacts with a region with a positively charged π -donor (π -hole). The criterion for the sum of van der Waals radii (Σ_{vdW}) remains applicable in this case as well. However, the values of the angles in π -interactions can be different, depending on the steric factor and on which particles interact with each other (figures 11, 12).

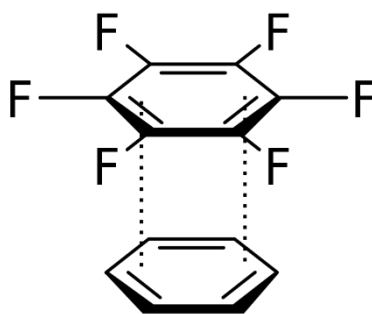


Figure 11. π -stacking between aromatic molecules, $\angle_{interplanar}(C_6F_6 \cdots C_6H_6) = 180^\circ$ [88]

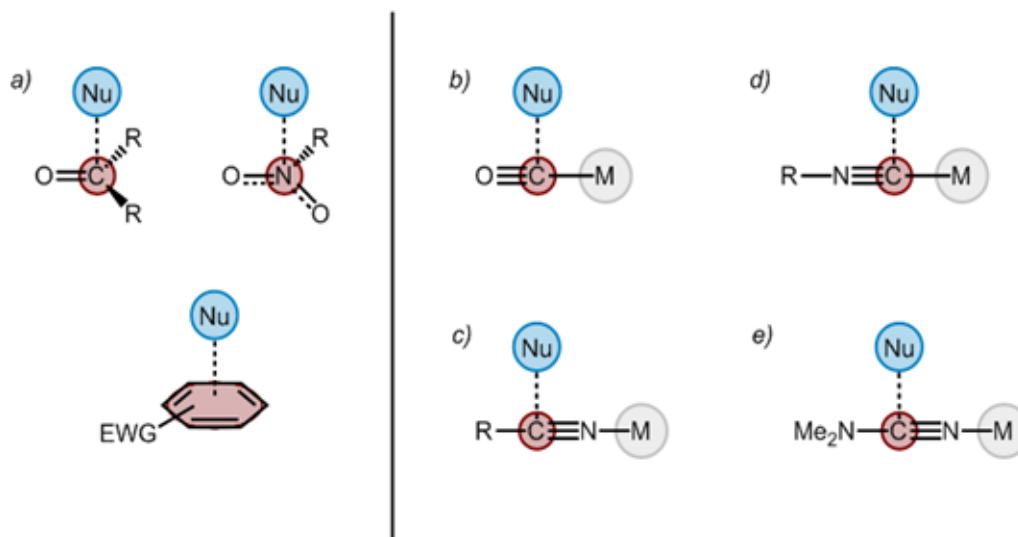


Figure 12. π -interactions between π -holes of organic molecules (a), π -holes of ligands in complexes (b-e) and an acceptor molecule (Nu) of different geometry, $\angle(\text{Nu}\cdots\pi\text{-hole}) = 90^\circ$ [89]

When considering the main types of non-covalent interactions, it should be noted that their detailed study is an important component in chemistry, biology and other scientific fields. One example of weak interactions that play a very important role in living organisms is the π -interaction of aromatic rings in the composition of nitrogenous bases of neighboring pairs of complementary nucleotides in a DNA molecule [90].

In addition to experimental methods for identifying weak interactions, their presence can be confirmed theoretically, for example, using a combination of the methods of the electron density functional theory (DFT) [91] and the theory of “atoms in molecules” (AIM). According to AIM, the critical bond points (CBP) on the surface of the theoretically calculated electron density $\rho(r)$ as a function of three spatial coordinates unambiguously show all binding intermolecular interactions, including non-covalent. The same method makes it possible to estimate the energies of the corresponding contacts E_{int} from semi-empirical correlations between the local values of the energy in the CTS and the strength of weak interactions [92, 93].

1.2.2 Supramolecular structures based on non-covalent interactions

In modern chemistry, there is an increasing focus on the study of supramolecular ensembles, which, in turn, is a step towards the controlled creation of various systems and nanomaterials with desired properties.

Supramolecular chemistry is a relatively new field of chemistry that considers complex compounds, such as molecular ensembles, associates of stoichiometric/non-stoichiometric compositions, the components of which are interconnected by weak (non-covalent) interactions.

The formation of supramolecular assemblies can occur spontaneously, due to a phenomenon called self-assembly. The main driving force of the self-assembly process is the tendency of the system to decrease the Gibbs energy by forming new chemical bonds, and the enthalpy effect here prevails over the entropy one.

The main classes of supramolecular compounds are cavitands, cryptands, calixarenes, host-guest complexes, catenanes, rotaxanes, hydrates, clathrates. Supramolecular structures can also include liposomes, micelles, liquid crystals, etc. [94, 95].

A classic example of supramolecular structures is crown ether compounds (Figure 13), in which the electrostatic interaction of π -electrons of an oxygen atom with a metal cation occurs, and the cavity diameter should correspond to the radius of the ion. Another example of supramolecular structures are molecules linked by hydrogen bonds to each other. For example, according to [96], water molecules in the coordination compounds can form both linear and spatial chains, which contribute into the stabilization of the crystal structure of the copper complex with 3-bromobenzoic acid (3-Brbz) and nicotinamide (dena) (Figure 14).

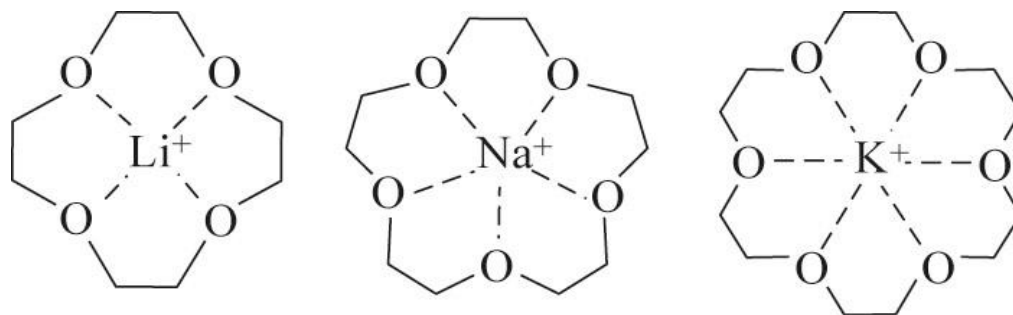


Figure 13. Host-guest complexes formed by crown ethers and alkali metal ions [94].

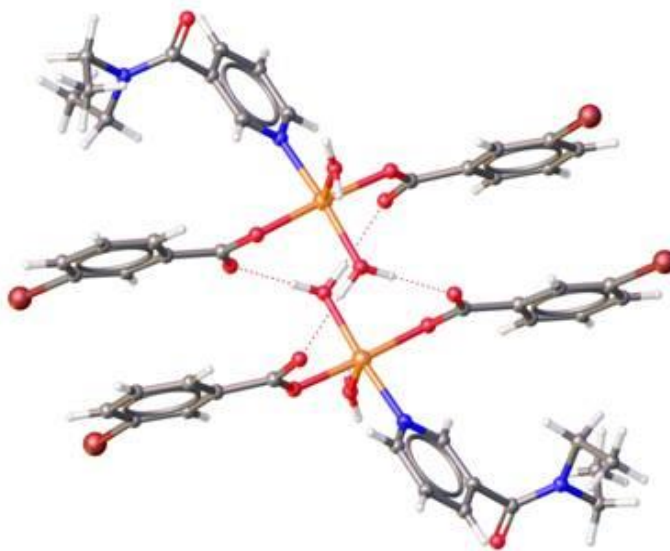


Figure 14. Structural fragment (two molecules shown) of a supramolecular polymer $[\text{Cu}(3\text{-Brbz})_2(\text{dena})(\text{H}_2\text{O})_2]$, formed by hydrogen bonds [96]. Here and after, non-covalent contacts are shown by dotted lines.

One of the promising directions of coordination chemistry is the preparation of various supramolecular structures based on halogen bonds (HBs). The presence of HalB can strongly affect various physicochemical properties in the obtained structures, such as photophysical [97], magnetic [98], and reactivity [99]. Sivchic and co-authors [97] were the first to show the relationship between the luminescence of a platinum(II) complex compound and the formation of supramolecular structure by HalB. The complex itself weakly luminesces in the solid phase with a quantum yield of 3%. However, the products of its co-crystallization (Figure 15) with XC_6F_5 and $1,4\text{-X}_2\text{C}_6\text{F}_4$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) have quantum yields from 21% to 63%, that is 7–21 times higher than the quantum yield of the luminescence of the initial crystalline complex. Thus, this example confirms that the formation of supramolecular structures makes it possible to influence certain properties of the material.

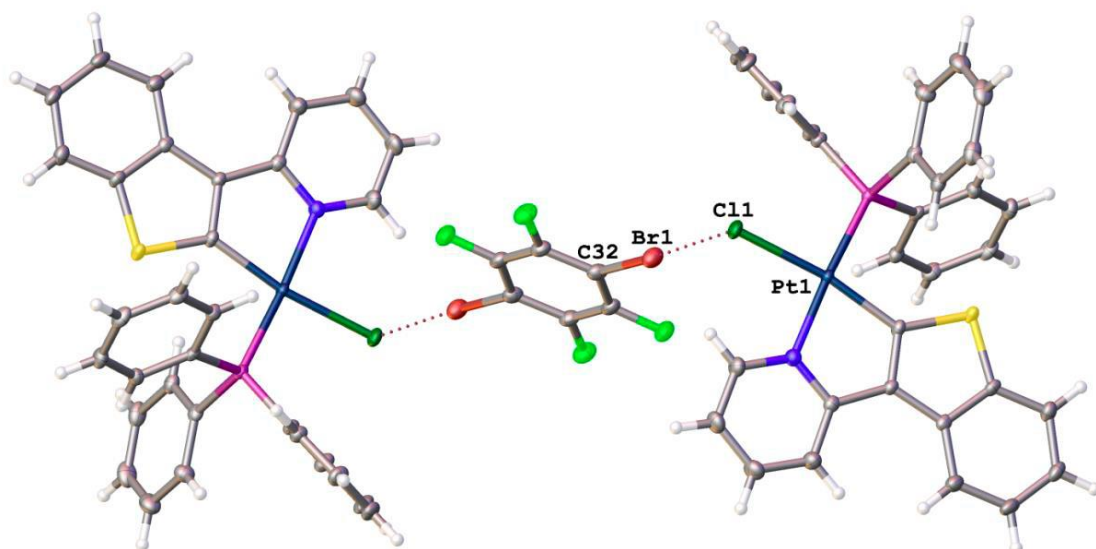


Figure 15. Structure of the supramolecular complex of Pt(II) with HalB by 1,4-Br₂C₆F₄ [97]

The literature overview in this work is limited to consideration of only a few examples of supramolecular structures, for one of which the change in photophysical properties is most pronounced. However, both in nature and in artificially created objects, there are many such structures.

Concluding the first section of the work, it is worth to say that the examination of literature allows us to conclude that there are not so many data on the structure and reactivity of copper complexes with disubstituted cyanamides and saccharin. Based on the study of the literature on non-covalent interactions, we can assume which interactions will be typical for copper complexes with N-donor ligands. Therefore, the development of approaches to the preparation of new compounds, the study of the reactivity of dialkylcyanamides in the presence of copper compounds and other ligands (in particular, saccharin), the search for the conditions for the formation of solvates (crystal-solvates, adducts) of these complexes, and the identification of non-covalent interactions in them are actual and perspective problems.

2. The choice of the object of study, the purpose and tasks of research

In this work, copper(II) halides ($\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) and copper(I) iodide were chosen as objects of study to obtain new structures. Copper(II) salts have good solubility in many solvents, as well as mobile halide ligands, while CuI, unlike other copper(I) halides, is stable in the environment and also has a good affinity for N-donors. Copper(I) halides are also capable of forming stable complexes with various nuclear numbers, which attract attention in the study of various physicochemical properties, for example, photophysical ones. Neutral dialkylcyanamides and saccharin (both in neutral and deprotonated form) were used as organic N-donor ligands. The choice of ligands is due to the formation of fairly strong complexes with copper, which, in turn, are attractive for the creation of new supramolecular structures due to various types of weak interactions. Thus, the purpose of this dissertation work is:

To reveal patterns of formation and structural features of mono- and oligonuclear copper(I) and (II) complexes with N-donor ligands such as dialkyl cyanamides and saccharinate under various conditions.

Within the framework of this purpose, the following tasks were defined:

1. To study the effect of synthetic conditions on the formation of oligomeric copper(II) halide clusters from $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и NCNR_2 ;
2. To establish the structural features of the resulting copper(II) complexes $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$, and to determine the main types of non-covalent interactions involving aromatic molecules (toluene – PhMe and styrene – PhCH=CH₂);
3. To study the effect of the addition of saccharin (SacH) on the direction of the reaction in the system $\text{NCNR}_2/\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
4. To determine the formation conditions, structure and main types of new $\text{Sac}^-/\text{NCNR}_2$ Cu(II) complexes, to reveal the main types of non-covalent interactions with their participation;
5. To study the interaction of copper(I) halide CuI with dialkylcyanamide ligands NCNR_2 under various conditions;
6. To reveal the features of crystal packings of cubane clusters $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ and their solvates with halogen bonding donors (1,4-FIB и 1,4-FBB), identify and compare with each other the main types of weak interactions;
7. To study the principal photophysical properties of the resulting clusters $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4$ such as luminescence lifetimes (τ) and quantum yield (Q).

3. Results and discussion

3.1 Tetranuclear copper(II) clusters with dialkylcyanamides

3.1.1 Effect of synthetic conditions on $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ [1–8] and their solvates with aromatic molecules

In this work, tetranuclear clusters $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ **1–8**, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}$ – **1** и **2**, $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$ – **3** и **4**, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8$ – **5** и **6**, $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ – **7** и **8**) and crystal-solvates of clusters **1** и **2** – $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4 \cdot 4\text{Arene}$ ($\text{Arene} = \text{PhMe}, \text{PhCH}=\text{CH}_2$) were obtained. The synthesis was carried out in two ways: the method of slow diffusion (method 1) and method of supersaturation by a chemical reaction (method 2). In the first case $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CuBr_2 were dissolved in an excess of NCNMe_2 at room temperature, a solvent-precipitant was layered on top, the mixture was left to crystallize for several days (the procedure is described in detail in Section 5.3). To avoid side processes of complex formation, solvents with a low donor number were used, for example, acetone, ethyl acetate, m-xylene, toluene, and styrene. The choice of solvents containing an aromatic fragment with high electron density was due to the ability to participate in various weak π -interactions. To synthesize clusters $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (**1**, **2**) $\text{Me}_2\text{CO}/\text{EtOAc}$ and 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ were applied respectively. When using styrene and toluene as solvents, crystal-solvates of clusters were obtained **1**, **2**·4PhMe и **1,2**·4PhCH=CH₂. Clusters **1** and **2** also were obtained by direct addition of an excess of dialkylcyanamide to $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 , however, crystal quality and yield were low.

The second method was used to obtain compounds **3–8** with other dialkylcyanamides NCNR_2 ($\text{R} = \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), in which copper salts were insoluble. Solutions of copper(II) halides in THF were overlaid on a solution of dialkylcyanamide in another solvent ($\text{EtOAc}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3$). It should be noted that the temperature has a strong influence on the direction of the reaction: for example, when the reaction mixture was heated to 60–70 °C (with further cooling to RT) in the presence of small amounts of water (from air, for example), dialkylcyanamides were converted into urea derivatives, which also coordinated to copper(II), that was confirmed by the data of XRD and IR spectroscopy.

For all substances, crystalline products suitable for XRD were obtained, and the product yield by both methods averaged 60–80% (Figure 16). Thus, the results of the synthesis showed a significant effect of the solvent-precipitant on the composition and structure of the obtained clusters with

NCNMe₂ and their co-crystallizates. The reasons for this phenomenon will be described in more detail in section 3.1.3.

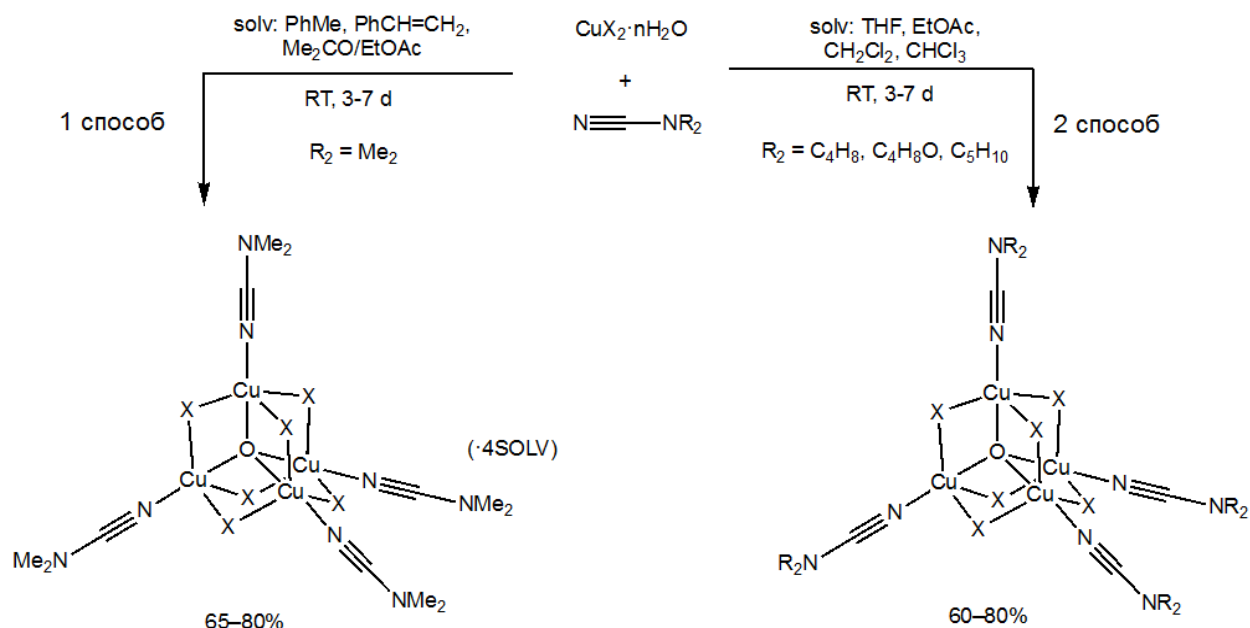


Figure 16. Conditions for the synthesis of tetranuclear copper(II) clusters and their solvates.

3.1.2 Characterization of compounds [1–8] and their solvates

For the obtained compounds **1–8**, X-ray single diffraction analysis (XRSD) was used as the main type of analysis, with the help of which the arrangement of atoms in space was determined (Figure 17), including the geometric parameters of the unit cell. The obtained bond lengths and angles are important characteristics for determining the presence and description of non-covalent (weak) interactions by comparing with ΣR_{vdW} and ΣB_{vdW} .

In the course of the work, the XRPD method was used as a qualitative one to determine the "homogeneity" of the obtained products by comparing the data of the reference X-ray diffractogram of a single crystal (calculated from the *cif*-file) and the X-ray diffractogram of the polycrystalline powder of the obtained sample (Figure 18). The method is applicable to clusters of the type [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄], but is not very suitable for substances containing hydrate/solvate molecules since solvates with aromatic molecules **1,2**·4PhMe и **1,2**·4PhCH=CH₂ lose solvent molecules during storage in air, grinding into powder or exposure to X-rays, since XRPD method is not applicable for them.

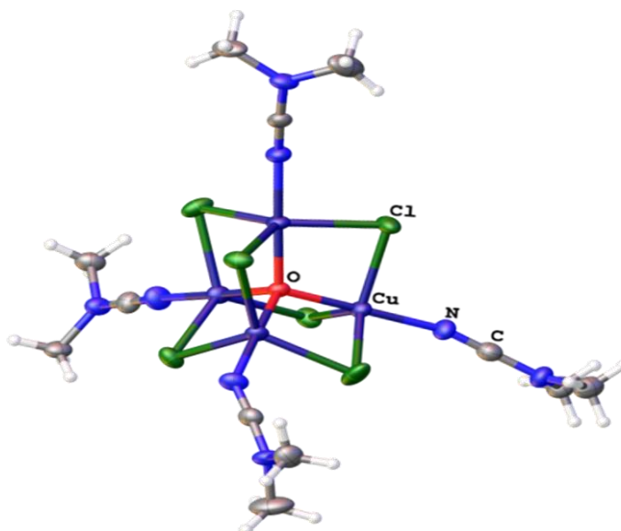


Figure 17. View of the molecular structure **1** obtained by the X-ray diffraction method. Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

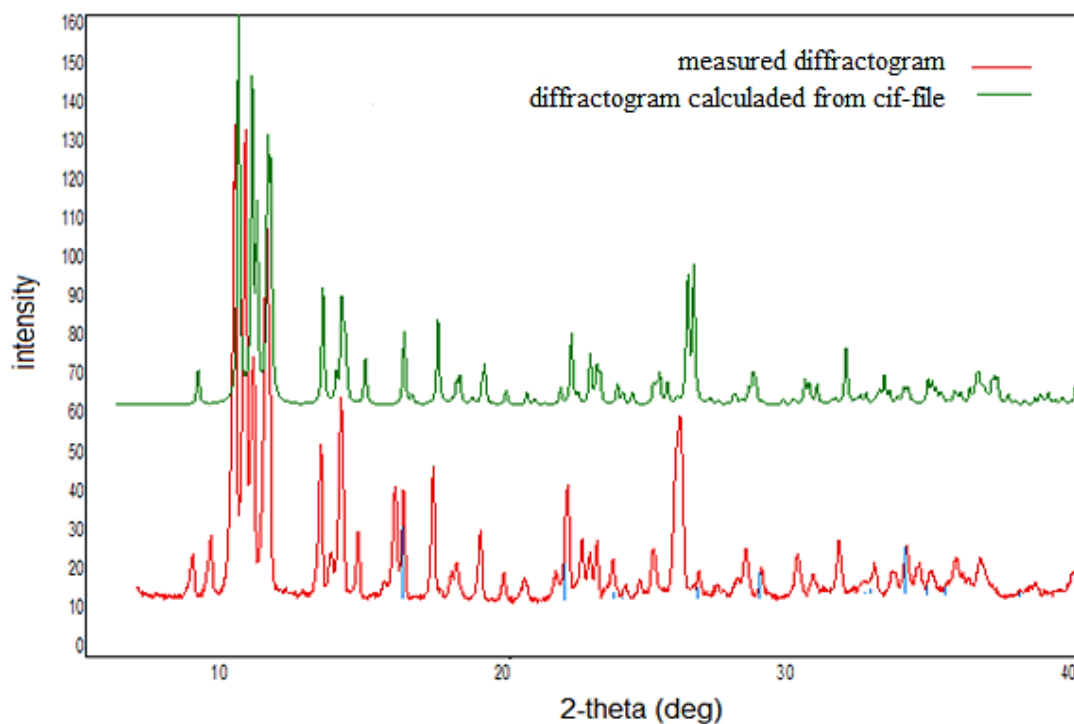


Figure 18. Comparison of the powder X-ray diffractogram of sample (**1**) with the reference X-ray diffractogram of a single crystal (impurity signals are marked with blue lines $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

An additional characterization method is IR spectroscopy, which was used to assess the purity of all compounds obtained (absence of extraneous bands in the spectra) and to confirm the

coordination of the dialkylcyanamide ligand to the metal center. Thus, in free dialkylcyanamide molecules a characteristic intense band is observed in the region of $C\equiv N$ vibrations $2210\text{--}2220\text{ cm}^{-1}$. The same band is also observed in the IR spectra of the obtained copper complexes, but at the same time it is shifted by $20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ to a higher frequency region (Figure 19, see the rest of the IR spectra in the supplementary materials), which is associated with σ -donation of a lone electron pair of uncoordinated nitrogen atom.

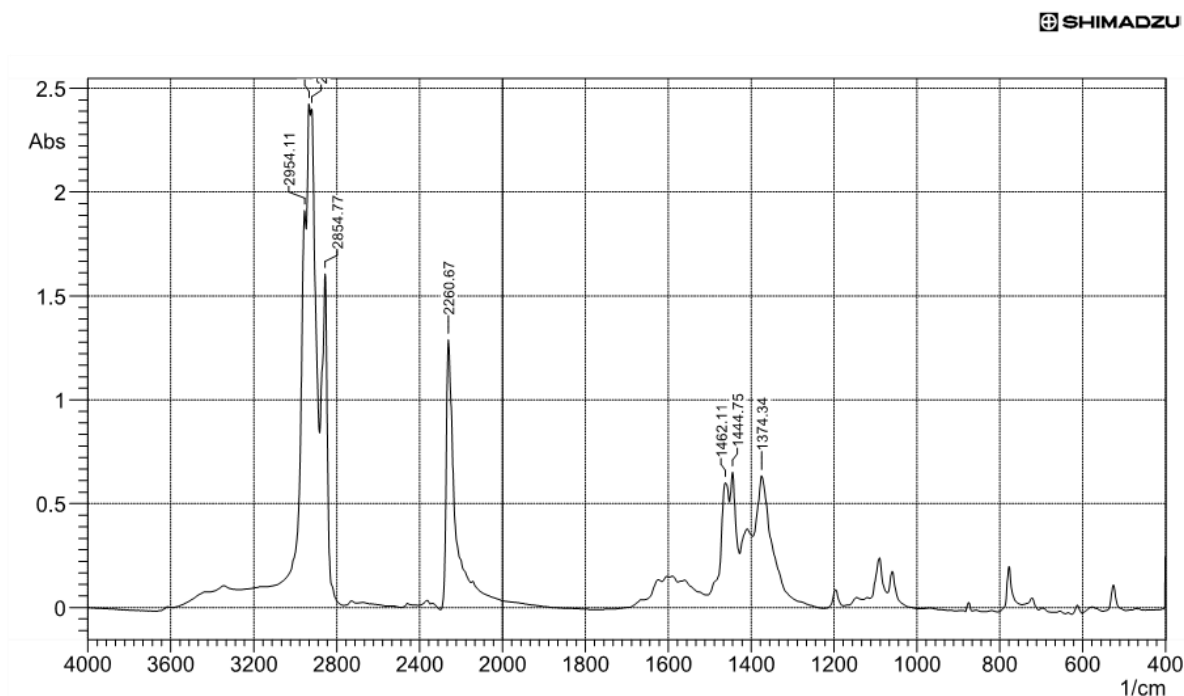


Figure 19. IR Spectrum of compound **1** in Nujol, $\nu(C\equiv N) = 2261\text{ cm}^{-1}$.

The mass fractions of metal in compounds **1–8** were determined using the AAS and AES methods and compared with the theoretically calculated one, based on the expected composition of the obtained substance. The AAS and AES methods supplemented the previous characterization methods and showed a good possibility of application to the obtained compounds and solvates, where the use of the XRPD methods is not always possible.

TGA was carried out for compounds **1**, **2** and their crystal-solvates. For copper complexes $[Cu_4X_6O(NCNR_2)_4]$ and their solvates, the cluster decomposition temperatures occurred in the region $140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$. In addition, the nature of decomposition is stepwise and non-stoichiometric for all non-solvate complexes (Figure 20).

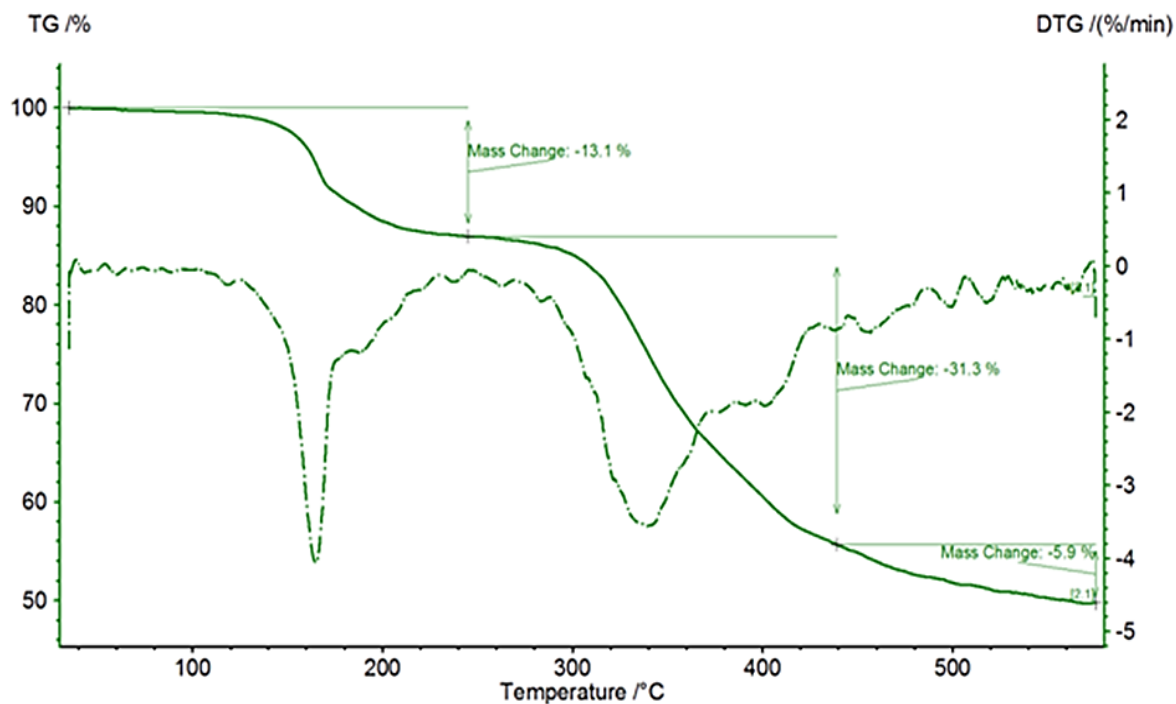


Figure 20. TG- curve for cluster $\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (I).

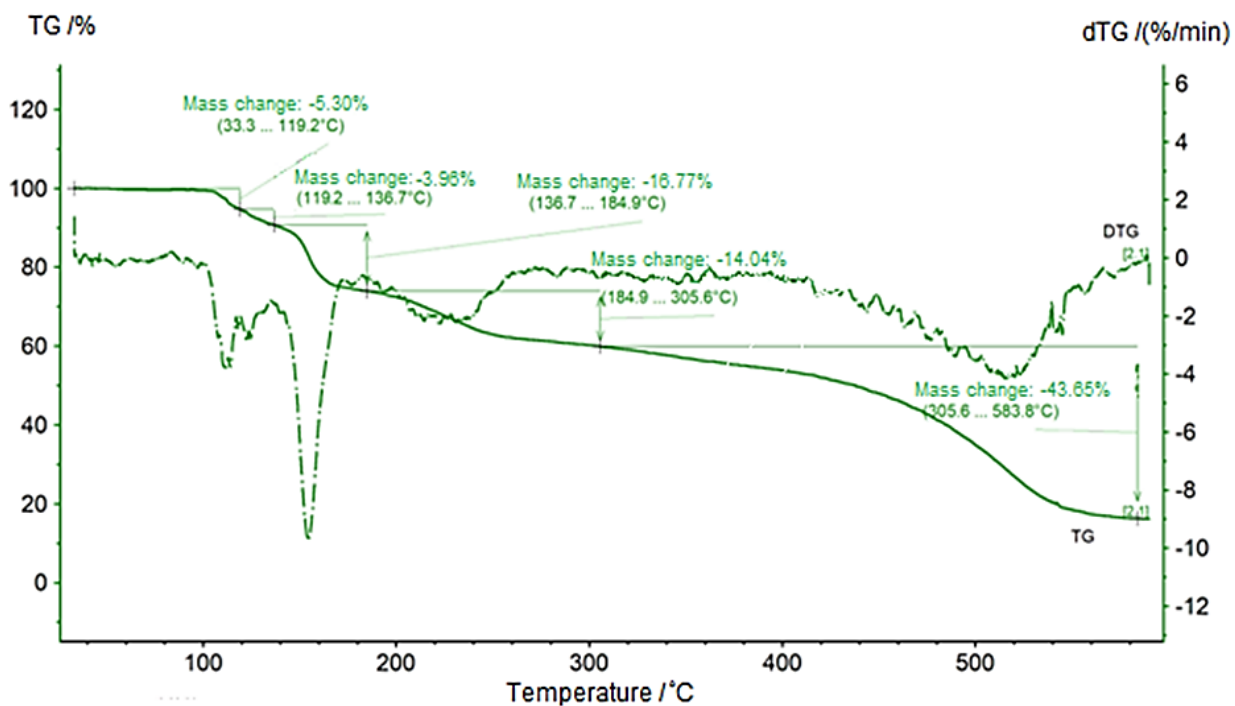


Figure 21. TG- curve for 1-4PhCH=CH₂.

