

# Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов

Б.М.Мыхаличко, О.Н.Темкин, М.Г.Мыськив

Львовский национальный университет им. Ивана Франко

79005 Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Украина, факс (032) 297–1668

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86, факс (095) 434–8711

Проанализированы особенности координационной химии Cu(I) и механизмы каталитических превращений алкинов в системе CuCl–MCl–H<sub>2</sub>O–HC≡CR (MCl — хлориды щелочных металлов, аммония и гидрохлориды аминов; R = H, CH<sub>2</sub>OH, CH=CH<sub>2</sub> и др.) на основе исследований состава и строения хлоридных (бромидных) комплексов меди(I), π-комплексов алкинов и этинильных металлоорганических многоядерных соединений, образующихся в этой системе в растворах и в кристаллическом состоянии. Обсуждена роль полиядерных комплексов в различных реакциях алкинов.

Библиография — 149 ссылок.

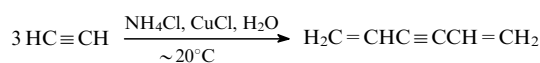
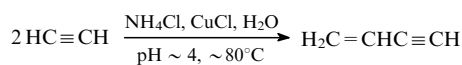
## Оглавление

I. Введение	1042
II. Комплексы галогенидов меди(I) в растворе и в кристаллическом состоянии	1043
III. Медьорганические соединения	1048
IV. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов хлорида меди(I)	1061
V. Заключение	1067

## I. Введение

Комплексы Cu(I) занимают важное место в химии координационных соединений, а также в создании и становлении гомогенного металлокомплексного катализа. Соли меди(I) в хинолине были первыми катализаторами гомогенного гидрирования,<sup>1,2</sup> а хлорид меди(I) — одним из первых промышленных гомогенных металлокомплексных катализаторов (реакция димеризации ацетилена).<sup>3,4</sup> Впервые ацетиленовые комплексы меди(I) были получены еще в 1898 г. Шевастеленом<sup>5,6</sup> в ходе изучения взаимодействия CuCl и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в водных растворах KCl. Выделенным кристаллическим аддуктам приписаны составы 2 KCl·8 CuCl·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, KCl·4 CuCl·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, KCl·2 CuCl·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 2 CuCl·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.<sup>5–7</sup> Однако интерес к реакциям ацетилена с CuCl и к катализу комплексами меди(I) особенно возрос<sup>3,4,8,9</sup> после блестящих

работ Ньюленда<sup>3,10</sup> по катализу комплексами хлорида меди(I) реакций димеризации и гидрохлорирования ацетилена и создания Карозерсом (Du Pont de Nemours) промышленного синтеза хлоропрена и синтетического каучука неопрена (см. монографию<sup>3</sup>). Так, Ньюленд с соавт.<sup>10</sup> (1929–1931 гг.) впервые осуществили каталитический синтез линейных олигомеров C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> взаимодействием концентрированного раствора NH<sub>4</sub>Cl и CuCl в воде (молярное соотношение NH<sub>4</sub>Cl:CuCl:H<sub>2</sub>O = 2:3:7) с ацетиленом.



Превращения ацетилена в этих системах сопровождаются резким понижением pH среды (от ~4 до 1.1 при 80°C). Вместо NH<sub>4</sub>Cl в качестве компонента каталитической системы Ньюленда могут выступать также хлориды щелочных металлов<sup>11</sup> или гидрохлориды аминов (здесь и далее MCl).<sup>12</sup> Концентрированные растворы MCl и CuCl оказались весьма эффективными катализаторами и для других каталитических реакций ацетилена (например, присоединения H<sub>2</sub>O, HCl, HCN, RSH, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, см.<sup>1,13</sup>), диенов и дихлорбутенов.<sup>14</sup>

В течение 1960–1990 гг. были развиты основные представления о механизме катализа комплексами хлоридов меди(I) различных реакций алкинов, включая и окислительные процессы с участием системы Cu(I)–Cu(II).<sup>13,14</sup> Для координационной химии и катализа наибольший интерес представляют некоторые специфические черты комплексов галогенидов меди(I): сильно выраженная склонность к образованию полиядерных комплексов и, следовательно, воз-

**Б.М.Мыхаличко.** Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии ЛьвГУ. Телефон: (032) 279–4506, e-mail: margm@chem.franko.lviv.ua

**О.Н.Темкин.** Доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза МГАТХТ. Телефон: (095) 434–8641, e-mail: lbruk@dol.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ, кинетика и механизмы сложных реакций, химия ацетилена.

**М.Г.Мыськив.** Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии ЛьвГУ. Телефон: (032) 279–4506.

Область научных интересов: стереохимия координационных соединений.

Дата поступления 3 июля 2000 г.

можность протекания многоэлектронных процессов; образование полиядерных  $\pi$ -комплексов и  $\sigma$ -металлоорганических соединений с  $\mu_2$ - и  $\mu_3$ -мостиковыми группами; образование гетеровалентных полиядерных комплексов;<sup>15</sup> способность активировать алкины, олефины и диены по отношению к различным реакциям присоединения, замещения, окисления.

Отличительной чертой концентрированных растворов  $\text{MCl}$  и  $\text{CuCl}$  в воде является образование большого числа многоядерных комплексов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ , способных в разной степени участвовать в одном и том же каталитическом процессе, взаимодействуя с ацетиленом и его производными и образуя различные по составу, строению и природе промежуточные  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы. Понимание механизма каталитических реакций в значительной степени зависит от информации о строении возможных интермедиатов, изучение которых до недавнего времени ограничивалось выделением аддуктов и установлением их химического состава. За последние 15 лет появились работы по синтезу и изучению кристаллической структуры медьсодержащих комплексов — как хлоридных (неорганических), так и  $\pi$ -,  $\sigma$ -медьорганических соединений.<sup>16–19</sup>

Цель настоящего обзора — обобщить и сопоставить информацию по координационной химии, синтезу и структуре комплексных соединений  $\text{CuCl}$  ( $\text{CuBr}$ ) с ацетиленом и его производными, а также по катализу с участием хлоридных (бромидных) комплексов меди(I) и алкинов и обсудить наиболее вероятные механизмы реакций олигомеризации ацетилена и других процессов, катализируемых комплексами меди. В этой связи особое внимание будет уделено каталитическим реакциям ацетилена и его производных, протекающим в сильно концентрированных водных растворах  $\text{MCl}$  и  $\text{CuCl}$ , поскольку именно в таких гомогенных системах хлоридные комплексы меди(I) проявляют наиболее высокую каталитическую активность.<sup>13</sup>

Большой вклад в эти исследования внесли ученые из бывшего СССР и из стран СНГ (в основном из России и Украины). В настоящем обзоре эти работы представлены в полной мере.

## II. Комплексы галогенидов меди(I) в растворе и в кристаллическом состоянии

Системы хлорид меди(I)–водный раствор хлорида щелочного металла, аммония или гидрохлорида амина являются настолько интересными объектами, что изучение состояния меди в этих растворах и механизмов каталитических реакций с их участием, начавшееся еще в конце XIX в., продолжается до сих пор. Исследование растворимости<sup>8</sup> и других физико-химических свойств концентрированных растворов  $\text{MCl}$  и  $\text{CuCl}$  в воде, а также выделение продуктов взаимодействия ацетилена с  $\text{CuCl}$ , содержащих 1, 2, 3 и даже 6 молекул  $\text{CuCl}$  на одну молекулу  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,<sup>4, 7, 11, 20</sup> свидетельствовали о том, что в таких растворах присутствуют многоядерные комплексы  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ .

### 1. Физико-химические свойства концентрированных растворов $\text{MCl}$ – $\text{CuCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$

Многочисленные данные по растворимости  $\text{CuCl}$  в водных растворах  $\text{MCl}$  приведены в монографии<sup>4</sup>. Одной из наиболее подробно изученных является система  $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{CuCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>21, 22</sup> Растворимость  $\text{CuCl}$  резко возрастает при увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и уменьшении мольной доли воды (рис. 1 и 2). При этом соотношение  $[\text{CuCl}]:[\text{NH}_4\text{Cl}]$  при 80 и 100°C заметно превышает единицу, что является указанием на образование многоядерных медь(I)-хлоридных комплексов. Об этом же говорят и расчеты функции образования Бьеррума  $\tilde{n}$  (или функции  $Z$  Силлена) по результатам потен-

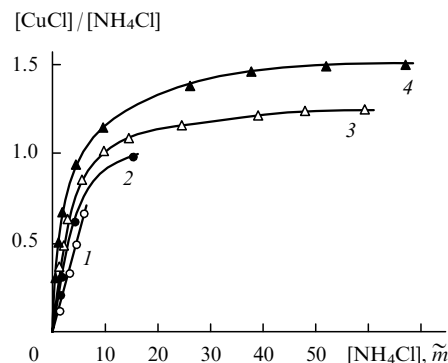


Рис. 1. Зависимость мольного соотношения  $[\text{CuCl}]/[\text{NH}_4\text{Cl}]$  от моляльной концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при различных температурах.<sup>21</sup>  $T$ , °C: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 80, 4 — 100.

циометрического определения равновесной концентрации лиганда —  $[\text{Cl}^-]$ :

$$\tilde{n} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\Sigma} - [\text{Cl}^-]}{[\text{CuCl}]_{\Sigma}}$$

Величина  $\tilde{n}$  при суммарной концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , равной  $10 \tilde{m}$  ( $\tilde{m}$  — моляльная концентрация), меняется от 2.80 до 1.73 при изменении концентраций  $\text{CuCl}$  от 0.5 до  $10 \tilde{m}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от 1.5 до  $10 \tilde{m}$  (80°C). Зависимость  $\tilde{n}$  от  $[\text{CuCl}]$  также является указанием на существование многоядерных комплексов.<sup>22</sup>

Процесс растворения  $\text{CuCl}$  в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  является слабо эндотермическим ( $\Delta H^0$  меняется от 16.7 до 4.18 кДж·моль<sup>-1</sup> при увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от 1.5 до  $15 \tilde{m}$ ) и идет с увеличением энтропии ( $\Delta S_{298}^0$  меняется от 36 до 45 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).<sup>21, 23</sup> При растворении  $\text{CuCl}$  имеет место дегидратация хлорид-ионов, в результате чего растет  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  и активность воды ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ).<sup>23</sup> В интервале концентраций  $\text{CuCl}$  от 0 до  $10 \tilde{m}$  ( $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 8.84 \tilde{m}$ ) величина  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  возрастает от ~0.74 до 0.83 (55°C) и 0.88 (85°C).



При исследовании электронных спектров концентрированных растворов хлорида меди(I) в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>24</sup> ( $\lambda_{\text{max}}$  200, 235 и 273–400 нм) установлено, что в них существуют две группы комплексов, так как в области 250–290 нм оптическая плотность раствора растет с ростом концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а в области 340–370 нм — уменьшается. Полоса поглощения в области 340–370 нм является суммой полос поглощения различных многоядерных комплексов.

Сравнение спектров поглощения в области 273 и 300–330 нм хлоридных и бромидных комплексов в растворах  $\text{KX}$

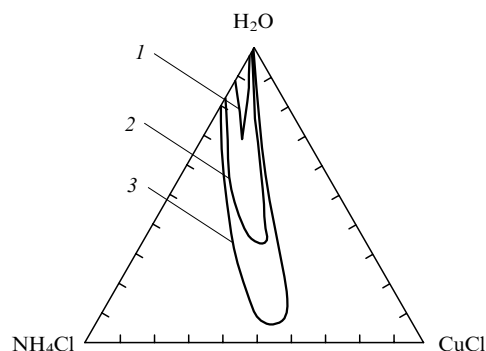


Рис. 2. Треугольник растворимости  $\text{CuCl}$  (мольные доли).<sup>21</sup> 1 — 25°C, 2 — 80°C, 3 — 100°C.

(5  $\tilde{m}$ , X = Cl, Br) при концентрации CuX 0.01 и 0.4  $\tilde{m}$  показало,<sup>22</sup> что при переходе от Cl<sup>-</sup> к Br<sup>-</sup> максимумы полос сдвигаются в сторону больших длин волн не более чем на 5–8 нм. Предполагают,<sup>24,25</sup> что более длинноволновые полосы ( $\lambda \approx 320$  нм,  $\varepsilon_{Br^-} \approx 150$ ) относятся к запрещенным переходам  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ , а полосы при 200 и 273 нм — к переходам  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p^1$ .

## 2. Равновесия процессов комплексообразования в каталитических системах MCl–CuCl–H<sub>2</sub>O и NH<sub>4</sub>Cl–CuCl–H<sub>2</sub>O

Равновесия образования хлоридных комплексов Cu(I) в относительно разбавленных растворах детально исследованы в работе<sup>26</sup>. Концентрационные константы устойчивости ( $\beta_{m,n}$ ) комплексов  $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$  в системе NaClO<sub>4</sub>–NaCl–HCl–CuCl при ионной силе раствора  $I = 5$  моль·л<sup>-1</sup> и [HCl] = 0.1 моль·л<sup>-1</sup> (25°C) определены двумя способами. Потенциометрический метод использовали для [NaCl] = 0.2–0.88 моль·л<sup>-1</sup>, [CuCl]  $\leq$  0.012 моль·л<sup>-1</sup>, а также для [NaCl] = 0.2–4.268 моль·л<sup>-1</sup>, [CuCl]  $\leq$  0.047 моль·л<sup>-1</sup>; метод растворимости — для [NaCl]  $\leq$  5.0 моль·л<sup>-1</sup> и [CuCl]  $\leq$  1.6 моль·л<sup>-1</sup>. В последнем случае было установлено образование многоядерных комплексов и оценена величина  $\beta_{2,4}$  для Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (табл. 1). Величина  $pK_s = 6.73$  была найдена также в работе<sup>32</sup>.

С целью установления состава медь(I)-хлоридных комплексов в концентрированных по CuCl и NH<sub>4</sub>Cl растворах, применявшихся в каталитических реакциях алкинов,<sup>3,4,8</sup> исследованы равновесия при 25, 50 и 80°C в системе NH<sub>4</sub>Cl–CuCl–H<sub>2</sub>O в интервале концентраций CuCl от 0.03 до 10  $\tilde{m}$  (при 80°C) и различных постоянных концентрациях фонового электролита — NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (6.5, 10, 14  $\tilde{m}$ ).<sup>30,31,33</sup> Активности ионов Cu<sup>+</sup> ( $a_{Cu^+}$ ) и Cl<sup>-</sup> ( $a_{Cl^-}$ ), использованные в этих работах, рассчитывали по результатам измерений потенциалов медного и хлорсеребряного электродов в цепях с переносом (по отношению к стандартному водородному электроду). Эти активности для стандартных условий ( $p_{H_2} = 1$  атм,  $a_{H^+} = 1$ ,  $a_{Cu^0} = 1$ ,  $a_{AgCl(rn)} = 1$ ,  $a_{Ag^0} = 1$ ) прямо пропорциональны термодинамическим активностям отдельных ионов Cu<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> и принимаются равными им при  $E_D = 0$  ( $E_D$  — диффузионный потенциал). В условиях  $E_D = \text{const}$ <sup>30,31,33</sup> коэффициент пропорциональности (близкий к 1) остается постоянным во всем интервале изменений концентраций CuCl и NH<sub>4</sub>Cl, что и позволило надежно определить состав комплексов. Было установлено, что во всем интервале концентраций NH<sub>4</sub>Cl и CuCl коэффициент активности Cl<sup>-</sup> ( $\gamma_{Cl^-}$ ) остается постоянным при постоянной концентрации ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Предполагалось, что в этих условиях  $\gamma_{(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}}$  также остается постоянным. Для определения состава многоядерных комплексов и оценки констант устойчивости применяли метод Силлена–Хед-

**Таблица 1.** Константы устойчивости ( $\beta_{m,n}$ ) некоторых комплексов  $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ .

Температура, °C	Ионная сила раствора, моль·л <sup>-1</sup>	$\log \bar{\beta}_{1,2}$	$\log \bar{\beta}_{1,3}$	$\log \bar{\beta}_{1,4}$	$\log \bar{\beta}_{2,4}$	$pK_s$	Ссылки
25	0	5.31				6.50	27, 28
20	0	5.30	5.70				29
25	5.0	6.00	5.99	< 4.7	13±0.2	7.38	26
25	6.5 <sup>a</sup>	6.04	5.98	5.6	12.2	6.73	30
25	14.0 <sup>a</sup>	6.30	6.08	5.7	12.8		31

**Примечание.**  $K_s$  — произведение растворимости CuCl<sub>тв</sub>.

<sup>a</sup> Константа равновесия  $\beta_{m,n} = \beta_{m,n}^*/\gamma_{m,n}$ ; постоянная сумма концентраций ( $\tilde{m}$ ) NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

**Таблица 2.** Константы устойчивости ( $\beta_{m,n}$ ) для реакции  $m Cu^+ + n Cl^- \rightleftharpoons (Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$  при различных температурах и моляльных концентрациях ( $\tilde{m}$ ) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (см.<sup>31</sup>).

