

УДК 548.736:546.561

Б.М. МЫХАЛИЧКО, М.Г. МЫСЬКИВ

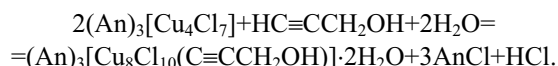
СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА МЕДИ(I)
С ПРОПАРГИЛОВЫМ СПИРТОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА
АНИЛИНИА

Получены и рентгеноструктурно изучены образующиеся в системе $AnCl-CuCl-H_2O-HC\equiv CCH_2OH$ (An — катион анилиния ($C_6H_5NH_3^+$)), кристаллы состава $(An)_3[Cu_4Cl_7]$ (I) и $(An)_3[Cu_8Cl_{10}(C\equiv CCH_2OH)]\cdot 2H_2O$ (II) (дифрактометр ДАРЧ, λMoK_{α} , $\theta/2\theta$ -сканирование; 1121 и 2433 независимых отражений с $F \geq 4\sigma(F)$, $R = 0,064$ и $0,044$ для I и II соответственно). Кристаллы I ромбические: пр. гр. $Pbnm$, $Z = 4$, $a = 21,65(1)$, $b = 11,006(5)$, $c = 11,068(6)$ Å; кристаллы II триклинные: пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 14,94(1)$, $b = 12,242(8)$, $c = 11,341(7)$ Å, $\alpha = 106,77(5)$, $\beta = 92,05(6)$, $\gamma = 113,38(5)^\circ$. В отличие от I анионный купроацетиленидный π -комплекс II содержит ион пропаргилия, терминальная группа $C\equiv C$ которого выступает как дважды мостиковый π, σ -лиганд, одновременно связываясь с четырьмя атомами меди(I). Рассмотрен структурный генезис анионов $\{[Cu_4Cl_7]^{3-}\}_n$ (I) и $\{[Cu_8Cl_{10}(C\equiv CCH_2OH)]^{3-}\}_n$ (II).

Образующиеся в растворах NH_4Cl (либо солей органических аминов [1]) и $CuCl$ аддукты меди(I) с монозамещенными гомологами ацетилена выполняют роль промежуточных соединений в реакциях каталитического превращения C_2H_2 и его терминальных производных [2—6]. Структурное изучение таких интермедиатов дает точные сведения об их химическом составе и строении и позволяет понять механизм купрокаталитических реакций. Поэтому настоящая работа посвящена синтезу и рентгеноструктурному исследованию образующихся в каталитической системе $AnCl-CuCl-H_2O-HC\equiv CCH_2OH$ (где An — катион анилиния ($C_6H_5NH_3^+$)) кристаллических комплексов $(An)_3[Cu_4Cl_7]$ (I) и $(An)_3[Cu_8Cl_{10}(C\equiv CCH_2OH)]\cdot 2H_2O$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс I получали растворением при температуре $80^\circ C$ 0,02 молей $CuCl$ (2 г) в насыщенном водном растворе 0,015 моля $AnCl$ (1,4 г). По охлаждении реактора до комнатной температуры из раствора выпадали бесцветные призматические кристаллы комплекса I, которые после добавления 0,1 мл HCl быстро растворялись, при этом кислотность реакционной среды резко возрастала, достигнув значения $pH \approx 2$. В образовавшемся желто-коричневом растворе, спустя час, начали появляться мелкие кристаллы комплекса II. Превращение кристаллов I в II в присутствии пропаргилового спирта можно представить уравнением



Для рентгеноструктурного изучения качественные монокристаллы комплекса II получали путем переменного-токового ($U \approx 0,3$ В) электрохимического восстановления до CuCl изначально почти нейтрального водно-спиртового раствора CuCl₂·2H₂O в присутствии HC≡CCH₂OH и хлорида анилина. Уже через сутки на медных электродах вырастали желто-коричневые триклинные пластинки комплекса II.

Плотность кристаллов исследуемых соединений определяли флотационным методом в смеси хлороформ — бромформ, а их рентгеноструктурное изучение проводили предварительно фотометодом, затем — на автоматическом дифрактометре ДАРЧ (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Сведения о кристаллах и рентгенографические характеристики комплексов I и II приведены в табл. 1.

Структура обоих соединений решена прямыми методами с помощью пакета программ CSD [7]. После локализации всех неводородных атомов и уточнения структуры в изотропном приближении введена поправка на поглощение по программе DIFABS. В I для катионов анилина, большинство атомов C и N которых заселяют соответствующие позиции с 50%-й вероятностью, положение атомов H не определено; для II атомы водорода локализованы на разностном синтезе Фурье.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры съемки для I и II

Характеристика	I	II
Цвет, габитус	Бесцветные ромбические призмы	Желто-коричневые триклинные пластины
Пространственная группа	<i>Pbnm</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	21,65(1)	14,94(1)
<i>b</i> , Å	11,006(5)	12,242(8)
<i>c</i> , Å	11,068(6)	11,341(7)
α , град		106,77(5)
β , град		92,05(6)
γ , град		113,38(5)
<i>V</i> , Å ³	2638(4)	1796(5)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,976(3)	2,286(6)
$\rho_{\text{изм}}$, г/см ³	1,98(1)	2,29(1)
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, см ⁻¹	40,16	55,81
Размеры кристалла, мм	0,5×0,4×0,3	0,3×0,6×0,8
Количество рефлексов		
$c F \geq 4\sigma(F) ^*$	1121	2433
$2\theta_{\text{макс}}$, град	50	48
Весовая схема (<i>w</i>)	$[\sigma(F)^2 + 0,0037F^2]^{-1}$	$[\sigma(F)^2 + 0,0010F^2]^{-1}$
<i>R</i>	0,064	0,044
<i>R_w</i>	0,072	0,046

* Введена поправка на факторы Лоренца и поляризации.