In the case of solvates **1**·4Arene the elimination of solvate molecules occurs first, that was confirmed by calculating the mass loss using the example of the compound **1**·4PhCH=CH₂. Calculated loss of 4 molecules PhCH=CH₂ amounted to 8.8%, and on the TG curve the first mass loss in the form of two jumps – 9.3%, then decomposition occurs, similar in nature to the non-solvate clusters (Figure 21).

3.1.3 Discussion of the crystal structure of clusters [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄] [**1**–**8**] and their solvates **1**, **2**·4PhMe and **1**, **2**·4PhCH=CH₂

For clusters [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄] **1**–**8** single crystals were obtained and XRSD was performed, with the help of which it was found that the unit cells of all the obtained compounds have similar geometric parameters, and in a number of clusters weak hydrogen bonds are noted between the hydrogen atoms of dialkylcyanamides and halogens in cluster nuclei H(NCNR₂)···X(Cu₄X₆O) (see Figure S.32). All compounds **1**–**8** crystallize in the monoclinic or triclinic syngony, the Cu–N distances vary within 1.940(3) Å–1.956(6) Å, the distance in nitrile group C–N = 1.125(14)–1.182(12) Å, the mean angles ∠CuNC within the cluster molecule are 145°–175°. For compounds with ligands containing six-membered rings **5**–**8**, a low R-factor could not be achieved; therefore, their geometrical parameters are not considered further.

According to X-ray diffraction data, dialkylcyanamide clusters **1** and **2** demonstrate the presence of dipole–dipole π-stacking between the nitrile fragments of neighboring clusters due to a greater conformational flexibility and smaller ligand size, while compounds **3**–**8** do not exhibit π-stacking. This conclusion was drawn from a comparison of ΣB_{vdw} and ΣR_{vdw} with the shortest distance between the nearest CN groups of ligands in neighboring molecules, equal to 3.306(4) Å, and these distances turned out to be shorter than ΣR_{vdw} (Figure 22).

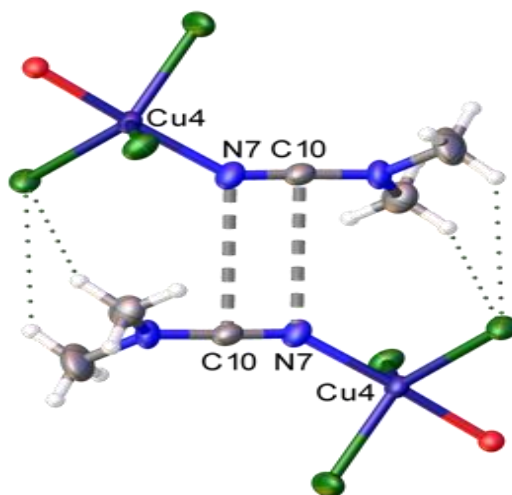


Figure 22. Intermolecular dipole-dipole π -stacking in cluster **1** (dashed gray lines), $C_{10}\cdots N_7 = 3.306(4) \text{ \AA}$, $\Sigma B_{vdW} = 3,40 \text{ \AA}$; $\Sigma R_{vdW} = 3,54 \text{ \AA}$.

Thus, based on the XRD results, we can say that clusters with a relatively small dimethylcyanamide ligand (**1** and **2**) are able to participate in weak π interactions to a much greater extent than clusters with bulkier dialkylcyanamides. This was also confirmed experimentally, since solvates with aromatic molecules **1**, **2**·4PhCH=CH₂ and **1**, **2**·4PhMe were obtained only using dimethylcyanamide as a ligand, despite attempts to use aromatic hydrocarbons in co-crystallization with all dialkylcyanamides. Structures of compounds **2** и **2**·4PhCH=CH₂ are presented in Figure 23.

The features of the crystal structure of products obtained and their comparison with non-solvate clusters will be considered in more detail. In solvate-free clusters, the CuNC angles are in the range 160–175°, while in crystal-solvates **1**, **2**·4PhMe and **1,2**·4PhCH=CH₂ we see an alignment of these angles, which become close to 180°. Accordingly, the symmetry groups change from $P\bar{1}$ for non-solvate compounds on $I\bar{1}$ (C_2 for **2**·4PhCH=CH₂) for solvates. Also, in the **1**, **2**·4PhMe and **1,2**·4PhCH=CH₂ solvates short intermolecular C···C contacts were found with distances less than ΣB_{vdW} and ΣR_{vdW} , which is associated with interactions between the π -systems of dimethylcyanamide and the aromatic molecule.

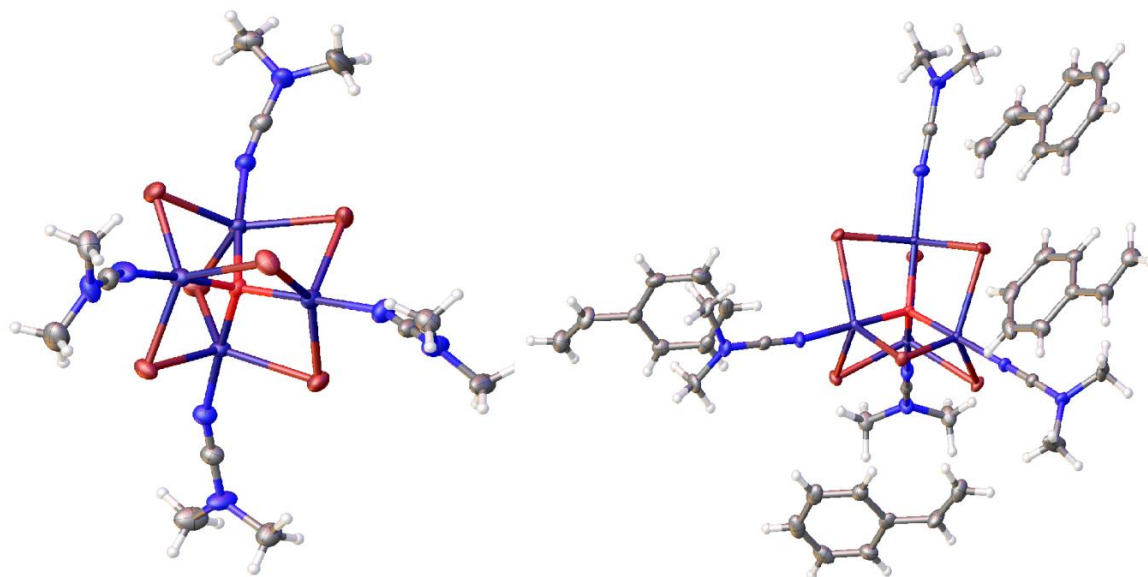


Figure 23. Structures of cluster molecules **2** (left) and **2·4PhCH=CH₂** (right). Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

The non-covalent interactions found, summarized in table 2, can be considered as π -hole(NCNMe₂) $\cdots\pi$ -electron(Arene), moreover, their feature is the angle in the region of 90° between the nitrile fragment and the nearest carbon of the aromatic molecule.

Table 2. Found non-covalent interactions in compounds **1,2·4PhMe** and **1,2·4PhCH=CH₂** [89]

Вещество	Контакт	$d(\text{C}\cdots\text{C}), \text{Å}$	$\angle(\text{N}\equiv\text{C}\cdots\text{C}), ^\circ$
1·4PhMe	C1 \cdots C4S _{arene}	3.351(6)	88.3(2)
	C1 \cdots C4SA _{arene}	3.36(2)	93.9(6)
1·4PhCH=CH₂	C4 \cdots C4S _{arene}	3.331(18)	88.1(5)
	C1 \cdots C4S _{arene}	3.342(14)	88.7(7)
2·4PhCH=CH₂	C10 \cdots C27S _{arene}	3.298(8)	88.8(3)
	C1 \cdots C3S _{arene}	3.198(8)	87.2(3)
	C7 \cdots C17S _{arene}	3.499(8)	94.4(3)
	C4 \cdots C9S _{arene}	3.397(8)	91.7(3)
	C4 \cdots C16S _{alkene}	3.465(8)	89.3(3)

Upon a detailed consideration of the crystal packing of compounds **1**, **2** and their solvates **1**, **2**·4PhMe и **1**, **2**·4PhCH=CH₂, it can be noted that the latter form these supramolecular structures, which are realized both due to $\pi(\text{NCNMe}_2)\cdots\pi(\text{Arene})$ interactions and due to weak hydrogen contacts $\text{H}(\text{NCNMe}_2)\cdots\text{X}(\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O})$ (Figure 24). The presence of these interactions and their structure-directed nature was confirmed by the construction of the Hirschfeld surface and theoretical calculations in the framework of the DFT theory, including the calculation of the molecular electrostatic potential (MEP), the application of the method of analysis of atoms in a molecule (AIM).

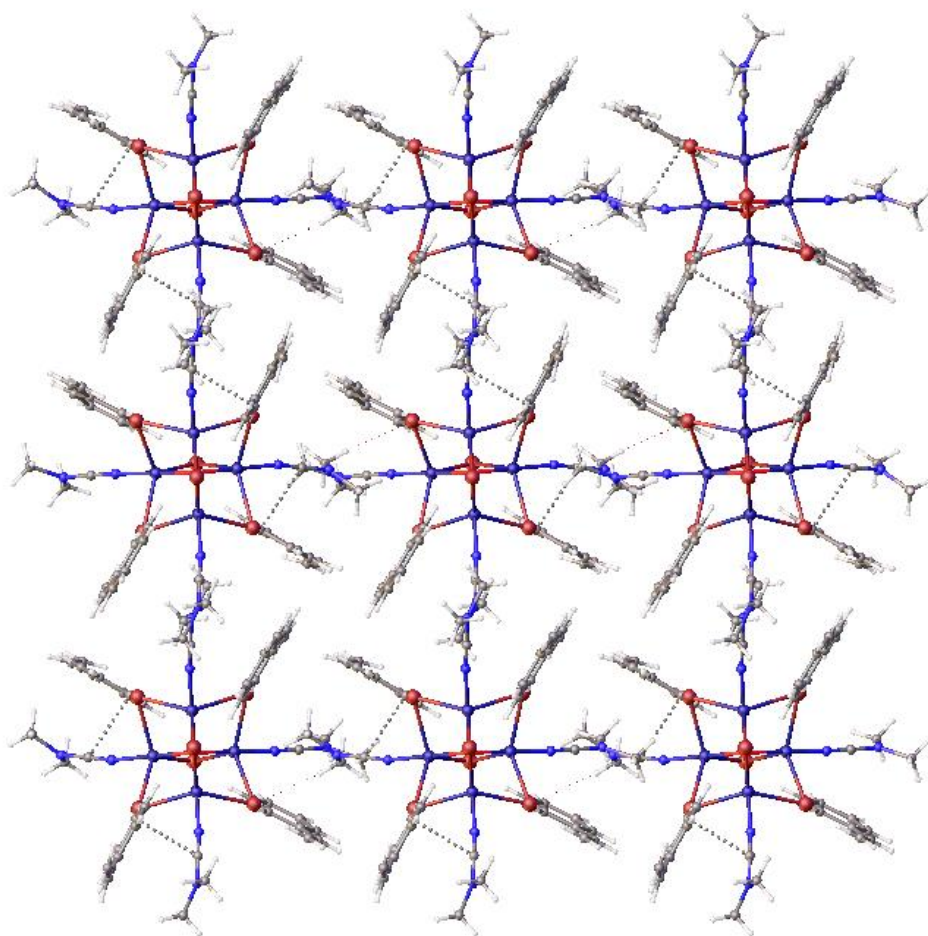


Figure 24. Fragment of the crystal packing of 2·4PhCH=CH₂ along the c axis. Non-covalent contacts are shown by dotted lines.

3.1.4 Theoretical studies for solvates $1, 2 \cdot 4\text{PhMe}$ и $1, 2 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$

Dr. Tiddo J. Mooibroek is acknowledged for the calculations performed.

Molecular surface Hirschfeld analysis for solvates structures $1, 2 \cdot 4\text{PhMe}$ and $1, 2 \cdot 4\text{PhCH}=\text{CH}_2$ also confirmed the existence of non-covalent interactions. Hirschfeld surface data point to the predominance of contacts involving hydrogen atoms ($\text{H} \cdots \text{H}$, $\text{C} \cdots \text{H}$ и $\text{Cl/Br} \cdots \text{H}$), however, they do not disclose the nature and type of electrostatic interaction (attraction/repulsion). According to the results H-centered interactions are predominant, in particular, hydrogen bonds.

For a detailed study of non-covalent interactions $\text{NCNMe}_2 \cdots \text{Arene}$ adducts $\text{NCNMe}_2 \cdot \text{Arene}$ (Arene = PhH, PhMe, PhCH=CH₂) were considered. This simplification seems to be justified, since cluster nuclei do not directly participate in π -interactions. DFT calculations of the optimized geometry of the adducts showed that the π -hole interaction of NCNMe_2 with electron-rich aromatic molecules is theoretically possible and is similar to the π -hole interaction with acetone or acetonitrile. Calculations for all adducts show that between the protonated dimethylcyanamide and the aryl ring ($[\text{H}^+]\text{N}\equiv\text{CNMe}_2 \cdots (\text{Arene})$) π - π -interactions are theoretically possible, and $\text{C}-\text{H} \cdots \pi(\text{Arene})$ contacts can contribute to the total energy of intermolecular interaction. Calculations have revealed BCT (bond critical points) between the arene fragments and the NCNMe_2 nitrile fragment, which probably arise as a result of a combination of π -hole interactions $(\text{NCNMe}_2) \cdots \pi(\text{Arene})$ and π -hole $(\text{NCNMe}_2) \cdots \sigma(\text{C}-\text{H}_{\text{Arene}})$.

AIM analysis of model adducts with dimethylcyanamide showed that the electrophilic carbon atom of the nitrile group can attract, and thus “direct”, electron-rich molecules. Thus, these calculation methods, the results of which are in rather good agreement with experiment, can be used to reveal and describe various non-covalent interactions in solvates of dialkylcyanoamide complexes with electron-donating arenes.

3.2 Mono and -oligonuclear complexes of copper(II) with Sac⁻ and NCNR₂

3.2.1 Effect of synthetic conditions on complexes formation in the system CuX₂·nH₂O/NCNR₂/SacH(Na)

The second part of the work is devoted to the analysis of the effect of saccharin ligand addition into the CuX₂·nH₂O/NCNMe₂ (X = Cl, Br) system on the direction of the reaction and the resulting products. The choice is due to the fact that earlier colleagues from the Department of Physical Organic Chemistry of the Institute of Chemistry SPBSU published a work devoted to the coupling reaction between dialkylcyanamides NCNR₂ (R = Me, Et, ½C₄H₈, ½C₅H₁₀, ½C₄H₈O) and saccharin in the absence of a metal salt (Figure 25), as a result of which new guanidine derivatives were obtained [100].

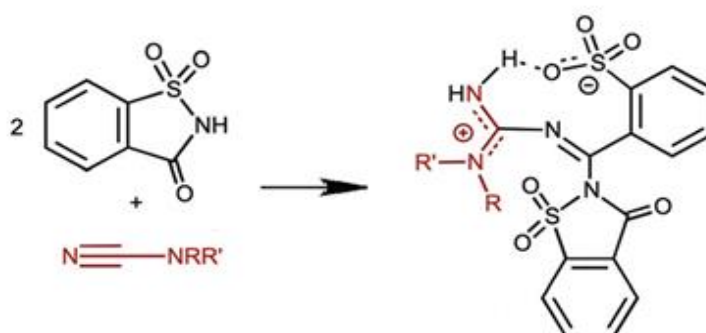


Figure 25. Coupling reaction between dialkylcyanamides and saccharin to give guanidine derivatives

Thus, in the dissertation work both the effect of copper halides on the condensation reaction of SacH and NCNR₂, and of saccharin addition on the formation of tetranuclear copper(II) clusters in the system CuX₂·nH₂O/NCNMe₂/SacH(Na) was simultaneously studied.

First, the reaction was carried out in the reaction mixture CuX₂·nH₂O/NCNMe₂/SacH at 60 °C in a large excess of dimethylcyanamide, and the ratio CuX₂·nH₂O:SacH was 1:1. As a result of the reaction, instead of the formation of a copper(II) cluster, or a coupling reaction between dialkylcyanamide and saccharin, a new mononuclear complex with the composition [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] (**9**) was found, regardless of which halide (X = Cl, Br) was present in the system (at room temperature, a similar reaction proceeded, but much more slowly). The resulting

product indicates that the addition of copper(II) salts changes the direction of the reaction of the coupling of saccharin and dialkylcyanamides by blocking the nucleophilic centers of both organic reagents, just as saccharin prevents the formation of copper(II) clusters.

The yield of the new complex **9** under the initial conditions was rather low (less than 30%), so the synthesis was optimized according to the ratios of the reagents using a number of solvents. To carry out the new reaction, instead of saccharin (SacH), SacNa salt was used in various solvents (dry EtOH, MeOH, H₂O, THF), the solution of which was layered on a solution of copper halide CuCl₂·2H₂O or CuBr₂·nH₂O in dialkylcyanamide NCNR₂ (R = Me, Et), different products were obtained depending on the solvents used. Other dialkylcyanamides with cyclic substituents NCNR₂ (R = ½C₄H₈, ½C₅H₁₀, ½C₄H₈O) have also been used, however, due to possible steric and conformational hindrances, the reaction resulted in the well-known copper saccharinate complex [Cu(Sac)₂(H₂O)₄]·2H₂O [101]. Upon using dry EtOH, substance **9** was obtained, in the case of MeOH or H₂O – dihydrate **9**·2H₂O, when using THF as a solvent, a new binuclear flashlight complex was obtained [Cu₂(Sac)₄(THF)₂]·2THF (**11**), regardless of what dialkylcyanamide was used in the synthesis. In the case of the more hydrophobic diethylcyanamide, [Cu(Sac)₂(NCNEt₂)(H₂O)₂] (**10**) independently of the solvent used was formed, with the exception of tetrahydrofuran. It should be noted that such parameters as the copper salt anion and the change in the ratio of reagents did not significantly affect the composition of the products. All the obtained crystalline substances were suitable for XRSD, and the yields were 60–75%. The general scheme for obtaining heteroligand complexes is shown in Figure 26.

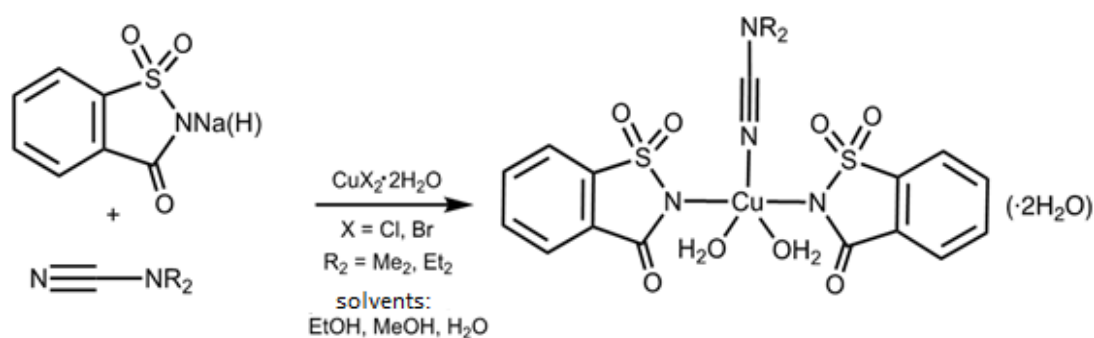


Figure 26. Scheme of reaction in system SacNa(H)/NCNR₂/CuX₂·nH₂O at various conditions

3.2.2 Study of the crystal structure of mono- and -oligonuclear copper complexes (II) with Sac⁻ and NCNR₂

The general characterization of the obtained complexes was carried out by practically the same methods as in Section 5.2 for tetranuclear clusters. In this chapter, we will dwell on a detailed consideration of the obtained crystal structures, which were formed in the system CuX₂·nH₂O/NCNMe₂/SacH(Na) under various conditions.

Compounds **9**, **9**·2H₂O и **10** have a distorted square-pyramidal geometry, where the NCNMe₂ ligand occupies the apical position, and the degree of geometry distortion is greater for the dihydrate (trigonality parameter [102] 0.07 for **9** and 0.23 for **9**·2H₂O, Figure 27). N1CuN1' bond angles are different depending on compounds obtained: 160.24(14)° for **9**, 155.455(12)° for **10** and 174.65(15)° for **9**·2H₂O. Angles of fragment {(H₂O)₂Cu} ∠OCuO are also different: for **9** it is 169.93(12)°, for **10** – 172.815(14)°, and for **9**·2H₂O – 153.39(19)°. Distances Cu–N(Sac) for all compounds obtained **9–11** vary in region 2.011(3)–2.050(3) Å, the same as in other known square-pyramidal Cu(II)(Sac)₂ complexes [65]. Distances Cu–N(NCNR₂) in **9**, **9**·2H₂O and **10** are found in the range 2.152(2)–2.172(4) Å, which points to weaker binding of the NCNR₂ ligand compared to the saccharinate ligand and is in good agreement with Pearson's HSAB theory.

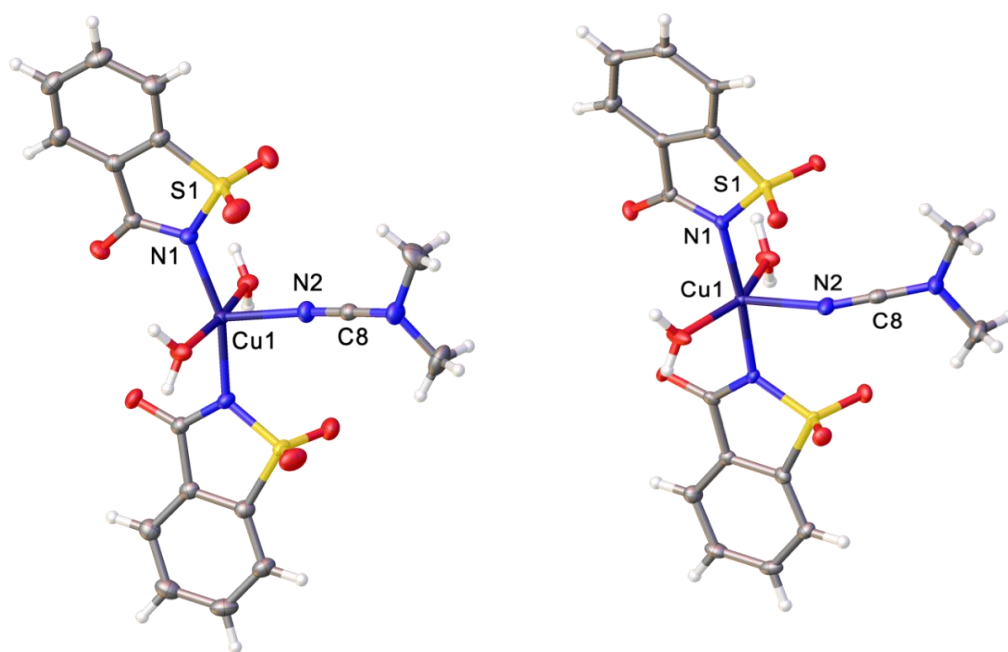


Figure 27. Structures **9** (left), **9**·2H₂O (right, 2 water molecules removed for simplicity). Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

In structures **9** and **9**·2H₂O classical hydrogen bonding between coordinated water and oxygen atoms of the carbonyl group is observed, the presence of which is confirmed by O(CO)–H(H₂O) distances varying from 1.988(3) Å to 1.899(4) Å, that is much less than ΣB_{vdW} (2.72 Å), and angles are close to 180° ($\angle OHO = 160.5\text{--}63.7^\circ$). In **9**·2H₂O unlike **9** there is a greater variety of hydrogen bonds due to solvated water, which acts as a tridentate ligand, linking the sulfoxide group of one molecule, the carbonyl group of another, and the coordinated water molecule of the third, where all the O–H distances (1.924–1.974 Å) are less than ΣB_{vdW} , and angles are also close to 180° ($\angle OHO = 161.8\text{--}177.1^\circ$).

In structure **9** (figures 28, 29) an eight-membered cycle based on hydrogen bonding $\{O(CO)\cdots H-O-H\cdots O(CO)\cdots H-O-H\cdots\}$ is observed. Such trimers connecting in turn form 1D-zigzag chains, where, in addition to hydrogen bonds, π -stacking between aromatic fragments of saccharinate ions was found according to the angular criterion and by comparing ΣB_{vdW} . At the same time, atoms of sulfoxide groups link 1D chains into 3D structures by weak hydrogen contacts. O(SO₂) \cdots H(Arene). Similar types of hydrogen bonds and crystal packing were found in the structure **10**.

Structural study **9**·2H₂O showed that a 12-membered ring is formed in it based on a hydrogen bond $\{O(CO)\cdots H-O-H\cdots O(CO)\cdots H-O(H_2O)\cdots H-O-H\cdots O-H(H_2O)\cdots\}$, which binds three **9** molecules and two H₂O molecules. In addition, H₂O coordinated to copper atom in each molecule is bound to the sulfoxide group of the neighboring fragment, forming a three-dimensional supramolecular structure (Figure 30). In contrast to structures **9** and **10** there is no π -stacking in the dihydrate; therefore, the crystal packing is determined only by hydrogen bonds.

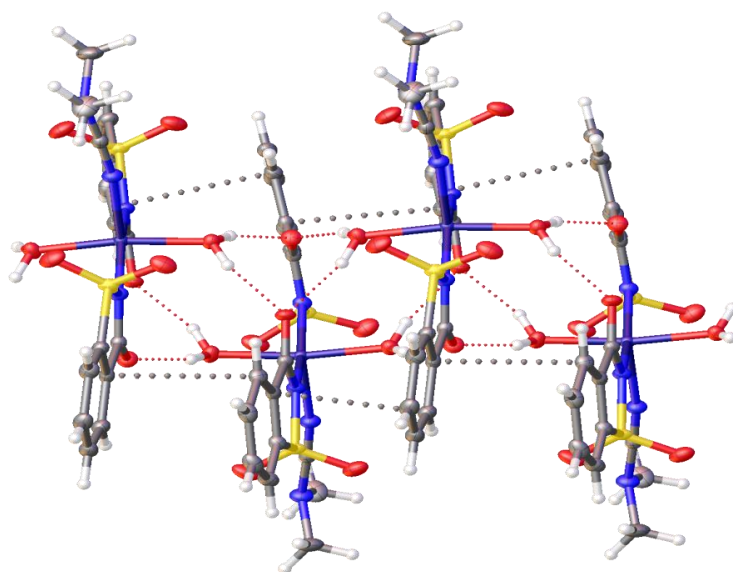


Figure 28. Fragment of crystal packing **9**. Intermolecular hydrogen bonds are shown by the red dotted line, π -stacking is shown by gray.

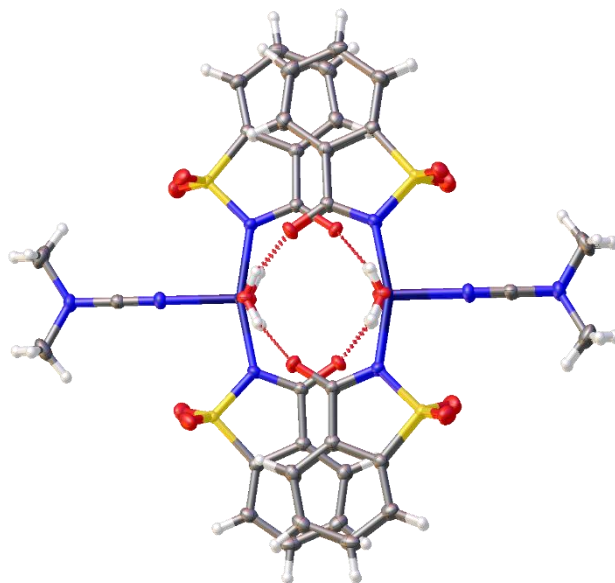


Figure 29. Fragment of the 1D chain of compound 9 along the c axis.

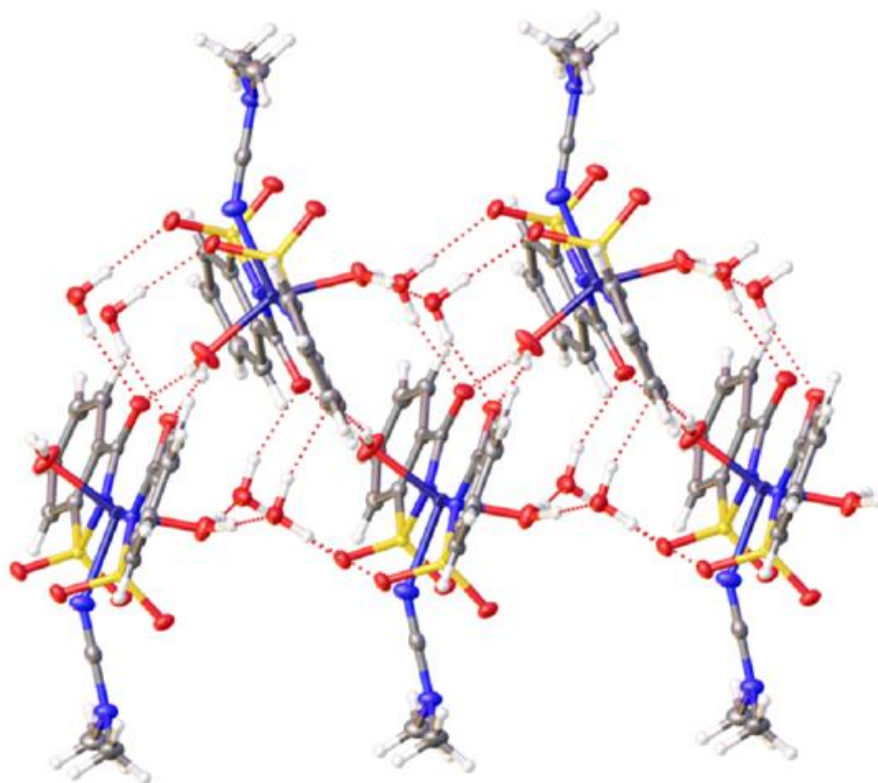


Figure 30. Fragment of 3D crystalline packaging 9·2H₂O. Intermolecular hydrogen bonds are shown with a red dotted line.

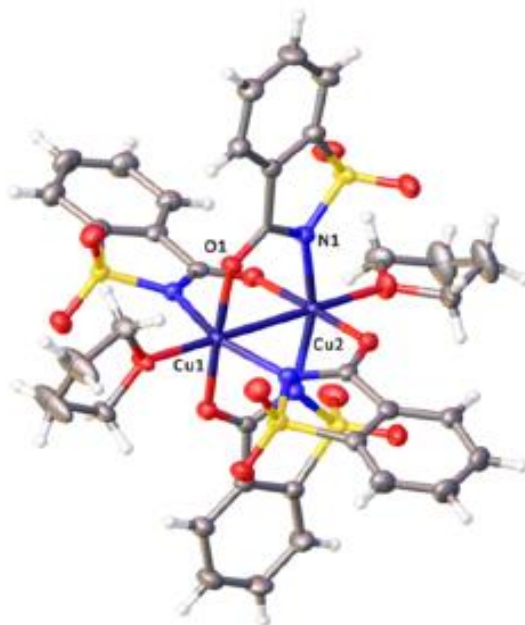


Figure 31. Molecular structure view **11**. Two solvate THF molecules removed for clarity. Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

Structure of $[\text{Cu}_2(\text{Sac})_4(\text{THF})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**11**) is similar to that of the binuclear copper(II) acetate dihydrate, and also suggests the presence of intramolecular metallophilic interactions ($\text{Cu}-\text{Cu} = 2.752(4) \text{ \AA}$, $\Sigma\text{B}_{\text{vdW}} = 2.8 \text{ \AA}$). However, complex **11** has a completely different crystal packing due to additional non-covalent interactions. In the crystal structure of **11**, non-covalent intermolecular and intramolecular hydrogen contacts were found between the sulfoxide group of saccharin and the hydrogen atoms of the aryl fragment of saccharin $\text{O}(\text{SO}_2) \cdots \text{H}(\text{Arene})$, and π -stacking between the aromatic rings of saccharin, as indicated by two criteria: the angle between the planes of the rings is 180° and the distance between the aromatic fragments $\text{C}(\text{Aryl}) \cdots \text{C}(\text{Aryl})$ is less than $\Sigma\text{R}_{\text{vdW}}$ and $\Sigma\text{B}_{\text{vdW}}$. The presence of the abovementioned interactions leads to the formation of a two-dimensional layered supramolecular structure (Figure 32), which are also capable to form a three-dimensional framework through hydrogen bonds $\text{O}(\text{SO}_2) \cdots \text{H}(\text{Arene})$.