Комплекс-ный анион	25°C		50°C	80°C
	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 6.5	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 14.0	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 10.0	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 10.0
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.1 · 10 <sup>6</sup>	2.0 · 10 <sup>6</sup>	7.0 · 10 <sup>5</sup>	4.8 · 10 <sup>5</sup>
CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	9.6 · 10 <sup>5</sup>	1.2 · 10 <sup>6</sup>	2.8 · 10 <sup>5</sup>	1.0 · 10 <sup>5</sup>
CuCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4.0 · 10 <sup>5</sup>	5.0 · 10 <sup>5</sup>	7.3 · 10 <sup>4</sup>	2.0 · 10 <sup>4</sup>
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.0 · 10 <sup>12</sup>	7.5 · 10 <sup>12</sup>	1.6 · 10 <sup>12</sup>	1.3 · 10 <sup>11</sup>
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.5 · 10 <sup>12</sup>	6.4 · 10 <sup>12</sup>	7.0 · 10 <sup>11</sup>	5.0 · 10 <sup>10</sup>
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>3-</sup>	1.0 · 10 <sup>12</sup>	5.5 · 10 <sup>12</sup>	4.0 · 10 <sup>11</sup>	2.8 · 10 <sup>10</sup>
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	4.3 · 10 <sup>11</sup>	1.5 · 10 <sup>12</sup>	2.0 · 10 <sup>11</sup>	1.0 · 10 <sup>10</sup>
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.6 · 10 <sup>18</sup>	1.7 · 10 <sup>19</sup>	1.5 · 10 <sup>18</sup>	3.0 · 10 <sup>16</sup>
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	4.0 · 10 <sup>18</sup>	2.3 · 10 <sup>19</sup>	1.1 · 10 <sup>18</sup>	3.0 · 10 <sup>16</sup>
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	2.8 · 10 <sup>18</sup>	1.7 · 10 <sup>19</sup>	5.0 · 10 <sup>17</sup>	7.0 · 10 <sup>15</sup>
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	1.8 · 10 <sup>18</sup>	1.5 · 10 <sup>19</sup>	3.0 · 10 <sup>17</sup>	—
Cu <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup>	2.0 · 10 <sup>25</sup>	2.4 · 10 <sup>26</sup>	3.0 · 10 <sup>24</sup>	6.0 · 10 <sup>21</sup>
Cu <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	2.0 · 10 <sup>25</sup>	1.2 · 10 <sup>26</sup>	1.8 · 10 <sup>24</sup>	5.0 · 10 <sup>21</sup>
Cu <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	5.0 · 10 <sup>24</sup>	8.0 · 10 <sup>25</sup>	1.0 · 10 <sup>24</sup>	—
Cu <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>4-</sup>	5.0 · 10 <sup>24</sup>	—	—	—
Cu <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1.0 · 10 <sup>32</sup>	8.0 · 10 <sup>32</sup>	—	—
Cu <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	5.0 · 10 <sup>31</sup>	8.0 · 10 <sup>32</sup>	—	—
Cu <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>3-</sup>	3.0 · 10 <sup>31</sup>	—	—	—
Cu <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>4-</sup>	2.0 · 10 <sup>31</sup>	—	—	—

стрёма.<sup>34,35</sup> При использовании значений  $a_{Cu^+}$  и  $a_{Cl^-}$  константы устойчивости  $\beta_{m,n}$  отличаются от термодинамических констант  $\beta_{m,n}^*$  на величину коэффициента активности  $\gamma_{m,n}$

$$\beta_{m,n} = \frac{\beta_{m,n}^*}{\gamma_{m,n}}.$$

В табл. 2 приведены значения  $\beta_{m,n}$  для 19 комплексов  $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ . Следует учитывать, что при расчете этим методом ошибка в определении  $\beta_{m,n}$  комплексов с большими значениями  $m$  (4 и 5) и  $n$  (7, 8, 9) может достигать одного порядка. Поэтому можно уверенно говорить только о существовании в растворе одно-, двух- и трехзарядных анионов, содержащих от 1 до 4 атомов меди. Отклонение опытных и расчетных значений концентрации CuCl при всех температурах не превышает 10%.<sup>22</sup> Из табл. 2 видно, что с ростом температуры исчезают многоядерные комплексы ( $n-m = 4$ ) и комплексы с  $m = 5$ , причем рост [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] практически не сказывается на составе комплексов. Возможность определения большого числа комплексов и их состава методом Силлена–Хедстрёма объясняется прежде всего независимым определением значений  $a_{Cu^+}$  и  $a_{Cl^-}$ . Расчет активности (и концентрации) Cl<sup>-</sup> по уравнению Хедстрёма с использованием значений  $a_{Cu^+}$ , [CuCl]<sub>Σ</sub> и [Cl<sup>-</sup>]<sub>Σ</sub> показал, что рассчитанные и измеренные значения  $a_{Cl^-}$  совпадают только до значений концентрации CuCl 0.5  $\tilde{m}$ . При больших концентрациях расхождение возрастает из-за больших ошибок графического метода решения уравнения Хедстрёма.<sup>35</sup>

Анализ распределения комплексов (рис. 3) показывает, что многоядерные комплексы появляются в заметных количествах, начиная с концентрации CuCl 3–4  $\tilde{m}$ . Концентрация комплексов  $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$  с  $m = 2, 3, 4$  достигает ~30% от суммы концентраций всех комплексов. Если использовать значения  $\beta_{m,n}$  (табл. 2) при  $I = 6.5$  и значениях  $a_{Cu^+}$  и  $a_{Cl^-}$ , измеренных<sup>26</sup> для максимальных концентраций NaCl и CuCl, можно показать, что молярная доля комплексов с  $m \geq 2$  составляет < 5%. Поэтому такие комплексы не могли быть обнаружены экспериментально.<sup>26</sup> Интересно, что разные подходы привели к близким значениям констант устойчивости  $\beta_{m,n}$  и  $\beta_{m,n}^*$  для CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> и CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> (см. табл. 1).

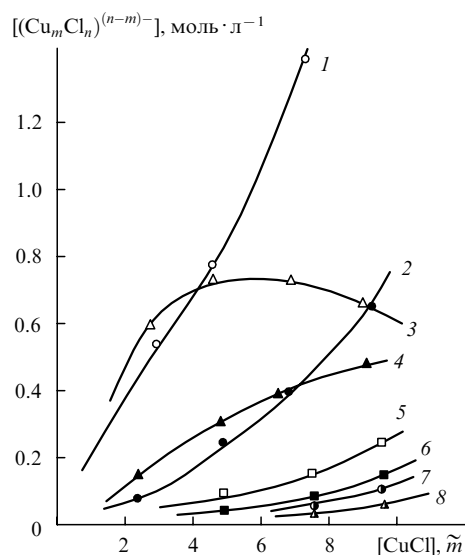
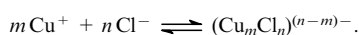


Рис. 3. Распределение комплексов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  в системе  $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации  $\text{CuCl}$  ( $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NH}_4^+] = 10 \text{ m}$ ). 1 —  $\text{CuCl}_2^-$ , 2 —  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ , 3 —  $\text{CuCl}_3^-$ , 4 —  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^-$ , 5 —  $\text{Cu}_3\text{Cl}_5^-$ , 6 —  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$ , 7 —  $\text{Cu}_4\text{Cl}_6^-$ , 8 —  $\text{Cu}_4\text{Cl}_5^-$ .

Поскольку коэффициенты активности различных хлоридов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) в водных растворах практически не зависят от температуры, предположили, что  $d\gamma_{m,n}/dT \approx 0$ . Это предположение использовали для оценки  $\Delta H$  реакций<sup>33</sup> (табл. 3)



Значения  $\beta_{m,n}$  закономерно меняются с температурой (зависимость  $\lg \beta_{m,n}$  от  $1/T$  линейная).<sup>33</sup> Значения  $\beta_{m,n}$  при  $25^\circ\text{C}$  при  $[\text{NH}_4^+] = 10 \text{ m}$  получены линейной интерполяцией значений, приведенных в табл. 2. Присоединение каждой следующей молекулы  $\text{CuCl}$  к комплексу  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  вызывает снижение  $\Delta H$  в среднем на  $30-42 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . В соответствии с полученными оценками образование многоядерных комплексов из малоядерных также протекает с уменьшением энтальпии (табл. 4), однако из-за большого понижения энтропии равновесия заметно сдвигаются вправо при относительно низких температурах (ниже  $50-60^\circ\text{C}$ ). Повышение значений  $\beta_{m,n}$  при увеличении концентрации катионного фона может быть связано как с уменьшением  $\gamma_{m,n}$ , так и с образованием внешнесферных комплексов с ионом  $\text{NH}_4^+$ . Для оценки того, в какой мере анионные комплексы с  $n-m \geq 2$  влияют на ионную силу раствора, использовали<sup>13</sup> уравнение Моисеева – Флида,<sup>36,37</sup> описывающее зависимость функции кислотности  $\text{HCl}$  ( $-H_0$ ) от ионной силы раствора ( $I$ ).

$$-H_0 = \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} + LI - \lg a_{\text{H}_2\text{O}},$$

Таблица 3. Энтальпия реакции  $m\text{Cu}^+ + n\text{Cl}^- \rightleftharpoons (\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ .

$(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{CuCl}_2^-$	$-17.1 \pm 2$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{4-}$	$-70.6 \pm 4$
$\text{CuCl}_3^{2-}$	$-36.3 \pm 2$	$\text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$	$-89.5 \pm 6$
$\text{CuCl}_4^{3-}$	$-48.5 \pm 2$	$\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$	$-93.6 \pm 6$
$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$	$-55.6 \pm 4$	$\text{Cu}_3\text{Cl}_6^{3-}$	$-111.5 \pm 6$
$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$	$-66.9 \pm 4$	$\text{Cu}_4\text{Cl}_5^-$	$-139.6 \pm 10$
$\text{Cu}_2\text{Cl}_5^{3-}$	$-73.6 \pm 4$	$\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$	$-147.1 \pm 10$

Примечание.  $[\text{NH}_4^+] = 10 \text{ m}$ .

Таблица 4. Термодинамические параметры для реакций ассоциации.

Реакции	$\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{CuCl}_2^- + \text{CuCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$	-31.8	-100.3
$\text{CuCl}_2^- + \text{Cu}_2\text{Cl}_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$	-20.9	-62.7
$\text{CuCl}_2^- + \text{Cu}_3\text{Cl}_4^- \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$	-40.5	-121.2
$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^- + \text{Cu}_2\text{Cl}_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$	-35.9	-112.8

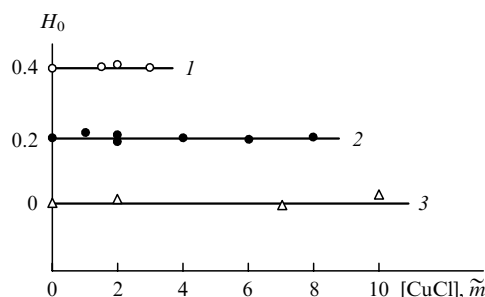


Рис. 4. Влияние концентрации  $\text{CuCl}$  на функцию кислотности  $H_0$  при  $80^\circ\text{C}$  и различных концентрациях  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $[\text{HCl}] = 0.16 \text{ m}$ ).<sup>13</sup>  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ : 1 —  $5 \text{ m}$ , 2 —  $9 \text{ m}$ , 3 —  $12 \text{ m}$ .

где  $L$  — константа, зависящая от природы соли и растворителя ( $L = 0.051 \text{ m}^{-1} \equiv 0.063 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{л}$  при  $40-80^\circ\text{C}$  и  $[\text{HCl}] = 0.18-0.8 \text{ m}$ ).

Измерения показали (см.<sup>38</sup>), что в большом интервале концентраций  $\text{CuCl}$  величина  $H_0$  не меняется при  $[\text{HCl}] = 0.16 \text{ m}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) (рис. 4).<sup>13</sup> С учетом изменения  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  величина ионной силы при переходе от системы  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  к системе  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  увеличивается не более, чем на 0.5 для  $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 12 \text{ m}$ . Отсюда следует, что многоядерные анионы практически не оказывают влияния на величину ионной силы как из-за их низкой концентрации (рассчитаны по данным табл. 2), так и вследствие их взаимодействия с ионами  $\text{NH}_4^+$ . Таким образом, величину  $\beta_{m,n}$  (с учетом координации воды) следует представить уравнением<sup>31</sup>

$$\beta_{m,n} = \sum_p \sum_q \frac{\beta_{m,n}^*}{\gamma_{m,n,p,q}} a_{\text{NH}_4^+}^p a_{\text{H}_2\text{O}}^q.$$

Наличие разнообразных многоядерных комплексов и их участие в каталитических реакциях было подтверждено в последующих работах по изучению этилильных комплексов меди в растворах, по синтезу и выделению кристаллических комплексов, а также при изучении кинетики реакций, катализируемых комплексами меди(I).

### 3. Кристаллохимия анионных комплексов $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$

Для понимания механизма каталитических процессов и причины высокой каталитической активности концентрированных растворов, содержащих многоядерные комплексы меди, необходимо проанализировать имеющуюся информацию о составе и кристаллической структуре комплексов, выделенных из медь-галогенидных систем. В этом разделе проведен анализ строения анионов  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$  и рассмотрено влияние внешнесферного катиона  $\text{M}^+$  на структуру комплексов.

Все типы анионов  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$ , встречающиеся в структурах медь(I)-галогенидных комплексов, можно разделить на четыре группы: с островным, цепочечным (в том числе — в виде лент), слоистым и каркасным мотивами. Структурная классификация анионов  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$  приведена в табл. 5.

**Таблица 5.** Структурные характеристики анионов  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$  в галогенидных комплексах меди(I).

Соединение	Анион	Тип структуры	Координационное число атомов Cu	Межатомные расстояния, Å			Ссылки
				Cl—Cu <sup>a</sup>	$\mu_2\text{Cl} - \text{Cu}$	$\mu_3\text{Cl} - \text{Cu}$	
(PyH)/CuCl <sub>2</sub> (1)	CuX <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Цепочечный	4, 3	2.269(4), 2.269(4)	2.353(4), 2.433(4)		2.803(5) 39
KCuBr <sub>2</sub> · 1/2 H <sub>2</sub> O (2a) <sup>b</sup>	CuX <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Слоистый	4		2.44(1), 2.545(8)		2.891(8) 40
NH <sub>4</sub> CuBr <sub>2</sub> · 1/2 H <sub>2</sub> O (2b) <sup>b</sup>	CuX <sub>2</sub> <sup>-</sup>	То же	4		2.44(1), 2.545(8)		2.891(8) 18
K <sub>3</sub> CuCl <sub>3</sub> (3a)	CuX <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Цепочечный	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 41
K <sub>5</sub> CuBr <sub>3</sub> (3b) <sup>b</sup>	CuX <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	То же	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 41
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuBr <sub>3</sub> (3c) <sup>b</sup>	CuX <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	»	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 42, 43
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub> (4)	CuX <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	»	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 43
CsCu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (5)	Cu <sub>2</sub> X <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Цепочечный (II)	4		2.37(1), 2.37(1)	2.45(1), 2.45(1)	2.81(1) 44
(ImH)/Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (6) <sup>c</sup>	Cu <sub>2</sub> X <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Цепочечный (I)	4, 3	2.262(5), 2.262(5)	2.283(4), 2.366(4)	2.375(3), 2.513(4)	2.748(3) 45
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> (7)	Cu <sub>2</sub> X <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Цепочечный	4	2.38(1), 2.38(1)		2.34(1), 2.881(8)	2.911(8) 46
(Me <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> (8) <sup>b</sup>	Cu <sub>2</sub> X <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Островной	3		2.40(1), 2.40(1)		— 47
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> · 1/3 H <sub>2</sub> O · 1/15 CuCl (9a)	Cu <sub>3</sub> X <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	Каркасный	4, 3 + 1		2.25(1), 2.30(1)	2.40(1), 2.68(1)	2.98(1) 48
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> · 4/9 H <sub>2</sub> O · 1/9 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (9b) <sup>d</sup>	Cu <sub>3</sub> X <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	То же	4, 3 + 1		2.25(1), 2.30(1)	2.40(1), 2.68(1)	2.98(1) 49
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> · 4/9 H <sub>2</sub> O · 4/9 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (9c) <sup>d</sup>	Cu <sub>3</sub> X <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	»	4, 3 + 1		2.25(1), 2.30(1)	2.40(1), 2.68(1)	2.98(1) 49
Rb <sub>9</sub> Cu <sub>13</sub> Cl <sub>22</sub> · (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ) (9d)	Cu <sub>3</sub> X <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	»	4, 3 + 1		2.25(1), 2.30(1)	2.40(1), 2.68(1)	2.98(1) 48
NH <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (Cl) <sub>2</sub> (10)	Cu <sub>4</sub> X <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Цепочечный	4	2.29(2), 2.39(2)		2.60(2), 2.74(2)	2.48(2) 50
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> (11)	Cu <sub>4</sub> X <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	То же	4, 3	2.549(7), 2.549(7)	2.240(8), 2.41(1)	2.56(1), 2.631(8)	2.801(9) 51
(PyH) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> · 1/5 H <sub>2</sub> O (12)	Cu <sub>3</sub> X <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Каркасный	4, 3	2.31(2), 2.31(2)	2.24(2), 2.64(2)	2.48(2), 2.63(2)	2.74(2) 18
Rb <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> (13)	Cu <sub>5</sub> X <sub>9</sub> <sup>4-</sup>	Цепочечный (ленточный)	4		2.196(5), 2.578(5)	2.299(6), 2.652(5)	3.092(4) 52
(MeEt <sub>3</sub> N) <sub>3</sub> Cu <sub>6</sub> Br <sub>9</sub> (14) <sup>b</sup>	Cu <sub>6</sub> X <sub>9</sub> <sup>3-</sup>	Островной	4, 2		2.386(3), 2.528(2)	2.697(3), 2.697(3)	2.650(3) 53
Rb <sub>11</sub> Cu <sub>15</sub> Cl <sub>16</sub> Br <sub>6</sub> (Cu <sup>II</sup> Cl <sub>6</sub> ) · CuC≡CH (15a)	Cu <sub>15</sub> X <sub>24</sub> <sup>9-</sup>	Слоистый	4, 2		2.287(7), 2.340(7)	2.305(7), 2.63(1)	3.006(6) 54
Rb <sub>11</sub> Cu <sub>15</sub> Cl <sub>16</sub> Br <sub>6</sub> (Cu <sup>II</sup> Cl <sub>6</sub> ) (15b)	Cu <sub>15</sub> X <sub>24</sub> <sup>9-</sup>	То же	4, 2		2.287(7), 2.340(7)	2.305(7), 2.63(1)	3.006(6) 54
{Rb <sub>11</sub> [Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]}Cu <sub>15</sub> Cl <sub>24</sub> (Cu <sup>II</sup> Cl <sub>6</sub> ) (16)	Cu <sub>15</sub> X <sub>24</sub> <sup>9-</sup>	»	4, 2		2.287(7), 2.340(7)	2.305(7), 2.63(1)	3.006(6) 55

**Примечания.** Для связей Cu—Cl первая цифра соответствует минимальной, а вторая — максимальной величине; для связи Cu—Cu приведено кратчайшее расстояние. Комплексы **2a**, **2**, **3a—c** и **4**, **9a—d**, а также **15a, b** и **16** соответственно — изоструктурны. <sup>a</sup> Расстояние от атома Cu до неомостикуемого атома Cl; <sup>b</sup> приведены длины связей Cu—Br; <sup>c</sup> ImH — катон имидазолия; <sup>d</sup> ацетиллен абсорбирован и не занимает определенных кристаллографических позиций.