Окончательное уточнение структур I и II проводилось МНК в анизотропном (атомы Н для II — в изотропном) варианте. Координаты атомов и их тепловые параметры приведены в табл. 2, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и их тепловые параметры в структурах I и II*

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{изот} , Å ²
1	2	3	4	5
I				
Cu(1)	−0,0748(1)	0,3693(2)	3/4	3,91(7)
Cu(2)	0,0152(1)	0,1690(3)	3/4	4,71(8)
Cu(3)	0,0324(1)	0,4202(2)	0,8822(2)	5,36(6)
Cl(1)	0,0156(2)	−0,0626(4)	3/4	2,99(11)
Cl(2)	−0,0959(2)	0,1726(4)	3/4	4,00(14)
Cl(3)	0,0652(2)	0,5602(5)	3/4	3,87(13)
Cl(4)	−0,0801(1)	0,4743(3)	0,9260(3)	3,38(8)
Cl(5)	0,0523(2)	0,2272(3)	0,5638(3)	3,94(9)
N(1)	0,5765(6)	0,2135(12)	3/4	2,6(4)
C(1)	0,6382(7)	0,268(2)	3/4	2,9(5)
C(2)**	0,6458(11)	0,382(2)	0,805(2)	4,3(8)
C(3)**	0,7026(11)	0,440(3)	0,807(3)	4,3(8)
C(4)	0,7516(9)	0,372(2)	3/4	3,9(5)
C(5)**	0,7450(10)	0,259(2)	0,715(1)	2,1(6)
C(6)**	0,6863(10)	0,203(2)	0,706(2)	3,0(6)
N(2)**	0,9059(8)	0,203(2)	0,448(2)	2,8(5)
C(7)**	0,8408(9)	0,152(2)	0,433(2)	1,8(5)
C(8)**	0,7920(11)	0,226(2)	0,462(2)	2,9(6)
C(9)**	0,7296(13)	0,188(3)	0,442(2)	5,0(9)
C(10)**	0,7216(11)	0,074(2)	0,382(2)	3,5(7)
C(11)**	0,7739(11)	0,004(2)	0,350(2)	4,3(8)
C(12)**	0,8344(12)	0,046(2)	0,377(3)	4,2(8)
N(3)**	0,922(2)	0,077(4)	0,500(3)	12,8(12)
C(13)**	0,859(1)	0,093(3)	0,475(2)	5,1(9)
C(14)**	0,811(1)	0,010(3)	0,491(2)	4,8(8)
C(15)**	0,751(2)	0,035(3)	0,460(3)	5,7(10)
C(16)**	0,7381(13)	0,159(3)	0,404(2)	5,2(9)
C(17)**	0,795(2)	0,243(3)	0,387(3)	6,3(11)
C(18)**	0,852(2)	0,196(2)	0,420(2)	5,9(11)
II				
Cu(1)	0,9460(1)	−0,0835(2)	−0,6531(1)	3,27(6)
Cu(2)	0,0974(1)	−0,0865(2)	−0,5578(1)	3,53(7)
Cu(3)	0,9891(1)	−0,1194(1)	−0,8952(1)	2,92(6)
Cu(4)	0,9105(1)	−0,1317(1)	−0,3003(2)	3,44(6)
Cu(5)	0,8851(2)	−0,5812(2)	−0,0342(2)	5,70(9)
Cu(6)	0,0926(1)	−0,3335(2)	−0,7227(2)	4,99(8)
Cu(7)	0,8302(2)	−0,3430(2)	−0,1321(2)	5,29(9)