Thus, it can be assumed that THF, as a solvent with a large donor number with respect to alcohols, provides for a stronger binding to the Cu^{2+} cation than dialkylcyanamides, which contributes to the formation of binuclear complex **11**. The formation of compound **11** points to a much higher lability of the NCNR_2 ligand compared to Sac^- , which was confirmed by quantum chemical calculations presented in the next section (3.2.3).

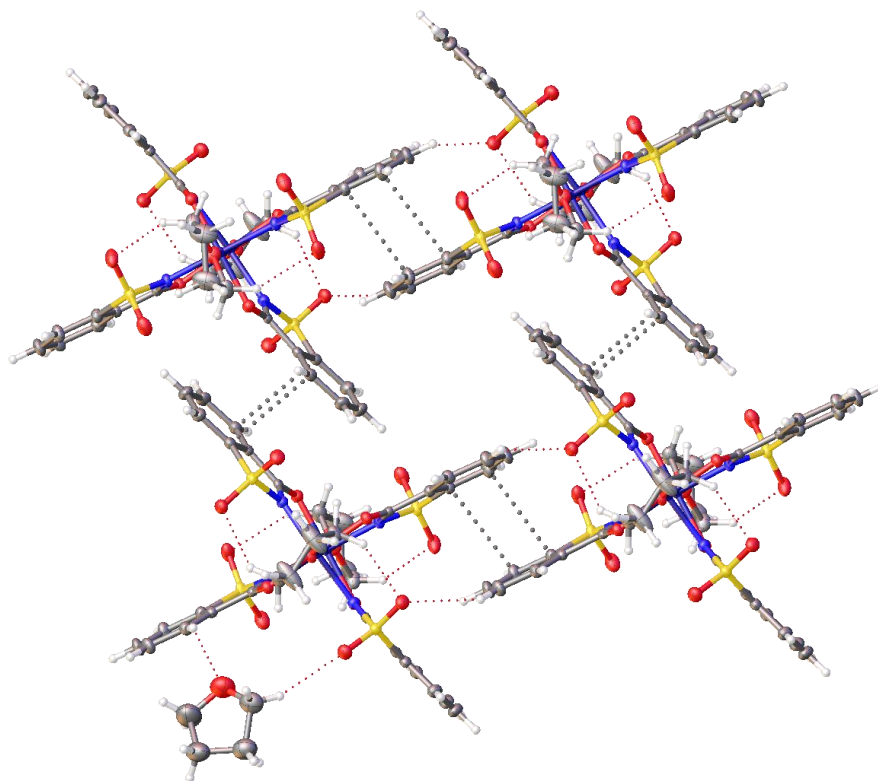


Figure 32. Two-dimensional layered structure of compound **11**. Hydrogen contacts are shown in red dotted line, π -stacking is shown in grey.

Concluding the discussion of the second part of the experiment, we can say that in all the structures (**9**, **9**·2H₂O, **10** and **11**) the presence of various non-covalent interactions such as hydrogen bonds, π -stacking of aromatic rings, metallophilic interactions were revealed. Existence of different ways of such binding has a significant effect on the features of the molecular packing, the geometric parameters of the complex, and results in a different supramolecular organization. Comparison of the structural parameters of the complex **9** and hydrate **9**·2H₂O made it possible to establish that their geometric parameters are determined by the features of the crystal packing and by the presence of various types of hydrogen bonds.

3.2.3 Theoretical studies of the mononuclear [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] complex

Dr. Alexander S. Novikov is acknowledged for the calculations performed.

To confirm the change in the direction of the reaction of the coupling reaction SacH/NCNMe₂ with CuX₂·nH₂O and the possibility of cluster formation in the system CuX₂·nH₂O/NCNMe₂ in the

presence of SacH the nature of Cu–N(NCNMe₂) and Cu–N(Sac) bonds in compound **9** were studied. In this regard, a DFT calculation was carried out, including a complete geometry optimization of the model structure **9** in the gas phase using corresponding experimental XRSD structure as a reference point and a topological analysis of the electron density distribution (QTAIM). The results of theoretical studies have shown that: (1) coordination bonds Cu–N(NCNMe₂) and Cu–N(Sac) are single, and the electron density is shifted to the nitrogen atom, respectively, and also have predominantly electrostatic nature; (2) the saccharinate ion is better coordinated to copper(II), forming a stronger bond than NCNMe₂, since the calculated vertical total energies for Cu–N(NCNMe₂) and Cu–N(Sac) amounted to 43.6 and 156.4 kcal/mol, which is in good agreement with the X-ray diffraction data and Pearson's HSBA theory; (3) σ -donation $\{M\} \leftarrow L$ significantly prevails over the reverse π -donation $\{M\} \rightarrow L$ in bindings such as Cu–N(NCNMe₂) and Cu–N(Sac) that is confirmed experimentally by IR spectroscopy data.

Thus, copper(II) completely blocks the nucleophilic centers of the ligands, preventing both the Sac–NCNMe₂ combination and the formation of [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄] clusters due to the formation of more stable complex compounds [Cu(Sac)₂(NCNR₂)(H₂O)₂], that was established by both theoretical and experimental methods.

3.3 Tetranuclear copper(I) clusters with dialkylcyanamides

3.3.1 Effect of synthetic conditions on formation of copper(I) clusters [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] [12–16] and their co-crystallizates with HalB donors (1,4-FIB и 1,4-FBB)

Tetranuclear cubane clusters **12–16** [Cu₄I₄(NCNR₂)₄], (R = Me – **12**, Et – **13**, $\frac{1}{2}$ C₅H₁₀ – **14**, $\frac{1}{2}$ C₄H₈ – **15**, $\frac{1}{2}$ C₄H₈O – **16**), and crystal-solvates with dialkylcyanamide **12**·0.5NCNMe₂ and halogen bond donors **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBB were obtained in several ways (Figure 33). To obtain single crystals of all the above compounds, the slow diffusion method was used. For the synthesis of solvent-free clusters, a solution of CuI in acetonitrile at room temperature was carefully layered on a solution of NCNR₂ in chloroform and placed in a thermostat (5 °C); after 7–14 days colorless single crystals suitable for XRSD were formed (the procedure is given in Part 3). To obtain high quality single crystals and to avoid side processes such as copper oxidation and rapid evaporation of the solvent dried solvents and low temperatures were used. The solvent used for preparation of CuI derivatives

was acetonitrile, which has a relatively low donor capacity compared to many other N-donors, in order to minimize the formation of by-products. Solvates **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBB with HalB donors were obtained by a similar procedure, in which a solution of CuI and NCNMe₂ in acetonitrile was layered on a solution of 1,4-FIB and 1,4-FBB in chloroform at room temperature with further cooling to 5 °C. This application sequence is due to the fact that dialkylcyanamides themselves are able to form co-crystallizates with halogen bond mandrels.

The second method was used to obtain powders of compounds **12–16**. It was experimentally established that CuI is soluble in NCNMe₂ and NCNEt₂ upon slight heating to 50 °C, while CuI is practically insoluble in cyclic dialkylcyanamides. Thus, substances **12** and **13** were isolated from solutions of CuI/NCNMe₂(Et₂) adding Et₂O (**12**) or hexane (**13**) followed by cooling down to –18 °C during the day. Compounds **14–16** are more stable in air, unlike the previous ones, so they were isolated in the form of powders by evaporating the reaction mixtures at room temperature for a day then washing with diethyl ether.

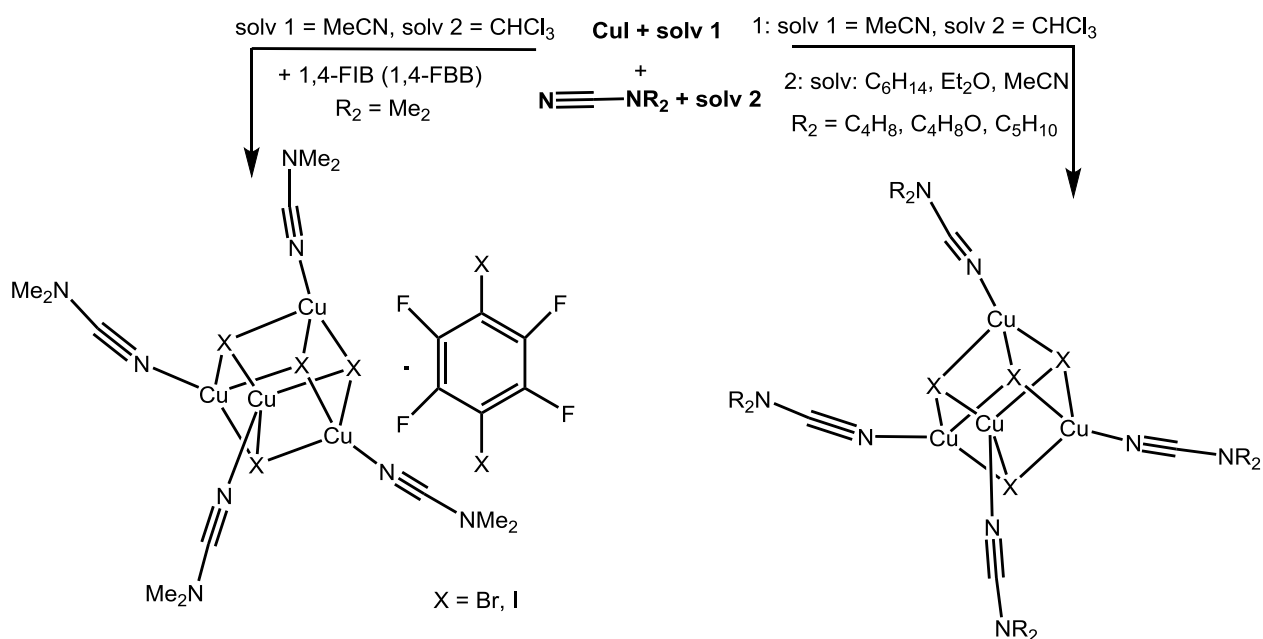


Figure 33. Conditions for the synthesis of tetranuclear copper(I) clusters and their solvates.

The resulting products **12–16** are white or light cream powders, which luminescence noticeably when irradiated with 365 nm light at room temperature. (**12**, **13** – yellow-orange, **14**, **15**, **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBB – yellow, **16** – yellow-green colors). Compounds **13–16** are relatively stable in air, their luminescent properties do not change for the period from two days to several weeks (**12**·1,4-FBB, **13** – approximately 2–3 days, **14–16** – 14 days). At low temperature (–18 °C) all samples **12–16** are stable for more than a month under a layer of mother liquor. Compounds **12** and

12·1,4-FIB in a thin layer are unstable at room temperature in contact with air moisture and cease to luminesce after 10–20 minutes.

In all cases, crystalline products were obtained in sufficient quantities for further characterization; the yield of products for compounds **12–16** and their solvates with HalB donors was 70–90% [103].

3.3.2 Characterization of compounds [12–16] and their solvates

For compounds **12–16** the main characterization methods were XRSD and XRPD, IR spectroscopy, CHN elemental analysis and AES.

The XRPD data for powdered samples of clusters **13–16** agree well with the results obtained by XRSD for the corresponding crystals, which points to the identity of the crystals and the quantitatively obtained samples, as well as the homogeneity of the latter.

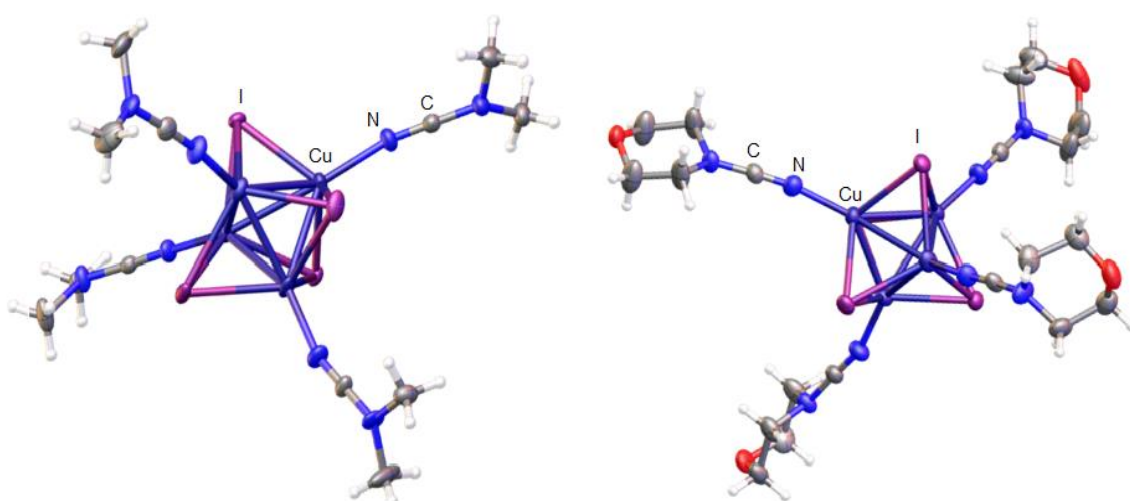


Figure 34. Cluster structures **12**·0.5Me₂NCN (left) u **16** (right). For clarity, the NCNMe₂ molecule is not indicated. Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

XRPD measurement was also carried out at room temperature for compound **12**; however, it was shown that the dominating phase is γ -CuI because the compound is unstable and decomposes due to heating in the chamber (up to approximately 40–50 °C) under the exposure to X-ray irradiation. Therefore, X-ray phase analysis was performed for the sample at 100 K, and the obtained powder pattern did not coincide with that for the copper(I) complex with dimethylcyanamide, a solvate **12**·0.5Me₂NCN. Thus, this cluster appeared to be unstable in air. Nevertheless, based on the data of

other physicochemical research methods and luminescence (see Section 3.3.4), when comparing the results for the entire group of complexes, it can be assumed with a high probability that the composition of **12** is $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNMe}_2)_4]$.

Compounds **12–16** and solvates of **12** were characterized by IR spectroscopy. In the IR spectra of the compounds, there is a characteristic intense band in the region $2237\text{--}2239\text{ cm}^{-1}$ (see supplementary, fig. s. 16 – s. 22), corresponding to the stretching vibration of the nitrile group of the ligand. The absorption band is moderately shifted to the high-frequency by $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ relative to the corresponding band of free cyanamide ($2210\text{--}2220\text{ cm}^{-1}$) that confirms the end-face coordination of NCNR_2 to the metal center and points to a slight electrophilic activation of organic ligands in the copper(I) complexes.

The CHN elemental analysis data and the AES data (for Cu) for substances **12–16** are in good agreement with the calculated values for non-solvate clusters.

3.3.3 Discussion of the crystal structure of clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ [**12–16**] and their solvates with HalB donors (1,4-FIB/1,4-FBB)

According to the obtained X-ray diffraction data, the compounds $\mathbf{12}\cdot 0.5\text{NCNMe}_2$ and **13** crystallize in the space group *P-1*, and the remaining copper clusters, where the ligands contain cyclic substituents, are isostructural and crystallize in the space group *Pbcn* (**14–16**). All structures contain a distorted Cu_4I_4 core, where four copper atoms are additionally bonded to four molecules of dialkyl cyanamides. Cu–I distances in clusters lie in the range $2.6359(8)\text{--}2.7374(7)$, Cu–N – $1.973(5)\text{--}1.992(7)$ Å, and Cu–Cu lie between $2.6276(10)\text{--}2.7864(14)$ Å, that is typical for clusters with a Cu_4I_4 core and other N-donor ligands. The distances between copper atoms are less than the sum of the Bondi van der Waals radii of the corresponding atoms ($\Sigma B_{\text{vdW}}(\text{Cu}, \text{Cu}) = 2.8$ Å), which points to the presence of metallophilic interactions that exist in such oligonuclear clusters. The CuNC angles also vary within one molecule, as in the case of tetranuclear copper(II) clusters, and their value for clusters on average remains from $153.4(4)^\circ$ to $173.9(4)^\circ$. Thus, we can conclude that the main geometric parameters of substances **12–16** (bond lengths and bond angles) are typical for cubane copper(I) clusters Cu_4I_4 with N-donors [6, 8, 57–60].

Intermolecular non-covalent interactions in structures $\mathbf{12}\cdot 0.5\text{NCNMe}_2$, **13–16**, are represented by weak hydrogen contacts $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{I}$, in cluster **16** binding $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$ is implemented, and in $\mathbf{12}\cdot 0.5\text{NCNMe}_2$ – a $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{N}$ contact. Another feature of the $\mathbf{12}\cdot 0.5\text{NCNMe}_2$ structure is the presence of π -stacking of coordinated cyanamides (Figure 35), where the distances ($\text{C}\cdots\text{N}$) are $3.389(7)\text{--}$

3.439(6) Å and are close to or slightly above ΣB_{vdW} , but less than ΣR_{vdW} ($\Sigma B_{vdW} = 3,40$ Å; $\Sigma R_{vdW} = 3,54$ Å). Also, as in the case of copper(II) halide oxide clusters, such short contacts are not observed in structures **13**–**16**, since the least interatomic distance between the nitrile fragments of the ligands of neighboring molecules is noticeably larger than the sum of Rowland van der Waals radii.

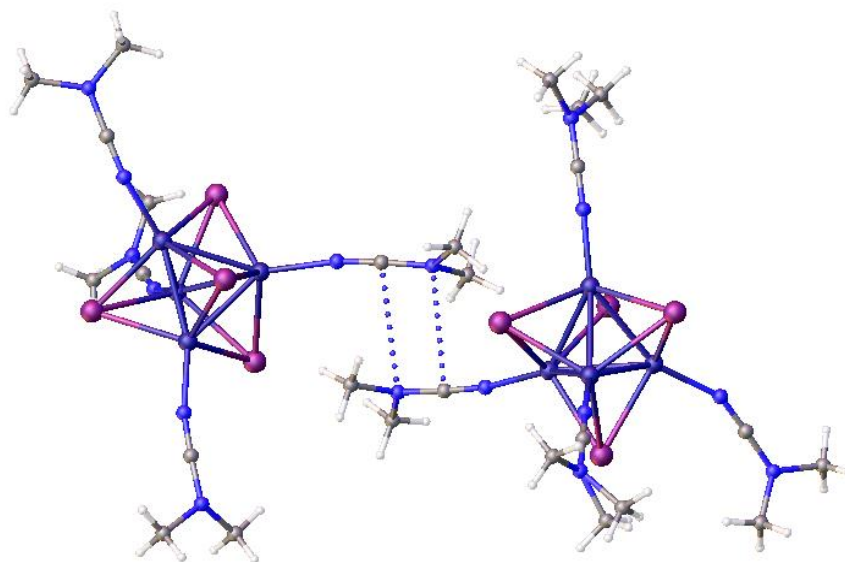


Figure 35. Fragment of the molecular structure **12**·0.5NCNMe₂, π -stacking interaction between NCNMe₂ ligands (shown by blue dotted lines), the crystallization NCNMe₂ molecule is not indicated.

Based on the difference in crystallographic parameters, the supramolecular organization of clusters is different. So, in compounds **12**·0.5NCNMe₂ and **13**, cluster units are arranged in zigzag chains running parallel to each other (and connected by C–H···N contacts) along one of the crystallographic axes (Figure 36, S.36). The space between the chains is filled with amide substituents of the ligands and solvent molecules in **12**·0.5NCNMe₂, the units in the chains are also separated from each other by amide substituents. In the structures of compounds **14**–**16**, the cluster molecules form layers in the *ac* plane, which are separated by the space occupied by the amide substituents of the ligands (Figure 36, S.37).

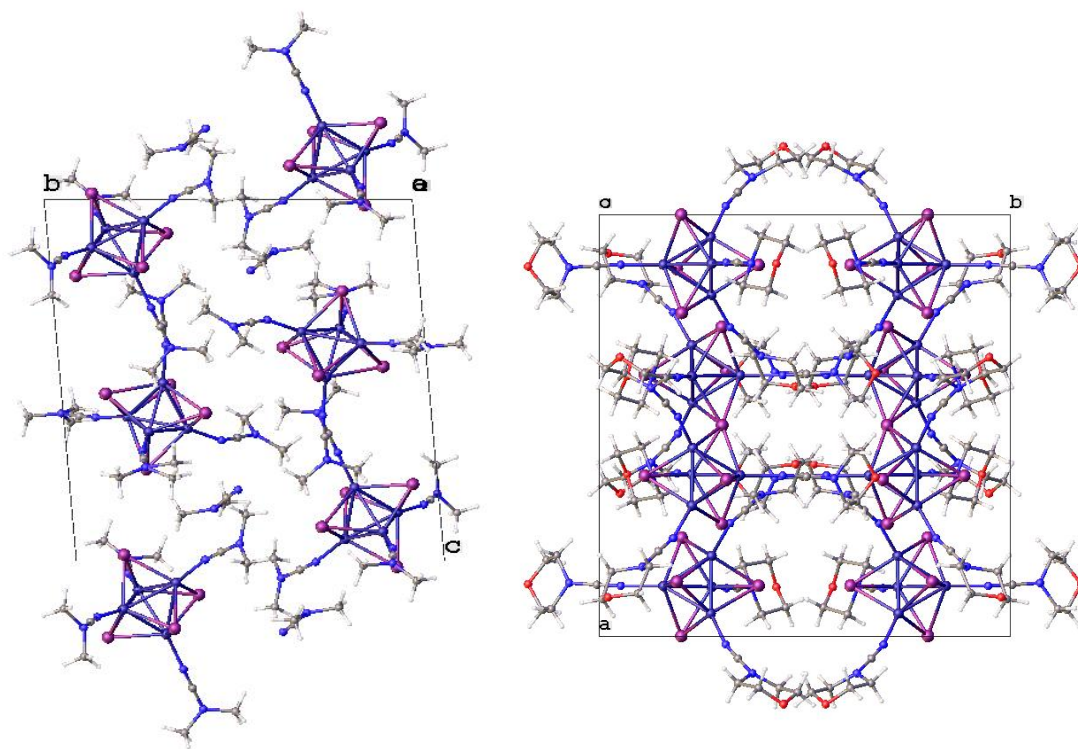


Figure 36. Type of crystal packing for clusters $12 \cdot 0.5\text{NCNMe}_2$ along the *a*-axis (left) and 16 along the *c*-axis (right).

When halogen bond donors were added into the CuI/NCNMe_2 system, $12 \cdot 1,4\text{-FIB}$, $12 \cdot 1,4\text{-FBB}$ solvates were obtained (Figure 37). As in the case of copper(II) halide clusters, this is due to the ability of clusters with dimethylcyanamide to participate in weak interactions and, accordingly, to form co-crystallizates to a greater extent compared to clusters with bulkier dialkylcyanamides.

According to the XRSD data $12 \cdot 1,4\text{-FIB}$ and $12 \cdot 1,4\text{-FBB}$ are isostructural and crystallize in the space group $P2_1/c$. Distances Cu–I, Cu–N и Cu–Cu are in the same range as for non-solvate clusters $12\text{--}16$. The CuNC angles in solvates also differ within one molecule, but their value is somewhat larger than in the non-solvate clusters, $157.4(4)^\circ\text{--}175.8(4)^\circ$. This change in the angles is explained by the presence of molecule of the HalB donor, which changes the crystal packing of solvates molecules.

In the obtained solvates of copper(I) clusters with HalB donors, other types of non-covalent interactions are observed, which results in completely different crystal packing. Hydrogen contacts are formed between the electronegative fluorine atoms of the solvate and hydrogen of the methyl groups of the ligand $\text{H}(\text{NCNMe}_2) \cdots \text{F}(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})$, also in both compounds, π -hole interactions are realized between the electron pair of the iodine atom (acceptor of the π -hole) and the molecule of iodo(bromo)perfluorobenzene (donor of the π -hole) $\pi\text{-(}1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB)} \cdots \pi(\text{I}_{\text{Cu}414})$, where the

distances $\text{H}\cdots\text{F}$ and $\text{C}(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})\cdots\text{I}$ are close to or slightly above $\Sigma\text{B}_{\text{vdW}}$, but less than the $\Sigma\text{R}_{\text{vdW}}$.

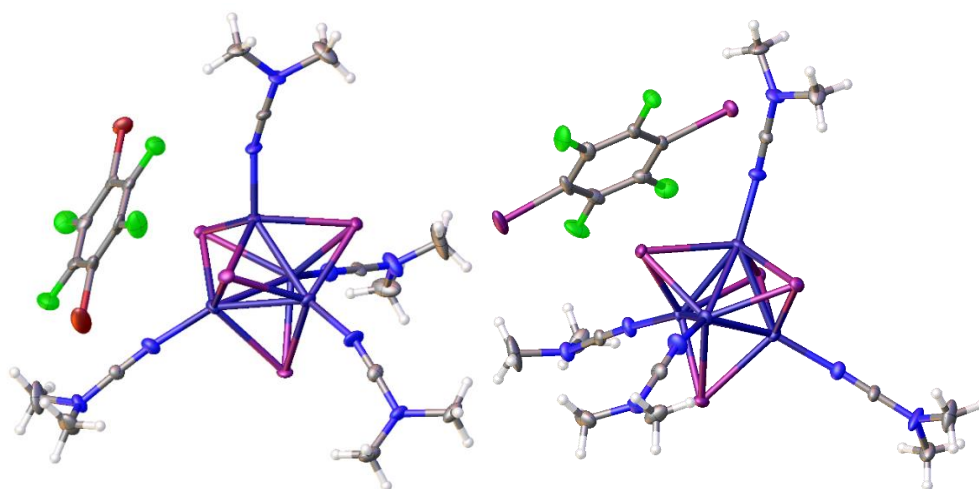


Figure 37. Structures of solvates with HalB donors **12·1,4-FBB**, (left) u **12·1,4-FIB** (right). Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

Crystal packing of structures **12·1,4-FIB** and **12·1,4-FBB** are represented by a supramolecular ensemble in the form of a three-dimensional network (Figure 41), where zigzag one-dimensional periodic chains form layers due to hydrogen contacts $\text{H}(\text{NCNMe}_2)\cdots\text{F}(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})$ and interligand $\text{H}\cdots\text{N}$, and the layers, in turn, are interconnected by weak contacts $\text{H}(\text{NCNMe}_2)\cdots\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4)$ (figures 38, 40). A distinctive feature of compound **12·1,4-FIB** is the formation of a halogen bond in it (Figure 39) between the σ -hole on the iodine atom in 1,4-FIB and the electron pair of the iodide anion in Cu_4I_4 , as well as the greater value of the distance between the aromatic ring and iodine in the $\text{C}\cdots\text{I}$ cluster (3.78 Å) compared to bromide analogue (3.64 Å). The formation of HalB is more characteristic for 1,4-FIB due to a more pronounced ability of iodine to be a σ -hole donor compared to bromine (and due to the greater polarizability of I with respect to Br). Therefore, it can be assumed that the formation of halogen bonds enters into a competitive process with $\pi(1,4\text{-FIB})\cdots\pi(\text{I}_{\text{Cu}_4\text{I}_4})$ interaction, increasing the distance $\text{C}\cdots\text{I}$ and without changing the space group of the crystal and the type of crystal packing. From the same position, it can also explain the lower stability in air of the compound **12·1,4-FIB**, where halogen bonding results in weakening $\pi(1,4\text{-FIB})\cdots\pi(\text{I}_{\text{Cu}_4\text{I}_4})$ which probably contributes more to the stabilization of the co-crystallize molecule than the $\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4)\cdots\text{I}(1,4\text{-FIB})$. halogen bond. However, to confirm the above assumption, other methods are also required, in particular, quantum chemical calculations.

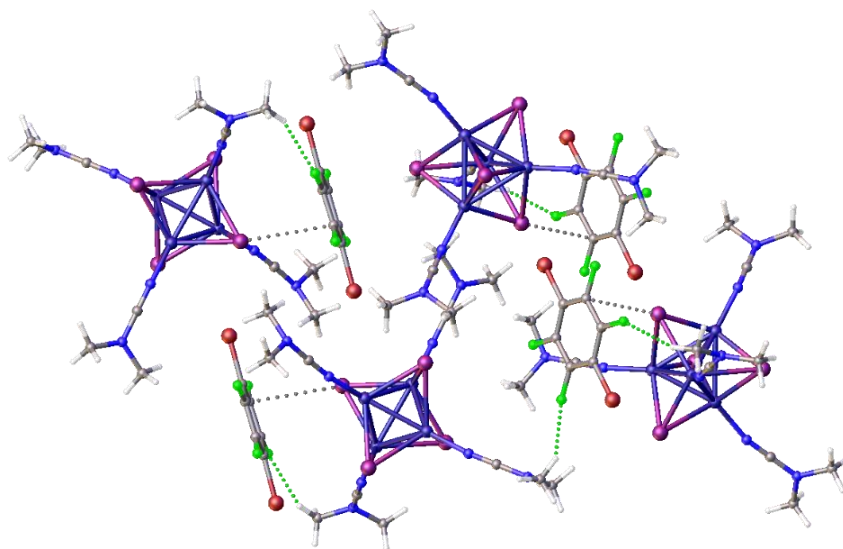


Figure 38. Fragment of the crystal packing of **12**·1,4-FBB. Hydrogen contacts $H(NCNMe_2) \cdots F(1,4-FBB)$ shown by the green dotted line, π -interactions $I(Cu_4I_4) \cdots 1,4-FBB$ – gray.

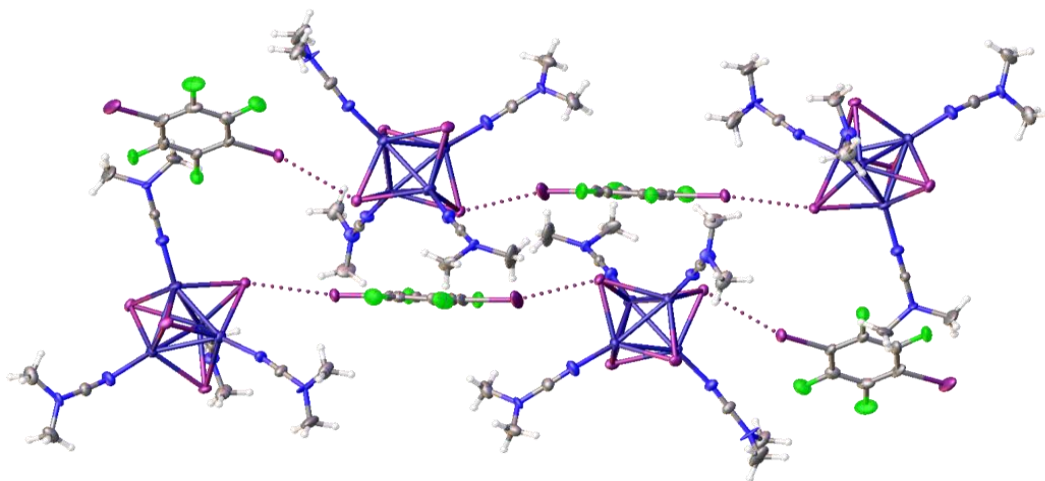


Figure 39. Fragment of the crystal packing of **12**·1,4-FIB. Halogen bonds $I(Cu_4I_4) \cdots I(1,4-FIB)$ shown with a purple dotted line.

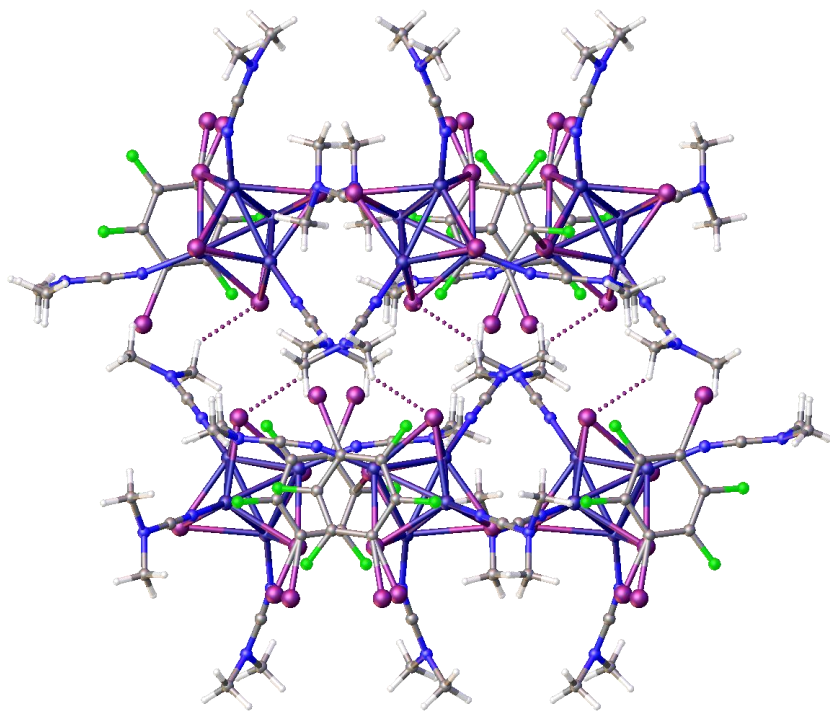


Figure 40. Fragment of 3D crystalline packaging of 12·1,4-FIB, view along the *b*-axis.
Interlayer C...I shown with a purple dotted line.