Кристаллохимический анализ комплексов показывает, что в анионных фрагментах  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) атомы меди чаще всего находятся в центре тетраэдра (координационное число 4), построенного из атомов Cl или Br. При этом вершины последнего обычно не являются равноудаленными от центрального атома. Длина связи  $\text{X}-\text{Cu}$  зависит от координационного числа атома X, т.е. от степени ассоциации координационных многогранников  $\text{Cu(I)}$ . В целом, атомы X, характеризующиеся большим координационным числом, находятся на большем расстоянии от центрального атома (см. табл. 5).

В медь(I)-галогенидных комплексах существуют также атомы Cu с плоскотригональным окружением (координационное число 3), реже встречается угловая или линейная координация (координационное число 2). Среди структурно изученных медь(I)-галогенидных комплексов пока не выявлен ни один анион в форме изолированного тетраэдра  $\text{CuX}_4^{3-}$ ; по-видимому, не существует и дискретного аниона  $\text{CuX}_3^{2-}$  с плоскотригональной координацией атома металла.

В анионах  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$ , в состав которых входят два и более атомов Cu, координационные полиэдры могут соединяться между собой по-разному — вершинами, ребрами и гранями. Чаще встречается комбинированный способ объединения координационных многогранников: одновременно вершинами и ребрами. В ряде случаев, благодаря комбинированному сочетанию, возникают анионы  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$  с цеолитоподобной структурой, в многочисленные полости которых по схеме «гость-хозяин» способны проникать небольшие молекулы ( $\text{HC}\equiv\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuC}\equiv\text{CN}$  и др.) и даже комплексы (например, комплекс  $\text{Cu(II)}$  в соединениях **15a,b**, **16** (см. табл. 5)). Сочетание координационных многогранников атомов Cu ребрами (гранями) обуславливает возникновение коротких контактов  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ , свойственных кластерным образованиям (см. табл. 5).

Рассмотрим подробнее типы анионов  $(\text{Cu}_m\text{X}_n)^{(n-m)-}$ , выявленные в структурах медь(I)-галогенидных комплексов. Известны два типа одноядерных анионов —  $\text{CuX}_2^-$  и  $\text{CuX}_3^{2-}$ . Анион  $\text{CuX}_2^-$  является независимым звеном полимерного аниона  $(\text{CuX}_2^-)_n$ , который в комплексе **1** (см. табл. 5) сформирован в виде цепочек, а в комплексах **2a,b** — в виде слоев. В обоих случаях ассоциация координационных многогранников атомов Cu осуществляется посредством как вершин, так и ребер.

На базе аниона  $\text{CuX}_3^{2-}$  в изоструктурных соединениях **3a** (или **3b,c**) и **4** формируются цепочечные фрагменты  $(\text{CuX}_3^{2-})_n$  одинакового строения; координационные тетраэдры  $\text{Cu(I)}$  в них объединены лишь вершинами.

Двухъядерный анион  $\text{Cu}_2\text{X}_3^-$  порождает уже два типа цепочечных фрагментов  $(\text{Cu}_2\text{X}_3^-)_n$ . Один из них, имеющийся в комплексе **6**, образуется путем объединения (одновременно вершинами и ребрами) координационных тетраэдров и треугольников  $\text{Cu(I)}$ , другой (комплекс **5**) — за счет сочленения координационных тетраэдров  $\text{Cu(I)}$  исключительно посредством ребер.

Для еще одного двухъядерного аниона  $\text{Cu}_2\text{X}_5^{3-}$  характерен как островной, так и цепочечный способы построения анионных фрагментов. В комплексе **8** имеется анион  $\text{Cu}_2\text{Br}_3^{3-}$  островного типа. В нем два координационных треугольника  $\text{Cu(I)}$  соединены общей вершиной. В комплексе **7** цепочечный анион  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3^{3-})_n$  состоит только из координационных тетраэдров  $\text{Cu(I)}$ , которые объединяются друг с другом посредством как вершин, так и ребер.

Трехъядерный анион  $\text{Cu}_3\text{X}_5^{3-}$  выявлен в изотипных соединениях **9a–c** с цеолитоподобной структурой в форме каркаса, образующегося за счет последовательного сочленения координационных многогранников  $\text{Cu(I)}$  как вершинами, так и ребрами. Каркасный анион  $(\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{3-})_n$  встречается также в комплексе **9d**, состав которого по аналогии с соединениями **9a–c** можно представить как  $\text{Rb}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Cl}_{5-x}\cdot(2/9\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-)$  ( $x = 0.1$ ). Кристаллы этих четырех соединений

были выделены из каталитической системы  $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ), в присутствии которой осуществляется олигомеризация  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Соединения **9a–d** можно рассматривать как устойчивые стехиометрические точки в области фазы переменного состава  $\text{M}_2\text{Cu}_3\text{Cl}_5\cdot x\cdot(y\text{C}_2\text{H}_2)$ , где при  $y = 0$  для  $\text{M} = \text{NH}_4^+$   $x = 3/9\text{H}_2\text{O}\cdot 1/15\text{CuCl}$ , а для  $\text{M} = \text{Rb}^+$   $x = (2/9\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-)$ ; при  $y = 1/9$  или  $4/9$  для  $\text{M} = \text{NH}_4^+$   $x = 4/9\text{H}_2\text{O}$ .

Четырехъядерный анион  $\text{Cu}_4\text{X}_5^-$  образует необычный (с точки зрения способа объединения координационных многогранников  $\text{Cu(I)}$ ) цепочечный фрагмент  $(\text{Cu}_4\text{X}_5^-)_n$ , который в комплексе **10** существует в виде сочлененных ребрами и гранями координационных тетраэдров  $\text{Cu(I)}$ .

Четырехъядерный анион  $\text{Cu}_4\text{Cl}_7^{3-}$  представлен в комплексе **11**. Он образует цепочки  $(\text{Cu}_4\text{Cl}_7^{3-})_n$ , в которых координационные тетраэдры и треугольники  $\text{Cu(I)}$  соединяются между собой посредством вершин и ребер.

В структурно изученных медь(I)-галогенидных комплексах выявлено два типа пятиядерных анионов —  $\text{Cu}_5\text{X}_7^{2-}$  и  $\text{Cu}_5\text{X}_9^{4-}$ . В комплексе **12** анион  $(\text{Cu}_5\text{Cl}_7^{2-})_n$  формируется из координационных тетраэдров и треугольников  $\text{Cu(I)}$ , которые, последовательно объединяясь вершинами и ребрами, образуют цеолитоподобный каркас структуры.

Анион  $\text{Cu}_5\text{X}_9^{4-}$  в комплексе **13** образует лентообразный фрагмент  $(\text{Cu}_5\text{X}_9^{4-})_n$ , в котором координационные многогранники  $\text{Cu(I)}$  объединены как вершинами, так и ребрами.

Примером шестиядерного аниона является островной фрагмент  $\text{Cu}_6\text{Br}_9^{3-}$ , который в комплексе **14** образуется путем объединения четырех координационных тетраэдров  $\text{Cu(I)}$  исключительно ребрами; две противоположные вершины этого фрагмента дополнительно координируются двумя атомами Cu с координационным числом 2.

Наконец, пятнадцатиядерный анион  $\text{Cu}_{15}\text{X}_{24}^{9-}$  был выявлен в цеолитообразной структуре **16**. Анион образует слой  $[\text{Cu}_{15}\text{Cl}_{24}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_6)]_n$ , в котором координационные многогранники  $\text{Cu(I)}$  объединены между собой посредством вершин и ребер. Аналогичные по строению анионные слои  $[\text{Cu}_{15}\text{Cl}_{16}\text{Br}_6(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_6)]_n$  с некоторыми частично заполненными кристаллографическими позициями, принадлежащими атомам Cl, имеются в структурах типа «гость-хозяин» **15a,b**.

В разнообразии описанных выше структурных фрагментов для медь(I)-хлоридных комплексов просматривается устойчивая тенденция к их усложнению с ростом ядерности анионов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ . Взаимосвязь ядерности фрагмента  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  ( $m$ ) и характера мостикового атома Cl ( $\mu_n$ , где  $n = 2, 3, 4$ ) можно изобразить в виде диаграммы (рис. 5). На рис. 5 хорошо видно, что увеличение  $m$  сопровождается увеличением способности атомов хлора выступать в качестве мостиковых лигандов. Так, если при  $m = 1$  анионным фрагментам свойственна весьма низкая степень ассоциации координационных многогранников  $\text{Cu(I)}$ , то уже при  $m = 2, 3, 4$  возникают сложные структурные формы анионов. Для  $m \geq 4$ , хотя и наблюдается некоторое ослабление ассоциативных свойств мостиковых атомов хлора, в целом структурные фрагменты являются сложными.

Выявленная закономерность хорошо согласуется с результатами исследования равновесий в системе  $\text{CuCl}-\text{MCl}$ :<sup>13, 30, 31, 33</sup> среди присутствующих в концентрированном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CuCl}$  комплексов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  ( $m = 1-5$ ,  $n = 2-7$ ) преобладающими являются комплексы с  $m = 2, 3, 4$ . Таким образом, способность координационных многогранников атомов  $\text{Cu(I)}$  объединяться в сложные ассоциаты  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  при  $m \geq 2, 3, 4$  является, вероятно, одной из основных причин высокой каталитической активности концентрированных растворов  $\text{MCl}$  и  $\text{CuCl}$ .

Сложные ассоциаты в растворах образуются из координационных полиэдров слоистого, цепочечного, островного или каркасного типов при разрушении мостиковых связей  $\mu_n\text{-Cl}$  молекулами воды или анионами  $\text{Cl}^-$ , которые и зани-

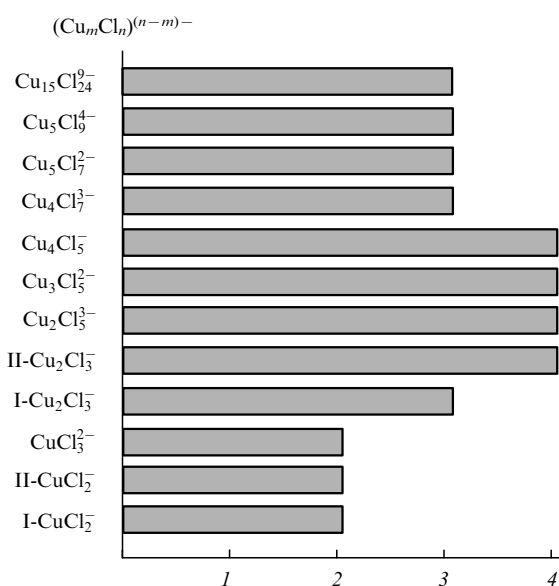
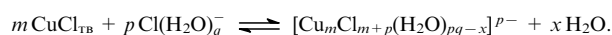


Рис. 5. Взаимосвязь степени ассоциации координационных полиэдров атомов металла и ядерности ( $m$ ) аниона  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ . 1 — терминальный Cl; 2, 3, 4 —  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ -,  $\mu_4$ -Cl соответственно.

мают координационные вакансии в комплексах  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  в растворах.

Рассмотрим теперь, как влияет на формирование кристаллической структуры анионных медь(I)-галогенидных комплексов природа внешнесферного катиона  $M^+$ , входящего в состав системы  $M\text{Cl} - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

Выше отмечалось, что растворение  $\text{CuCl}$  и образование анионных комплексов в водных растворах  $M\text{Cl}$  протекает согласно реакции



Хлорид меди, как известно, является солью с ковалентными полярными связями  $\text{Cu}-\text{Cl}$  и каркасной структурой типа сфалерита.<sup>56</sup> Процесс растворения  $\text{CuCl}$  в водных растворах ионных солей  $M\text{Cl}$  заключается в разрушении кристаллической решетки  $\text{CuCl}$  под действием адсорбирующихся анионов  $\text{Cl}^-$  с одновременным разрывом части связей  $\text{Cu}-\text{Cl}$  и появлением в растворе отдельных фрагментов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  а также в установлении в растворе равновесий между ними. Оба процесса сопровождаются дегидратацией находящихся в растворе ионов  $\text{Cl}^-$ . Очевидно, что структура анионов (как и стехиометрия равновесий) во многом будет определяться природой катионов  $M^+$ . Кристаллическая структура комплексов, выделяющихся из растворов, также будет зависеть от типа (размера, симметрии, конфигурации, плотности заряда и других характеристик) внешнесферного катиона, участвующего в комплексообразовании.

Анализ структурных данных показывает, что катионы  $\text{NH}_4^+$  способны образовывать кристаллические комплексы с чрезвычайно сложной структурой цеолитного типа, такие как комплексы **9a–c**. Их возникновение обусловлено тетраэдрической формой катионов аммония, которые взаимодей-

ствуют с ионами  $\text{Cl}^-$  за счет образования водородных связей типа  $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$ ,<sup>57</sup> придающих ионному связыванию направленный характер  $M^+\cdots\text{Cl}^-$ . В результате задается «код» построения структуры всего комплекса. Ажурные структуры **1, 6, 11, 12**, в которых присутствуют плоские катионы  $\text{PyH}^+$ ,  $\text{ImH}^+$  ( $\text{Im}$  — имидазол) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ , также образуются за счет водородных связей  $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$ . Замена  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на  $\text{KCl}$  ведет к анионным комплексам **2a, 3a и 3b**, в которых катионы  $\text{K}^+$  не могут образовать направленных связей с ионами  $\text{Cl}^-$ . Поэтому в данном случае не наблюдается сложного сочетания координационных многогранников  $\text{Cu}(\text{I})$ .

Способность катионов  $\text{NH}_4^+$  и протонированных аминов генерировать сложные структурные формы анионов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  за счет ориентированного в пространстве направленного взаимодействия  $M^+\cdots\text{Cl}^-$ , приводящего к образованию в растворах внешнесферных комплексов, по-видимому, является одной из причин большей каталитической активности в системах, содержащих  $\text{NH}_4^+$  и гидрохлориды аминов, по сравнению с системами  $\text{KCl} - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

### III. Медьорганические соединения

В предыдущем разделе были рассмотрены комплексы  $M_{(n-m)}\text{Cu}_m\text{X}_n$ , образующиеся в концентрированных водных растворах  $M\text{Cl}$  и  $\text{CuCl}$  и выделенные из растворов в кристаллической форме. Состав и структура этих комплексов дает представление о состоянии исходной каталитической системы. В процессе взаимодействия системы  $M\text{Cl} - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$  с ацетиленом (например, в условиях реакции олигомеризации по Ньюленду), молекулы последнего образуют с анионами  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$   $\pi$ - и  $\sigma$ -медьорганические соединения сначала с самим ацетиленом, а затем и с продуктами его превращения (моно- и дизамещенными производными).<sup>4, 13</sup>

На первом этапе образуются  $\pi$ -комплексы, которые в зависимости от pH среды превращаются в соединения моно- и диацетиленидного типа.<sup>58</sup> При этом в первоначально слабокислой среде металлоорганические соединения преимущественно находятся в форме ацетиленидных (этинильных) производных, а при понижении pH могут обратимо превращаться в  $\pi$ -комплексы, которые в кислых растворах являются основными продуктами реакции алкинов с  $\text{Cu}(\text{I})$ . В этом разделе будут рассмотрены  $\pi$ - и  $\sigma$ -медьорганические комплексы, образующиеся в процессе взаимодействия ацетиленовых соединений с концентрированными водными растворами  $M\text{Cl}$  и  $\text{CuCl}$ . Анализ особенностей структуры многоядерных этинильных комплексов меди(I) необходим для понимания их роли в каталитических процессах (при условии, что структура основных фрагментов кристаллических соединений сохраняется и в растворе). Некоторые структурные характеристики рассматриваемых соединений приведены в табл. 6–9. Тип (способ) координации группы  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $\eta^1$  или  $\eta^2$ ) для упрощения будем обозначать как  $\sigma$ - или  $\pi$ -тип ( $\sigma$ ,  $\pi$ -тип, если имеют место оба типа координации).