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
Cu(8)	0,0331(1)	-0,3359(2)	-0,1595(2)	5,67(9)
Cl(1)	0,9898(2)	-0,3620(3)	-0,8934(3)	3,07(12)
Cl(2)	0,7695(2)	-0,5461(3)	-0,1386(3)	3,64(13)
Cl(3)	0,2201(2)	-0,1589(3)	-0,6074(3)	3,34(13)
Cl(4)	0,0336(2)	-0,5071(3)	-0,6594(3)	3,84(13)
Cl(5)	0,0129(3)	-0,1895(3)	-0,4263(3)	4,3(2)
Cl(6)	0,8046(2)	-0,7006(3)	-0,9112(3)	3,64(14)
Cl(7)	0,0155(2)	-0,1539(3)	-0,0994(3)	2,85(12)
Cl(8)	0,8196(2)	-0,2135(3)	-0,9340(3)	2,83(11)
Cl(9)	0,7767(2)	-0,3110(3)	-0,3064(3)	3,12(12)
Cl(10)	0,8026(2)	-0,1327(4)	-0,6037(3)	5,9(2)
C(1)	0,0674(8)	-0,0497(9)	-0,7130(10)	2,0(4)
C(2)	0,1262(8)	-0,0173(10)	-0,7852(9)	1,9(4)
C(3)	0,2198(9)	-0,0068(13)	-0,8328(11)	3,4(5)
O	0,2437(6)	0,0569(9)	-0,9198(8)	4,1(4)
O _w (1)	0,1841(7)	-0,2712(9)	-0,3680(9)	4,8(4)
O _w (2)	0,8361(7)	-0,4492(10)	-0,6021(10)	5,7(5)
N(1)	0,7551(7)	-0,4448(10)	-0,8218(11)	3,8(4)
C(4)	0,6465(9)	-0,5022(11)	-0,8268(13)	3,3(5)
C(5)	0,596(1)	-0,438(2)	-0,827(3)	11(1)
C(6)	0,494(1)	-0,492(2)	-0,829(3)	12(1)
C(7)	0,4464(10)	-0,608(1)	-0,843(1)	5,0(7)
C(8)	0,497(2)	-0,669(2)	-0,838(4)	17(2)
C(9)	0,596(1)	-0,618(2)	-0,833(4)	17(2)
N(2)	0,2755(7)	-0,3861(9)	-0,5534(9)	3,3(4)
C(10)	0,3826(8)	-0,3275(11)	-0,5251(12)	2,8(5)
C(11)	0,432(1)	-0,382(2)	-0,506(4)	16(2)
C(12)	0,536(1)	-0,324(2)	-0,478(4)	17(2)
C(13)	0,5856(10)	-0,207(1)	-0,472(1)	4,9(6)
C(14)	0,532(1)	-0,150(2)	-0,482(4)	16(2)
C(15)	0,430(1)	-0,209(2)	-0,512(4)	16(2)
N(3)	0,2496(7)	-0,0237(10)	-0,1797(11)	3,9(4)
C(16)	0,3566(9)	0,0234(12)	-0,1779(12)	3,4(5)
C(17)	0,404(1)	-0,038(2)	-0,166(4)	16(2)
C(18)	0,507(1)	0,012(2)	-0,164(4)	16(2)
C(19)	0,5577(10)	0,118(1)	-0,168(1)	4,3(6)
C(20)	0,509(1)	0,174(2)	-0,178(4)	15(2)
C(21)	0,409(2)	0,133(2)	-0,181(4)	17(2)
H(3,1)	0,281(8)	0,041(11)	-0,763(11)	4(3)
H(3,2)	0,233(7)	-0,090(8)	-0,896(9)	2(2)
H _O	0,211(14)	0,07(2)	-0,93(2)	13(6)
H _w (1,1)	0,203(8)	-0,205(10)	-0,368(11)	4(3)
H _w (1,2)	0,148(12)	-0,313(15)	-0,42(2)	9(5)
H _w (2,1)	0,794(11)	-0,399(14)	-0,527(15)	8(4)
H _w (2,2)	0,908(9)	-0,396(12)	-0,587(13)	19(3)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5
H _N (1,1)	0,804(11)	-0,395(14)	-0,928(14)	7(4)
H _N (1,2)	0,76(2)	-0,41(2)	-0,77(3)	17(9)
H _N (1,3)	0,782(12)	-0,517(15)	-0,86(2)	9(5)
H(5)	0,631(13)	-0,34(2)	-0,81(2)	11(6)
H(6)	0,457(13)	-0,44(2)	-0,82(2)	11(5)
H(7)	0,370(9)	-0,649(12)	-0,857(12)	5(3)
H(8)	0,46(2)	-0,76(2)	-0,84(2)	16(8)
H(9)	0,63(2)	-0,67(2)	-0,82(2)	16(8)
H _N (2,1)	0,255(10)	-0,369(12)	-0,607(13)	6(4)
H _N (2,2)	0,252(10)	-0,457(14)	-0,567(15)	7(4)
H _N (2,3)	0,250(10)	-0,359(13)	-0,481(14)	7(4)
H(11)	0,40(2)	-0,48(2)	-0,53(2)	17(8)
H(12)	0,57(2)	-0,37(2)	-0,46(2)	16(8)
H(13)	0,662(9)	-0,163(11)	-0,458(12)	5(3)
H(14)	0,57(2)	-0,06(2)	-0,48(2)	16(8)
H(15)	0,39(16)	-0,16(2)	-0,51(2)	14(7)
H _N (3,1)	0,204(8)	-0,009(11)	-0,072(11)	4(3)
H _N (3,2)	0,215(13)	0,02(2)	-0,22(2)	11(5)
H _N (3,3)	0,241(11)	-0,096(15)	-0,226(15)	8(4)
H(17)	0,36(2)	-0,13(2)	-0,17(2)	15(8)
H(18)	0,541(15)	-0,05(2)	-0,16(2)	14(7)
H(19)	0,633(9)	0,153(11)	-0,162(12)	4(3)
H(20)	0,55(2)	0,27(2)	-0,17(2)	15(8)
H(21)	0,38(2)	0,19(2)	-0,20(2)	18(9)

* $B_{\text{эkv}} = 1 / 3 \sum_{ij} B_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$, для H—В_{изо}.

** $G = 0,50(2)$.

Т а б л и ц а 3

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структурах I и II

Связь	d	Угол	ω
1	2	3	4
I			
Cu(1)—Cl(2)	2,213(8)	Cl(2)Cu(1)Cl(4)	119,2(4)
Cu(1)—Cl(4)	2,268(7)	Cl(2)Cu(1)Cl(4)'	119,2(4)
Cu(1)—Cl(4)'	2,268(7)	Cl(4)Cu(1)Cl(4)'	118,4(4)
Cu(2)—Cl(1)	2,549(7)	Cl(1)Cu(2)Cl(2)	91,2(3)
Cu(2)—Cl(2)	2,405(12)	Cl(1)Cu(2)Cl(5)	106,1(3)
Cu(2)—Cl(5)	2,303(8)	Cl(1)Cu(2)Cl(5)'	106,1(3)
Cu(2)—Cl(5)'	2,303(8)	Cl(2)Cu(2)Cl(5)	110,1(3)
		Cl(2)Cu(2)Cl(5)'	110,1(3)
		Cl(5)Cu(2)Cl(5)'	127,0(4)
Cu(3)—Cl(3)	2,240(8)	Cl(3)Cu(3)Cl(4)	105,4(3)