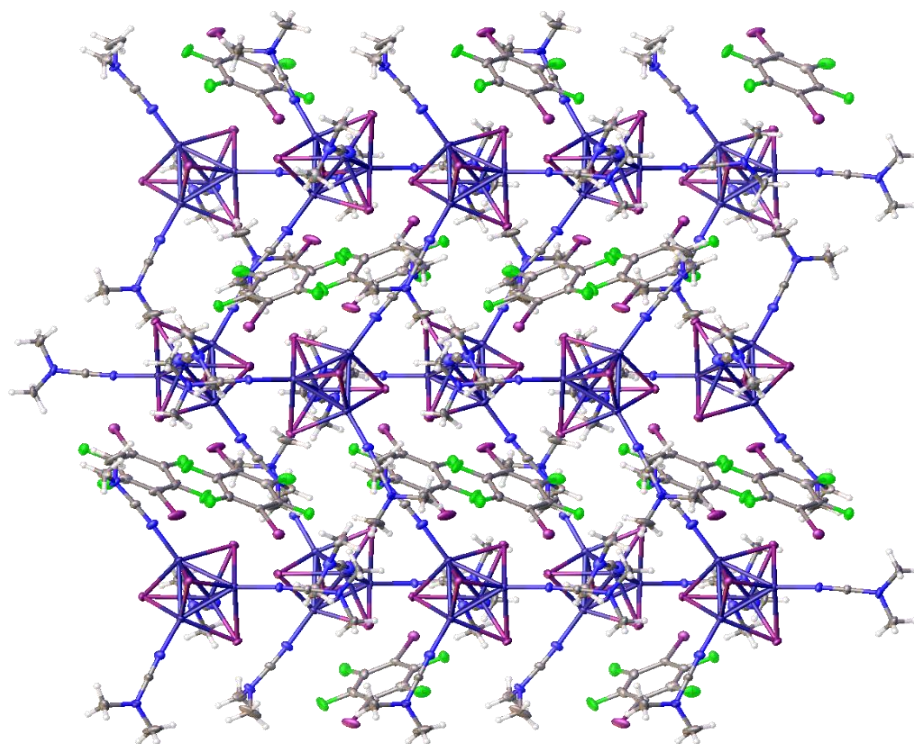


Figure 41. Fragment of 3D crystalline packaging of 12·1,4-FIB view along the *a* axis.

Thus, copper(I) iodide and NCNR_2 dialkylcyanamides with various substituents ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) are able to form tetranuclear cubane-like clusters of composition $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$, in which the features of the crystallographic packing (and, accordingly, the supramolecular organization) and the presence of certain types of non-covalent interactions are determined by the choice of the dialkylcyanamide ligand. Moreover, the greatest variety of non-covalent interactions, as also for copper(II) clusters, was found for $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ clusters with the NCNMe_2 ligand and its solvates with halogen bond donors, 1,4-FIB and 1,4-FBB.

3.3.4 Study of the optical properties for clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ [12–16]

All clusters **12–16** exhibit luminescent properties at different temperatures; therefore, it is expedient to study their main photophysical properties in more detail [103]. To study the spectral properties of complexes **12–16**, UV and visible absorption spectra were recorded at room temperature. In the absorption spectra of saturated solutions of the obtained complexes (Figure 42, a) there is a wide band with a maximum at about 360–365 nm, which was used for luminescence excitation.

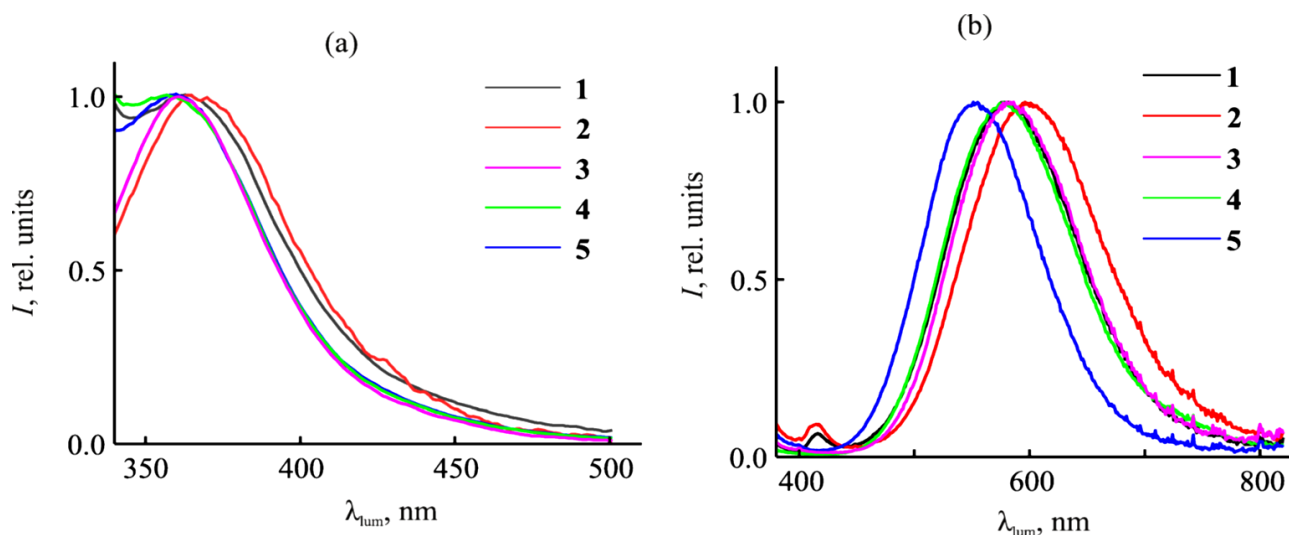


Figure 42. Normalized absorption (a) and luminescence spectra upon excitation with light at a wavelength of 365 nm (b) of the compounds **12–16**.

Emission spectra (Figure 42, b) of compounds **12–16** in the solid state were recorded upon excitation with light of a long wavelength of 365 nm at room temperature. The spectra of compounds

12 and **13** have two maxima in the ranges of 418–422 nm and 580–600 nm; the long-wavelength maximum is more intense. Spectra **14–16** show only one band at 581, 578, and 554 nm, respectively. The short-wavelength maximum in spectra of **12** and **13** corresponds to fluorescence characterized by short lifetimes, (<0.3 ns, which is less than the resolution of the device), while long-wavelength emission for **12–16** corresponds to phosphorescence with lifetimes up to several microseconds and corresponds to singlet-triplet transition $S \rightarrow T$ (table 3). The long-wavelength emission agrees well with that described in literature for cubane-type complexes $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ (L = neutral N-donor ligands: aliphatic and aromatic substituted amines; acetonitrile; emission in the region of 550–630 nm) [54, 55–60], which is due to cluster-centered transitions (mixed metal-metal $d \rightarrow s, p$ and halide \rightarrow metal). Short-wavelength emission in **12** and **13** can be associated with the formation of an excited state as a result of intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in NCNR_2 and/or iodide-dialkylcyanamide transitions [54], also possibly as a result of phosphorescence of the CuI impurity. The quantum yield of luminescence for all obtained substances turned out to be different and, in general, less than that of similar compounds $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ with N-donor ligands. This fact can be explained that the triple bond in the NCNR_2 ligand quenches luminescence due to an increase in the probability of light energy transfer by nonradiative processes [104].

Table 3. Lifetime constants of the kinetic curves of luminescence and quantum yields (*Q*) of the luminescence of compounds **12–16** upon excitation with light at a wavelength of 365 nm. SWB and LWB – short and long wavelength luminescence bands.

Compound	SWB		LWB			Q
	λ_{max} , nm	τ , ns	λ_{max} , nm	τ_1 , ns	τ_2 , ns	%
12	418	< 0.3	580	311±5	2090±30	10,2
13	422	< 0.3	600	320±5	2190±20	6,4
14	-	-	581	316±4	2140±40	25,1
15	-	-	578	329±5	2270±50	9,4
16	-	-	554	318±4	2180±40	16,6

Concluding the discussion of the results of the dissertation work, we can say that new copper(I) and (II) coordination compounds containing dialkyl cyanamides, saccharinates, or other ligands have been obtained and characterized. It has been established that the majority of clusters are able to take part in non-covalent interactions, thus forming various supramolecular structures. Section 3.3.4 shows that for copper(I)-based phosphors the variation of ligands makes it possible to change the photophysical properties of the complexes, which allows us to control over the luminescent properties of substances. The detailed results of the dissertation work are presented below:

- Composition and structure of tetranuclear copper(II) $\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4$ clusters [**1–8**] in the solid state are determined by the type of ligand NCNR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), by a synthetic method including the choice of solvent. Upon using a $\text{Me}_2\text{CO}/\text{EtOAc}$ mixture or 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4$ (**1, 2**) clusters are formed; if aromatic solvents such as toluene and styrene are used, **1,2**·4PhMe and **1,2**·4PhCH=CH₂ solvates are obtained. As a result of the reaction of other dialkylcyanamides with $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ no solvates are observed due to steric hindrance, regardless of the solvents used;
- In $[\text{Cu}_4\text{X}_6\text{O}(\text{NCNMe}_2)_4]$ clusters both weak hydrogen contacts and intermolecular dipole-dipole π -stacking between the nitrile fragments of the ligands were found, which points to the participation of NCNMe_2 in the formation of non-covalent interactions. In **1,2**·4PhMe and **1,2**·4PhCH=CH₂ short intermolecular contacts $\text{C}(\text{NCNMe}_2) \cdots \text{C}(\text{Arene})$, 3.331–3.351 Å were found, that is less than ΣR_{vdW} (3.54 Å); this fact points to a π -hole interaction between the ligand and the arene, resulting in the formation of supramolecular structures. The possibility of solvates formation is confirmed by theoretical calculations;
- Reaction of copper(II) halides $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with NCNR_2 and SacH (SacNa) results in a new mononuclear copper complex compounds **9**, **9**·2H₂O, **10** when using alcohols and water as solvents, while the use of THF – in the formation of a binuclear complex **11**;
- Compounds **9–11** exhibit various non-covalent interactions, such as intra- and intermolecular hydrogen bonds, π -stacking between aromatic saccharin fragments, and Cu–Cu metallophilic interactions (**11**). Upon transferring from compound **9** to **9**·2H₂O changes in geometric parameters (space group, bond angles, and bond lengths) are observed and a greater number of hydrogen bonds are realized due to two additionally solvated water molecules, which results in different crystal packing in the obtained complexes;
- CuI reacts with NCNR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8, \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) forming tetranuclear cubane clusters with $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ **12–16**, and the addition of HalB donors (1,4-FIB и 1,4-FBB) results in solvates **12**·1,4-FIB, **12**·1,4-FBB. In all the structures non-covalent interactions were found in the form of weak hydrogen contacts, and in **12**·0.5NCNMe₂ in addition to weak hydrogen

contacts $\text{H}(\text{NCNMe}_2) \cdots \text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4)$ there is π -stacking between the nitrile fragments of the ligands of neighboring clusters, which points to the possibility of the formation of co-crystallizates. In the obtained solvates **12**·1,4-FIB and **12**·1,4-FBB hydrogen contacts $\text{H}(\text{NCNMe}_2) \cdots \text{F}(1,4\text{-FIB}/1,4\text{-FBB})$, π -hole interactions $\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4) \cdots 1,4\text{-FBB}$ are realized, also in **12**·1,4-FIB halogen bonds $\text{I}(\text{Cu}_4\text{I}_4) \cdots \text{I}(1,4\text{-FIB})$ are presented. However, despite the presence of halogen bonds in **12**·1,4-FIB, both solvates have a similar crystal packing.

- It is established that all clusters **12–16**, **12**·1,4-FIB and **12**·1,4-FBB exhibit luminescent properties when irradiated with light of 365 nm. Based on the lifetime data for compounds **12–16**, it can be concluded that the emission is related to phosphorescence and is in good agreement with the literature data on $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ clusters with other N-donor ligands. The quantum yield of luminescence turned out to be lower than that of known cubane clusters with N-donors, which is associated with an increase in the probability of light energy transition to nonradiative processes.

4. Conclusions

1. The effect of the NCNR_2 ligand and of the solvent on the composition and structure of tetranuclear copper(II) oxido-clusters $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{NCNR}_2)_4]$ **1–8** and their solvates with aromatic molecules is revealed. Compared to other dialkylcyanamides, the NCNMe_2 ligand is more capable of forming weak interactions; therefore, its participation of compounds with the greatest variety of non-covalent interactions were obtained: clusters with π -interactions between $\text{C}\equiv\text{N}$ fragments (**1**, **2**) and solvates **1**, **2**·4PhMe и **1**, **2**·4PhCH=CH₂ with π -hole interactions are realized. Coordinated NCNMe_2 , unlike other dialkylcyanamides, is capable to form co-crystallizates, which are supramolecular ensembles due to weak π -hole interactions with electron-releasing molecules $\pi(\text{NCNMe}_2)\cdots\pi(\text{Arene})$, was confirmed both by experimental and theoretical research methods.
2. Addition of $\text{CuX}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ completely changes the direction of the SacH and NCNR_2 coupling reaction due to the blocking of the nucleophilic centers of both organic reagents; only coordination of the cyanamide and saccharinate anion to the copper ion and the formation of new mononuclear heteroligand complexes are observed.
3. The effect of the synthetic conditions (the nature of the solvent, the substituent in the ligand) on the composition and crystal structure of the products obtained in the $\text{CuX}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{NCNR}_2/\text{SacH}(\text{Na})$ system is disclosed. The high hydrophobicity of the NCNEt_2 ligand causes the absence of a dihydrate such as **9**·2H₂O. Various non-covalent interactions are identified and described, such as classical hydrogen bonds, π -stacking of aromatic rings, and metallophilic interactions, that determine the supramolecular organization of crystalline compounds **9–11**.
4. Reaction of CuI with dialkylcyanamides results in a new cubane clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ **12–16**, and the addition of halogen-substituted perfluoroarenes into the same system – solvates **12**·1,4-FIB и **12**·1,4-FBB. Thus, non-covalent interactions in crystal structures are determined by the choice of the dialkylcyanamide ligand. Moreover, a greater number of non-covalent interactions have been established for compounds with an NCNMe_2 ligand – **12**·0.5 NCNMe_2 , **12**·1,4-FIB, and **12**·1,4-FBB. In solvates with these arens only 1,4-FIB acts as a classical donor HalB, forming halogen bonds, while 1,4-FBB participates only in π -hole interactions.
5. Clusters **12–16** exhibit similar photophysical characteristics to other known $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ cubane clusters. Long lifetimes (τ) point to phosphorescence, and the quantum yield (Q) turned out to be somewhat lower than that of Cu_4I_4 clusters with other N-donor ligands due to the presence of a nitrile group, which quenches luminescence by increasing the probability of nonradiative processes.

5. Experimental

5.1 Synthetic work

The following commercial reagents were used without further purification: dialkylcyanamides NCNR_2 ($\text{R}_2 = \text{Me, Et, } \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_8; \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{10}; \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), CuBr_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuI , 1,4-FIB, 1,4-FBB «Sigma Aldrich» classified as CP; SacH «Sigma Aldrich» и NaSac «100ing», classified as SP; solvents (acetone, acetonitrile, methanol, ethanol, chloroform, toluene, styrene, ethyl acetate) «Vecton» и «Neva-reactive» classified as CP. Drying was carried out for the following solvents: diethyl ether, tetrahydrofuran (THF) and ethanol according to conventional methods. [105]. Pyrrolidinecyanamide (NCNC_4H_8) synthesized according to the method [106].

5.2 Physicochemical and theoretical research methods

X-ray methods

Analytical methods are based on the interaction of X-rays with electrons, which results in X-ray diffraction on a three-dimensional crystal lattice. We used X-ray single diffraction (XRSD) and X-ray powder diffraction (XRPD) analysis. The X-ray single diffraction analysis makes it possible to establish such parameters as the unit cell space group, its dimensions, angles, and bond lengths, that is important aspect for identification the presence of weak interactions. Another method used in the work is XRPD, where the powder method (Debye-Scherrer) is used. In the course of the work, this method was used as a qualitative one to determine the identity of a single-crystal sample and a powder product obtained by comparing the data of a cif-file of a single crystal (reference X-ray diffractogram) from X-ray diffraction data and crystalline powder diffraction data. The method is applicable only to compounds that are stable in air, to grinding into powder and to X-ray irradiation.

X-ray diffraction analysis for all compounds was carried out on single-crystal diffractometers Agilent Technologies «Supernova» and Rigaku «XtaLAB Synergy-S» at 100 K using monochromatic emission $\text{CuK}\alpha$ in Research Park SPBSU «Centre for X-ray Diffraction Studies». The structures were solved by ShelXT program and refined by ShelXL program included in the OLEX2 shell using the radiation least squares method. Crystallographic data on some structures of the obtained complexes are deposited in the Cambridge Structural Database. (**1** – 1992025, **1**·4PhMe – 1992026,

1·4PhCH=CH₂ – 1992027, **2**·4PhMe – 1992028, **2**·4PhCH=CH₂ – 1992029, **9** – 2062446, **9**·H₂O – 2062447, **11** – 2062447, **12** – 2084638, **13** – 2084881, **14** – 2172759, **15** – 2085114, **16** – 2085726). X-ray powder analysis was carried out at the same center on Bruker «D2 Phaser» device with a copper anode at room temperature, X-ray patterns were compared using the «Mercury» program.

Vibrational spectroscopy

Vibrational spectroscopy (IR spectroscopy) was used to identify vibrations of functional groups in organic ligands, as well as to confirm the coordination of the ligand to the metal center [107]. IR spectroscopy is a spectral method based on the absorption of infrared light by a substance, leading to transitions between the vibrational levels of molecules. In this case, a decrease in the intensity of the light transmitted through the sample is observed only at those wavelengths whose energy corresponds to the excitation energies of vibrations in the studied molecules (absorption maxima). Therefore, the frequencies at which the maximum absorption of IR radiation is observed allows the identification of certain functional groups and other fragments in the sample molecules. The IR spectra for the newly obtained substances were taken for absorption in the region 4000–400 cm⁻¹ using a Bruker «FTIR TENSOR 27» spectrometer where the samples were tableted in KBr or suspended in Nujol in Research Park SPBSU «Chemical Analysis and Materials Research Centre».

Elemental analysis

Elemental analysis CHNS(O) allows you to determine the exact amount of carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), possibly sulfur (S) and oxygen (O) in the sample. The most common method of elemental analysis is based on the combustion of the sample, which is performed in a special device - an elemental analyzer. When burned, the sample forms a mixture of combustion products (CO₂, H₂O, N₂, etc.), to which the gas chromatography method is applied and the percentage of elements in the original sample is determined. In the dissertation work, to confirm the chemical composition of the obtained products at a quantitative level, the content of CHN elements was determined. The method was used in this work to determine the mass fractions of elements in the organic part of complex compounds, in particular, dialkylcyanamides in copper(I) clusters. Elemental analysis was performed on a «CHNS(O) LECO-932» elemental analyzer based on «Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design».

Atomic spectroscopy

To determine the mass fraction of the metal in order to confirm the chemical composition of the entire array of substances, an analysis was carried out for copper content using atomic absorption and emission methods. Atomic spectroscopy is a method of quantitative analysis based on the properties of atoms to absorb (absorption, AAS) or emit (emission, AES) light with a certain wavelength when interacting with electromagnetic radiation. Atomic absorption spectra can be used to determine the content of many metals (about 70 elements of the Periodic Table) in solutions of their salts, including copper. Atomic emission analysis was performed at Research Park SPBSU «Chemical Analysis and Materials Research Centre» on an optical emission spectrometer with inductively coupled plasma «ICPE-9000», and atomic absorption on a spectrometer on Shimadzu AA-7000. Standard copper samples for calibration solutions were prepared from MERCK standards in 0.1M HNO₃. The calibration solutions were prepared in the range of 0.01–100.0 mg/l. During sample preparation, to eliminate the interfering effect of organic ligands, accurate weights of samples were boiled in nitric acid for 30–60 minutes with a further 100-fold dilution. Then, the mass fraction of the analyte for the obtained sample was compared with the theoretically calculated one according to the XRD data.

Thermal methods

Thermal methods are basic for assessing the thermal stability of the obtained coordination compounds. We used thermogravimetric analysis (TGA), a method that is based on continuous recording of the dependence of mass change on time and temperature; it allows you to set not only the temperature of decomposition of a substance, but also to identify the nature and products of decomposition. TG-curves are obtained - the dependence of the mass of the sample (changes in the weight of the sample) on temperature or time. To interpret the TGA results, it is necessary to process the TG curves, in particular, to find the derivative of the TG signal (rate of mass change, DTG), with its help one can track the time or temperature at which the weight change occurs most rapidly. The thermograms of the obtained samples were performed at the Research Park SPBSU "Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre" using a «NETZSCHTG 209 F1 Libra» device in an inert atmosphere (Ar) on an Al₂O₃ substrate using MnO₂ powder as a standard. The survey was carried out in the range from RT to 600 C°, using small portions of 1.2–4.4 mg.

Optical methods

To study the main photophysical properties of the obtained compounds [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] (**12**–**16**) (lifetime - τ and quantum yield - Q) spectral-optical research methods were used, such as absorption and luminescence spectroscopy. The quantum yield is used to evaluate the efficiency of luminescence and is defined as the ratio of the number of emitted photons to the number of absorbed photons, while the lifetimes allow to estimate the type of luminescence (fluorescence, $\tau = 10^{-3}$ – 10 c or phosphorescence, $\tau = 10^{-10}$ – 10^{-5} c). For each substance, it is necessary to know the absorption maxima, at which it is subsequently necessary to measure the luminescence spectra and quantum yield.

The prepared saturated solutions of compounds **12**–**16** (**12** in diethyl ether, **13** in hexane, **14**–**16** in acetonitrile) were placed in a 1 mm thick cuvette, and the absorption spectra were measured on an SF-2000 spectrophotometer. To record the luminescence spectra, a thin layer of freshly prepared powders was deposited on glass slides with carbon film to avoid additional reflection. The measurements were measured using a Fluorolog-3 spectrofluorimeter (Horiba Jobin Yvon). Kinetic parameters in the form of luminescence decay curves are described by a two-exponential decay function: $I(t) = I_0 + I_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + I_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$, where τ_1 и τ_2 – temporary constants. The quantum yield was determined by the "integrating sphere" method using fluoroplastic substrates. The measurements were carried out on the base of Research Park SPBSU «Centre for Optical and Laser Materials Research» и «Chemical Analysis and Materials Research Centre».

Theoretical (calculative) methods

Calculations were carried out by Dr. A. S. Novikov and Dr. T. J. Mooibroek.

To estimate the possibilities of the formation of non-covalent interactions, the distribution of electron density for the obtained co-crystallizates (crystallosolvates) **1,2**·PhMe, **1,2**·PhCH=CH₂ and free dimethylcyanamide ligand was calculated by the method of electron density functional (DFT method). The atomic coordinates of crystal structures were imported into the ADF (Amsterdam Density Functional) simulation program [108] using the D3 dispersion correction [109] of the B3LYP hybrid functional [110] and the def2-TZVP basis set [111]. The interaction energies were evaluated by calculating the energy at one point within the ADF between two regions (B3LYP-D3/TZ2P). This type of analysis has also been used previously to evaluate other non-covalent interactions such as hydrogen bonds, interactions of σ -holes with carbon atoms, and interactions of π -holes with nitro derivatives.

The DFT method was used to study the contributions of the covalent and electrostatic interactions in the Cu–N(NCNMe₂) and Cu–N(Sac) bond in the obtained [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] compound. The geometry of the above molecule was optimized using the M06 functional [112] using the Gaussian-09 software package [113]. The calculations were carried out using the multielectron approximation, MDF10 pseudopotentials approximating 10 inner shell electrons, and the corresponding basis sets for the copper atom and 6-31G(d) basis sets for the remaining atoms [114].

The topological analysis of the distribution of electron density in the framework of R. Bader's theory of "atoms in molecules" (AIM) was also applied using the ADF program to determine the relative contributions of the metal-ligand interaction in clusters [115]. For the structure of the mononuclear complex, analysis was performed using the «Multiwfn» program (version 3.7) [116].

To assess the nature of intermolecular interactions in the crystalline state, the Hirschfeld surface analysis (HSA) was applied for the structures **1**, **2**·4PhMe и **1**, **2**·4PhCH=CH₂ successfully proven for studying the possibility of solvate formation [117].

5.3 Synthesis of tetranuclear copper(II) clusters [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄] and their solvates [Cu₄X₆O(NCNMe₂)₄]·4Arene

Synthesis [Cu₄X₆O(NCNMe₂)₄] и [Cu₄X₆O(NCNMe₂)₄]·4Arene

CuCl₂·2H₂O or CuBr₂ (42.2 mg or 55.9 mg, 0.25 mmol) dissolved в (5–7)- in (5–7)-fold excess of NCNMe₂ (0.10–0.13 ml, 1.3–1.8 mmol), obtained solution was left for 24–48 hours at room temperature. Then, 2–3 ml of the precipitating solvent was added, and the resulting mixture was left to crystallize for several days in an open vial at RT. When acetone/ethyl acetate (1:1 by volume) was added to the solution CuCl₂·2H₂O/NCNMe₂, red-brown needles. Cu₄Cl₆O(NCNMe₂)₄ (**1**) precipitated after 48–72 hours. When *m*-xylene was added to the solution CuBr₂/NMe₂CN black-brown prisms were formed Cu₄Br₆O(NCNMe₂)₄ (**2**).

Co-crystallizations (crystalsolvates) with aromatic molecules were obtained by adding 2–3 ml of toluene (PhMe) and styrene (PhCH=CH₂) to solutions of CuCl₂·2H₂O и CuBr₂ в NCNMe₂, respectively. Crystal-solvates **1**·4PhMe и **1**·4PhCH=CH₂ were precipitated in the form of red-brown needle-like crystals, **2**·4PhMe – in the form of dark brown prisms, **2**·4PhCH=CH₂ in the form of dark green needles. For XRD analysis, the resulting crystals were removed from the mother liquor; for additional characterization methods, they were dried in air at RT for half an hour (for **1**, **2**·4PhMe) or

several hours (for **1,2**·PhCH=CH₂). The main characteristics of the obtained products are given below.

[Cu₄Cl₆O(NCNMe₂)₄] (**1**). Yield 33–38 mg, 70–75%. Cu (AAS) calc. for C₁₂H₂₄N₈Cu₄Cl₆O: 33.3%, found: 32.8%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2261, s. TGA: non-stoichiometric decomposition at 165 °C.

1·4PhMe. Yield 33–38 mg, 70–75%. Cu (AAS) calc. for C₁₂H₂₄N₈Cu₄Cl₆O·1.25PhMe: 29.9%, found: 28.8%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2261, s. TGA: at 35–132 °C – slow elimination of solvate toluene, non-stoichiometric decomposition at 160 °C.

1·4PhCH=CH₂. Yield 33–38 mg, 70–75%. Cu (AAS) calc. for C₁₂H₂₄N₈Cu₄Cl₆O·4PhCH=CH₂: 21.5%, found: 20.7%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2267, s. TGA: at 33–119 °C – slow elimination of solvate toluene, non-stoichiometric decomposition at 155 °C.

[Cu₄Br₆O(NCNMe₂)₄] (**2**). Yield 42–46 mg, 65–70%. Cu (AAS) calc. for C₁₂H₂₄N₈Cu₄Br₆O: 24.7%, found: 24.2%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2250, s. TGA, non-stoichiometric decomposition at 148 °C.

2·4PhMe. Yield 42–46 mg, 65–70%. Cu (AAS) calc. for C₁₂H₂₄N₈Cu₄Br₆O·2PhMe: 20.9%, found: 20.3%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2255, s.

2·4PhCH=CH₂. Yield 42–46 mg, 65–70%. Cu (AAS) calc. for C₁₂H₂₄N₈Cu₄Br₆O·4PhCH=CH₂: 17.5%, found: 17.8%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2270, s.

Synthesis of [Cu₄X₆O(NCNR₂)₄]

CuCl₂·2H₂O or CuBr₂ (42.2 mg or 55.9 mg, 0.25 mmol) dissolved in 2–3 ml tetrahydrofuran or acetonitrile, in parallel preparing a solution of dialkylcyanamide NCNR₂ (1.3–1.8 ммоль, R = ½C₄H₈, ½C₅H₁₀, ½C₄H₈O) in (5–7)-fold excess with respect to the copper salt in various solvents (2 ml CH₂Cl₂, CHCl₃, EtOAc). Then solutions of copper salts with a lower density were carefully layered on a solution of dialkylcyanamide and left for slow evaporation in a vial at room temperature for a week. Another way to synthesize for all clusters [Cu₄Cl₆O(NCNR₂)₄] consisted in the direct addition (5–7)- fold excess NCNR₂ to CuCl₂·2H₂O, where the crystalline product was formed within 10–14 days in an open vial in air at room temperature. As a result, the compounds [Cu₄Cl₆O(NCNR₂)₄] (R₂ = **(3)** C₄H₈, **(4)** C₅H₁₀, **(5)** C₄H₈O) were obtained in the form of red-brown acicular crystals and [Cu₄Br₆O(NCNR₂)₄] (R₂ = **(6)** C₄H₈, **(7)** C₅H₁₀, **(8)** C₄H₈O) in the form of black-brown needles and prisms.

[Cu₄Cl₆O(NCNC₄H₈)₄] (**3**). Yield 37–43 mg, 70–80%. Cu (AAS) calc. for C₂₀H₃₂N₈Cu₄Cl₆O: 29.3%, found: 28.7%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2256, s.

[Cu₄Cl₆O(NCNC₅H₁₀)₄] (**4**). Yeld 40–44 mg, 70–80%. Cu (AAS) calc. for C₂₄H₄₀N₈Cu₄Cl₆O: 27.5%, found: 27.7%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2232, s.

[Cu₄Cl₆O(NCNC₄H₈O)₄] (**5**). Yeld 41–45 mg, 70–75%. Cu (AAS) calc. for C₂₀H₃₂N₈Cu₄Cl₆O₅: 27.3%, found: 27.4%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2241, s.

[Cu₄Br₆O(NCNC₄H₈)₄] (**6**). Yeld 42–46 mg, 60–65%. Cu (AAS) calc. for C₂₀H₃₂N₈Cu₄Br₆O: 22.4%, found: 22.8%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2257, s.

[Cu₄Br₆O(NCNC₅H₁₀)₄] (**7**). Yeld 44–48 mg, 60–65%. Cu (AAS) calc. for C₂₄H₄₀N₈Cu₄Br₆O: 21.3%, found: 21.6%. IR (nujol), cm⁻¹: ν(C≡N) 2231, s.

[Cu₄Br₆O(NCNC₄H₈O)₄] (**8**). Yeld 44–48 mg, 60–65%. Cu (AAS) calc. for C₂₀H₃₂N₈Cu₄Br₆O₅: 21.2%, found: 21.7%. IR (KBr), cm⁻¹: ν(C≡N) 2259, s.

5.4 Synthesis of heteroligand Cu(II) complexes with NCNR₂ and Sac⁻

CuCl₂·2H₂O or CuBr₂ (0.25 mmol) was dissolved in a 5-fold excess NCNR₂ (R = Me, Et; 0.10 мл, 1.3 ммоль) at RT. Then, a solution of sodium saccharinate NaSac (0.5 mmol) in various solvents (dry EtOH, MeOH, or H₂O, 2 mL) was carefully layered onto a solution of copper halides in dialkylcyanamides. The resulting mixture was left for 3–5 days at RT without stirring; in this case, bright greenish-blue prismatic crystals precipitated, which were filtered off on a red ribbon filter, washed with methanol, and dried in air. Compound [Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] (**9**), were obtained using dry EtOH, dihydrate 9·2H₂O from MeOH or H₂O. Complex [Cu(Sac)₂(NCNEt₂)(H₂O)₂] (**10**) formed in all cases, independently of the choice of solvent.