Анализ данных, приведенных в табл. 6–9, позволяет судить об эффективности  $\pi$ -взаимодействия в  $\pi$ -комплексах меди(I) и оценить степень активации тройной связи и молекулы алкина ионом металла, проследить возможные пути превращения  $\pi$ -комплексов в ацетиленидные (этинильные) комплексы и проанализировать особенности структуры многоядерных этинильных соединений.

**Таблица 6.** Тип координации группы  $C\equiv C$  и геометрические характеристики  $\pi$ -координационных узлов  $Cu(I)$  в структурах  $\pi$ -комплексов галогенидов меди(I) с ацетиленом и его монозамещенными производными.

Комплекс	Тип координации группы $C\equiv C$	Расстояние $Cu-C^*$ , Å	Сумма углов $LCuL$ основания многогранника, град	Длина связи $Cu-X_{ax}$ , Å	Разница в расстояниях $Cu-C$ , Å	Длина связи $C\equiv C$ , Å	Ссылки
$Cu_2Cl_2(HC\equiv CH)$ (17)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	2.01(8) 1.76(8) 2.12(7) 1.99(9) 2.16(9) 2.29(9)	356.1 359.4 356.5 350.5 348.9 351.5	2.75(3) 3.08(4) 3.07(4) 2.67(3) 2.99(5) 2.74(4)	0.00(8) 0.00(8) 0.11(7) 0.07(9) 0.00(9) 0.00(9)	1.18(14)  1.26(13)  0.94(24) <sup>a</sup>	20
$Cu_3Cl_3(HC\equiv CH)$ (18)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	2.01(3) 2.01(3) 1.97(2) 1.97(2)	352.8 352.8 349.4 349.4	2.663(6) 2.663(6) 2.596(7) 2.596(7)	0.08(3) 0.08(3) 0.02(2) 0.02(2)	1.12(4) <sup>a</sup>  1.32(5)	20
$Cu_6Cl_6(HC\equiv CH)$ (19) <sup>b</sup>	$\mu-\eta^2, \eta^2$	—	—	—	—	—	17
$KCu_3Cl_4(HC\equiv CH)$ (20)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.940(4) 1.940(4) 1.947(4) 1.947(4)	359.2 359.2 359.5 359.5	3.177(2) 3.177(2) 3.462(2) 3.462(2)	0.011(4) 0.011(4) 0.004(4) 0.004(4)	1.26(1)  1.28(1)	20
$NH_4Cu_3Cl_4(HC\equiv CH)$ (21a)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.94(1) 1.94(1) 1.93(1) 1.93(1)	359.3 359.4 359.0 359.0	3.664(5) 3.583(5) 3.256(5) 3.256(5)	0.00(1) 0.00(1) 0.03(1) 0.03(1)	1.32(2)  1.25(1)	59
$RbCu_3Cl_4(HC\equiv CH)$ (21b)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	2.03(3) 1.93(3) 1.89(2) 1.89(2)	359.5 359.9 358.5 358.5	3.674(9) 3.596(9) 3.307(9) 3.307(9)	0.00(3) 0.00(3) 0.04(2) 0.04(2)	1.33(3)  1.27(3)	60
$KCu_8Cl_9(HC\equiv CH)_4 \cdot 1/2 HCu_2Cl_3 \cdot H_2O$ (22)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.948(4) 1.948(4)	356.7 356.7	2.832(2) 2.832(2)	0.000(4) 0.000(4)	1.23(1)	20
$NH_4Cu_8Cl_9(HC\equiv CH)_4 \cdot 2/5 \{[Cu(H_2O)_2] \cdot [CuCl_2] \cdot H_2O\}$ (23)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.957(5) 1.957(5)	356.9 356.9	2.846(4) 2.846(4)	0.000(5) 0.000(5)	1.233(9)	61
$CuCl(HC\equiv CPh)$ (24)	$\eta^2$	1.941(4)	358.8	3.037(1)	0.067(4)	1.213(5)	62
$CuCl(HC\equiv CCH_2Cl)$ (25)	$\eta^2$	1.912(4)	358.6	3.102(1)	0.000(4)	1.204(5)	62
$CuCl(HC\equiv CCH_2OH)$ (26)	$\eta^2$	1.92(1)	358.7	3.078(4)	0.012(9)	1.20(1)	62
$Cu_2Cl_2(HC\equiv C(CH_2)_4C\equiv CH)$ (27)	$\eta^2; \eta^2$	1.946(6)	359.7	3.134(2)	0.024(6)	1.196(9)	63
$Cu_2Cl_2(HC\equiv CCH_2OH)$ (28)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.94(1) 1.98(1) 1.95(1) 1.99(1) 1.91(1) 2.10(1)	357.5 354.7 358.7 349.1 359.8 341.3	2.467(9) <sup>c</sup> 2.725(5) 3.303(6) 2.604(5) 3.730(6) 2.416(6)	0.00(1) 0.02(1) 0.03(1) 0.04(1) 0.01(1) 0.08(1)	1.26(2)  1.24(2)	64
$(C_6H_5NH_3)Cu_2Cl_3(HC\equiv CCH_2OH)$ (29)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.93(1) 1.964(9)	359.8 354.8	3.058(7) 2.830(7)	0.006(9) 0.027(9)	1.27(1)	65

**Примечание.** Здесь и далее  $Cu-C^*$  — расстояние от атома меди до середины кратной связи. <sup>a</sup> Уточнить позиции атомов  $C$  в ацетиленовом фрагменте не удалось из-за малой устойчивости комплексов; <sup>b</sup> первый этап рентгеноструктурного анализа; <sup>c</sup>  $X_{ax}$  — атом  $O$  спиртовой группы.

**Таблица 7.** Тип координации группы  $C\equiv C$  и геометрические характеристики  $\pi$ -координационных узлов  $Cu(I)$  в структурах  $\pi$ -комплексов галогенидов меди(I) с алкенинами.

Комплекс	Тип координации группы $C\equiv C$	Расстояние $Cu-C^*$ , Å	Сумма углов $LCuL$ основания многогранника, град	Длина связи $Cu-X_{ax}$ , Å	Разница в расстояниях $Cu-C$ , Å	Длина связи $C\equiv C$ , Å	Ссылки
$Cu_7Cl_7(HC\equiv CCH=CH_2)_3$ (30)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.98(1) 1.96(2)	354.2 353.8	2.643(6) 2.647(6)	0.03(1) 0.02(2)	1.26(2)	66
$CuCl(CH_2=CHCH_2C\equiv CCH_2OH)$ (31)	$\eta^2$	1.92(2)	359.5	3.516(7)	0.10(2)	1.14(3) <sup>a</sup>	67
$Cu_2Cl_2(CH_2=CHCH_2C\equiv CPh)$ (32)	$\eta^2$	1.953(7) <sup>b</sup> 1.937(7)	357.1 359.1	2.930(2) 2.924(2)	0.063(7) 0.010(7)	1.35(1) 1.23(1)	68
$Cu_2Br_2(CH_2=CHCH_2C\equiv CPh)$ (33)	$\eta^2$	1.85(12) <sup>b</sup> 1.94(9)	357.5 358.4	2.63(3) 3.04(3)	0.03(12) 0.03(9)	1.3(1) 1.2(1)	69
$Cu_2Cl_2(CH_2=CHC\equiv CCH=CH_2)$ (34)	$\eta^2$	1.961(4) <sup>b</sup>	355.5	2.705(1)	0.050(4)	1.361(6)	70



Таблица 7 (окончание).

Комплекс	Тип координации группы C≡C	Расстояние Cu—C*, Å	Сумма углов LCuL основания многогранника, град	Длина связи Cu—X <sub>ax</sub> , Å	Разница в расстояниях Cu—C, Å	Длина связи C≡C, Å	Ссылки
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> =CHC≡CCH=CH <sub>2</sub> ) (35)	η <sup>2</sup>	1.951(7) <sup>b</sup> 1.962(7) <sup>b</sup>	359.8 357.2	3.147(2) 2.881(2)	0.034(6) 0.008(6)	1.34(1) 1.36(1)	70
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) (36)	η <sup>2</sup>	1.910(6) 1.97(1) <sup>b</sup> 1.86(1)	359.9 350.5 360.0	3.380(2) 2.627(3) 3.742(3)	0.002(5) 0.07(1) 0.00(1)	1.225(8) 1.35(2) 1.18(2)	71
Cu <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) (37a) (модификация А)	η <sup>2</sup>	2.00(4) <sup>b</sup> 1.99(4) <sup>b</sup> 2.05(4)	358.2 353.1 359.5	3.028(7) 2.895(6) 3.450(6)	0.12(4) 0.24(3) 0.07(3)	1.45(5) 1.36(5) 1.21(5)	71
Cu <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) (37b) (модификация В)	η <sup>2</sup>	1.99(3) <sup>b</sup> 1.98(3) <sup>b</sup> 1.92(3)	359.6 358.6 359.9	3.36(3) 3.05(2) 3.33(3)	0.00(3) 0.10(3) 0.03(2)	1.37(4) 1.36(4) 1.18(3)	72

<sup>a</sup> Уточнить позиции соответствующих атомов С не удалось из-за разупорядоченности групп C≡C в кристалле; <sup>b</sup> атом Cu(I) координирует связь C=C.

Таблица 8. Тип координации группы C≡C и геометрические характеристики π-координационных узлов Cu(I) в структурах π-комплексов галогенидов меди(I) с дизамещенными ацетиленами.

Комплекс	Тип координации группы C≡C	Расстояние Cu—C*, Å	Сумма углов LCuL основания многогранника, град	Длина связи Cu—X <sub>ax</sub> , Å	Разница в расстояниях Cu—C, Å	Длина связи C≡C, Å	Ссылки
CuCl(Me <sub>3</sub> SiC≡CSiMe <sub>3</sub> ) (38)	η <sup>2</sup>	1.923(3)	360.0	—	0.003(3)	1.227(5)	73
CuCl(HOCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH) (39a)	η <sup>2</sup>	1.928(3)	359.3	3.183(1)	0.024(3)	1.219(4)	40
CuBr(HOCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH) (39b) <sup>a</sup>	η <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	40
KCuBr <sub>2</sub> (HOCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH) (40a)	η <sup>2</sup>	1.923(7)	359.9	—	0.000(7)	1.24(1)	40
KCuCl <sub>2</sub> (HOCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH) (40b) <sup>a</sup>	η <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	40
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Bu <sup>t</sup> C≡CSC≡CBu <sup>t</sup> ) (41)	η <sup>2</sup> ; η <sup>2</sup>	1.886(4) 1.916(4)	360.0 359.8	3.550(3) 3.501(3)	0.029(4) 0.36(4)	1.232(4) 1.071(5) <sup>b</sup>	74
[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Bu <sup>t</sup> C≡CSC≡CBu <sup>t</sup> )] <sub>n</sub> (42)	η <sup>2</sup> ; η <sup>2</sup>	1.88(2) 1.87(2) 1.91(2) 1.88(2)	359.4 358.8 359.3 359.3	— 3.01(1) 3.34(1) —	0.04(2) 0.12(2) 0.02(2) 0.09(2)	1.25(2) 1.13(2) <sup>b</sup> 1.24(2) 1.23(2)	74

<sup>a</sup> Первый этап рентгеноструктурного анализа. <sup>b</sup> Уточнить позиции соответствующих атомов С не удалось из-за разупорядоченности групп C≡C в кристалле.

Таблица 9. Тип координации группы C≡C в этинильных комплексах меди и геометрические характеристики π-координационных узлов Cu(I) в структурах σ,π-комплексов галогенидов меди(I).

Комплекс	Тип координации группы C≡C	Расстояние Cu—C*, Å	Сумма углов LCuL основания многогранника, град	Длина связи Cu—X <sub>ax</sub> , Å	Разница в расстояниях Cu—C, Å	Длина связи C≡C, Å	Ссылки
(ImH) <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> Cl <sub>11</sub> (C≡CH) <sub>2</sub> (43)	μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup>	—	—	—	—	1.21(2)	45
(PyH) <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> Cl <sub>12</sub> (C≡CH) (44)	μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup>	—	—	—	—	1.19(7)	39
(NH <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> Cu <sub>29</sub> Cl <sub>29</sub> (C≡C) <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O (45)	μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup> , μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ <sub>3</sub> -η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup> , μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup>	2.18(3) 2.01(2) 2.01(2) 2.06(2) 2.06(2)	159.1 <sup>a</sup> 358.4 358.4 359.1 359.1	— 2.980(9) 2.980(9) 2.79(1) 2.79(1)	0.34(3) 0.01(2) 0.01(2) 0.06(2) 0.06(2)	— 1.27(5) <sup>b</sup> — 1.23(5) —	75
(ImH)Cu <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (C≡CCH <sub>2</sub> OH)·H <sub>2</sub> O (46)	μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup>	2.01(1) 2.01(1)	353.9 353.9	2.773(5) 2.730(5)	0.01(1) 0.01(1)	1.29(2)	45
NH <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (C≡CCH <sub>2</sub> OH)·H <sub>2</sub> O (47) <sup>c</sup>	μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	18
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> (C≡CCH <sub>2</sub> OH)·H <sub>2</sub> O (48)	μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup>	1.986(8) 2.005(8)	355.9 358.0	2.850(3) 2.979(3)	0.028(8) 0.028(8)	1.29(1)	76
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> (C≡CCH <sub>2</sub> OH) (49)	μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup>	2.00(2) 2.01(2)	354.8 357.5	2.937(9) 2.944(0)	0.04(2) 0.03(3)	1.25(4)	77
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> (C≡CCH <sub>2</sub> OH) (50)	μ-η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup>	1.94(3) 1.98(2)	359.1 358.8	3.061(7) 3.23(1)	0.08(2) 0.03(2)	1.22(3)	78
Rb <sub>3</sub> Cu <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub> (C≡CCH <sub>2</sub> OH)·H <sub>2</sub> O (51)	μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , η <sup>1</sup> , μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup>	2.09(2) 1.97(2)	358.9 359.9	3.558(7) 3.489(6)	0.00(2) 0.02(2)	1.23(3)	52

Таблица 9 (окончание).

Комплекс	Тип координации группы $C\equiv C$	Расстояние $Cu-C^*$ , Å	Сумма углов $LCuL$ основания многогранника, град	Длина связи $Cu-X_{ax}$ , Å	Разница в расстояниях $Cu-C$ , Å	Длина связи $C\equiv C$ , Å	Ссылки
$(PyH)_2Cu_8Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot H_2O$ (52)	$\mu_3-\eta^1, \eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$ $\mu-\eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$	1.974(5) 1.994(5) 1.989(5) 2.020(5)	356.6 355.9 352.8 358.8	2.973(3) 2.754(3) 2.728(3) 2.931(3)	0.024(5) 0.009(5) 0.127(5) 0.009(5)	1.258(6) 1.267(6)	39
$(C_6H_5NH_3)_3Cu_8Cl_{10}(C\equiv CCH_2OH) \cdot 2H_2O$ (53)	$\mu-\eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$	1.97(1) 1.98(1)	360.0 355.8	3.392(9) 2.858(9)	0.04(1) 0.02(1)	1.25(2)	51
$HO(CH_2)_2NH_3Cu_9Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot (H_2O)_2$ (54)	$\mu_3-\eta^1, \eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$	1.988(6) 1.965(6)	356.1 358.7	2.778(3) 2.979(3)	0.012(7) 0.069(6)	1.259(8)	79
$Cu_{25}Cl_{17}(C\equiv CCH=CH_2)_8 \cdot 14H_2O$ (55)	$\mu-\eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$	1.93(4) 2.00(3)	357.7 357.2	— —	0.03(3) 0.03(3)	1.21(5)	66

<sup>a</sup> Координационное число Cu — 2; <sup>b</sup> группа  $C\equiv C$  координирована тремя атомами Cu(I) по  $\eta^2$ -типу; <sup>c</sup> первый этап рентгеноструктурного анализа.

## 1. Комплексы CuX с ацетиленом и его производными

Тройная связь содержит (кроме  $\sigma$ -связи) две ортогонально расположенные  $\pi$ -связи, потенциально способные взаимодействовать с Cu(I). В структурах медь(I)-хлоридных комплексов ацетилена всегда выполняет роль мостикового  $\pi$ -лиганда и координируется одновременно двумя атомами металла (рис. 6) и в этом смысле он изолобален мостиковому лиганду  $\mu_2$ -Cl. Аналогично ведут себя и некоторые монозамещенные производные ацетилена в  $\pi$ -комплексах с CuCl (например, 28–30) (см. табл. 6, 7). Однако в ряде алкинов и алкенинов, например в дизамещенных производных ацетилена, связь  $C\equiv C$  в  $\pi$ -комплексах подобно олефиновой координируется исключительно одним атомом меди (соединения 24–27, 38–42 и 31–37 (рис. 7)). Более того, связь  $C\equiv C$ , находящаяся внутри молекулы алкенинового лиганда (т.е. более стерически затрудненная), успешно конкурирует с периферийными винильными группами, даже в сопряженных системах (комплекс 35). В случае комплекса CuCl с аллилпропаргильным спиртом (31) связь  $C=C$  аллильной группы, в отличие от связи  $C\equiv C$ , не координируется атомом меди. Таким образом, связь  $C\equiv C$  проявляет большую способность к  $\pi$ -взаимодействию с медью(I), чем связь  $C=C$ .