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
Cu(3)—Cl(4)	2,555(10)	Cl(3)Cu(3)Cl(4)'	95,7(3)
Cu(3)—Cl(4)'	2,631(8)	Cl(3)Cu(3)Cl(5)	139,7(4)
Cu(3)—Cl(5)	2,248(7)	Cl(4)Cu(3)Cl(4)'	96,8(3)
		Cl(4)Cu(3)Cl(5)	110,6(3)
		Cl(4)'Cu(3)Cl(5)	97,3(3)
N(1)—C(1)	1,46(2)	N(1)C(1)C(2)	118(2)
C(1)—C(2)	1,41(3)	N(1)C(1)C(6)	119(1)
C(1)—C(6)	1,35(3)	C(2)C(1)C(6)	122(2)
C(2)—C(3)	1,39(4)	C(1)C(2)C(3)	121(2)
C(3)—C(4)	1,44(3)	C(2)C(3)C(4)	114(2)
C(4)—C(5)	1,31(3)	C(3)C(4)C(5)	123(2)
C(5)—C(6)	1,42(3)	C(4)C(5)C(6)	122(2)
		C(5)C(6)C(1)	116(6)
N(2)—C(7)	1,53(3)	N(2)C(7)C(8)	118(2)
C(7)—C(8)	1,38(3)	N(2)C(7)C(12)	118(2)
C(7)—C(12)	1,32(3)	C(8)C(7)C(12)	124(2)
C(8)—C(9)	1,43(4)	C(7)C(8)C(9)	121(2)
C(9)—C(10)	1,43(4)	C(8)C(9)C(10)	116(2)
C(10)—C(11)	1,41(3)	C(9)C(10)C(11)	120(2)
C(11)—C(12)	1,42(4)	C(10)C(11)C(12)	120(2)
		C(11)C(12)C(7)	119(2)
N(3)—C(13)	1,41(5)	N(3)C(13)C(14)	128(3)
C(13)—C(14)	1,40(5)	N(3)C(13)C(18)	108(3)
C(13)—C(18)	1,29(3)	C(14)C(13)C(18)	124(3)
C(14)—C(15)	1,37(5)	C(13)C(14)C(15)	122(3)
C(15)—C(16)	1,53(4)	C(14)C(15)C(16)	117(3)
C(16)—C(17)	1,55(5)	C(15)C(16)C(17)	116(3)
C(17)—C(18)	1,39(5)	C(16)C(17)C(18)	117(3)
		C(17)C(18)C(13)	123(3)
II			
Cu(1)...Cu(2)	2,488(10)		
Cu(1)...Cu(3)	2,794(8)		
Cu(1)...Cu(4)	2,867(9)		
Cu(3)...Cu(4)	2,964(8)		
Cu(1)—Cl(10)	2,127(11)	Cl(10)Cu(1)C(1)	174,4(6)
Cu(1)—C(1)	1,89(2)		
Cu(2)—Cl(3)	2,354(11)	Cl(3)Cu(2)Cl(5)	106,1(4)
Cu(2)—Cl(5)	2,316(9)	Cl(3)Cu(2)Cl(10)	102,3(3)
Cu(2)—Cl(10)	2,564(9)	Cl(3)Cu(2)C(1)	102,0(5)
Cu(2)—C(1)	2,016(13)	Cl(5)Cu(2)Cl(10)	99,0(3)
		Cl(5)Cu(2)C(1)	138,9(6)
		Cl(10)Cu(2)C(1)	103,7(5)
		Cu(1)C(1)Cu(2)	79,0(6)
Cu(3)—Cl(7)	2,309(8)	Cl(7)Cu(3)Cl(8)	98,3(3)
Cu(3)—Cl(8)	2,291(11)	Cl(7)Cu(3) <i>m</i>	123,7(5)