[Cu(Sac)₂(NCNMe₂)(H₂O)₂] (**9**). Yeld 67–100 mg, 50–75%. Cu (AES) calc. for C₁₇H₁₈N₄CuO₈S₂: 11.8%, found: 11.4%. IR (nujol), cm⁻¹: 3331 m-s br. ν(O–H), 2261 m ν(C≡N), 1646 and 1618 m ν(C=O), 1587 m δ(O–H), 1313 m-s ν_{sym}(S=O), 1170 m ν_{asym}(S=O). TGA: loss of NCNMe₂ (70 °C), H₂O (70–150 °C) molecule, then slow decomposition.

9·2H₂O. Yeld 71–106 mg, 50–75%. Cu (AES) calc. for C₁₇H₁₈N₄CuO₈S₂: 11.1%, found: 10.7%. IR (nujol), cm⁻¹: 3334 m-s br. ν(O–H), 2226 m ν(C≡N), 1646 and 1618 m ν(C=O), 1586 m δ(O–H), 1313 m-s ν_{sym}(S=O), 1170 cp ν_{asym}(S=O). TGA: loss of crystallization water at 100°C and NCNMe₂ ligand (100–150 °C), then slow decomposition.

[Cu(Sac)₂(NCNEt₂)(H₂O)₂] (**10**). Yeld 88–110 mg, 60–75%. Cu (AES) calc. for C₂₁H₂₂N₄CuO₈S₂: 11.3%. found: 10.9%. HRESI⁺-MS, *m/z*: 282.0910 ([M]⁺, calc. 282.0913). IR (nujol), cm⁻¹: 3330 m-s br. ν(O–H), 2245 m ν(C≡N), 1628 m ν(C=O), 1584 m δ(O–H), 1309 m-s ν_{sym}(S=O), 1168 m ν_{asym}(S=O). TGA: loss of NCNMe₂ (70 °C), H₂O (70–150 °C) molecule, then slow decomposition.

[Cu₂(Sac)₄(THF)₂]·2THF (11) Sodium saccharinate NaSac (0.5 mmol) was dissolved in 2–3 ml of MeOH or EtOH. Then, a solution of CuCl₂·2H₂O or CuBr₂ (0.25 mmol) in THF (2–3 ml) was prepared, after which the copper halide solution was carefully layered onto the sodium saccharinate solution. The resulting mixture was left to crystallize for 5 days at RT. The precipitated bright blue crystals were washed with THF (1–2 ml), dried, and stored in a closed vacuum desiccator or in a freezer due to the instability of the obtained product in air.

[Cu₂(Sac)₄(THF)₂]·2THF (11). Yeld 143–171 mg, 50–60%. Cu (AES): calc. for C₄₄H₄₈N₄Cu₂S₄O₁₆: 11.1%, found: 11.3%. IR (nujol), cm⁻¹: 1640 m, 1568 m-s (N–C=O B Sac⁻), 1330 m-s $\nu_{\text{sym}}(\text{S}=\text{O})$, 1177 m $\nu_{\text{asym}}(\text{S}=\text{O})$. TGA: losing the solvated (125–260 °C) and coordinated THF (260–326 °C), then stow decomposition.

5.5 Synthesis of oligonuclear copper(I) [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] clusters and their solvates with 1,4-FIB и 1,4-FBB

Synthesis of [Cu₄I₄(NCNR₂)₄], (R = Me, Et, ½C₅H₈; ½C₆H₁₀; ½C₄H₈O)

Suitable for XRSd crystalline samples **12**·0.5NCNMe₂, **13–16** were obtained by layering solutions of CuI (0.1 mmol) prepared at room temperature in 2 mL of acetonitrile onto solutions of the corresponding NCNR₂ in 2 mL of chloroform (molar ratio of CuI : NCNR₂ = 1:3) and then slowly evaporating the solutions at 5°C for 5–7 days. Colorless and light-yellow prismatic crystals precipitated. Substances **12–16** were also obtained from a solution of copper iodide (19 mg, 0.1 mmol) with a 3-fold excess (0.3 mmol) of the corresponding undiluted dialkylcyanamide at 60 °C (**12**, **13**) or with the same excess NCNR₂ solutions EtCN (**3**), CHCl₃ (**4**), MeCN (**5**) (2 ml) at RT. Individual compounds in the form of fine powders **12–13** were isolated from reaction mixtures by precipitation with diethyl ether (**12**) or hexane (**13**) followed by lowering the temperature to –18°C during the day. Compounds **14–16** isolated in the form of a crystalline powder upon slow evaporation of the reaction mixtures at room temperature for several days. All compounds luminesced upon light at a wavelength of 365 nm.

[Cu₄I₄(NCNMe₂)₄] (12). Yeld 21.2 mg, 81%. Cu (AES): calc. for C₃H₆N₂CuI, 24.39%, found 24.72%. CHN: calc. for C₃H₆N₂CuI, %: C 13.83; H 2.32; N 10.75; found, %: C 14.04; H 2.39; N 10.47. IR (KBr), cm⁻¹: 2926 w $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2237 s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

[Cu₄I₄(NCNEt₂)₄] (**13**). Yeld 22.0 mg, 76%. Cu (AES): calc. for C₅H₁₀N₂CuI 22.02%, found, 22.59%. CHN: calc. for C₅H₁₀N₂CuI, %: C 20.81; H 3.49; N 9.71; found, %: C 20.47; H 3.42; N 9.18. IR (KBr), cm⁻¹: 2976, 2932, 2880 m-w ν(C–H), 2237 s ν(C≡N).

[Cu₄I₄(NCNC₄H₈)₄] (**14**). Yeld 20.8 mg, 72.5%. Cu (AES): calc. for C₅H₈N₂CuI 22.17%, found, 23.07%. CHN: calc. for C₅H₈N₂CuI, %: C 20.96; H 2.81; N 9.78; found, %: C 20.59; H 2.88; N 9.58. IR (KBr), cm⁻¹: 2973, 2878 m-w ν(C–H), 2240 s ν(C≡N).

[Cu₄I₄(NCNC₅H₁₀)₄] (**15**). Yeld 21.8 mg, 72.5%. Cu (AES): calc. for C₆H₁₀N₂CuI 19.58%, found, 21.14%. CHN: calc. for C₆H₁₀N₂CuI, %: C 23.97; H 3.35; N 9.32; found, %: C 24.05; H 4.06; N 8.91. IR (KBr), cm⁻¹: 2944, 2862 m-w ν(C–H), 2240 s ν(C≡N).

[Cu₄I₄(NCNC₄H₈O)₄] (**16**). Yeld 23.1 mg, 76%. Cu (AES): calc. for C₅H₈N₂CuIO, 21.00%, found, 22.24%. CHN: calc. for C₅H₈N₂CuIO, %: C 19.85; H 2.66; N 9.26.; found, %: C 20.51; H 2.35; N 9.44. IR (KBr), cm⁻¹: 2966, 2920, 2857 w ν(C–H), 2239 s ν(C≡N), 1112 m ν(C–O).

Synthesis of solvates - [Cu₄I₄(NCNR₂)₄]·1,4-FIB/1,4-FBB

Crystallosolvates **12**·1,4-FIB и **12**·1,4-FBB were obtained by careful layering at room temperature a solution of CuI (0.1 mmol) and dimethylcyanamide NCNMe₂ (0.3 mmol) in 2 mL of acetonitrile onto a solution of the HalB donor 1,4-FIB/1,4-FBB (0.1 mmol) in 2 mL of chloroform and further slow evaporation of the solutions at 5°C for 10–14 days. Precipitation of colorless prismatic crystals suitable for XRS D was observed.

Compound **12**·1,4-FIB with a high yield of the product was obtained by layering a solution of CuI (0.1 mmol) in NCNR₂ (0.3 mmol) on a solution of 1,4-FIB in 3 ml of tetrahydrofuran, then the slow diffusion method was applied in a chamber with diethyl ether at 5°C. Within 14 days, the formation of crystals in the form of light-yellow prisms suitable for XRS D was observed.

[Cu₄I₄(NCNMe₂)₄]·1,4-FIB (**12**·1,4-FIB). Yeld 30,2 mg, 83%. Cu (AAS): calc. for C₃H₆N₂CuI: 17.60%, found: 17.98 %. IR (KBr), cm⁻¹: 756 m ν(C–I), 950, 979 m ν(C–F), 1462 m ν(C–C)_{Aryl}, 2926 m (C–H), 2243 m ν(C≡N).

[Cu₄I₄(NCNMe₂)₄]·1,4-FBB (**12**·1,4-FBB). Yeld 31.1 mg, 92%. Cu (AAS): calc. for C₃H₆N₂CuI: 18.83%, found: 18.53%. IR (KBr), cm⁻¹: 772, 778 m ν(C–Br), 950, 979 m ν(C–F), 1451, 1474, 1488 m-s ν(C–C)_{Aryl}, 2926 w (C–H), 2240 m ν(C≡N).

Acknowledgments

The author of the work expresses his deep gratitude for the knowledge, shared experience and support at all stages of research to teachers and employees of the Department of Physical Organic and General and Inorganic Chemistry of the Institute of Chemistry of St. Petersburg State University, especially to the supervisor Nadezhda A. Bokach, as well as to colleagues and employees of resource centers, provided significant assistance in work:

– Vadum Yu. Kukushkin

– Daniil M. Ivanov

– Alexandr S. Novkov

– Maria A. Krukova

– Dar'ya V. Spiridonova

– Galina L. Starova

– Ekaterina K. Chernyaeva

– Yakov M. Grigoriev

– Andrey S. Mereshchenko

– Mikhail Yu. Skripkin

Gratitude is expressed to the resource centers of St. Petersburg State University: "Methods of analysis of the composition of matter", "X-ray diffraction methods of research", "Optical and laser methods of research of matter", "Thermogravimetric and calorimetric methods of research".

Supplementary materials

IR spectra of compounds

SHIMADZU

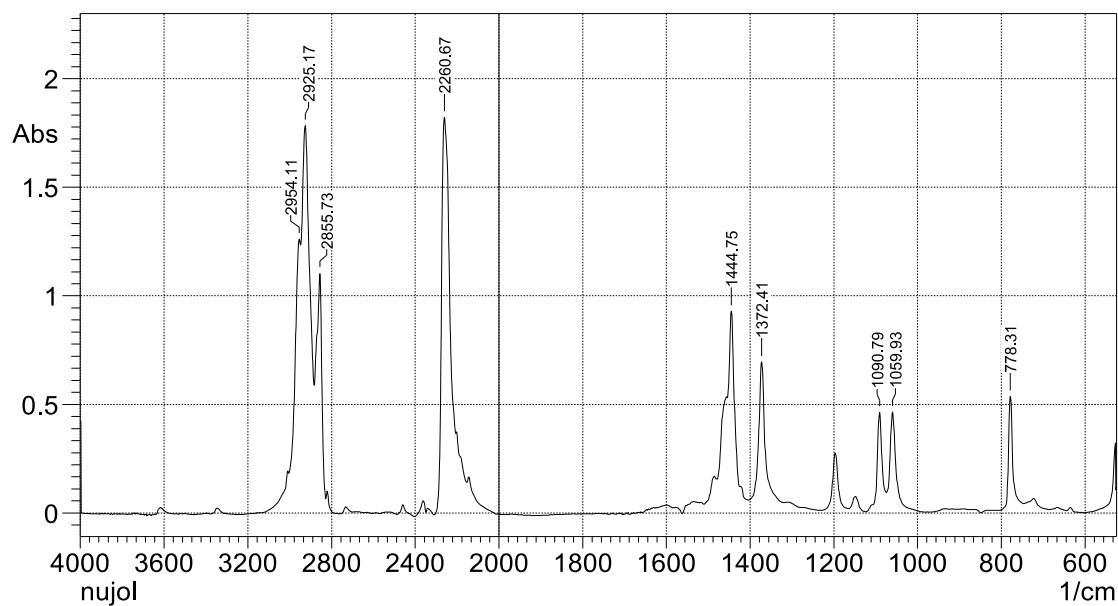


Figure S.1. IR spectra of compound 1·4PhMe in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2261 \text{ cm}^{-1}$.

SHIMADZU

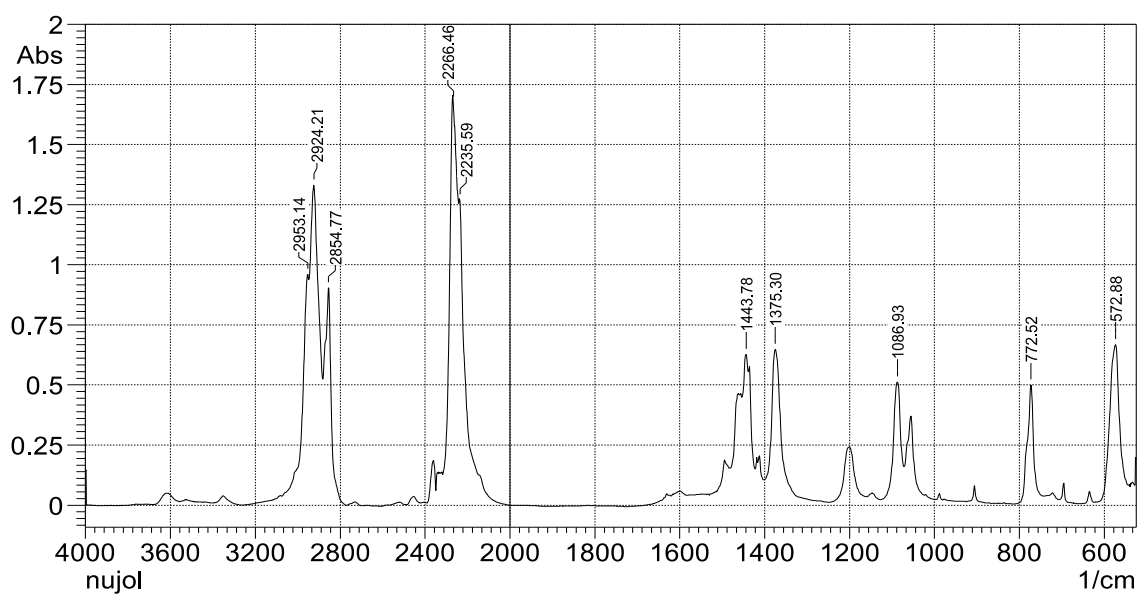


Figure S.2. IR spectra of compound 1·4PhCH=CH₂ in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2266 \text{ cm}^{-1}$.

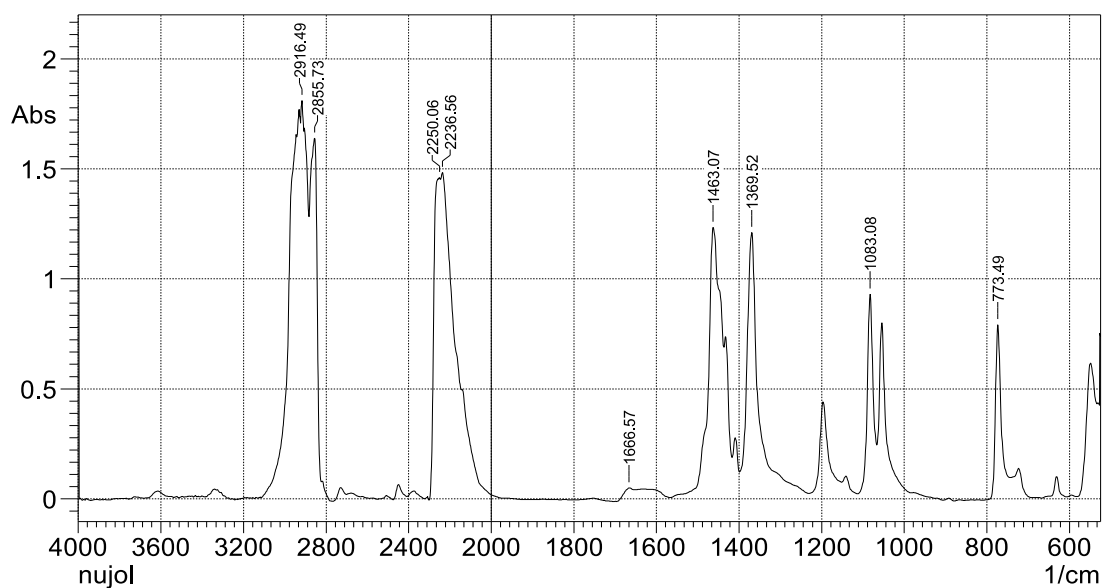


Figure S.3. IR spectra of compound 2 in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2236 \text{ cm}^{-1}$.

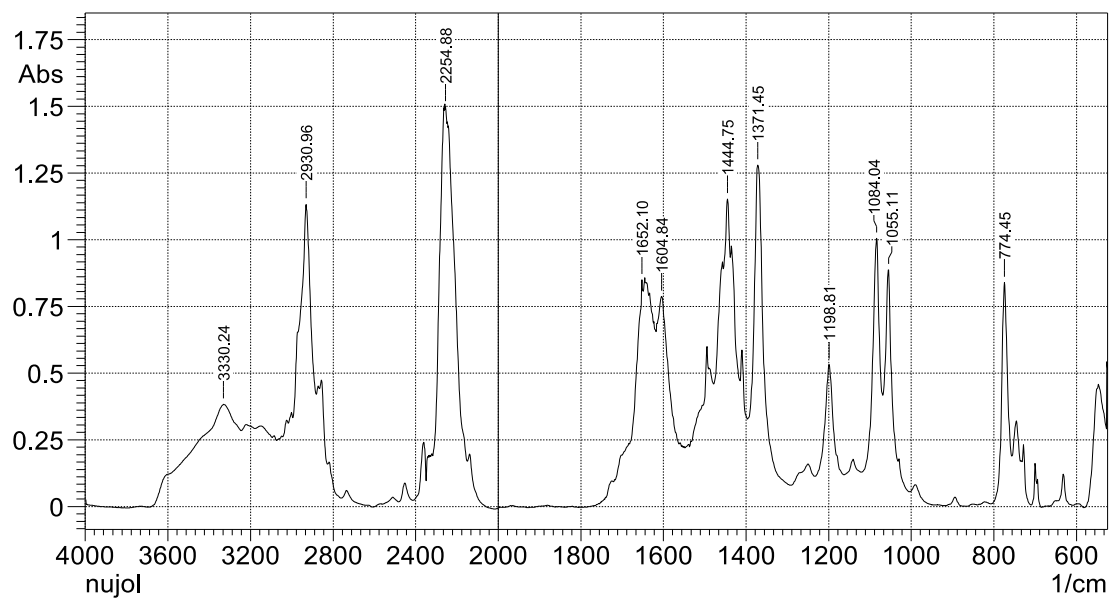


Figure S.4. IR spectra of compound 2-4PhMe in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2255 \text{ cm}^{-1}$.

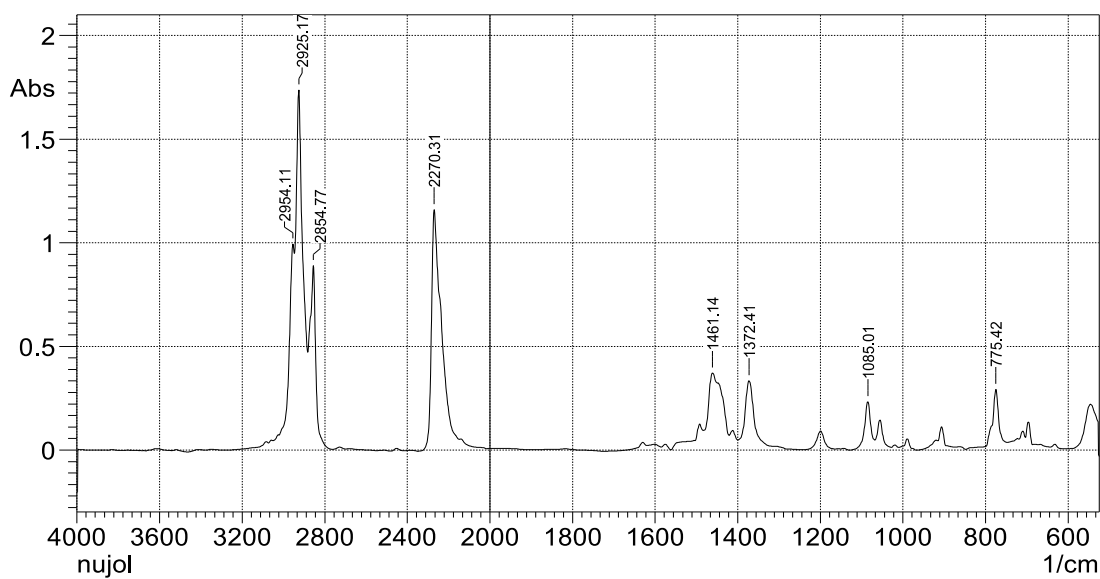


Figure S.5. IR spectra of compound **2** in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2270 \text{ cm}^{-1}$.

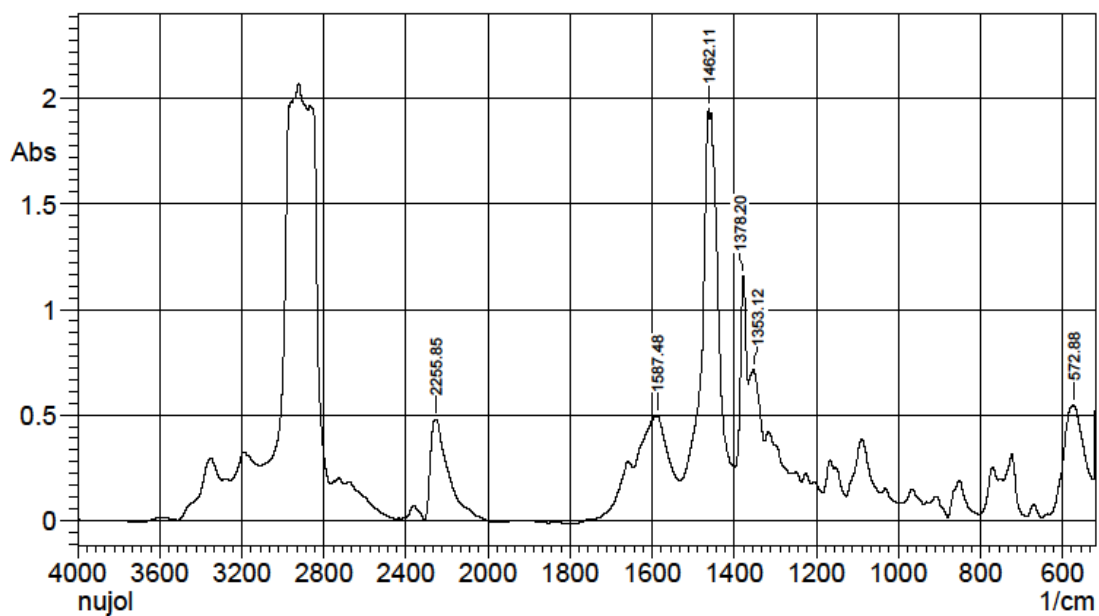


Figure S.6. IR spectra of compound **3** in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2256 \text{ cm}^{-1}$.

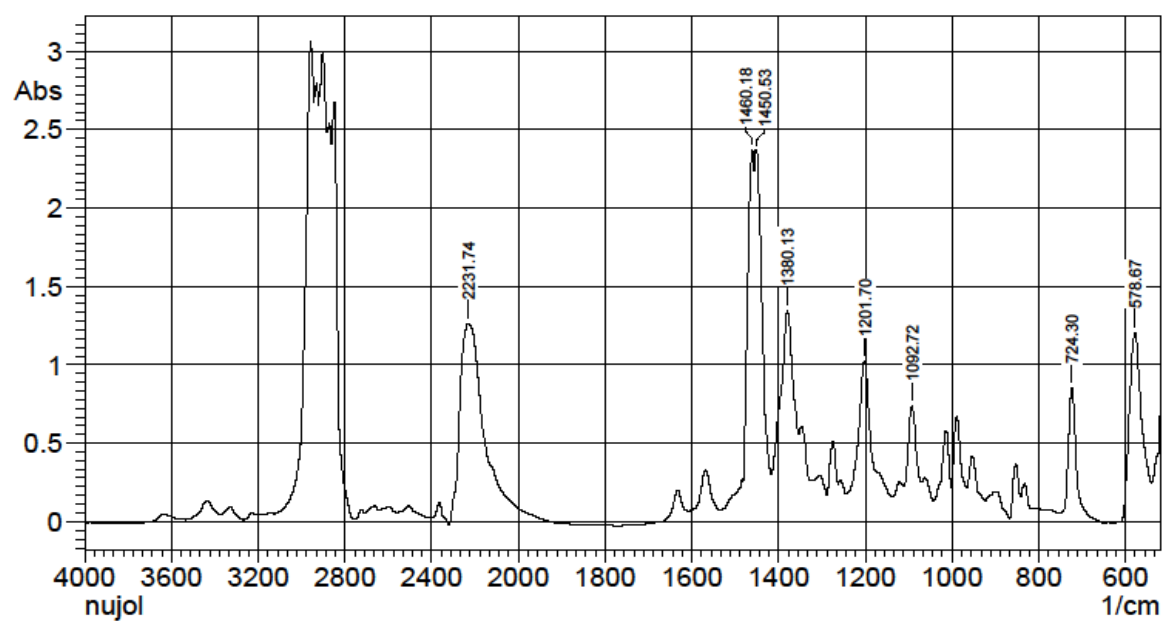


Figure S.7. IR spectra of compound 4 in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2232 \text{ cm}^{-1}$.

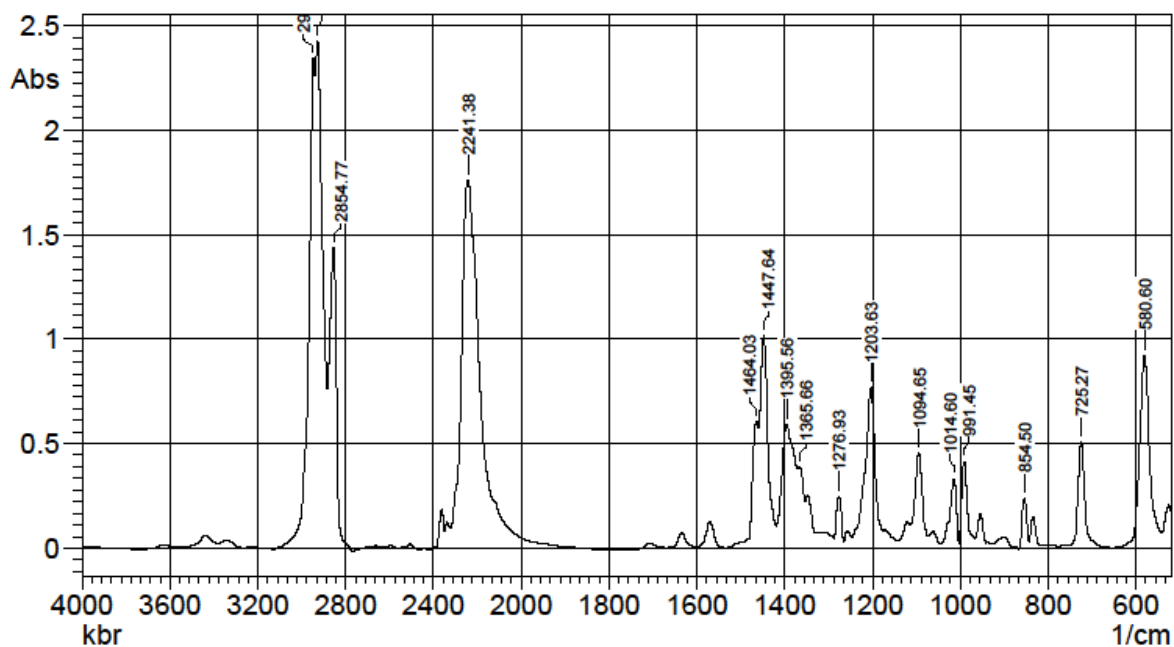


Figure S.8. IR spectra of compound 5 in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2241 \text{ cm}^{-1}$.

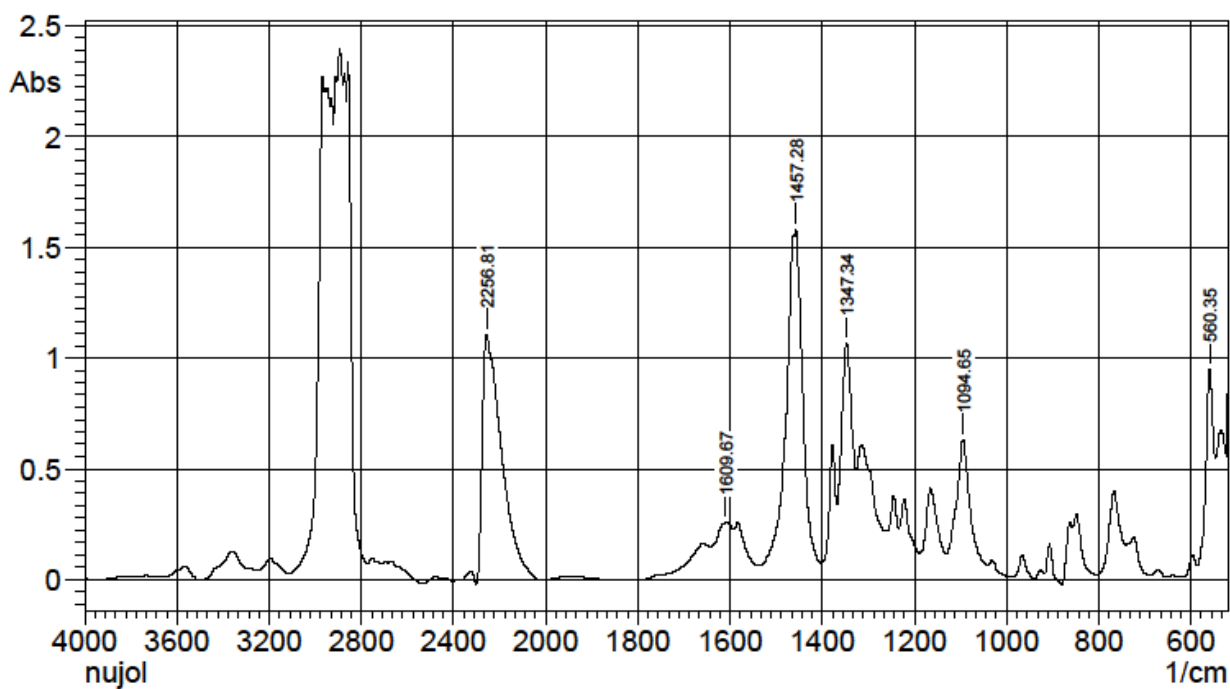


Figure S.9. IR spectra of compound 6 in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2257 \text{ cm}^{-1}$.

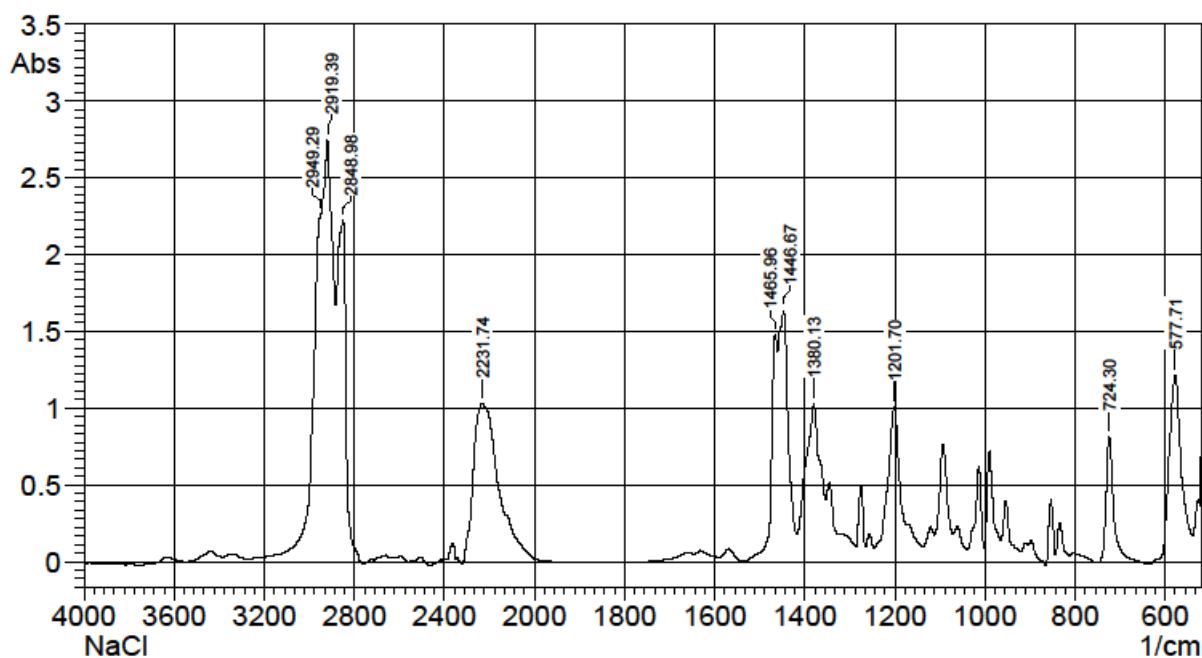


Figure S.10. IR spectra of compound 7 in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2232 \text{ cm}^{-1}$.