Согласно концепции Дьюара–Чатта–Дункансона,<sup>13, 80, 81</sup> при образовании комплексов ацетилена с соединениями Cu(I) ( $3d^{10}4s^04p^0$ ) происходит взаимодействие

граничных молекулярных орбиталей (МО) ацетилена и комплекса металла (например,  $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ ), при котором образуются две трехцентровые МО: одна — вследствие перекрывания вакантной  $sp^3$ -гибридной орбитали Cu(I) со связывающей  $\pi$ -МО ацетилена (донорно-акцепторная составляющая связи  $M \leftarrow L$  ( $M$  — металл,  $L$  — алкин)), другая — за счет перекрывания одной из занятых, подходящих по симметрии,  $d$ -орбиталей металла с разрыхляющей  $\pi^*$ -МО ацетилена (дативная составляющая связи  $M \rightarrow L$ ). Обе трехцентровые связи вносят вклад в увеличение прочности связи Cu– $\pi$ -лиганд, однако по-разному влияют на свойства  $\pi$ -лиганда. Например, в  $\pi$ -комплексах Cu(I) заселение разрыхляющей  $\pi^*$ -МО ацетилена электронами атома металла (дативная составляющая) ведет к изменению углов  $C\equiv C-R$  ( $\mu$ -искажение) и удлинению связи  $C\equiv C$ . В свою очередь, донирование электронов с  $\pi$ -МО ацетилена на одну из  $sp^3$ -гибридных орбиталей Cu(I) (донорно-акцепторная составляющая) обуславливает понижение электронной плотности связи  $C\equiv C$ , из-за чего на атомах углерода возникает положительный заряд ( $\delta^+$ ) и такая  $\pi$ -координированная ацетиленовая группа становится мягким электрофилом. Передача электронной плотности от лиганда к Cu(I) приводит также к уменьшению расстояния от атома Cu(I) до середины связи  $C\equiv C$ .

Рассмотренная модель связи в  $\pi$ -комплексе металл (M)–алкин, по существу, является синергетической, по-

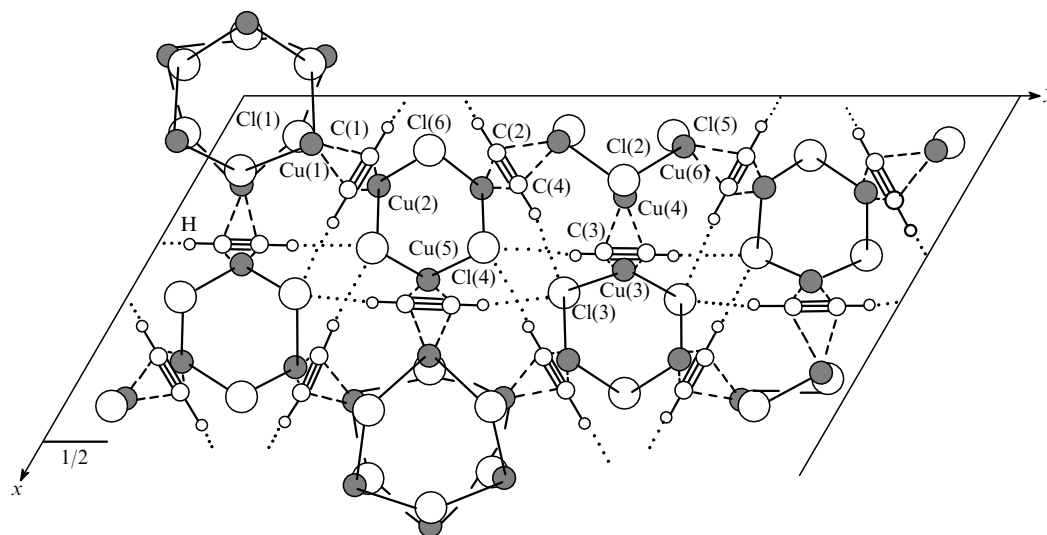


Рис. 6. Проекция структуры  $Cu_2Cl_2(HC\equiv CH)$  (17) на плоскость  $xy$ .

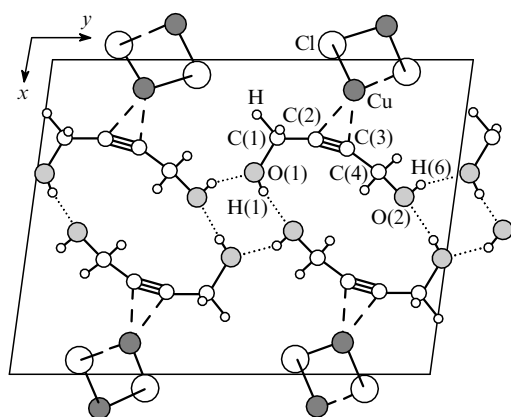


Рис. 7. Проекция структуры  $\text{CuCl}(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})$  (**39a**) на плоскость  $xy$ .

сколько рост составляющей  $\text{M} \leftarrow \text{L}$  увеличивает обратный перенос  $\text{M} \rightarrow \text{L}$ .<sup>82</sup> Тем не менее вклад каждой из составляющих в  $\pi$ -взаимодействие является разным. Как показали расчеты<sup>83</sup> энергии связи  $\text{Cu(I)}$ –ацетилен (или  $\text{Cu(I)}$ –этилен), вклад донорно-акцепторного переноса электронов в энергию связи приблизительно в 3 раза превышает вклад дативного взаимодействия. Поэтому в  $\pi$ -комплексах  $\text{Cu(I)}$  специфику активации ацетиленовой связи на металлическом центре в основном определяет взаимодействие типа  $\text{M} \leftarrow \text{L}$ . Квантовохимические расчеты высокого уровня<sup>84,85</sup> комплекса  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$  (с учетом низколежащих возбужденных состояний) показали, что связь  $\text{Cu}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$  имеет преимущественно ионный характер и основной вклад вносит электростатическое взаимодействие ион  $\text{Cu(I)}$ – $\pi$ -лиганд (длина связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  равна  $1.242 \text{ \AA}$ , угол  $\text{C}\equiv\text{CH}$  равен  $168.7^\circ$ ). Это согласуется с выводом<sup>83</sup> о преимущественном переносе электронов на металл. В бисалкиновых комплексах  $\text{Cl}_2\text{X}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot \text{CuMe}$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ti}$ ) также обнаружен<sup>86</sup> ионный характер связи; в этих комплексах  $\text{CuMe}$  даже донирует электроны на  $\pi$ -лиганд.

Связывание  $\text{Cu(I)} - (\text{C}\equiv\text{C})$  (или  $\text{Cu(I)} - (\text{C}=\text{C})$ ) в медь(I)-хлоридных  $\pi$ -комплексах приводит к деформированию тетраэдрического окружения атома металла, свойственного  $\sigma$ -соединениям  $\text{Cu(I)}$ , до тригональной пирамиды и даже плоского треугольника.<sup>87,88</sup> Деформация координационных многогранников связана с возникновением дефицита электронной плотности на орбитали  $d_{x^2-y^2}$ <sup>†</sup> вследствие ее взаимодействия с разрыхляющими МО кратной углерод-углеродной связи. В противовес этому, орбиталь  $d_{z^2}$ , которая направлена в сторону аксиального лиганда (например,  $\text{Cl}_{\text{ax}}$ ), обладает остаточной электронной плотностью. Поэтому взаимодействие  $\text{Cu(I)}$  с кратной углерод-углеродной связью сопровождается укорочением связей атома меди с лигандами, находящимися в основании пирамиды, и удлинением связи  $\text{Cu}-\text{L}_{\text{ax}}$ , т.е. атом  $\text{Cu(I)}$  опускается к основанию многогранника. Такая деформация будет тем существенней, чем эффективней дативная составляющая  $\pi$ -связи, причем вследствие синергизма составляющих  $\text{Cu(I)} \leftarrow \text{L}$  и  $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{L}$  будет сокращаться также и расстояние от атома  $\text{Cu}$  до середины кратной углерод-углеродной связи ( $\text{Cu}-\text{C}^*$ ). Располагая такими параметрами координационного узла, как расстояние  $\text{Cu}-\text{C}^*$ , длина связи  $\text{Cu}-\text{X}_{\text{ax}}$  ( $\text{X}_{\text{ax}}$  — аксиальный атом  $\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ), сумма углов  $\text{LCuL}$  ( $\sum \text{LCuL}$ ) основания многогранника, характеризующая выход атома металла из

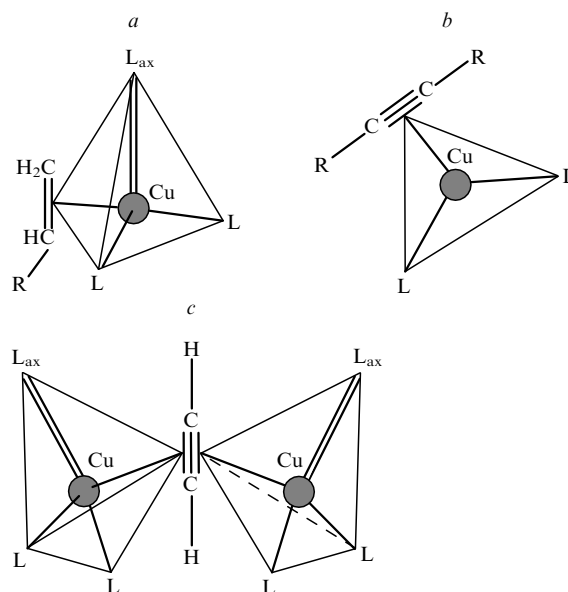


Рис. 8. Типы координации в  $\pi$ -комплексах  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$ : *a* — тригональная пирамида, характерная для атома  $\text{Cu(I)}$ ,  $\pi$ -координированного связью  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; *b* — плоско-тригональное окружение  $\text{Cu(I)}$  в  $\pi$ -комплексах с дизамещенными производными ацетилена, *c* — мостиковая  $\pi$ -координация связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  атомами  $\text{Cu}$  в  $\pi$ -комплексах  $\text{C}_2\text{H}_2$  и его монозамещенных производных.

экваториальной плоскости,<sup>‡</sup> и длина  $\pi$ -координированной кратной углерод-углеродной связи, можно оценивать состояние  $\pi$ -активированной на металлическом центре группы  $\text{C}\equiv\text{C}$  (или  $\text{C}=\text{C}$ ) и эффективность взаимодействия  $\text{Cu(I)} - (\text{C}\equiv\text{C})$  (или  $\text{Cu(I)} - (\text{C}=\text{C})$ ). Перечисленные выше параметры для ряда молекулярных и анионных медь(I)-хлоридных  $\pi$ -комплексов приведены в табл. 6–8.

Для выявления различий в поведении связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}$  в отношении  $\text{Cu(I)}$  рассмотрим данные по алкениновым  $\pi$ -комплексам  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$  (табл. 7). В структурах алкениновых комплексов **30–37** координационное окружение атома  $\text{Cu(I)}$ ,  $\pi$ -координирующего связь  $\text{C}=\text{C}$ , чаще всего формируется в виде тетраэдра, несколько деформированного в сторону тригональной пирамиды (рис. 8, *a*). Оба комплекса — **34** и **35** — содержат сопряженные алкениновые лиганды, однако в первом из них координационный многогранник  $\text{Cu(I)}$  по форме ближе к тетраэдру, чем во втором. В структуре **35** группы  $\text{C}=\text{C}$  более эффективно взаимодействуют с  $\text{Cu(I)}$  благодаря участию связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  в  $\pi$ -координации атома металла. Расстояния от атома меди до середины связи  $\text{C}=\text{C}$  ( $\text{Cu}-\text{C}^*$ ) в комплексах **30–37** составляют  $1.951(7) - 2.00(4) \text{ \AA}$ , что указывает на небольшую эффективность  $\pi$ -связывания по сравнению с  $\text{Cu} - (\text{C}\equiv\text{C})$ . В частности, в структуре **35** расстояния  $\text{Cu}-\text{C}^*(\text{C}=\text{C})$  составляют  $1.951(7)$  и  $1.962(7) \text{ \AA}$ , в то время как контакт  $\text{Cu}-\text{C}^*(\text{C}\equiv\text{C})$  значительно короче ( $1.910(6) \text{ \AA}$ ). Более существенные различия наблюдаются в структуре **36**, в которой в молекуле лиганда кратные связи изолированы: расстояния  $\text{Cu}-\text{C}^*(\text{C}=\text{C})$  и  $\text{Cu}-\text{C}^*(\text{C}\equiv\text{C})$  равны  $1.97(1)$  и  $1.86(1) \text{ \AA}$  соответственно. При этом координированный связью  $\text{C}\equiv\text{C}$  атом металла находится в плоско-тригональном окружении (рис. 8, *b*), тогда как координированные связью  $\text{C}=\text{C}$  атомы  $\text{Cu}$  имеют тригонально-пирамидальное окружение.

<sup>†</sup> Орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  в исходном тетраэдрическом поле лигандов после снятия вырождения характеризуются более низкой энергией, чем три другие орбитали, объединенные симметрией  $d_e$ .<sup>89</sup>

<sup>‡</sup> Суммы углов  $\text{LCuL}$ , равные  $329.5$  и  $360^\circ$ , соответствуют двум граничным случаям — идеальному тетраэдру и плоскому треугольнику.

В медь(I)-бромидных комплексах **33** и **37a,b** из-за стерических препятствий, обусловленных большими по размеру атомами брома, соответствующие геометрические параметры координационных  $\pi$ -узлов мало отличаются друг от друга. В структуре **32** полиэдры Cu(I), образованные с участием групп  $C\equiv C$  или  $C=C$ , также мало различаются по геометрии, что дает основание предположить практически одинаковую эффективность  $\pi$ -взаимодействия этих связей с металлом. Иначе говоря, наблюдается уменьшение эффективности  $\pi$ -координации связи  $C\equiv C$  из-за наличия фенильного заместителя, создающего стерические препятствия. В целом в алкениновых  $\pi$ -комплексах прослеживается тенденция преимущественного взаимодействия Cu(I) со связью  $C\equiv C$ .

Особенно заметно сродство к Cu(I) алкиновых лигандов как в молекулярных, так и в анионных медь(I)-галогенидных  $\pi$ -комплексах (**24–27**, **38–42**) (табл. 6, 8). Когда группа  $C\equiv C$  алкина координируется только с одним атомом Cu, окружение последнего характеризуется исключительно плоскотригональной формой (рис. 8,b). При этом наблюдаются весьма короткие расстояния Cu—C\*( $C\equiv C$ ) (1.886(4)–1.92(1) Å), указывающие на эффективное взаимодействие (соединения **25**, **26** и **38–42**). В соединениях **24** и **27** расстояния Cu—C\*( $C\equiv C$ ) равны 1.941(4) и 1.946(6) Å соответственно. Эффективному  $\pi$ -взаимодействию в комплексе **24** препятствует находящаяся при связи  $C\equiv C$  фенильная группа, тогда как в соединении **27** — мостиковый характер молекулы октаидина.

Особым поведением по отношению к Cu(I) отличаются молекулы пропаргилового спирта в молекулярном (**28**) и анионном (**29**)  $\pi$ -комплексах, а также винилацетилена в соединении **30**, в которых терминальная группа  $C\equiv C$  выполняет роль мостикового  $\pi$ -лиганда, одновременно координируясь двумя атомами металла (рис. 8,c). Один из двух атомов меди узла Cu(I)—(C $\equiv$ C)—Cu(I) всегда находится чуть ближе к середине тройной связи. Если расположить координационные полиэдры Cu(I) в структурах **28–30** в порядке увеличения расстояния Cu—L<sub>ax</sub>, легко видеть, что деформация координационных многогранников атомов Cu от почти правильного тетраэдра (Cu—L<sub>ax</sub> 2.416(2) Å) к тригональной пирамиде (Cu—L<sub>ax</sub> 2.605(5)–3.058(7) Å) и далее к плоскотригональной координации (Cu—L<sub>ax</sub> 3.738(6) Å) сопровождается соответствующим сокращением расстояния Cu—C\*( $C\equiv C$ ), свидетельствующем об увеличении эффективности  $\pi$ -связывания в рассматриваемом ряду.

В  $\pi$ -комплексах ацетилена (**17–23**) (табл. 6) тройная связь, как и в рассмотренных выше комплексах **28–30**, координируется одновременно двумя атомами металла (рис. 8,c). Такая координация сохраняется как в молекулярных, так и в анионных соединениях. В структурах соединений **17–23** расстояния Cu—C\* заметно больше, чем в алкиновых и алкениновых  $\pi$ -комплексах и близки к расстояниям Cu(I)—(C=C). Среднее значение расстояний Cu—C\* в молекулярных  $\pi$ -комплексах ацетилена **17** (см. рис. 6), **18** (1.97(2)–2.29(9) Å) заметно больше, чем в анионных соединениях **20–23** (1.89(2)–1.957(5) Å). Для последних характерно почти плоскотригональное окружение атома металла.