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
Cu(3)—C(1)	2,094(13)	Cl(8)Cu(3) <i>m</i>	138,0(6)
Cu(3)—C(2)	2,049(15)	C(1)Cu(3)C(2)	35,1(5)
Cu(3)— <i>m</i> *	1,975(14)		
Cu(4)—Cl(5)	2,306(10)	Cl(5)Cu(4)Cl(9)	108,2(4)
Cu(4)—Cl(9)	2,289(9)	Cl(5)Cu(4) <i>m</i>	126,9(5)
Cu(4)—C(1)	2,069(14)	Cl(9)Cu(4) <i>m</i>	120,7(5)
Cu(4)—C(2)	2,092(15)	C(1)Cu(4)C(2)	34,9(5)
Cu(4)— <i>m</i>	1,984(14)	Cu(3) <i>m</i> Cu(4)	96,9(6)
Cu(5)—Cl(1)	2,493(8)	Cl(1)Cu(5)Cl(1)'	99,1(3)
Cu(5)—Cl(1)'	2,337(11)	Cl(1)Cu(5)Cl(2)	99,9(3)
Cu(5)—Cl(2)	2,304(10)	Cl(1)Cu(5)Cl(6)	108,1(4)
Cu(5)—Cl(6)	2,331(9)	Cl(1)'Cu(5)Cl(2)	130,0(4)
		Cl(1)'Cu(5)Cl(6)	109,5(4)
		Cl(2)Cu(5)Cl(6)	107,7(4)
Cu(6)—Cl(1)	2,281(9)	Cl(1)Cu(6)Cl(3)	128,0(4)
Cu(6)—Cl(3)	2,211(9)	Cl(1)Cu(6)Cl(4)	110,7(4)
Cu(6)—Cl(4)	2,291(9)	Cl(3)Cu(6)Cl(4)	120,6(4)
Cu(7)—Cl(2)	2,261(9)	Cl(2)Cu(7)Cl(7)	135,2(4)
Cu(7)—Cl(7)	2,740(10)	Cl(2)Cu(7)Cl(8)	109,7(4)
Cu(7)—Cl(8)	2,399(8)	Cl(2)Cu(7)Cl(9)	115,4(4)
Cu(7)—Cl(9)	2,298(8)	Cl(7)Cu(7)Cl(8)	85,0(3)
		Cl(7)Cu(7)Cl(9)	92,3(3)
		Cl(8)Cu(7)Cl(9)	116,5(4)
Cu(8)—Cl(4)	2,227(8)	Cl(4)Cu(8)Cl(6)	112,2(4)
Cu(8)—Cl(6)	2,348(11)	Cl(4)Cu(8)Cl(7)	127,1(4)
Cu(8)—Cl(7)	2,258(9)	Cl(6)Cu(8)Cl(7)	110,4(4)
C(1)≡C(2)	1,25(2)	C(1)C(2)C(3)	150(1)
C(2)—C(3)	1,49(2)	C(2)C(3)O	115(1)
C(3)—H(3,1)	1,0(1)	H(3,1)C(3)H(3,2)	104(8)
C(3)—H(3,2)	1,2(1)	C(3)OH _o	107(9)
C(3)—O	1,40(2)		
O—H _o	0,6(2)		
N(1)—C(4)	1,48(2)	N(1)C(4)C(5)	121(2)
C(4)—C(5)	1,29(3)	N(1)C(4)C(9)	124(1)
C(5)—C(6)	1,39(3)	C(5)C(4)C(9)	115(5)
C(6)—C(7)	1,27(3)	C(4)C(5)C(6)	120(2)
C(7)—C(8)	1,26(3)	C(5)C(6)C(7)	122(2)
C(8)—C(9)	1,34(4)	C(6)C(7)C(8)	116(2)
C(9)—C(4)	1,29(3)	C(7)C(8)C(9)	122(3)
N(1)—H _N (1,1)	1,6(2)	C(4)C(9)C(8)	123(3)
N(1)—H _N (1,2)	0,6(3)		
N(1)—H _N (1,3)	1,1(2)		
N(2)—C(10)	1,45(2)	N(2)C(10)C(11)	123(2)
C(10)—C(11)	1,22(3)	N(2)C(10)C(15)	119(1)

О к о н ч а н и е т а б л. 3

1	2	3	4
C(11)—C(12)	1,41(4)	C(11)C(10)C(15)	117(2)
C(12)—C(13)	1,30(3)	C(10)C(11)C(12)	123(3)
C(13)—C(14)	1,27(3)	C(11)C(12)C(13)	121(3)
C(14)—C(15)	1,39(4)	C(12)C(13)C(14)	114(2)
C(15)—C(10)	1,29(3)	C(13)C(14)C(15)	124(3)
N(2)—H _N (2,1)	0,8(1)	C(10)C(15)C(14)	121(3)
N(2)—H _N (2,2)	0,8(2)		
N(2)—H _N (2,3)	1,0(2)		
N(3)—C(16)	1,46(2)	N(3)C(16)C(17)	123(2)
C(16)—C(17)	1,25(3)	N(3)C(16)C(21)	122(2)
C(17)—C(18)	1,41(4)	C(17)C(16)C(21)	114(2)
C(18)—C(19)	1,23(3)	C(16)C(17)C(18)	121(3)
C(19)—C(20)	1,21(3)	C(17)C(18)C(19)	124(3)
C(20)—C(21)	1,37(4)	C(18)C(19)C(20)	113(2)
C(21)—C(16)	1,27(3)	C(19)C(20)C(21)	127(3)
N(3)—H _N (3,1)	1,4(1)	C(16)C(21)C(20)	121(3)
N(3)—H _N (3,2)	1,0(2)		
N(3)—H _N (3,3)	0,8(2)		
Ow(1)—Hw(1,1)	0,75(12)	Hw(1,2)Ow(1)Hw(1,1)	111(9)
Ow(1)—Hw(1,2)	0,70(18)		
Ow(2)—Hw(2,1)	1,25(17)	Hw(2,2)Ow(2)Hw(2,1)	111(9)
Ow(2)—Hw(2,2)	0,99(15)		
H _N (1,1)...Cl(2)	2,45(15)	N(1)—H _N (1,1)...Cl(2)	119(8)
H _N (1,1)...Cl(8)	2,16(16)	N(1)—H _N (1,1)...Cl(8)	120(9)
H _N (1,2)...Ow(2)	2,36(15)	Cl(2)...H _N (1,1)...Cl(8)	111(7)
H _N (1,3)...Cl(6)	2,32(19)	N(1)—H _N (1,2)...Ow(2)	127(9)
		N(1)—H _N (1,3)...Cl(6)	165(10)
H _N (2,3)...Ow(1)	1,97(16)	N(2)—H _N (2,3)...Ow(1)	160(9)
H _N (3,1)...O	1,65(12)	N(2)—H _N (3,1)...O	135(8)
H _N (3,3)...Ow(1)	2,09(17)	N(3)—H _N (3,3)...Ow(1)	163(9)
H _O ...Cl(8)	2,81(22)	O—H _O ...Cl(8)	134(9)
Hw(1,1)...Cl(9)	2,49(16)	Ow(1)—Hw(1,1)...Cl(9)	148(9)
Hw(2,2)...Cl(5)	2,49(14)	Ow(2)—Hw(2,2)...Cl(5)	131(9)

* *m* — середина связи C≡C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оба рассматриваемых соединения являются анионными комплексами, анионы структурно взаимосвязаны, хотя лиганды, участвующие в координации меди(I) в I и II, различны.