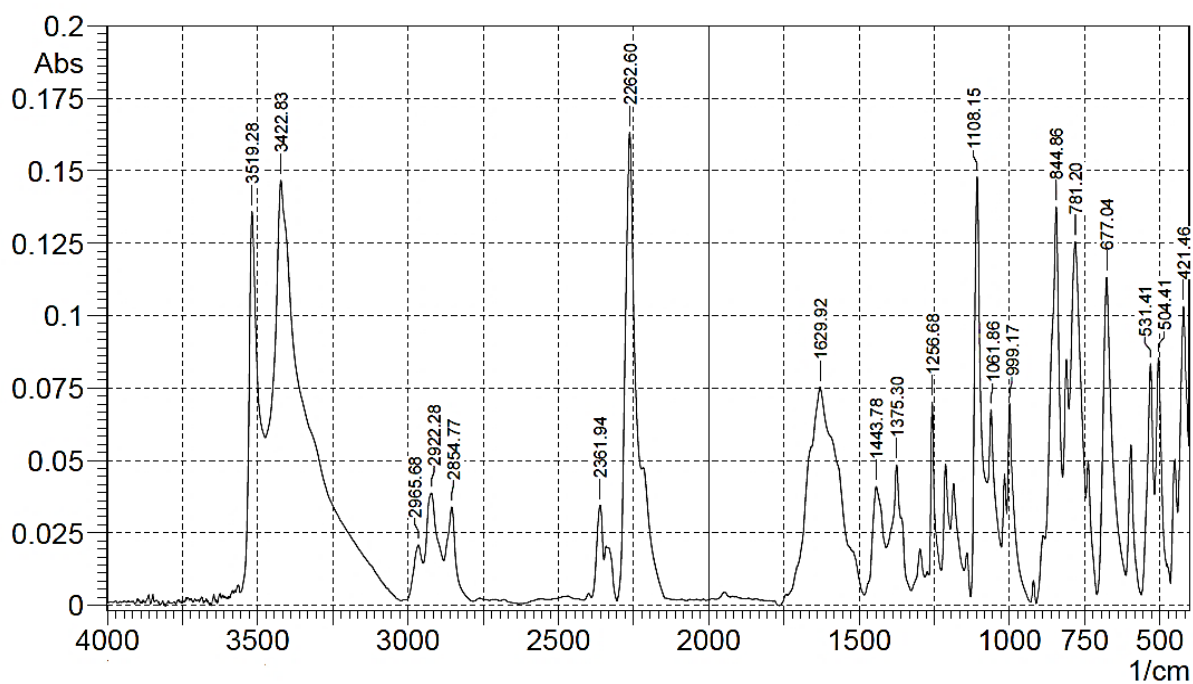


Figure S.11. IR spectra of compound **8** in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2262 \text{ cm}^{-1}$.

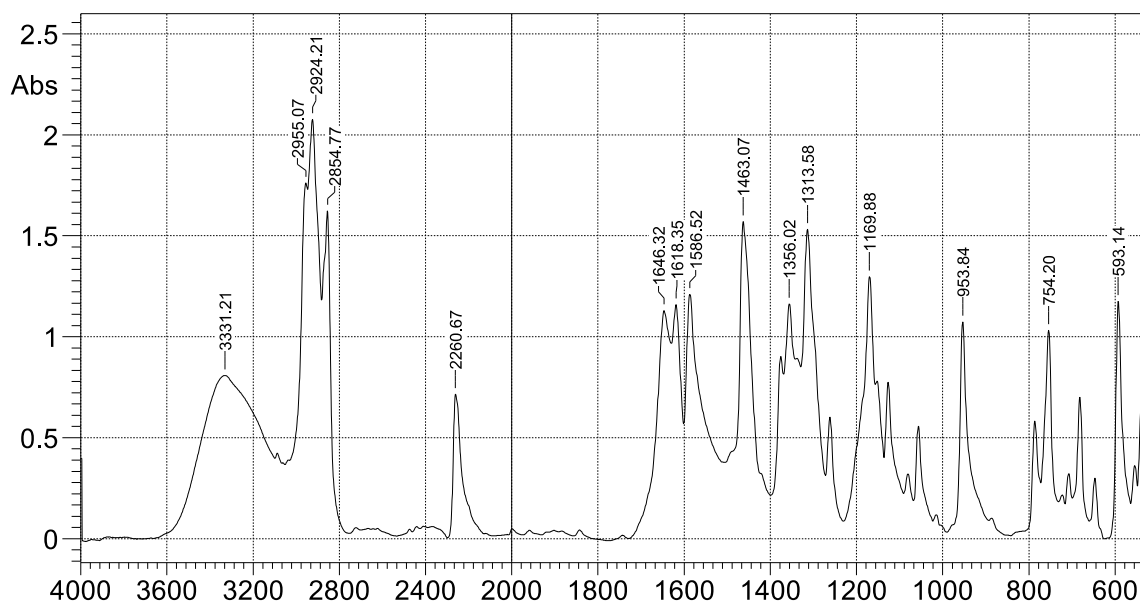


Figure S.12. IR spectra of compound **9** in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2261 \text{ cm}^{-1}$.

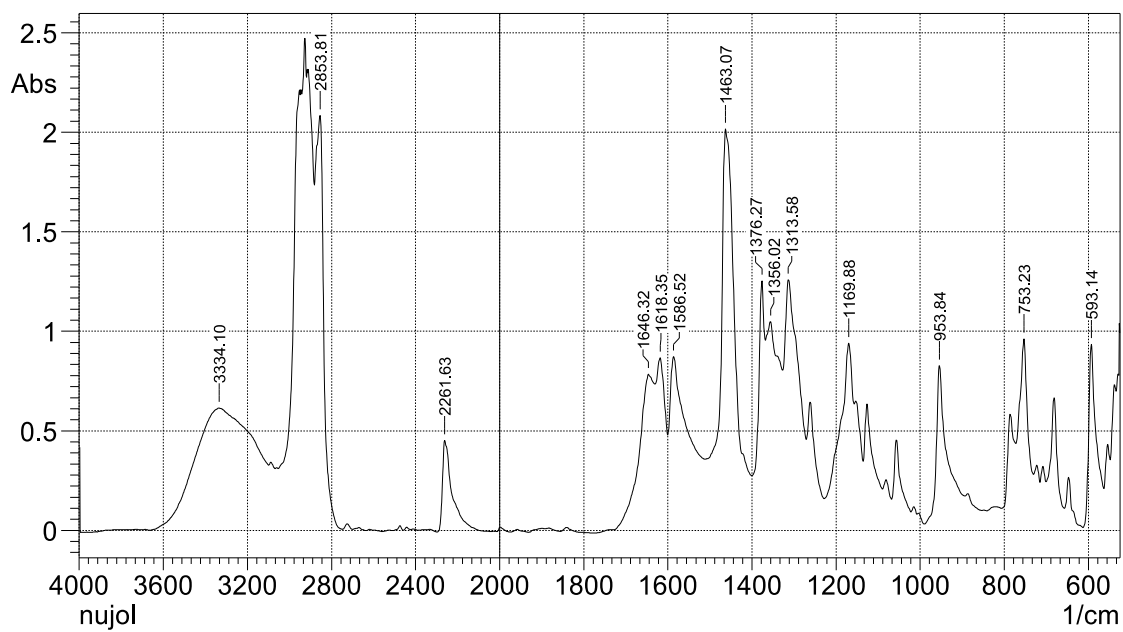


Figure S.13. IR spectra of compound **9**·2H₂O in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2262 \text{ cm}^{-1}$

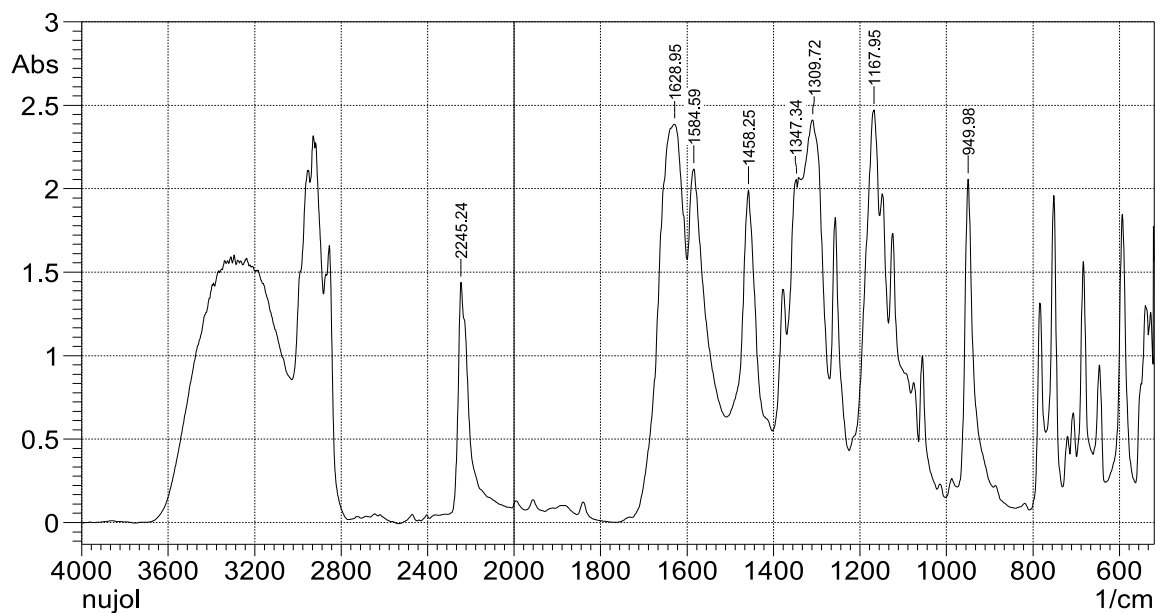


Figure S.14. IR spectra of compound **10** in Nujol, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2245 \text{ cm}^{-1}$

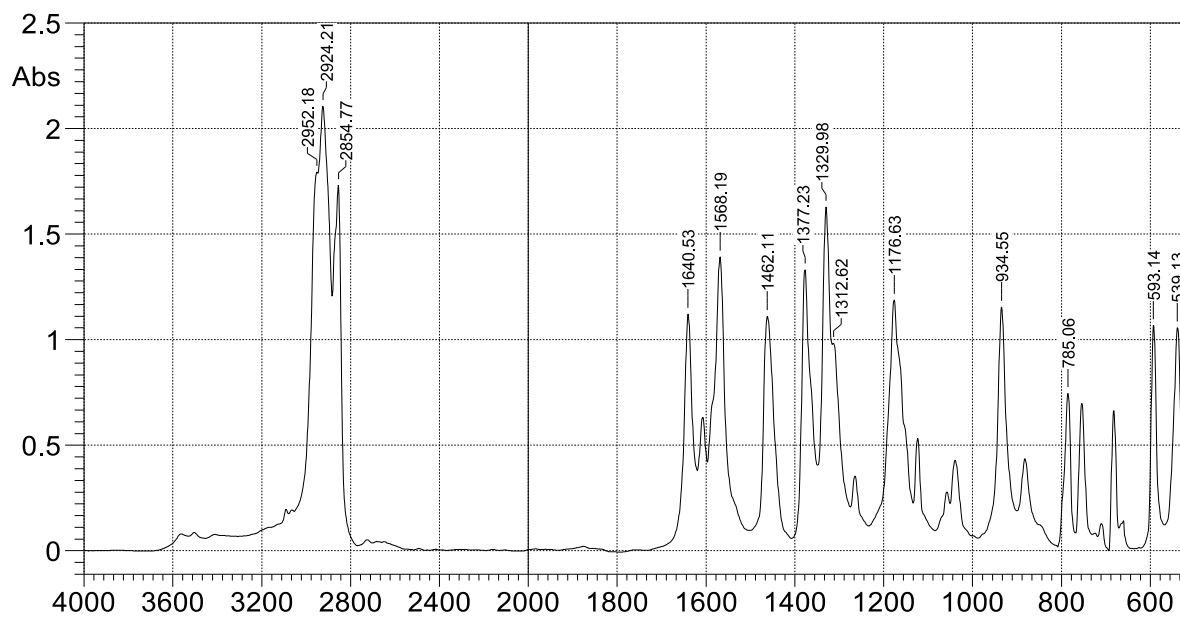


Figure S.15. IR spectra of compound 11 in Nujol.

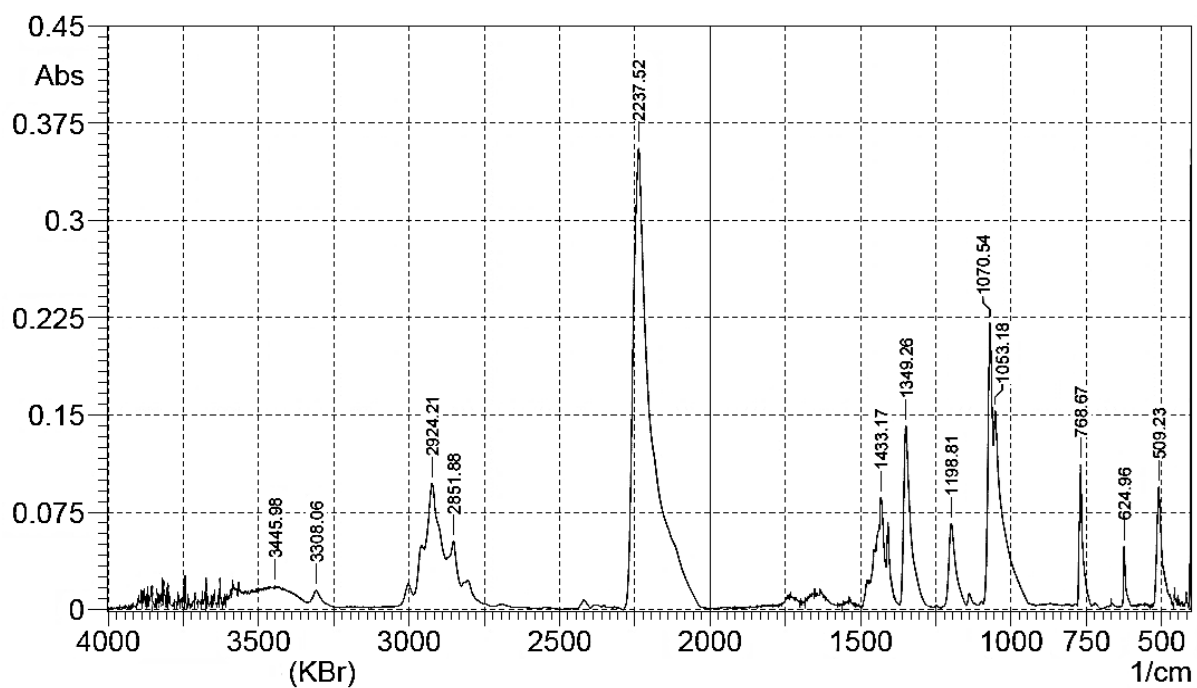


Figure S.16. IR spectra of compound 12 in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2237 \text{ cm}^{-1}$.

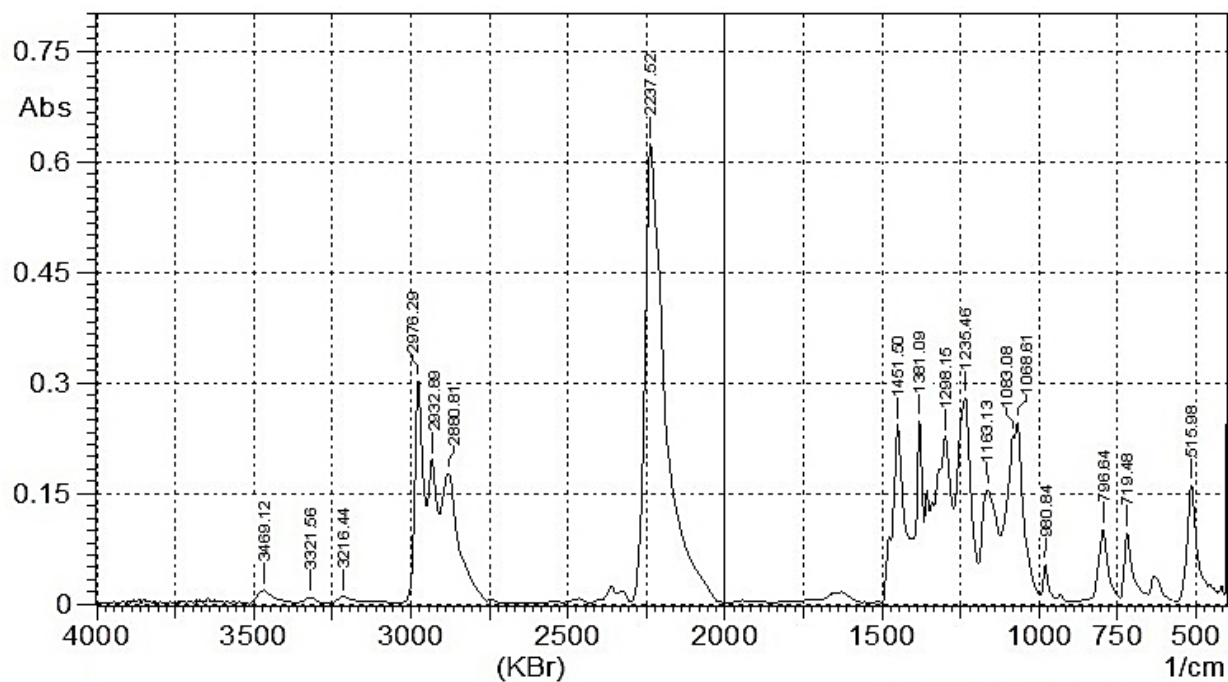


Figure S.17. IR spectra of compound 13 in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2237 \text{ cm}^{-1}$.

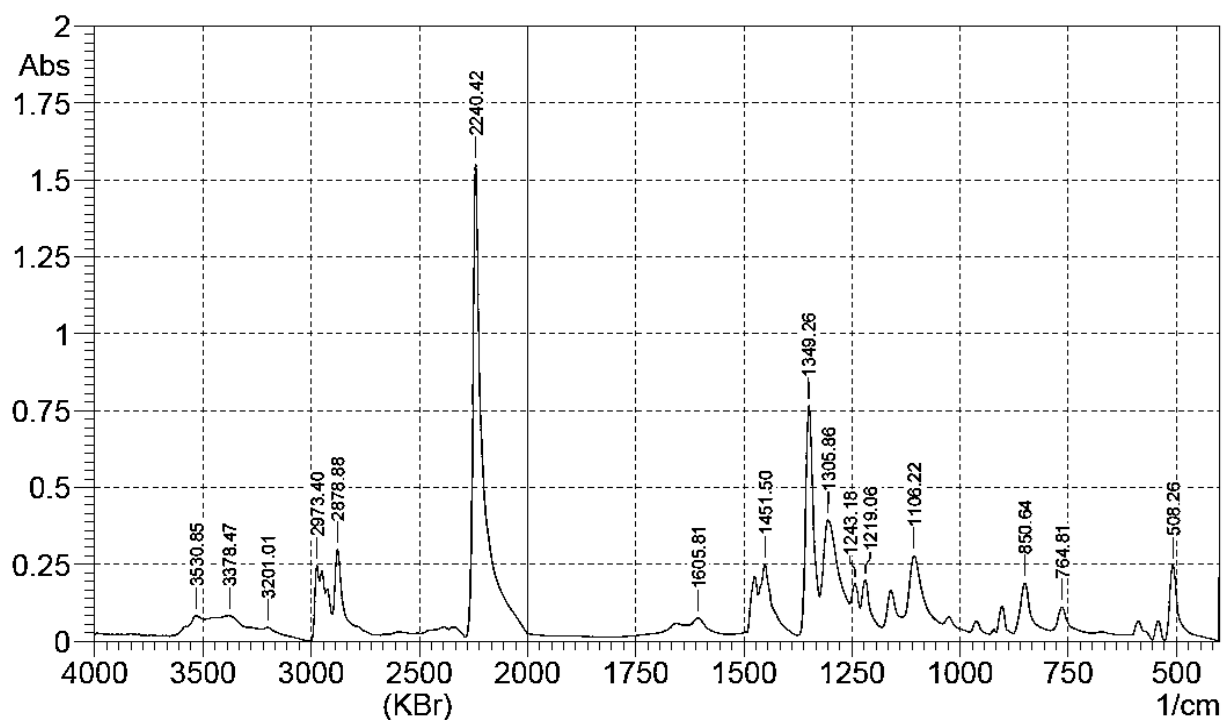


Figure S.18. IR spectra of compound 14 in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$.

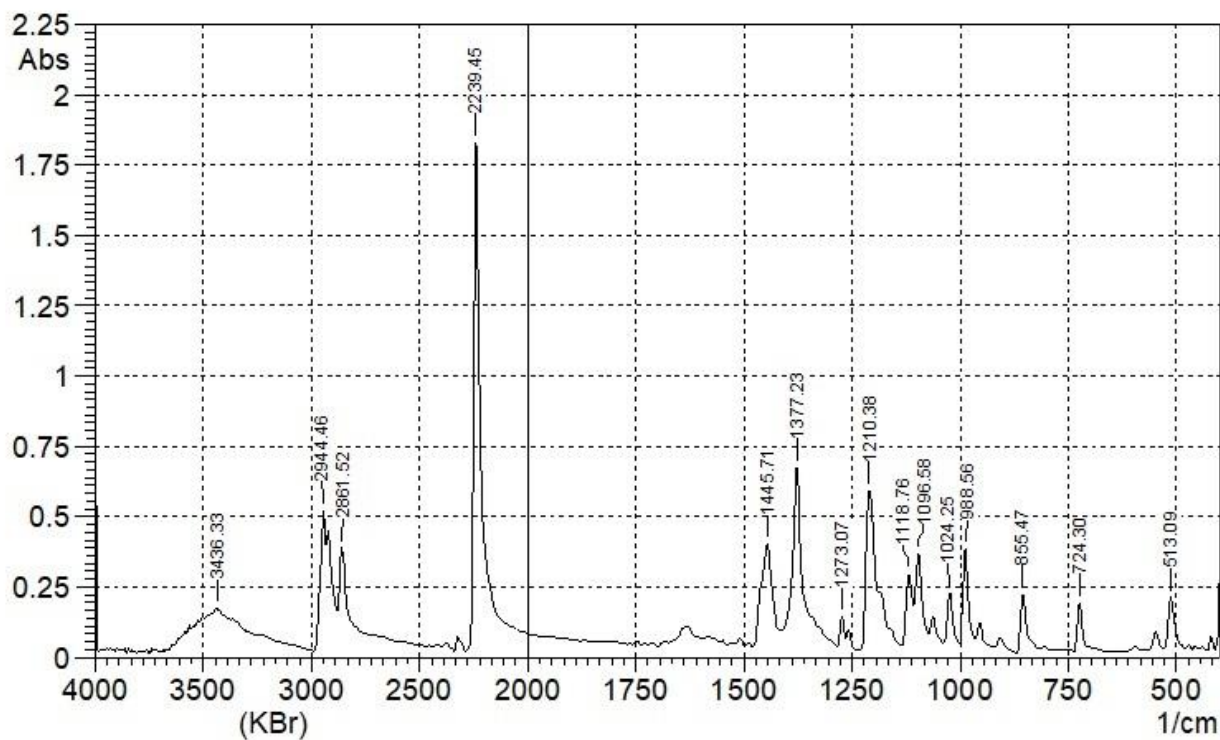


Figure S.19. IR spectra of compound 15 in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2239 \text{ cm}^{-1}$.

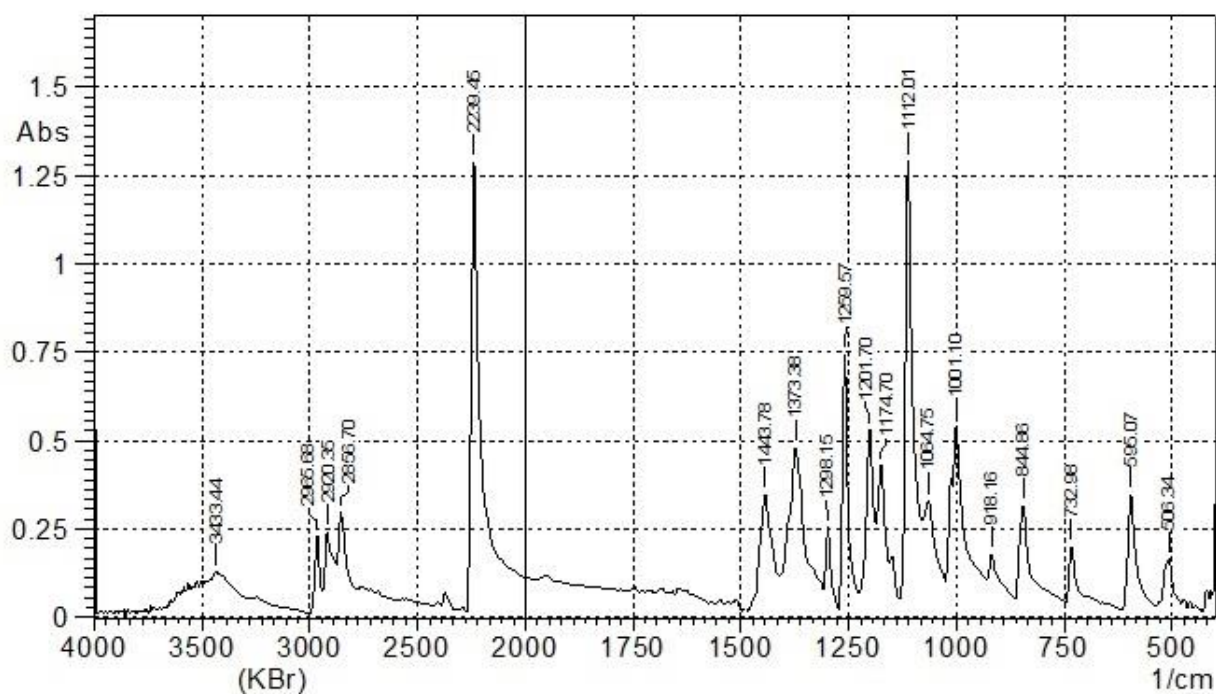


Figure S.20. IR spectra of compound 16 in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2239 \text{ cm}^{-1}$.

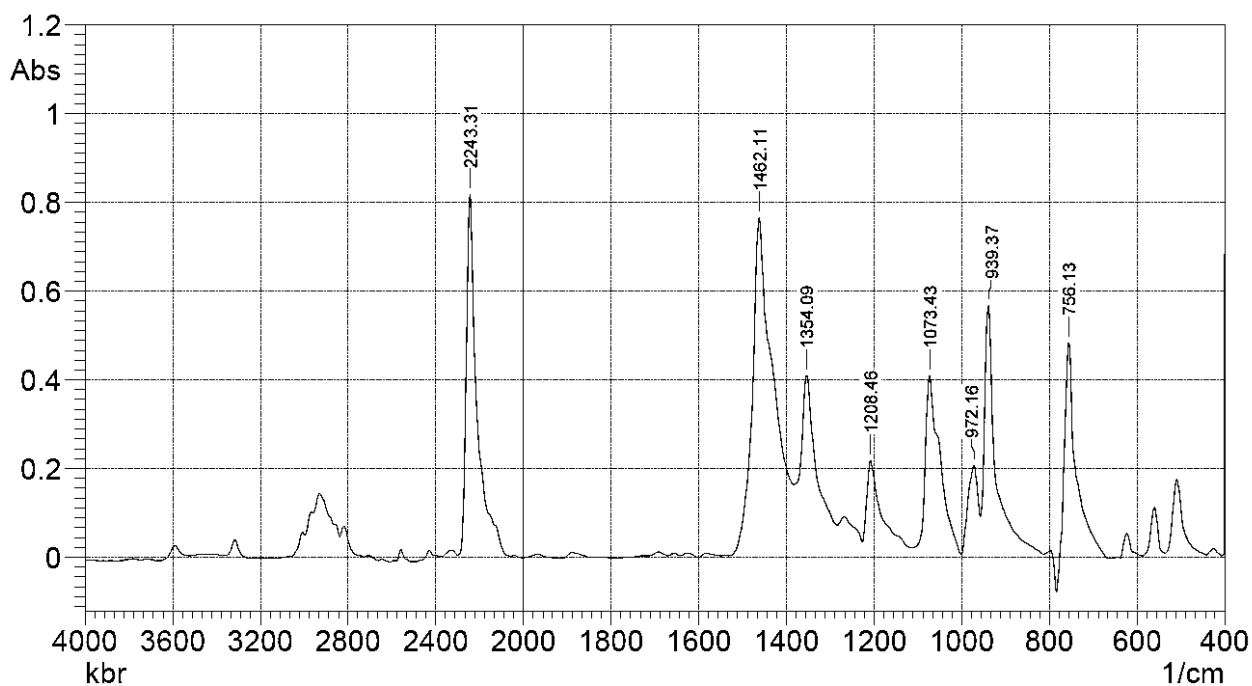


Figure S.21. IR spectra of compound 12-1,4-FIB in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2243 \text{ cm}^{-1}$.

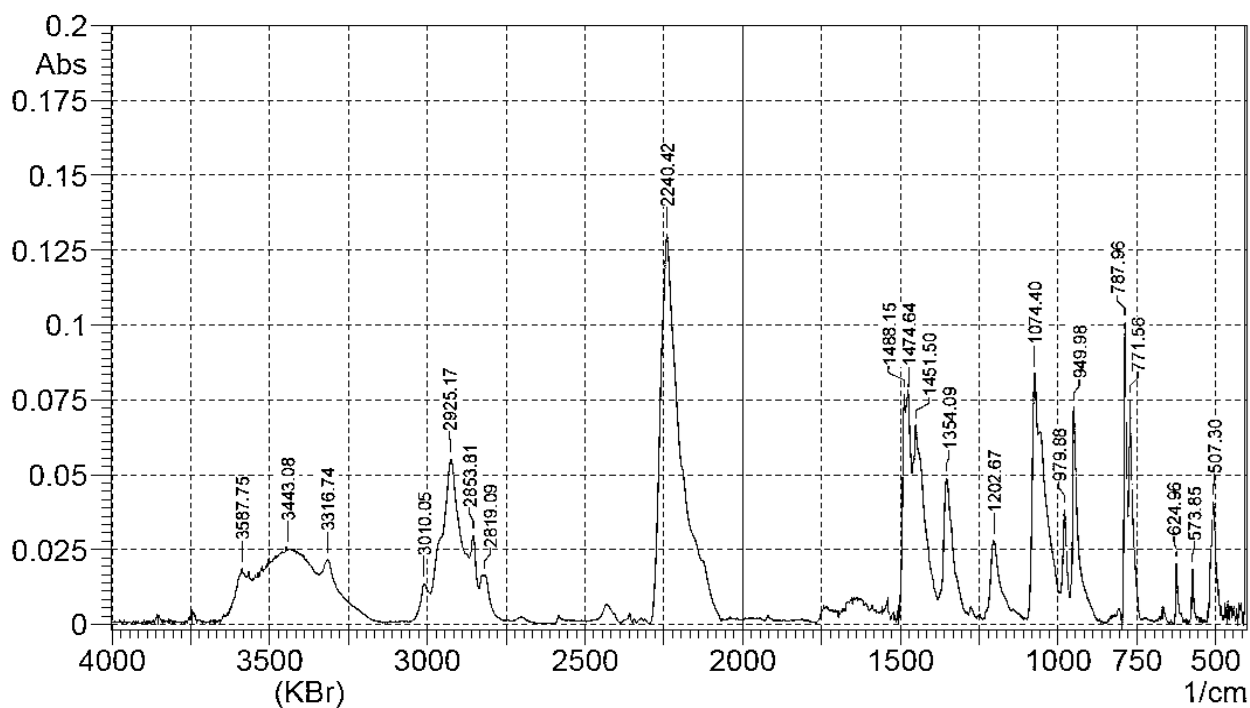


Figure S.22. IR spectra of compound 12-1,4-FBB in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2240 \text{ cm}^{-1}$.