Таким образом, группе  $C\equiv C$  свойственна гораздо большая склонность к взаимодействию с Cu(I), чем группе  $C=C$ , даже когда она занимает менее выгодное для координации атомом металла положение внутри лиганда. Для объяснения этого факта воспользуемся данными об электронодонорных и электроноакцепторных свойствах молекул этилена, ацетилена и  $\pi$ -координированной Cu(I) молекулы  $C_2H_2$ .

Как известно, ацетилен в основном состоянии является более слабым донором (ниже лежат две ВЗМО) и более слабым акцептором (выше лежат две НСМО) электронов по сравнению с этиленом.<sup>13, 90</sup> Однако при *цис*-искажении молекулы алкина в координационной сфере атома металла вырождение МО снимается.<sup>13</sup> В результате этого энергия и

геометрия граничных МО алкина меняются и алкин становится лучшим акцептором и лучшим донором электронов, чем олефин. Таким образом, более эффективное  $\pi$ -взаимодействие Cu(I)—(C $\equiv$ C) обусловлено как наличием в молекуле алкина двух  $\pi$ -МО, которые в процессе взаимодействия с Cu(I) расщепляются на две отличающиеся между собой по энергии МО ( $\pi_{||}$  и  $\pi_{\perp}$ ), так и более сильным, чем у олефинов, *цис*-искажением молекулы.

Наличие двух МО в алкине делает его способным взаимодействовать с Cu(I) и другими металлами в виде мостикового лиганда и координировать два атома Cu(I). При этом, как упоминалось выше, расстояния Cu—C\* в  $\pi$ -узлах Cu(I)—(C $\equiv$ C) заметно короче, чем в  $\pi$ -узлах Cu(I)—(C=C)—Cu(I), что указывает на большую эффективность  $\pi$ -взаимодействия в первом случае. Этот факт согласуется с общими закономерностями координационной химии, согласно которым мостиковый лиганд  $\mu$ -L всегда слабее связан с металлом, чем концевой. Это имеет место и в случае  $\mu$ -Cl,  $\mu$ -Me,  $\mu$ -CO и  $\mu$ -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Одним из объяснений может быть следующее: если каждая из  $\pi$ -МО алкина ведет себя автономно (как олефин), то в связывании участвуют две  $\pi$ -МО, являющиеся более слабыми  $\pi$ -донорами, чем высшая  $\pi_{||}$ -МО ацетилена в немостиковом  $\pi$ -комплексе. Возможно также, что в узлах Cu(I)—(C $\equiv$ C) в образовании координационной связи принимают участие обе  $\pi_{||}$ -МО и  $\pi_{\perp}$ -МО, а также  $\pi_{||}^*$  и  $\pi_{\perp}^*$ -МО,<sup>91</sup> однако этот вопрос требует специального рассмотрения.

Эффективность взаимодействия Cu(I) с кратной углерод-углеродной связью влияет не только на расстояние до ее середины (Cu—C\*), которое определяется вкладом донорно-акцепторной составляющей, но и на длину координированной связи, определяемой преимущественно дативной составляющей. Данные табл. 6–8 показывают, что чем меньше разница в расстояниях Cu—C ( $\delta$ ), тем больше удлиняется связь  $C\equiv C$  или  $C=C$ . Так в кристалле соединения **21a** (рис. 9) два кристаллографически независимых лиганда C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> отличаются длиной связи  $C\equiv C$ : в одном из них она равна 1.25(1) Å, а в другом достигает значения 1.32(2) Å. Это свидетельствует соответственно о большей и меньшей эффективности дативной составляющей  $\pi$ -взаимодействия Cu(I)—(C $\equiv$ C). Причем во втором случае (координационный узел с участием связи C(1) $\equiv$ C(1')) асимметрия в расстояниях Cu—C отсутствует, тогда как менее удлиненная связь C(2) $\equiv$ C(2') располагается несколько асимметрично относительно атома Cu ( $\delta = 0.03(1)$  Å), что понижает эффективность дативного взаимодействия Cu(I)—C(2) $\equiv$ C(2'). Эта тенденция была выявлена на достаточно большом количестве примеров. Однако в структуре **36** в  $\pi$ -узле Cu(I)—(C $\equiv$ C) удлинения связи  $C\equiv C$  не наблюдается (1.18(2) Å), несмотря на полную симметрию расстояний Cu—C ( $\delta = 0$  Å), хотя расстояние Cu—C\* (1.86(1) Å) свидетельствует о значительном переносе заряда  $M \leftarrow L$ , повышающем степень ионности связи.

В подавляющем большинстве структурно изученных  $\pi$ -комплексов Cu(I) концевой атом углерода терминальной связи  $C=C$  находится, как правило, несколько ближе к атому Cu, в то время как координированная внутренняя связь  $C\equiv C$  в алкиновых и алкениновых лигандах чаще всего симметрична относительно атома Cu. По-видимому, внутренняя связь  $C\equiv C$ , благодаря двум имеющимся  $\pi$ -МО, характеризуется большей устойчивостью к смещению относительно оси Cu—C\*, чем связь  $C=C$ . Однако группа  $C\equiv C$  в  $\pi$ -комплексах CuCl с терминальными алкинами весьма склонна к образованию асимметричного  $\pi$ -узла Cu(I)—(C $\equiv$ C) главным образом из-за образования водородных связей типа  $\equiv C-H\cdots Cl$  с концевым атомом H.

Ацетилен и его монозамещенные производные характеризуются повышенной СН-кислотностью.<sup>90</sup> Дипольный момент ( $\mu$ ) связи C—H в ацетиленах равен 1.0 D; положительный заряд диполя сосредоточен на атоме H (диполь связи

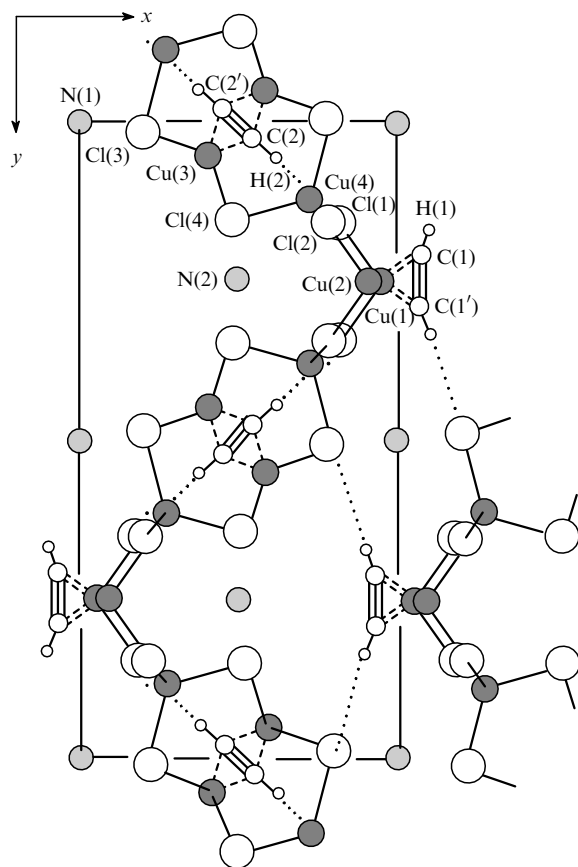


Рис. 9. Проекция структуры  $\text{NH}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})$  (**21a**) на плоскость  $xy$ .

$\text{C}-\text{H}$  в олефинах имеет ту же ориентацию, однако для него  $\mu \approx 0.6 \text{ D}$ . Кислотность связи  $\text{C}-\text{H}$  в алкинах повышается при образовании  $\pi$ -комплексов с  $\text{Cu(I)}$  и некоторыми другими металлами. Поляризация связи  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  делает  $\pi$ -комплекс сильной кислотой, которая в зависимости от pH раствора может диссоциировать с образованием ацетиленидных соединений. Тенденция к диссоциации связана не только с поляризацией связи  $\text{C}-\text{H}$ , но и с высокой устойчивостью продуктов координации образовавшихся анионов  $\text{RC}\equiv\text{C}^-$  с  $\text{Cu(I)}$ .<sup>4, 13</sup> Вместе с тем поляризация связи  $\text{C}-\text{H}$  в  $\pi$ -комплексе способствует образованию водородной связи с хлорид-ионом или координированным хлоридным лигандом. Так, в сильно кислой среде ацетилен и его монозамещенные производные связываются с  $\text{CuCl}$  в  $\pi$ -комплексы, в которых водородные связи типа  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  оказывают стабилизирующее действие на структуру соединений.<sup>92, 93</sup> Водородные связи такого типа характеризуются энергией, сопоставимой с энергией  $\pi$ -взаимодействия ( $E_{\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}} \sim 20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $E_{\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})} \sim 50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). В структурах  $\pi$ -комплексов с ацетиленом контакты  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  вызывают дополнительную поляризацию связей  $\text{Cu}-\text{Cl}$ , способствуя тем самым усилению  $\pi$ -связывания в узле  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})-\text{Cu(I)}$ ,<sup>17</sup> что, в свою очередь, отражается на геометрии  $\pi$ -координированной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Более того, между удлинением координированной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  и длиной водородной связи  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  существует определенная зависимость: растяжение тройной связи сопровождается ослаблением соответствующего контакта  $(\text{C})\text{H}\cdots\text{Cl}$ . Увеличение длины связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  за счет уменьшения донорно-акцепторного и увеличения дативного взаимодействия приводит к уменьшению поляризации связи  $\text{C}-\text{H}$  и ослаблению водородной связи. Наоборот, меньшее удлинение тройной связи за счет более сильного донорно-акцепторного взаимодействия и усиления поляризации связи

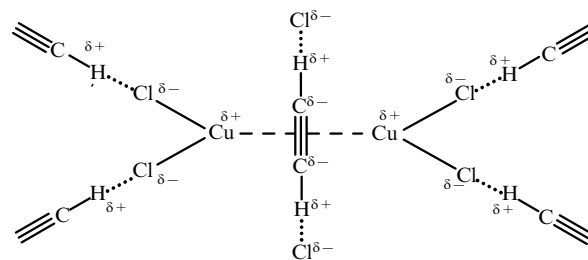


Рис. 10. Схема водородных связей типа  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  в структурах медь(I)-хлоридных  $\pi$ -комплексов ацетилена.

$\text{C}-\text{H}$  приводит к более прочной водородной связи и сокращению расстояния  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ . В свою очередь, электроноакцепторные атомы хлора, благодаря взаимодействию  $(\text{C})\text{H}\cdots\text{Cl}$ , способны существенно влиять на поляризацию связей  $\text{C}-\text{H}$   $\pi$ -координированной молекулы ацетилена: чем прочнее водородная связь  $(\text{C})\text{H}\cdots\text{Cl}$ , тем сильнее поляризуется связь  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ . Другими словами, образование водородной связи  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  усиливает донорно-акцепторное взаимодействие, которое, в свою очередь, упрочняет водородную связь. Схема действия водородных связей  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  в структурах медь(I)-хлоридных  $\pi$ -комплексов  $\text{C}_2\text{H}_2$  показана на рис. 10.

Характеристики водородных связей  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  в структурах  $\pi$ -комплексов  $\text{CuCl}$  с ацетиленом и его монозамещенными производными представлены графически на рис. 11. Расстояния  $\text{C}-\text{Cl}$  в соответствии с критериями, представленными в работе<sup>94</sup>, свидетельствуют о существовании водородной связи. На графике видно, что существует линейная корреляция между удлинением  $\pi$ -координированной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  и расстоянием  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ . Однако это касается лишь тех  $\pi$ -комплексов (анионных и молекулярных), в структурах которых связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  молекулы лиганда выполняет мостиковую функцию, образуя  $\pi$ -узел  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})-\text{Cu(I)}$ . Комплексы **24–26** являются исключением (см. рис. 11) за счет образования  $\pi$ -узла  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})$ , в котором доминирует  $\pi$ -взаимодействие, свойственное немостиковым  $\pi$ -комплексам; на его фоне поляризующее влияние контакта  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  менее существенно.

Важную роль играют водородные связи в структурах анионных  $\pi$ -комплексов **20** и **21a**. В комплексе **20** атомы водорода двух кристаллографически независимых молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$  образуют с атомами хлора водородные связи практически одинаковой длины (2.85(8) и 2.80(9) Å). В структуре **21a** эти связи заметно различаются (2.98(12) и 2.55(12) Å), из-за чего  $\pi$ -координированная тройная связь одной молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  значительно удлиняется (1.32(2) Å) по сравнению с другой (1.25(1) Å). В структуре **20** параметры  $\pi$ -координированной тройной связи практически одинаковы (1.28(1) Å) и

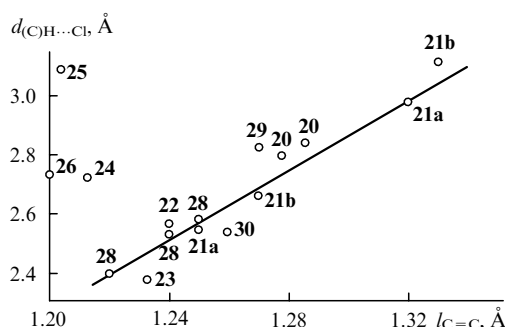


Рис. 11. Корреляция расстояний  $(\text{C})\text{H}\cdots\text{Cl}$  и длин связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  в  $\pi$ -комплексах  $\text{CuCl}$  с ацетиленом и его монозамещенными производными (линейный коэффициент корреляции  $r = 0.85$ ).

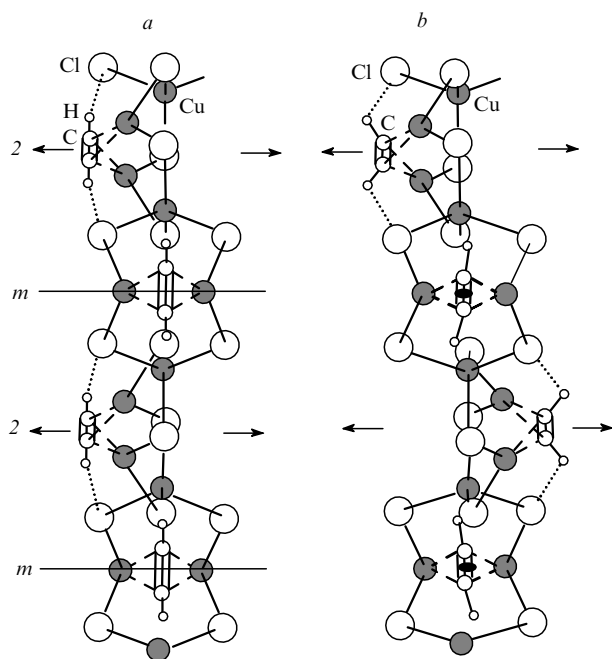
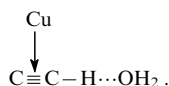


Рис. 12. Цепочечные фрагменты  $(\text{Cu}_4\text{Cl}_4)_n$  в структурах комплексов  $\text{NH}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})$  **21a** (a) и  $\text{KCu}_3\text{Cl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})$  **20** (b).

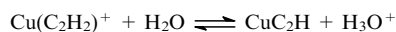
отвечают средней величине для двух крайних значений длин связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  в структуре **21a**. В этих изостехиометрических комплексах вследствие разного влияния водородных связей  $\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  наблюдаются не только некоторые различия в геометрии кристаллографически независимых  $\pi$ -координационных узлов, но и различная симметрия их элементарных ячеек. В структурах комплексов **20** и **21a** формируются весьма близкие по строению (хотя и неодинаковые) типы цепочечных фрагментов  $(\text{Cu}_4\text{Cl}_4)_n$  (рис. 12): в структуре **20** все звенья цепи имеют симметрию 2 (рис. 12,b), тогда как в цепочках структуры **21a** элементарные звенья  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  характеризуются симметрией 2 и  $m$  (рис. 12,a). Этот эффект, вызванный заменой ионов  $\text{K}^+$  на ионы  $\text{NH}_4^+$ , очевидно, обусловлен взаимодействием  $\text{NH}_4^+\cdots\text{Cl}^-$ : катион аммония, имеющий тетраэдрическую конфигурацию, посредством водородных связей типа  $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$  (2.20–2.87(9) Å) способствует образованию кристаллической решетки комплекса **21a**, отличающейся от кристаллической решетки комплекса **20**. Таким образом, на геометрию  $\pi$ -координированной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  в анионных комплексах оказывает влияние не столько водородная связь  $\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ , сколько конкуренция двух взаимодействий —  $\text{M}^+\cdots\text{Cl}^-$  и  $\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ . В анионных  $\pi$ -комплексах  $\text{CuCl}$  с ацетиленом и его монозамещенными производными эффективность  $\pi$ -взаимодействия  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})$  зависит от эффективности образования водородных связей  $\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ , прочность которых определяется типом внешнесферного катиона  $\text{M}^+$  (катионов щелочных металлов, аммония и протонированных аминов). В случае растворимых анионных  $\pi$ -комплексов образование водородных связей также возможно, если в координационных многогранниках мостиковые или концевые атомы хлора находятся в удобной позиции. Возможны также слабые водородные связи иона  $\text{NH}_4^+$  с концевыми атомами  $\text{Cl}$ . Не вызывает сомнения возможность образования водородных связей и с молекулами воды



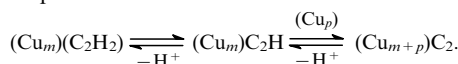
В этой связи становится понятной роль катионов  $\text{M}^+$  как компонента катализатора Ньюленда ( $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$ ).