В комплексе I ((An)₃[Cu₄Cl₇]), проекция структуры которого на плоскость *xy* показана на рис. 1, *a*, два из трех кристаллографически независимых атомов меди(I) окружены атомами хлора по тетраэдру, тогда как атом Cu(1) характери-

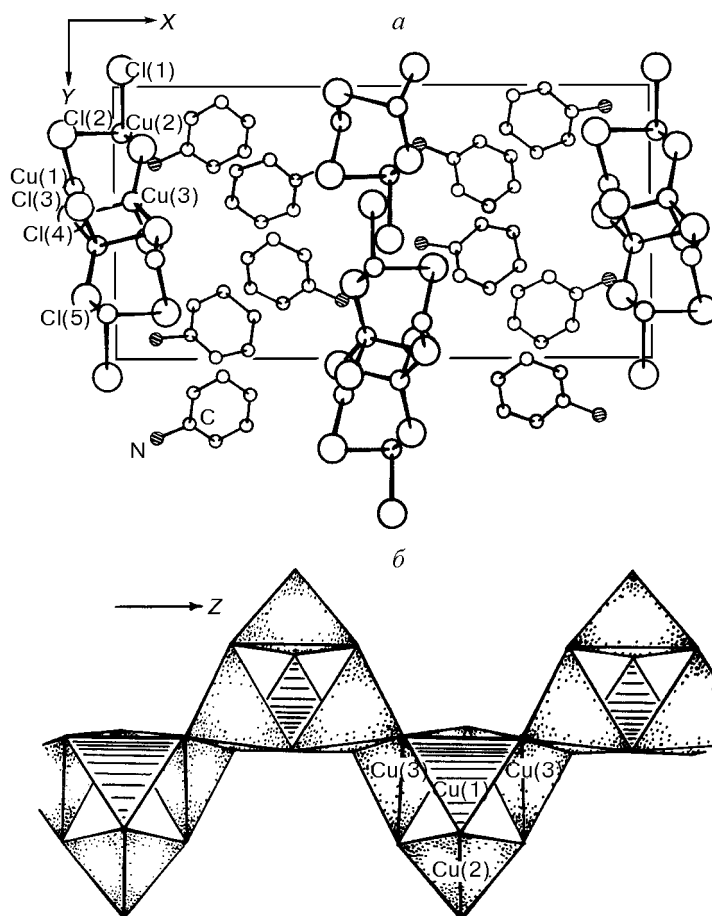


Рис. 1. Проекция структуры I на плоскость xy (а) и строение цепочечного аниона $\{[Cu_4Cl_7]^{3-}\}_n$ (б)

зуется плоскотригональным окружением (см. табл. 3). Четыре координационных полиэдра атомов Cu(1), Cu(2) и двух Cu(3), соединяясь друг с другом вершинами, образуют своеобразный "макротетраэдр" с усеченной одной из четырех вершин. Внутри этого макрополиэдра появляется октаэдрическая пустота, длина ребра которой ≈ 4 Å. Макрополиэдры, последовательно сочленяясь посредством ребер координационных многогранников атомов Cu(3), образуют цепочки комплексного аниона $\{[Cu_4Cl_7]^{3-}\}_n$, которые в решетке комплекса ориентированы вдоль направления [001] (см. рис. 1, б). В пространстве между анионными цепочками располагаются катионы анилина, часть из которых разупорядочена и имеет две равновероятные ориентации плоских колец — N(2)[C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)] и N(3)[C(13)C(14)C(15)C(16)C(17)C(18)]; при этом атомы N и C наполовину заселяют позицию 8*i*).

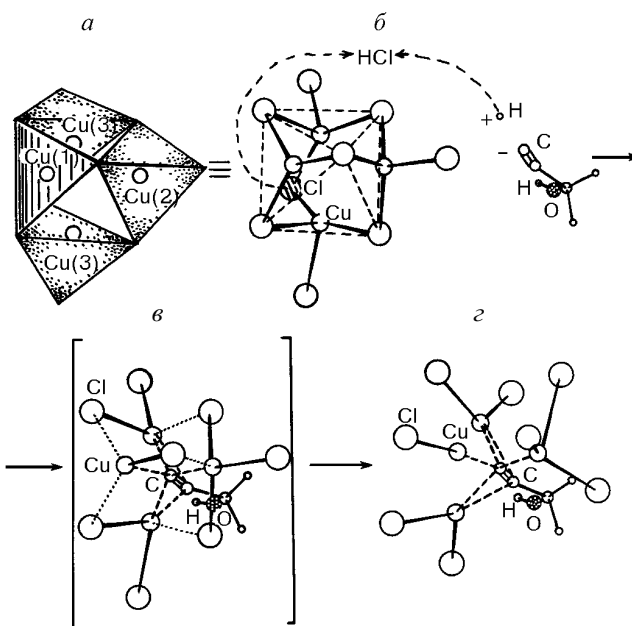
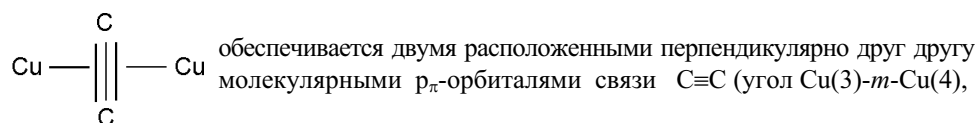
Ранее подобные сочетания координационных многогранников атомов меди(I) уже наблюдались нами в структурах комплексов $Rb_{11}[Cu_{15}Cl_{16}Br_6(Cu^{II}Cl_6)Cu-C\equiv CH]$ [8], $Rb_9[Cu_{13}Cl_{22}(H_3O^+Cl^-)]$, $(NH_4)_2Cu_3Cl_5 \cdot 3/9H_2O \cdot 1/15CuCl$ [9], $(NH_4)_2Cu_3Cl_5 \cdot 4/9H_2O(4/9C_2H_2)$ [10].