Thermogravimetry

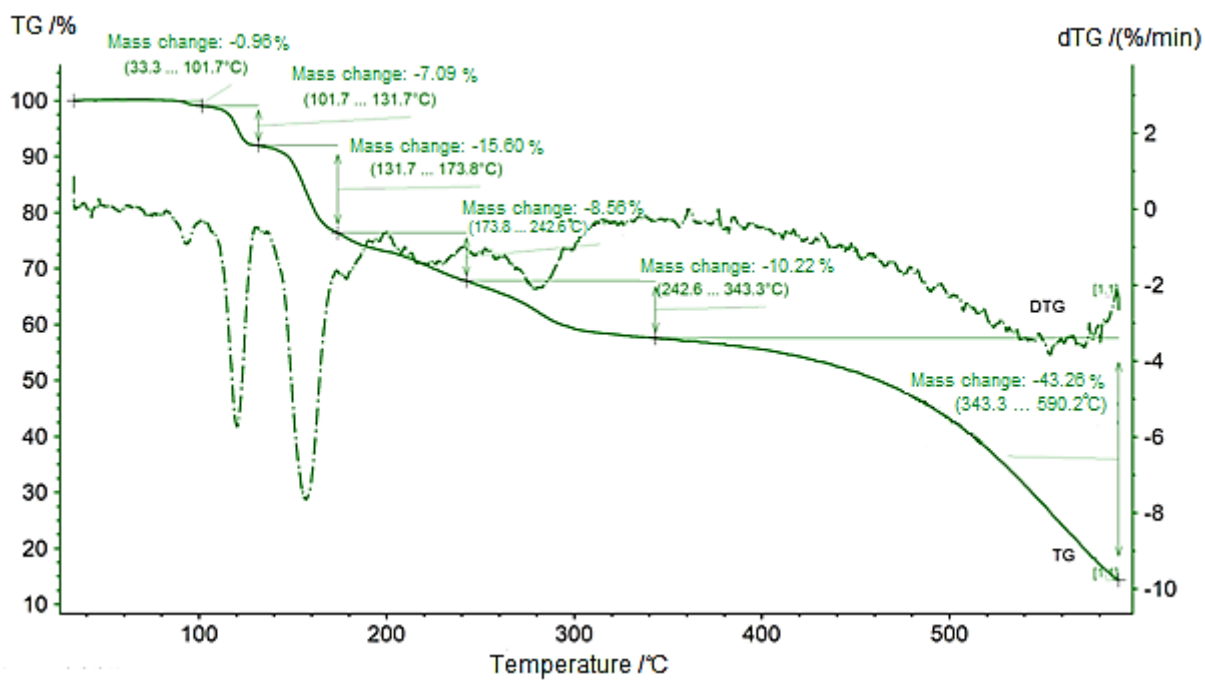


Figure S.23. TG/DTG-curve for cluster 1-4PhMe

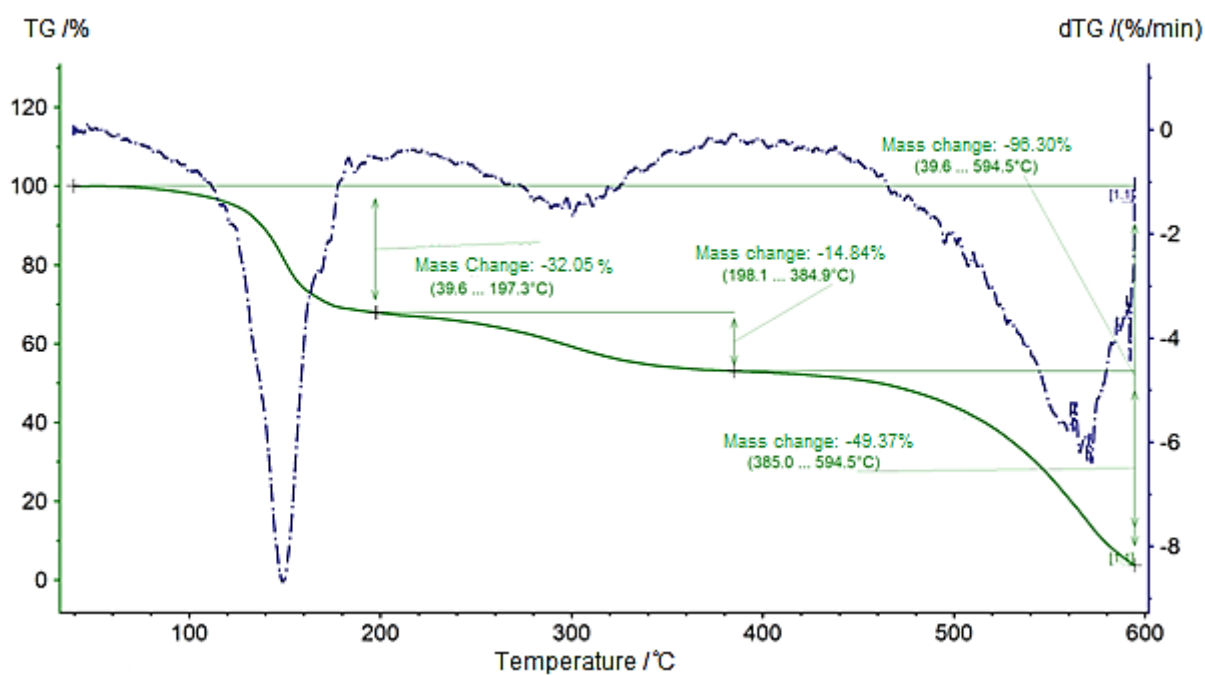


Figure S.24. TG/DTG-curve for cluster 2.

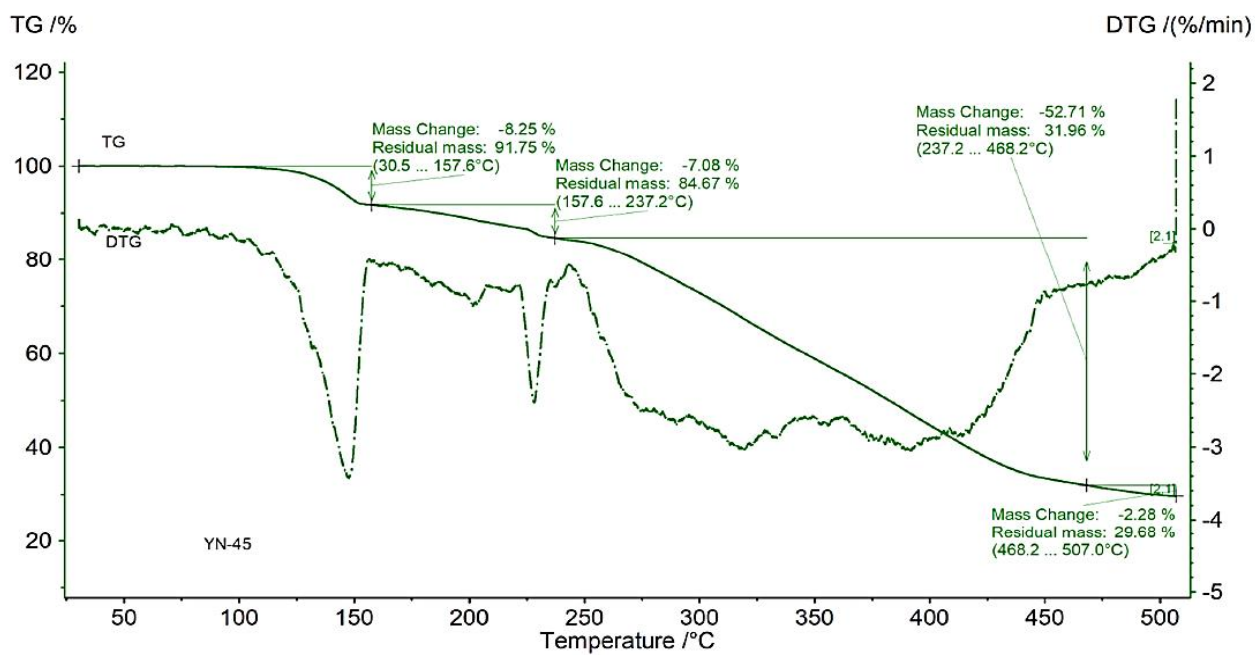


Figure S.25. TG/DTG-curve for compound $9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

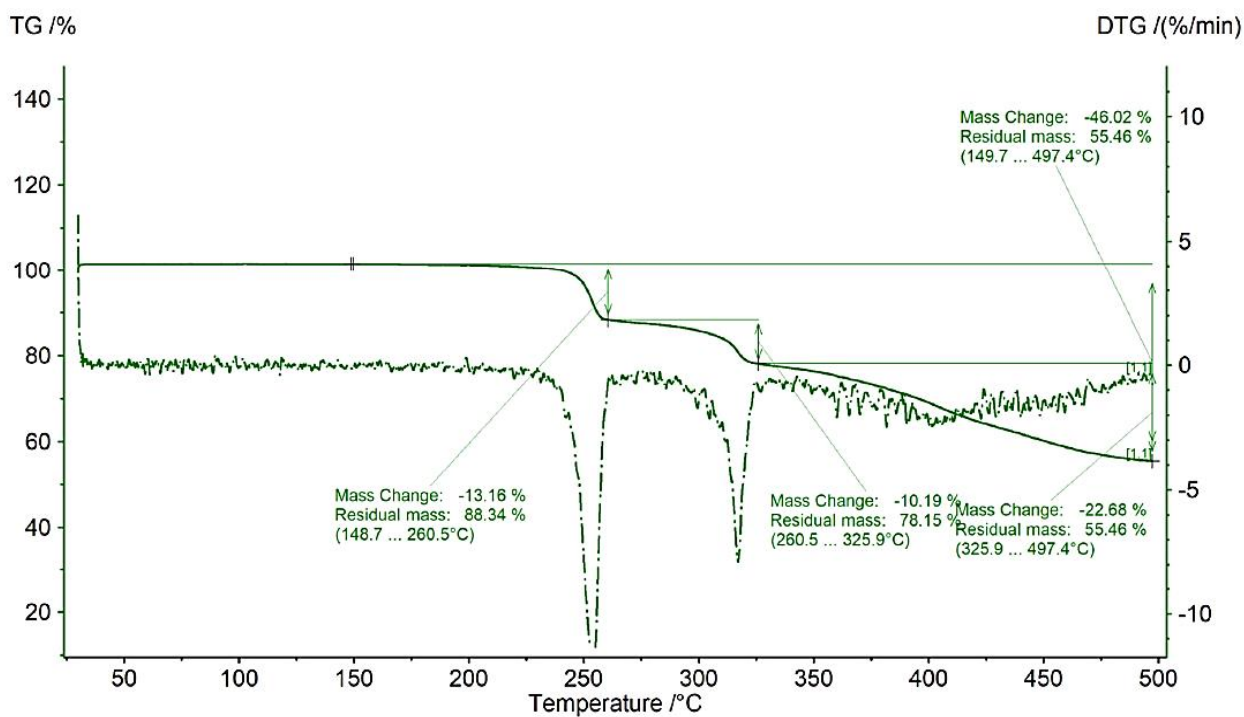


Figure S.26. TG/DTG-curve for compound 11.

XRS and XRPD

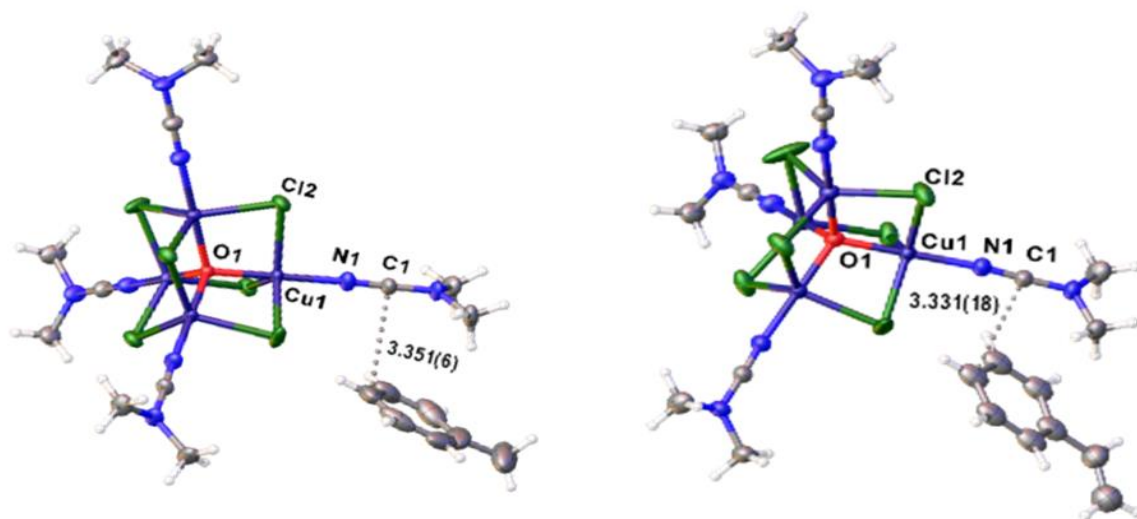


Figure S.27. Structures of compounds *1*·4PhMe (left) and *1*·4PhCH=CH₂ (right). Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability. 3 styrene molecules cut out for simplicity.

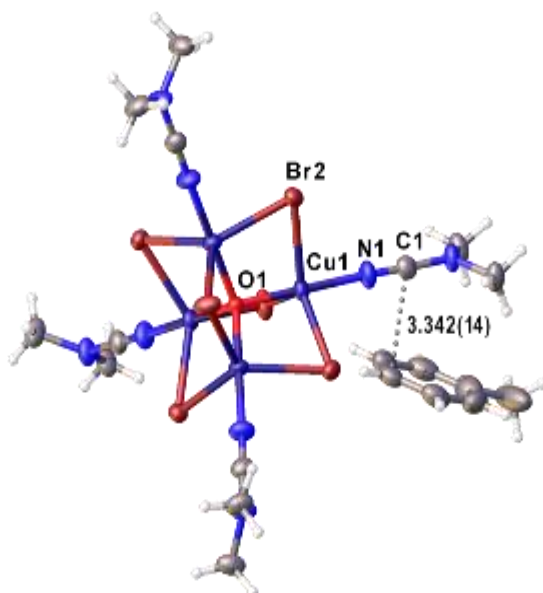


Figure S.28. Structure of compound *2*·4PhMe. Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability. 3 toluene molecules cut out for simplicity.

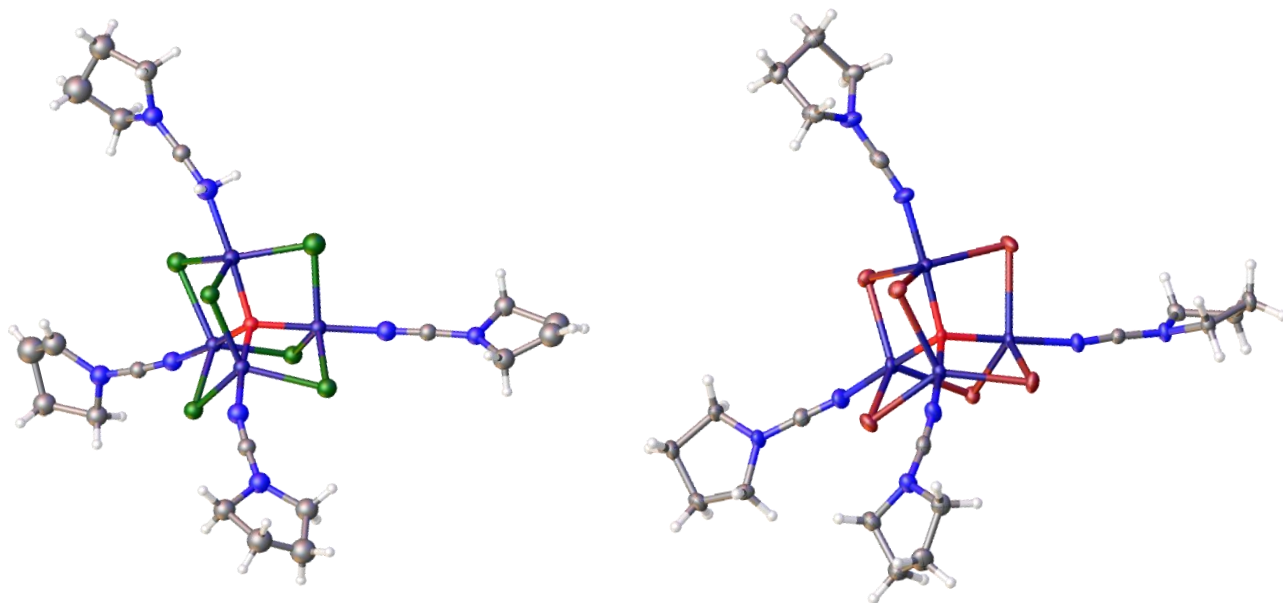


Figure S.29. Structures of compounds 3 (left) u 6 (right). Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

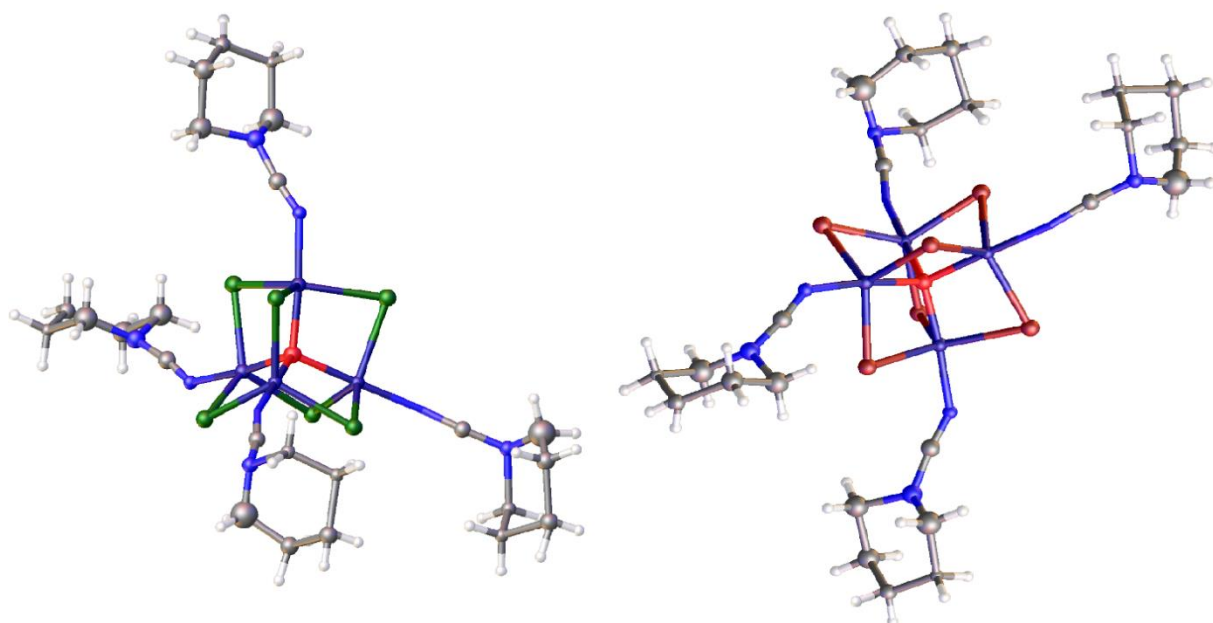


Figure S.30. Structures of compounds 4 (left) u 7 (right). Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

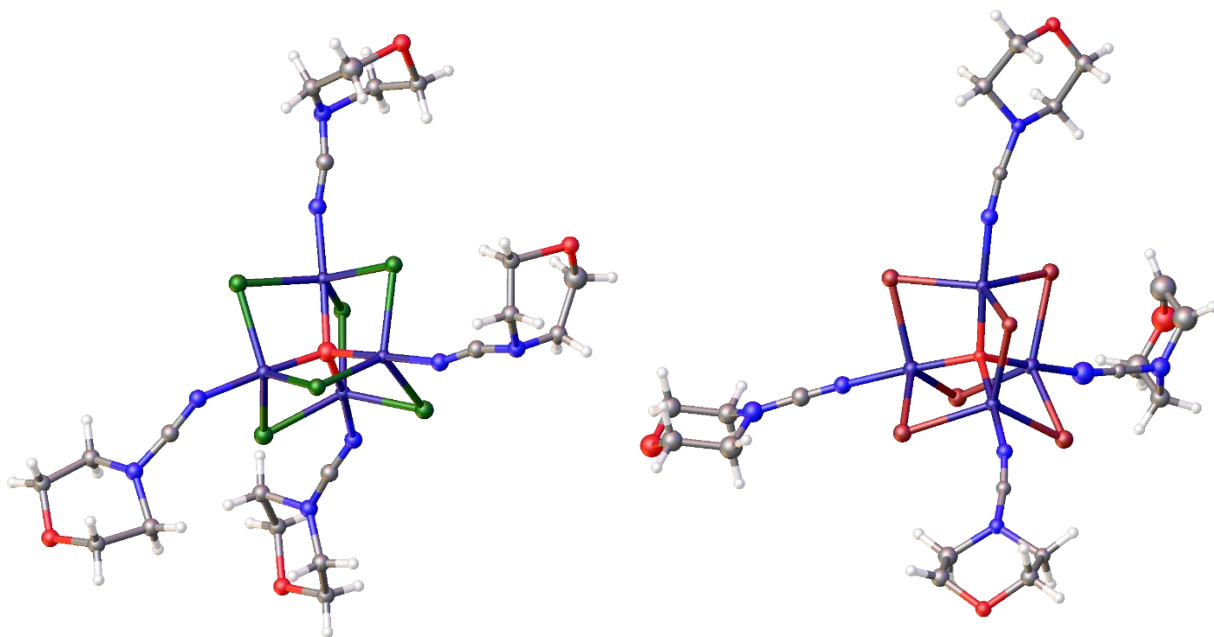


Figure S.31. Structures of compounds 5 (left) u 8 (right). Thermal ellipsoids are shown with a 50% probability.

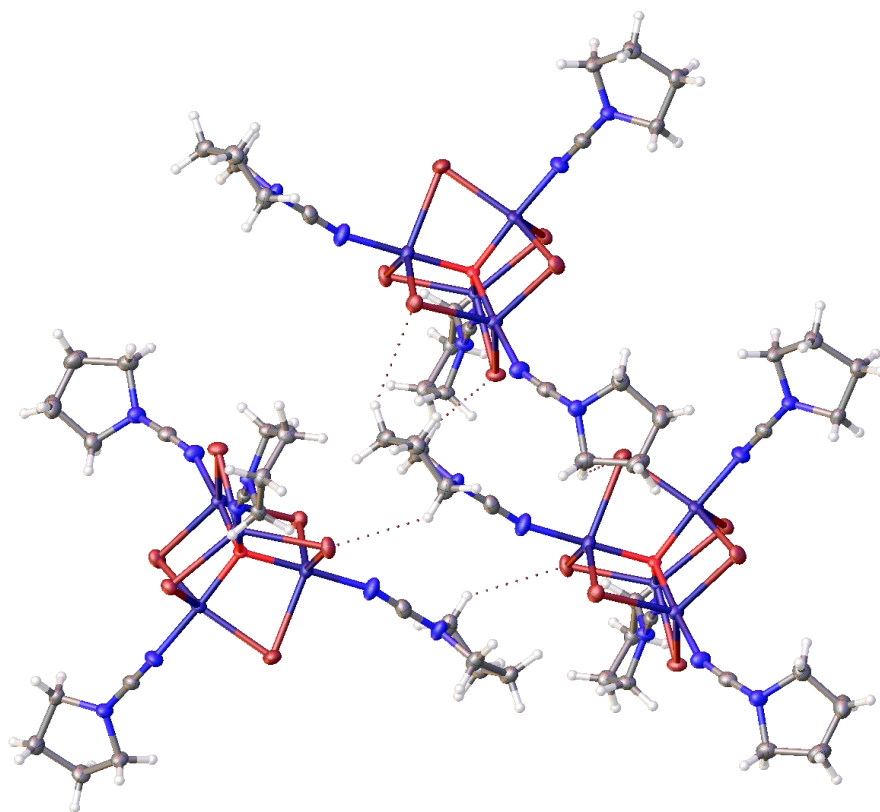


Figure S.32. Hydrogen contacts between clusters in compound 6 (red dotted line).

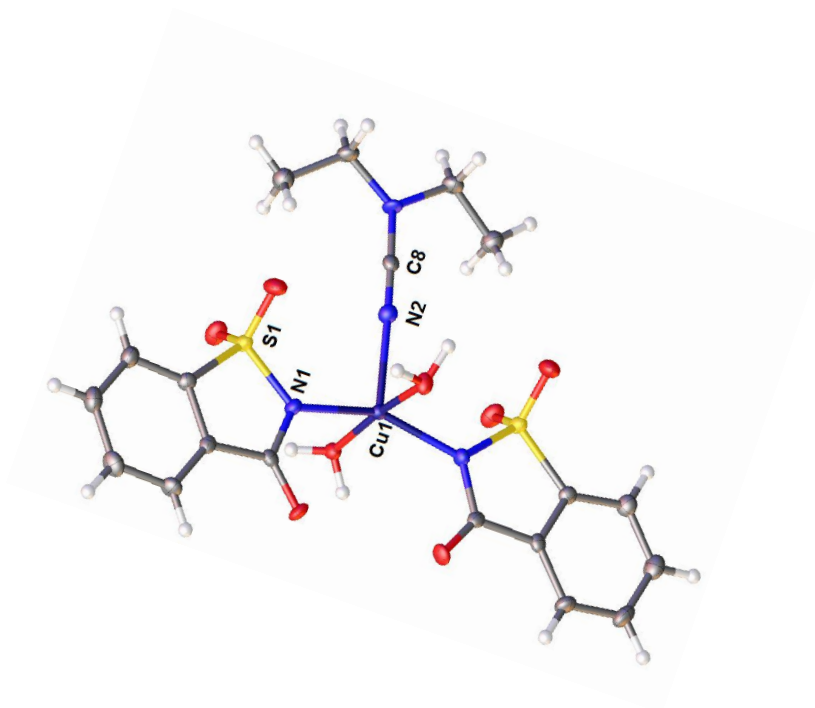


Figure S.33. Structure of compound 10. Thermal ellipsoids are shown with a 50%.

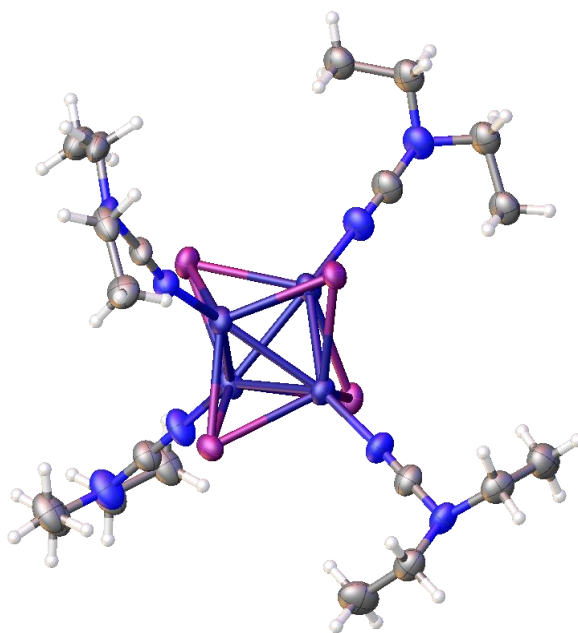


Figure S.34. Structure of compound 13. Thermal ellipsoids are shown with a 50%.

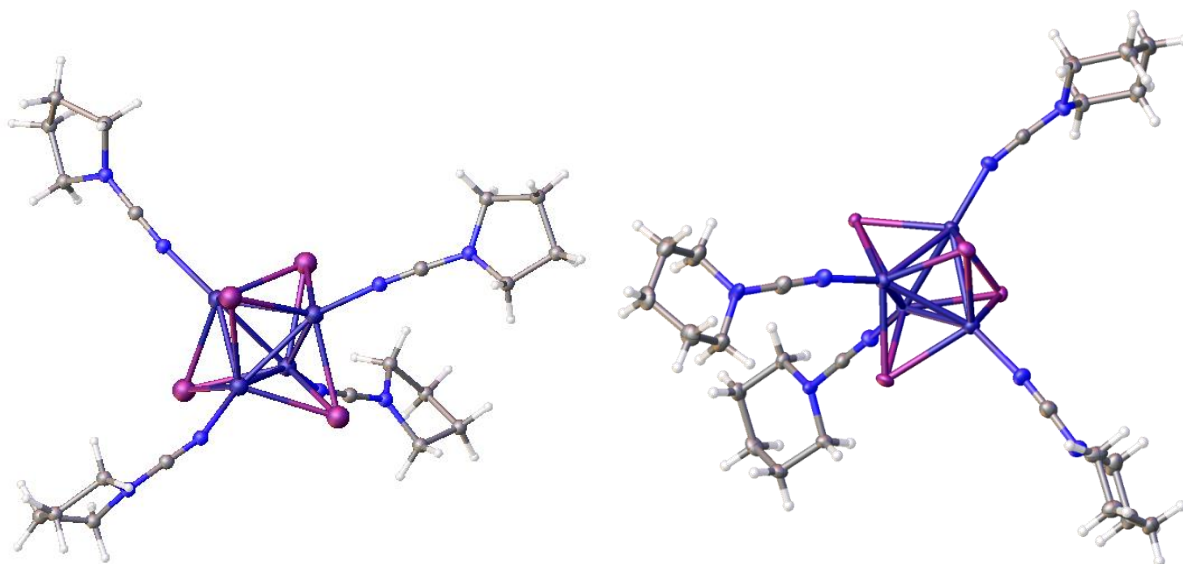


Figure S.35. Structures of compounds 14 (left) u 15 (right). Thermal ellipsoids are shown with a 50%.

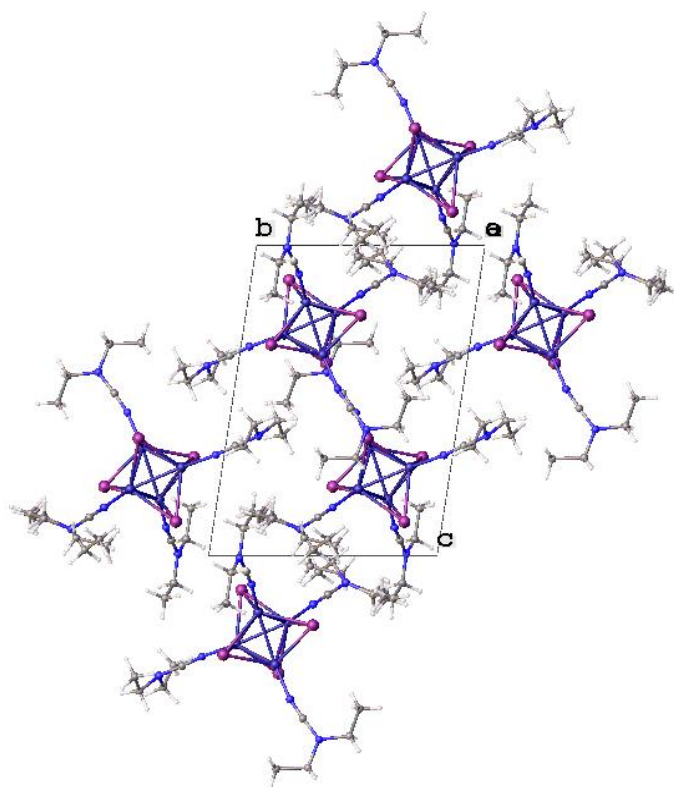


Figure S.36. View of the crystal packing for compound 13 along the a axis.