## 2. Ацетиленидные (этинильные) комплексы меди(I)

Как уже отмечалось, образование этинильных соединений (соединений, имеющих хотя бы одну связь  $\text{M}-\text{C}\equiv$ ) в протофильных средах (или в присутствии оснований) — характерная черта реакций ацетилена и монозамещенных алкинов с комплексами  $\text{Cu(I)}$ . Поляризация связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$  в  $\pi$ -комплексах  $\text{Cu(I)}$  достигает высокой степени, а прочность образующейся связи  $\text{Cu}-\text{C}\equiv$  настолько велика, что даже в сильно кислых средах в системе  $\text{Cu}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$  (до  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 20-25\%$ ) ион  $\text{Cu}^+$  реагирует с  $\text{C}_2\text{H}_2$  с образованием  $\text{CuC}\equiv\text{CH}$ . При этом получают небольшие количества винилацетилена.<sup>95</sup>

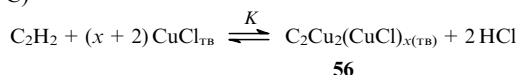


Исследование спектрофотометрическим и потенциометрическим методами образования так называемых «желтых» комплексов при взаимодействии  $\text{C}_2\text{H}_2$  с растворами многоядерных анионов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  показали, что в зависимости от кислотности среды при 25–80°C в растворе имеют место равновесия<sup>58</sup>

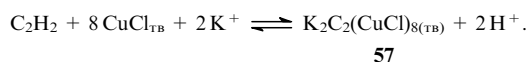


Повышая кислотность среды, можно от симметричного ацетиленидного  $(\text{Cu}_{m+p})(\text{C}_2)^{2-}$  перейти к несимметричному  $(\text{Cu}_m)(\text{C}_2\text{H}^-)$  и опять к  $\pi$ -комплексу  $(\text{Cu}_m)(\text{C}_2\text{H}_2)$ .

Образование твердых ацетиленидных комплексов, содержащих  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ , было детально изучено в работе Вестина.<sup>96</sup> В частности, была измерена константа равновесия образования «фиолетового» комплекса **56** ( $K = a_{\text{HCl}}^2/p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4$  при 25°C)



и установлен состав «желтого» твердого комплекса **57**



Сделан вывод<sup>96</sup> о наличии в системе  $\text{CuCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$  аниона  $[\text{C}_2(\text{CuCl})_m]^{2-}$  в растворе. Несимметричные этинильные комплексы в растворе<sup>58</sup> ( $[\text{HCl}] = 0.05-0.6 \text{ M}$ , кислотность среды ( $h_0$ ) 0.2–5,  $\text{pH} = 1.1-0.0$ ) имеют преимущественно состав  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{C}\equiv\text{CH})]^-$  и  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}\equiv\text{CH})]^{2-}$ .

Проведенные недавно синтезы этинильных комплексов и комплексных ацетиленидов хлорида меди(I) и изучение их структуры (см. табл. 9 и ссылки в ней) убедительно показали, что несимметричные многоядерные этинильные комплексы  $[\text{Cu}_m\text{Cl}_n(\text{C}\equiv\text{CR})]^{(n-m+1)-}$  действительно существуют. При этом выявлены структуры, не описанные ранее для негалогенидных комплексов.<sup>97–116</sup>

В случае ацетилена нерастворимыми (кристаллическими) ацетиленидными комплексами оказались соединения  $(\text{ImH})_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{11}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  (**43**)<sup>45</sup> и  $(\text{PyH})_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{12}(\text{C}\equiv\text{CH})$  (**44**),<sup>39</sup> в которых группа  $\text{C}\equiv\text{CH}$  является мостиковой и координируется с атомами меди только одним  $\alpha$ -атомом углерода (тип координации —  $\mu-\eta^1$ ,  $\eta^1-\text{C}\equiv\text{CH}$ , или  $\sigma,\sigma$ ) (рис. 13). Длины связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  в них составляют 1.21(2) и 1.19(7) Å, а длины связей  $\text{Cu}-\text{C} = 1.97(1)$ , 1.92(3) Å соответственно. Такой лиганд часто встречается в этинильных комплексах типа  $\text{Cu}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_4$  ( $\text{L} = \text{PR}_3$ ).<sup>97</sup> Будем для упрощения такие этинильные соединения называть  $\sigma$ -комплексами. В комплексе **43** присутствует анион  $\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H})^{2-}$ . В ацетиленидном комплексе  $(\text{NH}_4)_8\text{Cu}_{29}\text{Cl}_{29}(\text{C}\equiv\text{C})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**45**) анион  $\text{C}_2^{2-}$ , в отличие от аниона  $\text{C}_2\text{H}^-$ , координирован как по  $\eta^1$ , так и по  $\eta^2$ -типу ( $\sigma,\pi$ -тип) и является мостиком между восемью атомами меди (рис. 14). В структуре **45** имеются две кристаллографически независимые частицы  $\text{C}_2^{2-}$ , каждая из которых действует как мостиковый  $\sigma,\pi,\sigma$ -лиганд, соединяясь одно-

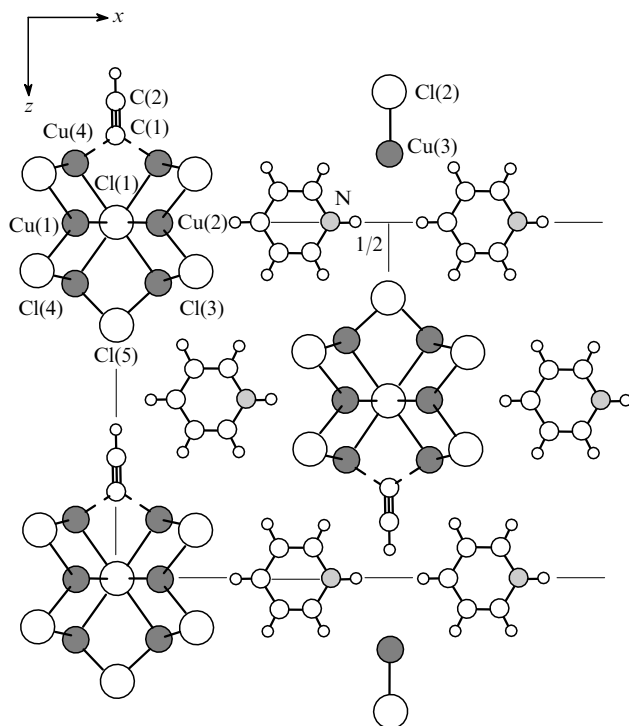


Рис. 13. Проекция структуры  $(\text{PhN})_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{12}(\text{C}\equiv\text{CH})$  (44) на плоскость  $xz$  (показан один слой).

временно с восемью атомами металла. Следует отметить способы координирования атомов  $\text{Cu(I)}$  с двумя независимыми частицами  $\text{C}_2^{2-}$ . Каждый из двух атомов углерода группы  $\text{C(3)}\equiv\text{C(4)}$  образует  $\sigma$ -связи с тремя атомами меди (рис. 15,а). Таким образом, группа  $\text{C(3)}\equiv\text{C(4)}$  координирована по  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2, \mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1$ -типу, т.е. она является  $\sigma, \pi, \sigma$ -

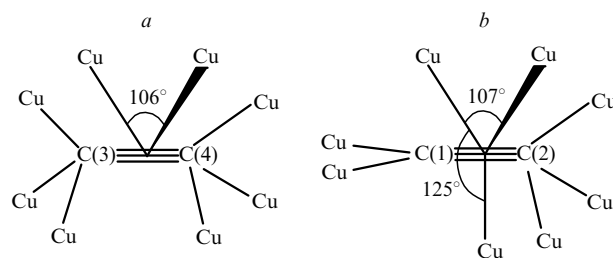
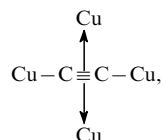


Рис. 15.  $\pi, \sigma$ -Координационные узлы в структуре комплекса  $(\text{NH}_4)_8\text{Cu}_{29}\text{Cl}_{29}(\text{C}\equiv\text{C})_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (45).

лигандом. Влияние шести  $\eta^1$ - и двух  $\eta^2$ -связанных с ионом  $\text{C}_2^{2-}$  атомов меди(I) на связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  настолько велико, что изменяется геометрия  $\eta^2$ -узла и угол  $\text{Cu}-\text{C}^*-\text{Cu}$  достигает  $106^\circ$ . При этом связь  $\text{C(1)}\equiv\text{C(2)}$  способна координировать еще и третий атом меди (рис. 15,б). Способность необычно координироваться с атомами меди(I) является, по-видимому, характерным свойством аниона  $\text{C}_2^{2-}$ . Так, в структуре комплекса  $[\text{Cu}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_4(\text{C}\equiv\text{C})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{Me}_2\text{CO}$ <sup>117</sup> обнаружен совершенно плоский координационный  $\sigma, \pi, \pi, \sigma$ -узел



в котором угол  $\text{Cu}-\text{C}^*-\text{Cu}$  равен  $180^\circ$ . Структура «желтого» комплекса, изученного Вестиним,<sup>96</sup> также, вероятно, включает фрагменты (а) и (б) (см. рис. 15).  $\sigma, \pi$ -Связывание нескольких атомов меди группой  $\text{C}_2^{2-}$  приводит к возникновению кластеров, кратчайшее расстояние  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  в которых равно  $2.452(6) \text{ \AA}$ . Координация этинильного лиганда с тремя атомами меди(I) ( $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1\text{-C}\equiv\text{C}$ ), образующими трехъядерный кластер, также весьма характерна для этинильных

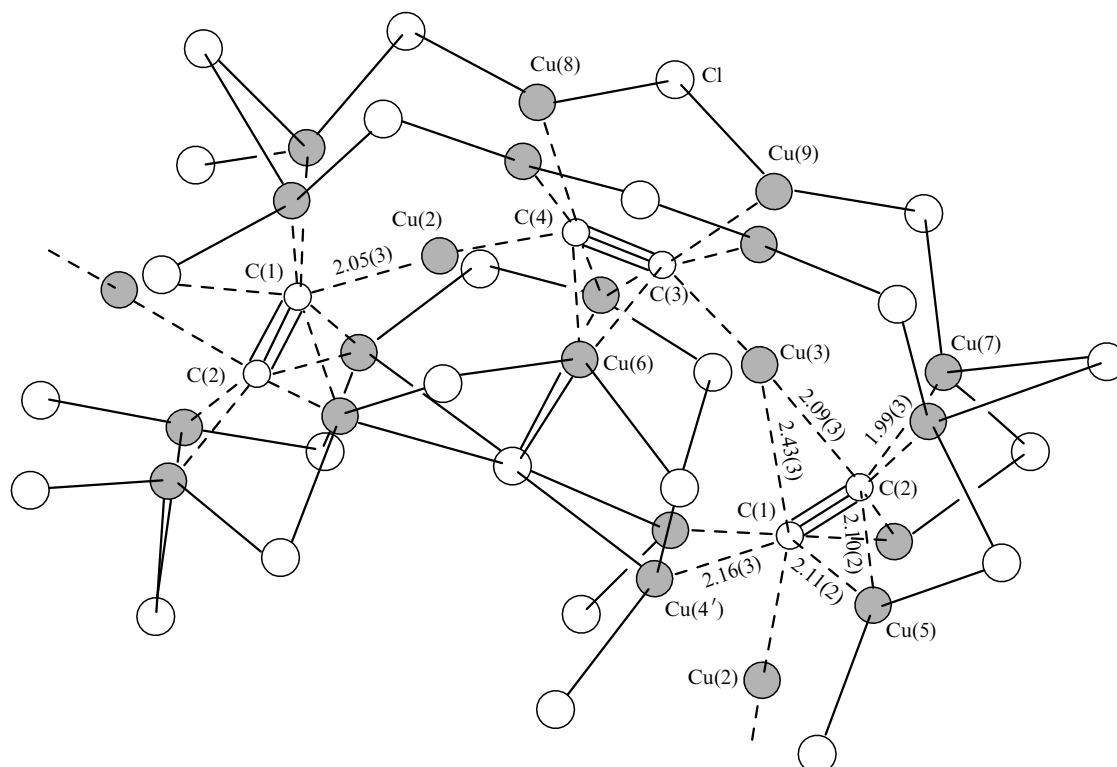


Рис. 14. Фрагмент структуры комплекса  $(\text{NH}_4)_8\text{Cu}_{29}\text{Cl}_{29}(\text{C}\equiv\text{C})_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (45). Расстояние до середины связи  $\text{C(1)}-\text{C(2)}$  от атома  $\text{Cu(3)}$  —  $2.18(3)$ , а от атома  $\text{Cu(5)}$  —  $2.01(2) \text{ \AA}$ .

**Таблица 10.** Углы CuC\*Cu (град) в  $\pi$ -координированных узлах Cu(I) в структурах  $\pi, \sigma$ -комплексов CuCl с ацетиленом и его терминальными производными.

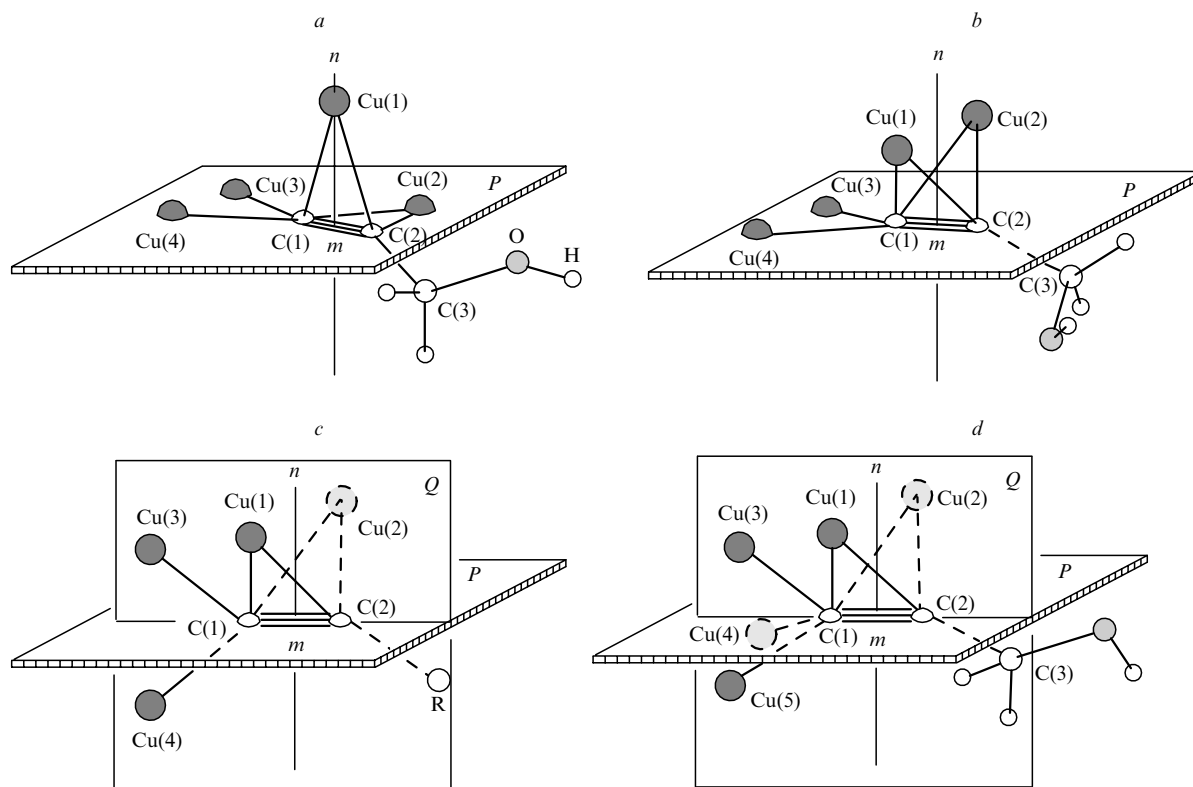
Комплекс	Угол CuC*Cu, град	Тип кластера	Ссылки
45	125(1)	—	75
	125(1)	—	
	107(1)	—	
	106(1)	—	
46	93.5(6)	II	45
48	95(1)	II	76
49	93.6(9)	II	77
50	97(1)	I	78
51	90.4(7)	IV	52
52	96.9(2)	I	39
	89.8(2)	IV	
53	96.9(6)	III	51
54	98.1(3)	IV	79
55	98(2)	III	66

комплексов.<sup>97</sup> Вопрос о природе  $\eta^2$ -связей группы C $\equiv$ C с тремя атомами металла заслуживает специального анализа.