Рис. 2. Схема структурного преобразования I в II в присутствии $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$

Интересным представляется структурный аспект описанного в методике эксперимента процесса преобразования кристаллов I в II в присутствии $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$, схематически представленного на рис. 2. Строительная субъединица комплексного аниона $\{[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]^{3-}\}_n$ I в виде сочленения координационных многогранников меди(I) показана на рис. 2 (фиг. а).

При добавлении к раствору комплекса I пропаргилового спирта молекулы последнего (учитывая значительную поляризацию связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ в исходной, близкой к нейтральной, среде) ионизируются, и каждый из появившихся ионов H^+ взаимодействует с одним из атомов Cl (заштрихованным на рис. 2, фиг. б) комплексного аниона $\{[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]^{3-}\}_n$, увлекая его в раствор в виде HCl . При этом находящаяся внутри исходного макрополиэдра октаэдрическая пустота преобразуется в квадратно-пирамидальную полость, границы которой обозначены на рис. 2 (фиг. б) пунктирными линиями. В эту полость со стороны основания квадратной пирамиды для взаимодействия с атомами Cu(I) проникает ион $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$. Между этилильной группировкой последнего и атомами металла образуются 4 координационные связи двух типов — π , π и σ , σ . Вследствие совместной π , σ -координации прочность некоторых связей $\text{Cu}-\text{Cl}$ резко уменьшается. Между макрополиэдром аниона $\{[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]^{3-}\}_n$ и частицей $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ устанавливается равновесное переходное состояние, изображенное на рис. 2, фиг. в (удлиненные связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ обозначены точечным пунктиром). В свою очередь, разрыв связей $\text{Cu}\dots\text{Cl}$ смещает установившееся равновесие в сторону образования кластера $[\text{Cu}_4\text{Cl}_3(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ (см. рис. 2, фиг. г) — составного элемента комплексного аниона соединения II. В итоге появляющиеся кластеры $[\text{Cu}_4\text{Cl}_3(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ связываются с анионами $\{[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]^{3-}\}_n$ соединения I в комплексный анион $\{[\text{Cu}_8\text{Cl}_{10}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^{3-}\}_n$, свойственный соединению II.

Таким образом, в анионном ацетиленидном π -комплексе II терминальная группа $\text{C}\equiv\text{C}$ иона $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ действует как дважды мостиковый π -, σ -лиганд, одновременно соединяясь с 4 атомами меди(I): два атома меди (Cu(3) и Cu(4)) координированы по π -типу, тогда как два других атома металла (Cu(1) и Cu(2)) образуют связь $\text{Cu}-\text{C}$ ацетиленидного типа (рис. 3, а). При этом π -координирование типа



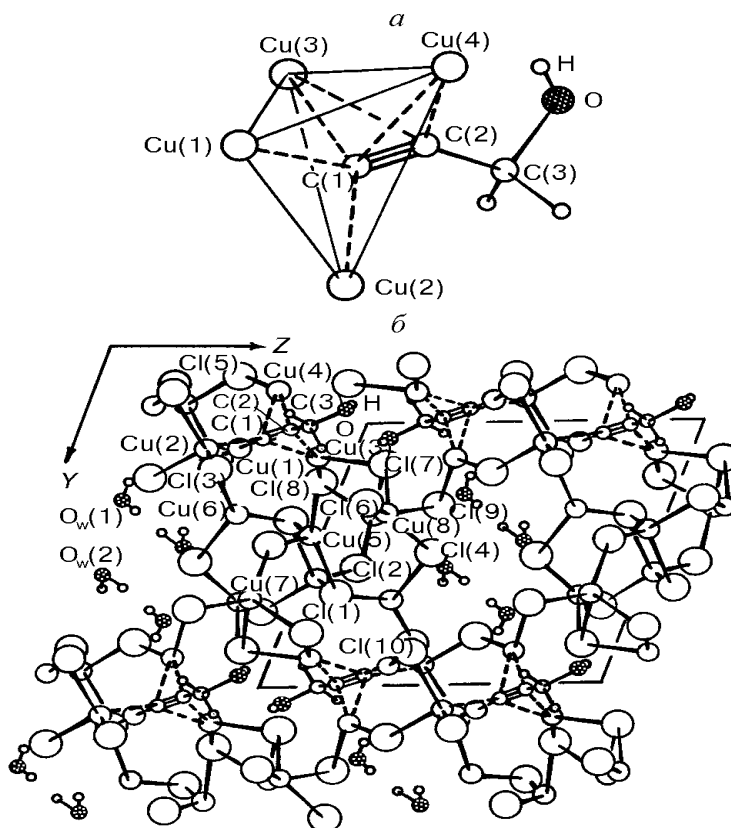
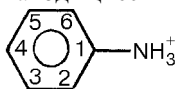


Рис. 3. Кластер $[\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ (а) и проекция на плоскость yz слоя $\{[\text{Cu}_8\text{Cl}_{10}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^{3-}_n \cdot (2\text{H}_2\text{O})_n\}$ структуры II (б)

где m – середина связи $\text{C}\equiv\text{C}$, равен $96,9(6)^\circ$, а σ -связывание $\text{Cu} > \text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ — од-

ной, занятой парой электронов, sp -гибридной орбиталью α -атома углерода (расстояния $\text{Cu}(1)-\text{C}(1)$ и $\text{Cu}(2)-\text{C}(1)$ равны $1,89(2)$ и $2,016(13)$ Å соответственно, угол $\text{Cu}(1)-\text{C}(1)-\text{Cu}(2)$ составляет $79,0(6)^\circ$). Последнее приводит к появлению короткого контакта $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(2)$ длиной $2,488(10)$ Å.