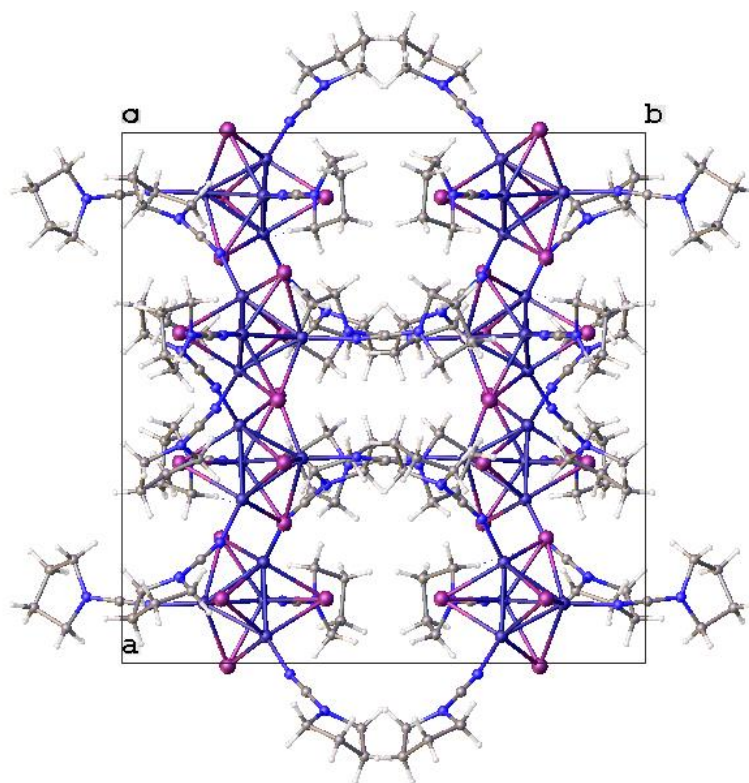


Figure S.37. View of the crystal packing for compound **14** along the *a* axis.

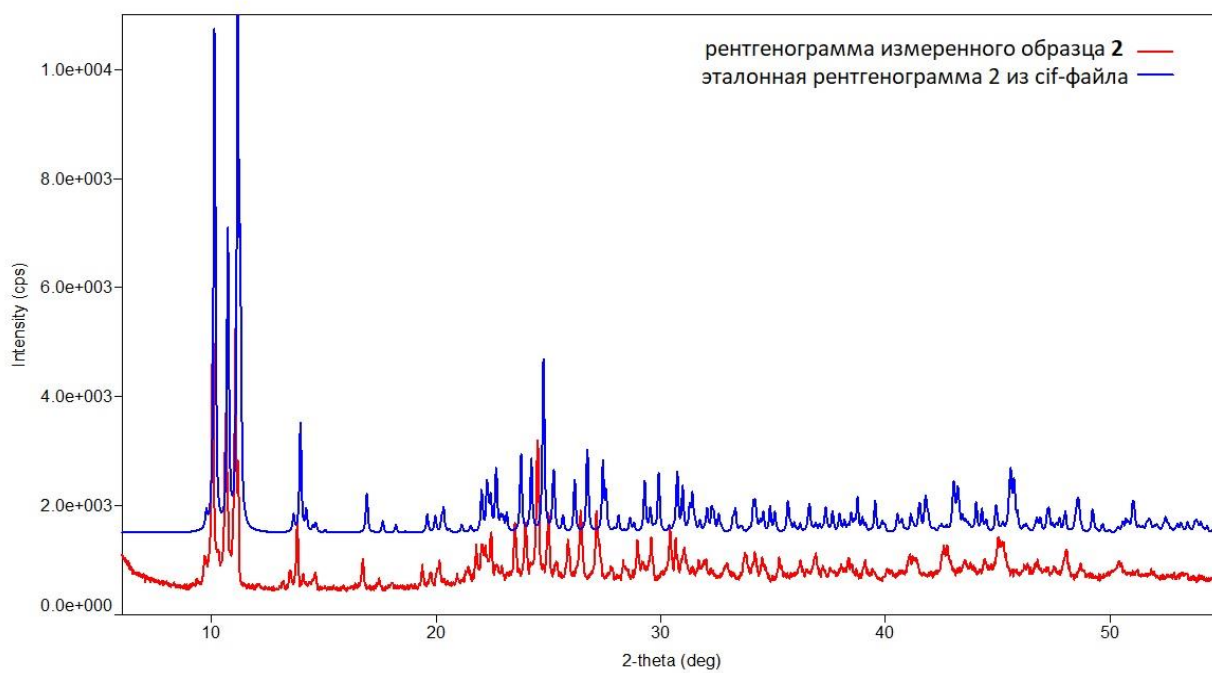


Figure S.38. Comparison of the powder X-ray diffractogram of sample **2** with the reference X-ray diffractogram calculated from the cif-file of the single crystal.

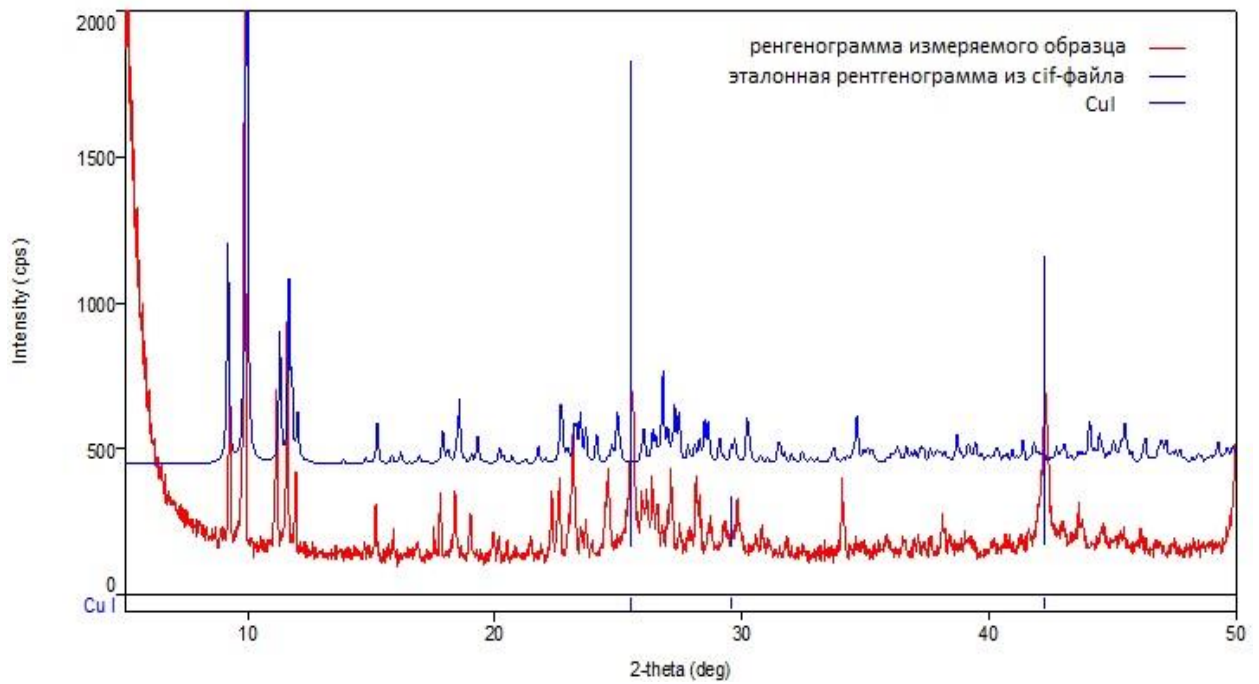


Figure S.39. Comparison of the powder X-ray diffractogram of sample **12-1,4-FBB** with the reference X-ray diffractogram calculated from the cif-file of the single crystal. (vertical blue lines - *CuI* impurity).

Table s.1. Crystallographic data for crystallosoolvates 12·1,4-FBB and 12·1,4-FIB.

Identification code	12·1,4-FBB (YN-250)	12·1,4-FIB (YN-66)
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₄ Br ₂ Cu ₄ F ₄ I ₄ N ₈	C ₁₈ H ₂₄ N ₈ F ₄ Cu ₄ I ₆
Formula weight	1350.03	1444.01
Temperature/K	100(2)	100(2)
Syngony	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a/Å	16.7397(2)	17.4766(4)
b/Å	11.01000(10)	11.00847(16)
c/Å	20.5560(3)	20.4872(4)
α/°	90	90
β/°	110.7190(10)	112.901(3)
γ/°	90	90
Volume /Å ³	3543.54(8)	3630.87(13)
Z	4	4
ρ _{calc} /cm ³	2.531	2.642
μ/mm ⁻¹	33.107	43.085
F(000)	2488.0	2632.0
Crystal size/mm ³	0.18 × 0.12 × 0.06	0.09 × 0.08 × 0.06
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection, °	5.644 to 139.984	5.49 to 154.068
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 24	-21 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	32828	40476
Independent reflections	6721 [R _{int} = 0.0660, R _{sigma} = 0.0427]	7547 [R _{int} = 0.0505, R _{sigma} = 0.0294]
Data/restraints/parameters	6721/0/369	7547/1/373
Goodness-of-fit on F ²	1.056	1.039
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0877	R ₁ = 0.0278, wR ₂ = 0.0702
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.0893	R ₁ = 0.0291, wR ₂ = 0.0710
Largest diff. peak/hole, e Å ⁻³	1.14/-1.36	1.09/-1.24

Bibliography

1. A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Copper, Nickel, and Cobalt // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119, № 6, P. 3730–3961;
2. A. Hossain, A. Bhattacharyya, O. Reiser. Copper's rapid ascent in visible-light photoredox catalysis // *Science* 2019. Vol. 364, №6439, P. eaav9713;
3. B. Pashaei, S. Karimi, H. Shahroosvand, P. Abbasi, M. Pilkington, A. Bartolotta, E. Fresta, J. Fernandez-Cestau, R. D. Costa, F. Bonaccorso. Polypyridyl ligands as a versatile platform for solid-state light-emitting devices // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, P. 5033–5139;
4. H. J. Tributsch. On the significance of the simultaneity of electron transfer and cooperation in electrochemistry // *Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 331, P. 783–800;
5. J. L. Hughes, E. Krausz. The chemical problem of energy change: multi-electron processes // *Aust. J. Chem.* 2012, Vol. 65, № 6, P. 591–596;
6. J. Troyano, F. Zamora and S. Delgado. Copper(I)–iodide cluster structures as functional and processable platform materials // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50, P. 4606–4628;
7. L. C. Zhang, F. Y. Lin, M. Ye, D. J. Tian, J. W. Jin, Y. P. Huang, Y. Q. Jiang, Y. R. Wang and X. Chen. A portable, battery-powered photoelectrochemical aptasensor for field environment monitoring of *E. coli* O157:H7 // *Sens. Actuators B Chem.* 2021, Vol. 346, 130496;
8. S. Perruchas. Molecular copper iodide clusters: a distinguishing family of mechanochromic luminescent compounds // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, № 35, P. 12031–12044;
9. G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, M. Sansotera, G. Terraneo. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 39, P. 3772–3783;
10. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different // *Accounts Chem. Res.* 2014. Vol. 47, № 8, P. 2514–2524;
11. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. G. Ma, J. S. Murray. An overview of halogen bonding // *J. Mol. Model* 2007. Vol.13, P. 305–311;
12. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark. Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective // *Phys. Chem.* 2013. Vol. 15, P. 11178–11189;
13. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo. Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, P. 677–695;

14. C. von Essen, K. Rissanen, R. Puttreddy. Halogen Bonds in 2,5-Dihalopyridine-Copper(I) Halide Coordination Polymers // *Materials* 2019. Vol. 12, № 20, 3305;
15. S. A. Adonin, M. A. Petrov, P. A. Abramov, A. S. Novikov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin. Halogen bonding in heteroleptic Cu(II) 2-iodobenzoates // *Polyhedron* 2019. Vol. 171, P. 312–316;
16. R. Puttreddy, A. Peuronen, M. Lahtinen, K. Rissanen. Metal-bound Nitrate Anion as an Acceptor for Halogen Bonds in mono-Halopyridine-Copper(II) nitrate Complexes // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19, № 7, P. 3815–3824;
17. V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro. Additions to Metal-Activated Organonitriles // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102, № 5, P. 1771–1802;
18. V. P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin. Metal-mediated and metal-catalyzed reactions of isocyanides // *Chem. Rev.* 2015, Vol. 115, № 7, P. 2698–2779;
19. T. Fujimori, S. Yamada, H. Yasui, H. In. Y. Sakurai, T. Ishida. Orally active antioxidative copper(II) aspirinate: synthesis, structure characterization, superoxide scavenging activity, and in vitro and in vivo antioxidative evaluations // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 10, № 8, P. 831–841;
20. A. S. Potapov, E. A. Nudnova, G. A. Domina, L. N. Kirpotina, M. T. Quinn, A. I. Khlebnikov, I. A. Schepetkin. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase-like activity of novel bis(pyrazole)-2,2'-bipyridyl mixed ligand copper(II) complexes // *Dalton Trans.* 2009. P. 4488–4898;
21. Q. Zhang, J. L. Liu, X. X. Feng, J. C. Liu. Nitrile-containing copper(II) porphyrin coordination complexes for efficient anticancer activity and mechanism research // *New J. Chem.* 2021, Vol. 45, P. 5221–5227;
22. J. F. Cadavid-Vargas, I. E. Leon, S. B. Etcheverry, E. Santi, M. H. Torre, A. L. Di Virgilio. Copper(II) Complexes with Saccharinate and Glutamine as Antitumor Agents: Cytoand Genotoxicity in Human Osteosarcoma Cells // *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.* 2017. Vol. 17, № 3, P. 424–433;
23. J. A. Davies, C. M. Hockensmith, V. Yu. Kukushkin, Y. N. Kukushkin, *Synthetic Coordination Chemistry: Principles and Practice*, 1996, 472 pp;
24. N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin. Coordination chemistry of dialkylcyanamides: Binding properties, synthesis of metal complexes, and ligand reactivity // *Coord. Chem. Rev.* 2013, Vol. 257, № 15, P. 2293–2316;
25. N. A. Bokach. Reactions of Disubstituted Cyanamide Ligands in 3d-Metal Complexes // *Rus. J. of Coord. Chem.* 2018. Vol. 44, P. 227–242;

26. N. A. Bokach, T. B. Pakhomova, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro. Hydrolytic Metal-Mediated Coupling of Dialkylcyanamides at a Pt(IV) Center Giving a New Family of Diimino Ligands // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 23, P. 7560–7568;
27. B. J. Hathaway, D. G. Holoh, J. D. Postlethwaite. The Preparation and Properties of Some Tetrakis(methyl cyanide)copper(I) Complexes // *J. Chem. Soc.* 1961, P. 3215–3218;
28. P. Hemmerich, C. Sigwart. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})^{2+}$, ein Mittel zum Studium Homogener Reaktionen des Einwertigen Kupfers in Wässriger Lösung // *Experientia* 1963, Vol. 19, P. 488–489;
29. Y. Zhang, W. Sun, C. Freund. Cationic copper(I) and silver(I) nitrile complexes with fluorinated weakly coordinating anions: Metal–nitrile bond strength and its influence on the catalytic performance // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359, № 15, P. 4723–4729;
30. D. L. Reger, J. E. Collins, A. L. Rheingold. Synthesis and Characterization of Cationic [Tris(pyrazolyl)methane]copper(I) Carbonyl and Acetonitrile Complexes // *Organometallics* 1996. Vol. 15, № 8, P. 2029–2032;
31. K. Fujisawa, T. Ono, Y. Ishikawa, N. Amir, Y. Miyashita, K. Okamoto, N. Lehnert. Structural and Electronic Differences of Copper(I) Complexes with Tris(pyrazolyl)methane and Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligands // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45, № 4, P. 1698–1713;
32. W. Kaim, C. Titze, T. Z. Schurr. Reactivity of Copper(I) Complexes with Tripodal Ligands towards O_2 : Structures of a Precursor $[\text{L}_3\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)$, $\text{L}^3 = \text{Tris}(3\text{-isopropyl-4,5-trimethylenepyrazolyl)methane}$ and of its Oxidation Product $[\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^3](\text{BF}_4)_2$ with Strong Antiferromagnetic Spin-Spin Coupling // *Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631, № 13–14, P. 2568–2574;
33. H. D. Von Hardt and H.J. Stoll. Über das Fluoreszenzthermochrome Acetonitrilo-Kupferjodid mit Dibenzo-18-Krone-6 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978. Vol. 442, № 1, P. 221–224;
34. S. M. Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin. Synthesis and structural characterization of Cu(I) and Ni(II) complexes that contain the bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether ligand. Novel emission properties for the Cu(I) species // *Inorg. Chem.* 2002, Vol. 41, № 12, P. 3313–3322;
35. A. A. Melekhova, A. S. Novikov, T. L. Panikorovskii, N. A. Bokach and V. Yu. Kukushkin. A novel family of homoleptic copper(I) complexes featuring disubstituted cyanamides: a combined synthetic, structural, and theoretical study // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41, № 23, P. 14557–14566;
36. A. A. Melekhova, A. S. Novikov, A. Yu. Dubovtsev, A. A. Zolotarev, N. A. Bokach. Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methane copper(I) complexes featuring one disubstituted cyanamide ligand // *Inorg. Chim. Acta* 2019, Vol. 484, P. 69–74;

37. J. K. Bera, M. Nethaji, A. G. Samuelson. Synthesis and Structures of Oxyanion Encapsulated Copper(I)-dppm Complexes (dppm = Bis(diphenylphosphino)methane) // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 8, P. 1725–1735;
38. L. L. Zhekng, J. F. Wang, J. Wang, A. J. Zhou, C. X. Liao, S. Hu. Cu²⁺-promoted nucleophilic addition of pyrazole to cyano group // *Inorg. Chim. Acta.* 2020, Vol. 501, 119303;
39. L. L. Zheng, W. X. Zhang, L. J. Qin, J. D. Leng, J.X. Lu, M. L. Tong. Isolation of a Pentadentate Ligand and Stepwise Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of a New Family of Homo- and Heterotrinnuclear Complexes // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 23, P. 9548–9557;
40. A. A. Melekhova, A. S. Smirnov, A. S. Novikov, T. L. Panikorovskii, N. A. Bokach and V. Y. Kukushkin. Isolation of a Pentadentate Ligand and Stepwise Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of a New Family of Homo- and Heterotrinnuclear Complexes // *ACS Omega* 2017. Vol. 2, № 4, P. 1380–1391;
41. M. Hvastijová, J. Kohout, J. Buchler, W. Boča, J. Kožížek, L. Jäger. Nucleophilic additions to pseudohalides in the coordination sphere of transition metal ions and coligand isomerism // *Coord. Chem. Rev.* 1998. Vol. 175, № 1, P. 17–42;
42. R. R. Conry, K. D. Karlin, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006, First Edition;
43. S. Becker, M. Dürr, A. Miska, J. Becker, C. Gawlig, U. Behrens, I. Ivanović-Burmazović, S. Schindler. Copper Chloride Catalysis: Do μ_4 -Oxido Copper Clusters Play a Significant Role? // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 8, P. 3759–3766;
44. M. Dey, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, K. Rissanen. Synthesis, structural diversity, interconversion and reactivity of Cu(II) complexes of hydroxy-rich molecules // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. Vol. 5, № 6, P. 380–383;
45. S. Löw, J. Becker, C. Würtele, A. Miska, C. Kleeberg, U. Behrens, O. Walter, S. Schindler. Reactions of Copper(II) Chloride in Solution: Facile Formation of Tetranuclear Copper Clusters and Other Complexes That Are Relevant in Catalytic Redox Processes // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19, № 17, P. 5342–5351;
46. D. D. Swank, D. O. Nielson, R.D. Willett. The crystal structure of μ_4 -oxo-hexa- μ -bromotetrakis[pyridine copper(II)], Cu₄Br₆O(C₅H₅N)₄ // *Inorg. Chim. Acta*, 1973. Vol. 7, P. 91–96;
47. Z. Jiang, G. Tang, L. Lub. Hexa- μ_4 -bromido- μ_4 -oxo-tetrakis[(nicotine)copper(II)] // *Acta Cryst.*, 2008, Vol. 64, P. 958–959;
48. G. Ondrejovič, A. Kotočová, M. Koman, P. Segl'a. Synthesis, spectral and electrochemical study of coordination molecules Cu₄OX₆L₄: 3-cyanopyridine Cu₄OBr_nCl_(6-n)(3-CNpy)₄ complexes *Chem. Papers.* 2010. Vol. 64, № 3, P.339–345;

49. S. Gaillard, C. S. J. Cazin and S. P. Nolan. N-heterocyclic carbene gold(I) and copper(I) complexes in C-H bond activation // *Acc. Chem. Res.* 2012, Vol. 45, № 6, P. 778–787;
50. C. Sambigiato, S. P. Marsden, A. J. Blacker and P. C. McGowan. Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 10, P. 3525–3550;
51. D. Y. Shi, R. Zheng, M. J. Sun, X. R. Cao, C. X. Sun, C. J. Cui, C. S. Liu, J. W. Zhao and M. Du. Copper(I)-Organic Frameworks for Efficient Light-Driven Hydrogen Generation Without Additional Photosensitizers and Cocatalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017. Vol. 56, № 46, P. 14637–14641;
52. O. Reiser. Shining light on copper: unique opportunities for visible-light-catalyzed atom transfer radical addition reactions and related processes // *Acc. Chem. Res.* 2016, Vol. 49, № 9, P. 1990–1996;
53. P. C. Ford, E. Cariati and J. Bourassa. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99, № 12, P. 3625–3648;
54. P. P. Mazzeo, L. Maini, A. Petrolati, V. Fattori, K. Shankland and D. Braga. Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu_4I_4 clusters in the solid state // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43, № 25, P. 9448–9455;
55. P. D. Harvey, M. Knorr. Luminescent Coordination Polymers Built Upon Cu_4X_4 (X=Br,I) Clusters and Mono- and Dithioethers // *Macromol. Rapid Commun.* 2010, Vol. 31, № 9–10 P. 808–826;
56. A. W. Kelly, J. V. Handy, A. D. Nicholas, F. H. Barnes, H. H. Patterson, L. Wojtas and R. D. Pike. Tetragonal Diiodotetrapyridinedicopper(I): Structure, Luminescence, and Computational Modeling // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2017. Vol. 27, № 1, P. 90–100;
57. E. Cariati, X. Bu, and P. C. Ford. Solvent- and Vapor-Induced Isomerization between the Luminescent Solids $[\text{CuI}(4\text{-Pic})]_4$ and $[\text{CuI}(4\text{-Pic})]_\infty$ (Pic = Methylpyridine). The Structural Basis for the Observed Luminescence Vapochromism // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, P. 3385–3391;
58. Q. Benito, X. F. Le Goff, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, A. Berhault, S. Kahla, J. Y. Saillard, C. Martineau, J. Trébosc, T. Gacoin, J. P. Boilot, and S. Perruchas. Geometry Flexibility of Copper Iodide Clusters: Variability in Luminescence Thermochromism // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 9, P. 4483–4494;
59. K. Kirakci, K. Fejfarová, J. Martinčík, M. Nikl, and K. Lang. Tetranuclear Copper(I) Iodide Complexes: A New Class of X-ray Phosphors // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 8, P. 4609–4614;

60. M. G. Cowan, R.G. Miller, S Brooker, Dalton Trans. Pyrazine-imide complexes: reversible redox and MOF building blocks // 2015. Vol. 44, № 5, P. 2880–2892;
61. M. G. Cowan, R.G. Miller, S Brooker. Smaller is smarter in a new cobalt(II) imide: Intermolecular interactions involving pyrazine versus the larger aromatic quinoxaline // Supramolecular Chemistry, 2015, Vol. 27, № 11–12, P. 780–786;
62. J. W. Tye, Z. Weng, A. M. Johns, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig. Copper Complexes of Anionic Nitrogen Ligands in the Amidation and Imidation of Aryl Halides // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 30, P. 9971–9983;
63. G. K. Cantrell, T. Y. Meyer. Catalytic C=N Bond Formation by Metal-Imide-Mediated Imine Metathesis // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120, № 32, P. 8035–8042;
64. E. J. Baran, V. T. Yilmaz. Metal complexes of saccharin // Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250, № 15–16, P. 1980–1999;
65. L. R. Falvello, J. Gomez, I. Pascual, M. Tomás, E. P. Urriolabeitia, A. J. Schultz. Saccharinate as a Versatile Polyfunctional Ligand. Four Distinct Coordination Modes, Misdirected Valence, and a Dominant Aggregate Structure from a Single Reaction System // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, № 17, P. 4455–4463;
66. V. T. Yilmaz, D. Senel, C. Kazak. Influence of the Crystallization Solvent on the Molecular Structures of Copper(II) Saccharinato Complexes with Pyridazine: Synthesis, X-Ray Crystallography, Spectroscopy, Photoluminescence, and Thermal Properties // Aust. J. Chem. 2008. Vol. 61, № 8, P. 634–639;
67. Panče Naumov, Gligor Jovanovski. FT Infrared Spectra of Binuclear Copper(II) Imidazole Saccharinato Complex: Correlation with the Structure // Spectroscopy Letters 1998. Vol. 32, № 2, P. 237–256;
68. S. Çakir, I. Bulut, K. Aoki. Crystal structures of mixed ligand complexes containing saccharinate and nicotinamide: $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{nicotinamide})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ and $[\text{M}(\text{nicotinamide})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{saccharinate})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) // J. Chem. Crystallogr. 2003. Vol. 33, №11, P. 875–884;
69. S. Nabiji, Y. Harangule, N. B. Bavage, S. B. Bavage. Saccharine's Metal Complexation // IJRPR 2021. Vol. 2, № 10, pp. 620–628;
70. C. T. Supuran. Carbonic-Anhydrase Inhibitors. 13. Complex-Type Mechanism-Based Inhibitors // Rev. Roum. Chim. 1992, Vol. 37, № 7, P. 849–855;
71. S. G. Fleischman, S. S. Kuduva, J. A. McMahon, B. Moulton, R. B. Walsh, N. Rodriguez-Hornedo, M. J. Zawarotko. Pharmaceutical Cocrystals and Their Physicochemical Properties // Cryst. Growth Des. 2003. Vol. 3, № 6, P. 909–919;

72. A. S. Mahadevi and G. N. Sastry. Cooperativity in Noncovalent Interactions // *Chem. Rev.* 2016, Vol. 116, № 5, P. 2775–2825;
73. L. Berg, B. K. Mishra, C. D. Andersson, F. Ekström, A. Linusson. The Nature of Activated Non-classical Hydrogen Bonds: A Case Study on Acetylcholinesterase–Ligand Complexes // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 8, P. 2672–2681;
74. I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera. Not Only Hydrogen Bonds: Other Noncovalent Interactions // *Crystals* 2020. Vol. 10, №3, P. 180;
75. L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 15, P. 7118–7195;
76. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo. The Halogen Bond // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 4, P. 2478–2601;
77. A. F. Cozzolino, P. J. W. Elder, I. Vargas-Baca. A survey of tellurium-centered secondary-bonding supramolecular synthons // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255, № 11–12, P. 1426–1438;
78. V. W.-W. Yam, V. K. -M. Au, S. Y.-L. Leung. Light-emitting self-assembled materials based on d^8 and d^{10} transition metal complexes // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 15, P. 7589–7728;
79. M. J. Mayoral, C. Rest, V. Stepanenko, J. Schellheimer, R. Q. Albuquerque, G. Fernández. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd···Pd Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 6, P. 2148–2151;
80. T. Chen, M. Li, J. Liu. π – π Stacking Interaction: A Nondestructive and Facile Means in Material Engineering for Bioapplications // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 5, P. 2765–2783;
81. M. T. Rodgers, P. B. Armentrout. Cationic Noncovalent Interactions: Energetics and Periodic Trends // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 9, P. 5642–5687;
82. N. Busschaert, C. Caltagirone, W. Van Rossom, P. A. Gale. Applications of Supramolecular Anion Recognition // *Chem. Rev.* 2015, Vol. 115, № 15, P. 8038–8155;
83. M. Raynal, et al. Supramolecular catalysis. Part 1: non-covalent interactions as a tool for building and modifying homogeneous catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 5, P. 1660–1733;
84. J. Christopherson, F. Topic, C. J. Barrett, T. Friscic. Halogen-Bonded Cocrystals as Optical Materials: Next-Generation Control over Light–Matter Interactions // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 2, P. 1245–1259;
85. A. Bondi. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, № 3, P. 441–451;

86. R. S. Rowland, R. J. Taylor. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // *Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, № 18, P. 7384–7391;
87. D. S. Bolotin, M. V. Il'in, V. V. Suslonov, A. S. Novikov. Symmetrical Noncovalent Interactions Br···Br Observed in Crystal Structure of Exotic Primary Peroxide // *Symmetry* 2020. Vol. 12, № 4, P. 637;
88. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books; Sausalito, CA, 2005, 1136 pp;
89. Yu. N. Toikka, A. S. Mikherdov, D. M. Ivanov, T. J. Mooibroek, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin. Cyanamides as π -hole donor components of structure-directing (cyanamide)···arene noncovalent interactions // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20, № 7 P. 4783–4793;
90. T. Gerling, K.F. Wagenbauer, A.M. Neuner, H. Dietz. Dynamic DNA devices and assemblies formed by shape-complementary, non-base pairing 3D components // *Science* 2015. Vol. 347, № 6229, P. 1446–1452;
91. M. V. Vener, A. N. Egorova, A. V. Churakov, V. G. Tsirelson. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33, № 29, P. 2303–2309;
92. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990, 438 pp;
93. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 285, № 3–4, P. 170–173;
94. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Morrisville, NC: Wiley-VCH, 1995, 271 pp;
95. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd Ed., J. Wiley & Sons: Chichester, 2009, 745 pp;
96. D. Valigura, J. Moncol, Z. Pucekova, T. Lis, J. Mrozinski, M. Melnik. New Dimeric Copper(II) Complex $[\text{Cu}(\text{5-MeOsAl})_2(\mu\text{-nia})(\text{H}_2\text{O})]_2$ with Magnetic Exchange Interactions through H-Bonds // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 2006, № 19, P. 3813–3817;
97. V. V. Sivchik, A. I. Solomatina, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P. T. Chou, I. O. Koshevoy. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 47, P.14057–14060;

98. X. Pang, X. R. Zhao, H. Wang, H.-L. Sun, and W.J. Jin. Modulating Crystal Packing and Magnetic Properties of Nitroxide Free Radicals by Halogen Bonding // *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13, № 8, P. 3739–3745;
99. R. Robidas, D. L. Reinhard, C. Y. Legault, S. M. Huber. Iodine(III)-Based Halogen Bond Donors: Properties and Applications // *Chem. Rec.* 2021. Vol. 21, № 8, P. 1912–1927;
100. A. Yu. Dubovtsev, D. M. Ivanov, U. Dabranskaya, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin. Saccharin guanidination via facile three-component “two saccharins-one dialkylcyanamide” integration // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43, № 27, P. 10685–10688;
101. Yu. N. Toikka, D. V. Spiridonova, A. S. Novikov, N. A. Bokach. Copper(II) Prevents the Saccharine-Dialkylcyanamide Coupling by Forming Mononuclear (Saccharinate) (Dialkylcyanamide) copper(II) Complexes // *Inorganics* 2021. Vol. 9, № 9, 69;
102. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoo. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, № 7, P. 1349–1356;
103. Y. N. Toikka, A. S. Mereshchenko, G. L. Starova, N. A. Bokach, Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Copper(I) Iodide Clusters Bearing Dialkylcyanamide Ligands // *Russian Journal of General Chemistry* 2022. Vol. 92, № 8, P. 1275–1283;
104. R. Englman, J. Jortner. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules // *Mol. Phys.* 1970. Vol. 18, № 2, P. 145–164;
105. B. B. Snider, S. M. O'Hare. Synthesis of the hindered N, N, N'-trisubstituted guanidine moiety of martinelline and martinellie acid // *Tetrahedron Letters* 2001. Vol. 42, № 13, P. 2455–2458;
106. Yu. K. Yuriev. Practical work in organic chemistry: textbook for universities, №. 3, MSU 1961, 252 pp;
107. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, World 1991, 536 pp;
108. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* 2001. Vol. 22, № 9, P. 931–967;
109. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, № 15, 154104;

110. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1988. Vol. 37, № 2, P. 785–789;
111. F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7, № 18, P. 3297–3305;
112. Y. Zhao, D. G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* 2008. Vol. 120, P. 215–241;
113. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. *Gaussian 09, Revision C.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2010;
114. D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stol. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: Adjustment to multi-configuration Dirac–Hartree–Fock data // *Chem. Phys.* 2005, Vol. 311, № 1–2, P.227–244;
115. R. F. W. Bader. Atoms in molecules // *Acc. Chem. Res.* 1985. Vol. 18, P. 9–15;
116. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33, № 5, P. 580–592.
117. F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta.* 1977. Vol. 44, № 2, P. 129–138;