В структуре II часть атомов металла не координирует ион $\text{OHCH}_2\text{C}\equiv\text{C}^-$ и имеет тетраэдрическое ($\text{Cu}(5)$, $\text{Cu}(7)$) или плоскотригональное ($\text{Cu}(6)$, $\text{Cu}(8)$) окружение из атомов хлора. Эти полиэдры атомов меди посредством атомов Cl объединяются как между собой, так и с π - и σ -координированными атомами меди(I) кластера $[\text{Cu}_4\text{Cl}_3(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$, образуя ориентированные перпендикулярно направлению $[100]$ слои комплексного аниона $\{[\text{Cu}_8\text{Cl}_{10}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^{3-}_n\}$ (рис. 3, б). Катионы анилина вместе с молекулами кристаллизационной воды располагаются в пространстве между анионными слоями и удерживаются там благодаря водородным связям типа $(\text{N})\text{H}\dots\text{O}_w$, $(\text{N})\text{H}\dots\text{Cl}$, $(\text{O}_w)\text{H}\dots\text{Cl}$ и $(\text{N})\text{H}\dots\text{O}-\text{R}$ (см. табл. 3). Тем не менее атомы углерода, находящиеся в положениях 2, 3, 5 и 6 в бензольных кольцах катионов анилина подвержены значительным колебаниям вокруг оси, проходящей через связь $\text{C}-\text{N}$, из-за чего значение теплового параметра для атомов $\text{C}(5)$, $\text{C}(6)$, $\text{C}(8)$, $\text{C}(9)$; $\text{C}(11)$, $\text{C}(12)$, $\text{C}(14)$, $\text{C}(15)$ и $\text{C}(17)$, $\text{C}(18)$,



C(20), C(21) сильно увеличивается. В свою очередь, такое частичное разупорядочение этих атомов проявляется в кажущемся коротком (1,21–1,30(3) Å) значении длин связей C—C между атомами углерода, находящимися в положениях 1–2, 1–6, 4–3 и 4–5.

Частица $C\equiv CCH_2OH$ характеризуется трансoidalной конформацией относительно одинарной связи C—C (торсионный угол $C(1)\equiv C(2)—C(3)—O$ составляет 175°). Благодаря π -взаимодействию валентный угол $C(1)\equiv C(2)—C(3)$ становится равным $150(1)^\circ$ (вместо 180°), а связь $C\equiv C$ удлиняется до 1,25(2) Å.

Наконец, необходимо отметить, что имеется некоторая аналогия между процессом превращения I в II и купрокаталитической реакцией олигомеризации ацетилена [2]. В последней образуются упомянутые выше комплексы типа *guest—host* $(NH_4)_2Cu_3Cl_5\cdot 3/9H_2O\cdot 1/15CuCl$ (III) и $(NH_4)_2Cu_3Cl_5\cdot 4/9H_2O\cdot 4/9C_2H_2$ (IV). В кубических решетках этих соединений цеолитоподобный каркасный анион $\{[Cu_{108}Cl_{168}(Q)_{16}]^{60-}\}_n$, ($Q = H_2O, CuCl$) содержит такие же, как и в I, макрополиэдры. Однако в отличие от I, в макрополиэдрах которого одна из четырех вершин совсем отсутствует (см. рис. 2, а), в комплексе III это место занято частью Q. В условиях жидкофазной олигомеризации ацетилена, протекающей в концентрированном водном растворе $CuCl$ и NH_4Cl [2], эта слабосвязанная с атомом меди частица Q легко замещается молекулой C_2H_2 , которая и подвергается активации металлическим центром для последующей димеризации [6]. По завершению процесса в насыщенном ацетиленом каталитическом растворе образуется неактивная кристаллическая форма катализатора Ньюленда (комплекс IV), в которой лабильная частица $Q = H_2O$ вновь возвращается на прежнее место, вытесняя ацетилен в пустоты каркасного аниона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалтыкян О.А. Купрокатализ. – Ереван: Айпетрат, 1963. – 134 с.
2. Nieuwland J.A., Calcott W.S., Downing F.B., Carter A.S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1931. – 53, N 11. – P. 4197 – 4202.
3. Тёмкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. – М.: Наука, 1968. – 213 с.
4. Тёмкин О.Н., Сухова Т.Г., Шестаков Г.К. и др. // Кинетика и катализ. – 1969. – 10, № 5. – С. 1004 – 1009.
5. Тёмкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. – М.: Химия, 1991. – 416 с.
6. Мыськив М.Г., Мыхаличко Б.М. // Журн. структур. химии. – 1994. – 35, № 5. – С. 120 – 132.
7. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание. – Львов: Изд-во Львовск. ГУ, 1990.
8. Мыхаличко Б.М., Гловяк Г., Мыськив М.Г. // Журн. неорган. химии. – 1995. – 40, № 5. – С. 757 – 762.
9. Мыхаличко Б.М., Аксельруд Л.Г., Давыдов В.Н. // Там же. – 1997. – 42, № 3. – С. 410 – 414.
10. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г., Завалий П.Ю. и др. // Координац. химия. – 1991. – 17, № 6. – С. 827 – 832.

Львовский государственный университет им. И. Франко
Украина
E-mail: margm@chem.franko.lviv.ua

Статья поступила
6 мая 1998 г.