Весьма разнообразные структурные мотивы обнаружены в этинильных комплексах, содержащих группы RC $\equiv$ C. При этом эффективность связывания Cu(I) с группой RC $\equiv$ C по  $\eta^2$ -типу зависит от способа связывания по  $\eta^1$ -типу. Геометрические характеристики  $\pi$ -координационных узлов в структурах  $\sigma, \pi$ -комплексов CuCl с ацетиленом и его терминальными производными, которые согласно критериям, использованному в предыдущей части настоящего раздела, характеризуют эффективность связывания Cu(I)–( $\eta^2$ -C $\equiv$ CR), приведены в табл. 9, 10. Нетрудно видеть, что в кластерных этинильных комплексах меди(I) один из двух атомов металла в координационном  $\pi$ -узле ( $\mu$ - $\eta^2, \eta^2$ -C $\equiv$ CR)

находится несколько ближе к середине связи C $\equiv$ C, нежели другой, подобно тому как это имеет место в  $\pi$ -комплексах CuCl с HC $\equiv$ CCH<sub>2</sub>OH и HC $\equiv$ CCH=CH<sub>2</sub> (соединения **28**, **29** (см. табл. 6) и **30** (см. табл. 7)). Однако, в отличие от них, в  $\sigma, \pi$ -комплексах сокращение расстояния Cu–C\*, которое в основном определяется донорно-акцепторной составляющей  $\pi$ -взаимодействия, не сопровождается усилением дативного переноса, т.е. не вызывает дополнительную деформацию тригонально-пирамидального окружения Cu(I). Более того, в  $\sigma, \pi$ -комплексах наблюдается следующий эффект: более короткому расстоянию Cu–C\* отвечает меньшее удлинение расстояния Cu–X<sub>ак</sub> в координационном  $\pi$ -узле ( $\mu$ - $\eta^2, \eta^2$ -C $\equiv$ CR), что, вероятно, обусловлено синергизмом взаимодействий Cu(I)–( $\eta^1$ -C $\equiv$ CR) и Cu(I)–( $\eta^2$ -C $\equiv$ CR). Такого рода взаимное усиление  $\eta^1$ - и  $\eta^2$ -связей проявляется в большей или в меньшей степени в зависимости от количества  $\sigma$ -координированных атомов Cu и их расположения относительно группы C $\equiv$ C.

В этой связи целесообразно рассмотреть стереохимию кластеров [Cu<sub>4</sub>(C $\equiv$ CR)] и [Cu<sub>5</sub>(C $\equiv$ CR)], встречающихся в структурах медь(I)-хлоридных  $\sigma, \pi$ -комплексов с терминальными производными ацетилена. Выявлено четыре основных типа кластеров (см. табл. 10), различия в строении которых обусловлены разной ориентацией двух взаимно-перпендикулярных  $\pi$ -МО этинильной группы  $\sigma, \pi$ -координированного лиганда C $\equiv$ CR относительно плоскости *P*, проходящей через связь C $\equiv$ C (рис. 16). В структурах комплексов, в которых реализуется тип кластера I, плоскость одной из  $\pi$ -МО группы C $\equiv$ C (например,  $\pi_{||}$ ) совпадает с плоскостью *P*, т.е.  $\pi$ -координированный атом Cu(2) и связь C $\equiv$ C вместе с двумя  $\sigma$ -связанными атомами Cu(3) и Cu(4) находятся в одной плоскости, тогда как нормаль *mn* к этой плоскости совпадает с осью другой  $\pi_{\perp}$ -МО (ось Cu(1)–C\*) (рис. 16, *a*). В отличие от этого, в кластерах типа II–IV обе  $\pi$ -МО группы C $\equiv$ C ( $\pi_{||}$  и  $\pi_{\perp}$ ) ориентированы относительно нормали *mn*



**Рис. 16.** Типы кластеров, встречающиеся в структурах ацетиленидных медь-хлоридных комплексов: *a* — тип I (кластер [Cu<sub>4</sub>(C $\equiv$ CCH<sub>2</sub>OH)]); *b* — тип II (кластер [Cu<sub>4</sub>(C $\equiv$ CCH<sub>2</sub>OH)]); *c* — тип III (кластер [Cu<sub>4</sub>(C $\equiv$ CR)], где R = CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH); *d* — тип IV (кластер [Cu<sub>5</sub>(C $\equiv$ CCH<sub>2</sub>OH)]); *mn* — нормаль к плоскости *P*.



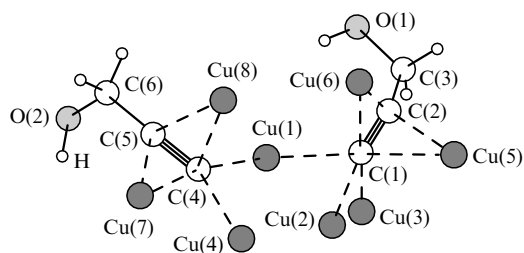


Рис. 17. Кластерный фрагмент  $[Cu_8(C\equiv CCH_2OH)_2]$  в структуре  $(PyH)_2Cu_8Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot H_2O$  (52).

(равно как и относительно плоскости  $P$  под углом  $45^\circ$ ). В случае кластеров типа III и IV (рис. 16, c, d) также проведена плоскость  $P$  перпендикулярно нормали  $mn$ , для сохранения однотипной с кластером II (рис. 16, b) пространственной ориентации  $\pi$ -координированных атомов меди(I). Основное различие между кластерами II, III и IV состоит в разной ориентации  $\sigma$ -координированных атомов Cu. Так, для кластеров типа II характерно расположение  $\sigma$ -координированных атомов Cu(3) и Cu(4) в плоскости  $P$  (рис. 16, b). Поворот на  $90^\circ$  этих  $\sigma$ -координированных атомов Cu(3) и Cu(4) вокруг оси  $C\equiv C$  так, чтобы они образовали с нормалью  $mn$  новую плоскость  $Q$ , приводит к типу кластера III (рис. 16, c). Если в последнем заместить один  $\sigma$ -координированный атом Cu(4) на два — Cu(4) и Cu(5) — так, чтобы эти атомы расположились вне плоскости  $Q$  (атом Cu(4) — за, а атом Cu(5) — перед плоскостью  $Q$ ; угол  $Cu(4)C(1)Cu(5) \approx 80^\circ$ ), то возникнет кластер типа IV (рис. 16, d). Помимо этих четырех типов кластеров в структурах  $\sigma, \pi$ -комплексов Cu(I) встречаются также комбинированные типы кластеров, например кластер  $[Cu_8]$  в структуре 52, который состоит из кластеров типа I и IV, соединенных мостиковым атомом Cu (рис. 17). Кластер  $[Cu_9]$  в структуре 54 представляет собой комбинацию двух кластеров типа IV (рис. 18). Типы кластеров I–IV впервые обнаружены в медь(I)-хлоридных этинильных комплексах.

В структурах  $\sigma, \pi$ -комплексов, в которых реализуется тип кластера I, копланарное расположение  $\pi$ - и  $\sigma$ -координированных атомов металла (например, в структуре 50 (рис. 19)) это  $\pi$ -координированный атом Cu(3) и  $\sigma$ -координированные атомы Cu(1), Cu(2) и связи  $C\equiv C$  обуславливает взаимное усиление двух отдельных типов взаимодействий — ацетиленовидного и  $\pi$ -типа. Причем этот процесс становится настолько эффективным, что координационные многогранники  $\sigma$ - и

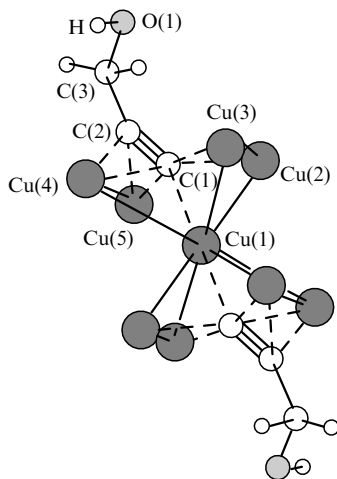


Рис. 18. Кластерный фрагмент  $[Cu_9(C\equiv CCH_2OH)_2]$  в комплексе  $(HO(CH_2)_2NH_3)Cu_9Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot (H_2O)_2$  (54).

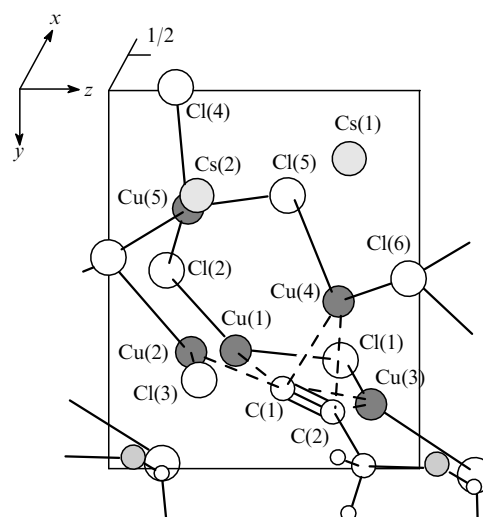


Рис. 19. Фрагмент структуры  $Cs_2Cu_5Cl_6(C\equiv CCH_2OH)$  (50).

$\pi$ -координированных атомов меди(I) приобретают плоско-тригональную форму (см. табл. 9, 10). Вероятно, причина такого синергизма обусловлена угловым перекрытием сразу трех орбиталей — занятых  $d_{xz}, yz$ -орбиталей  $\sigma$ - (Cu(1)) и  $\pi$ -координированных (Cu(3)) атомов металла с разрыхляющей вакантной МО (например,  $\pi^*$ ) ацетиленовой связи. Отметим, что для такого «трехцентрового» перекрытия в структуре 50 имеются пространственные предпосылки: углы  $Cu(2)C(1)Cu(1)$ ,  $Cu(1)C(1)Cu(3)$  и  $Cu(2)C(1)Cu(4)$  соответственно равны  $81.3(9)$ ,  $84.2(9)$  и  $89.9(9)^\circ$ . Тем не менее усиление взаимодействий  $Cu(I) - (\eta^1-C\equiv CR)$  и  $Cu(I) - (\eta^2-C\equiv CR)$  не вызывает ожидаемого значительного удлинения связи  $C\equiv C$  в структуре 50 ( $1.22(3) \text{ \AA}$ ), поскольку описанный выше угловой дативный процесс обуславливает поляризацию связи  $C(1)^{\delta-} \equiv C(2)^{\delta+}$ . Совершенно иная картина наблюдается в случае образования кластера типа II (см. рис. 16, b). В нем из-за геометрических факторов процесс усиления двух типов взаимодействий ( $\sigma$  и  $\pi$ ) менее эффективен, поскольку две  $\pi$ -МО алкина располагаются относительно нормали  $mn$  под углом  $45^\circ$ . Поэтому в структурах 46, 48 (рис. 20) и 49 координационные многогранники  $\sigma$ -координированных атомов Cu(I) остаются тетраэдрами, тогда как  $\pi$ -координированным атомам Cu(I) свойственна тригонально-пирамидальная координация; при этом наблюдается значительное удлинение связи  $C\equiv C$  до  $1.29(1) \text{ \AA}$  вследствие меньшей поляризации. Значительный синергизм  $\sigma$ - и  $\pi$ -взаимодействий проявляется также в комплексах 54 (рис. 21), 53 и 55 (рис. 22), в которых имеются кластеры типов III и IV (см. рис. 16, c, d). Их  $\pi$ - и  $\sigma$ -координированные атомы Cu(I) характеризуются преимущественно плоско-тригональным окружением, а связь  $C\equiv C$  практически не удлиняется (см. табл. 9, 10).

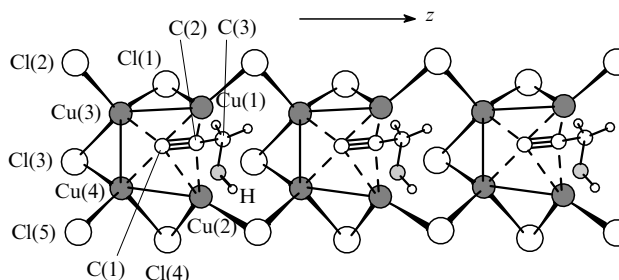


Рис. 20. Анион  $[Cu_4Cl_5(C\equiv CCH_2OH)_2]^{2-}$  в структуре комплекса  $(NH_4)_2Cu_4Cl_5(C\equiv CCH_2OH) \cdot H_2O$  (48).

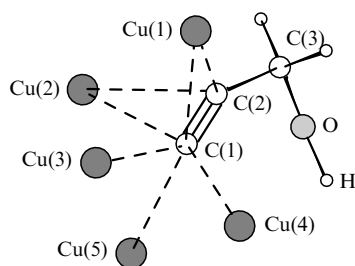


Рис. 21. Кластерный фрагмент [Cu<sub>5</sub>(C≡CCH<sub>2</sub>OH)] в структуре Rb<sub>3</sub>Cu<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub>(C≡CCH<sub>2</sub>OH)·H<sub>2</sub>O (51).

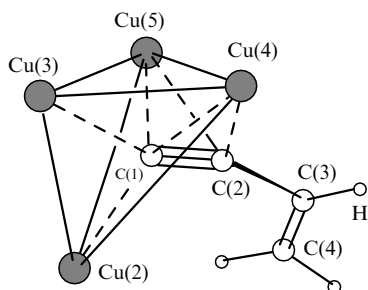


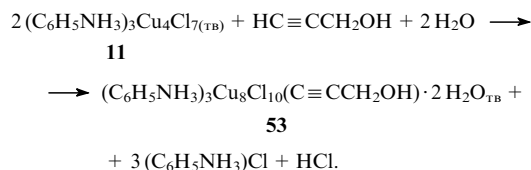
Рис. 22. Кластерный фрагмент [Cu<sub>4</sub>(C≡CCH=CH<sub>2</sub>)] в структуре Cu<sub>25</sub>Cl<sub>17</sub>(C≡CCH=CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·14H<sub>2</sub>O (55).

### 3. Структурные аспекты процессов образования некоторых π-комплексов и σ-этинильных производных

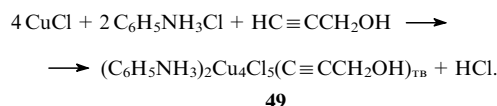
Строение π-комплексов и продуктов их обратимых превращений (σ-комплексов) определяется как структурой анионов (Cu<sub>m</sub>Cl<sub>n</sub>)<sup>(n-m)-</sup> в растворе, так и устойчивостью продуктов, т.е. выгодностью образования той или иной структуры. Однако структура соединений, выделяемых из раствора, может быть и не связана непосредственно с механизмом их образования, поскольку превращения первоначальных интермедиатов любого типа идут в направлении образования более устойчивых структур, но при этом из раствора выделяются наименее растворимые соединения. Так, выделенное этинильное соединение состава Cu<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>H) может получиться в результате взаимодействия Cu<sub>p</sub>(C<sub>2</sub>H) и Cu<sub>q</sub> (p + q = m) в растворе. Вместе с тем интересно проанализировать возможные «генетические» связи между структурами исходных медь-хлоридных анионов и продуктов, образующихся при взаимодействии последних с RC≡CH.

Рассмотрим группу кристаллических соединений, образующихся в системе (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)Cl–CuCl–H<sub>2</sub>O–HC≡CCH<sub>2</sub>OH. Выпадающие из концентрированного, почти нейтрального раствора CuCl (4 моля) и (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)Cl (3 моля) в H<sub>2</sub>O (20 молей) бесцветные кристаллы

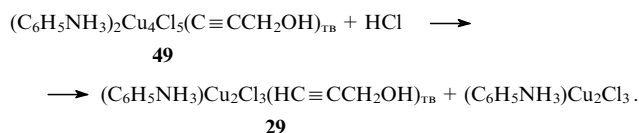
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>7</sub> (11) после добавления к системе пропаргилового спирта быстро растворяются и вместо них образуются желтые кристаллы этинильного комплекса 53



Реакция сопровождается понижением pH среды до ~1.5. В аналогичных условиях, но при молярном соотношении CuCl и (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)Cl 2 : 1 получается комплекс 49.



В отличие от комплекса 53 этинильный комплекс 49 при стоянии в маточном растворе (pH ≤ 1) со временем превращается в π-комплекс 29. Это свидетельствует о неравновесном характере процесса.



Рассмотрим связь стереохимии соединений 11 и 53 с возможным механизмом образования последнего в твердофазном процессе (рис. 23). Субъединица аниона (Cu<sub>4</sub>Cl<sub>7</sub><sup>3-</sup>)<sub>n</sub> структуры 11 в виде сочлененных координационных многогранников атомов Cu показана на рис. 23,а. Молекула пропаргилового спирта может замещать в ней атом μ-Cl (заштрихован на рис. 23,а) и встраиваться в исходный макрополиэдр с образованием π-комплекса (η<sup>2</sup>-RC≡CH). При этом октаэдрическая полость в макрополиэдре преобразуется в квадратно-пирамидальную. Последующее депротонирование π-лиганда молекулой H<sub>2</sub>O приводит к предполагаемому π-комплексу с лигандом <sup>-</sup>C≡CR, в результате чего появляется мостиковый лиганд μ-η<sup>2</sup>,μ-η<sup>2</sup>-C≡CCH<sub>2</sub>OH (рис. 23,б). Образование π-комплекса приводит к ослаблению некоторых связей Cu–Cl (на рис. 23,б показаны пунктиром) и к их разрыву при образовании двух новых η<sup>1</sup>-связей Cu–C≡ (рис. 23,в) в кластере [Cu<sub>4</sub>(C≡CCH<sub>2</sub>OH)] — составном элементе комплекса 53. В структуре последнего анионы [Cu<sub>8</sub>Cl<sub>10</sub>(C≡CCH<sub>2</sub>OH)<sup>3-</sup>]<sub>n</sub> формируются в виде слоев, в пределах которых σ,π-координированная группа C≡CR каждого аниона пропаргилия оказывается зажатой со всех сторон четырьмя атомами Cu внутри квадратно-пирамидальной полости. Стерические препятствия проникновению иона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> внутрь полости к

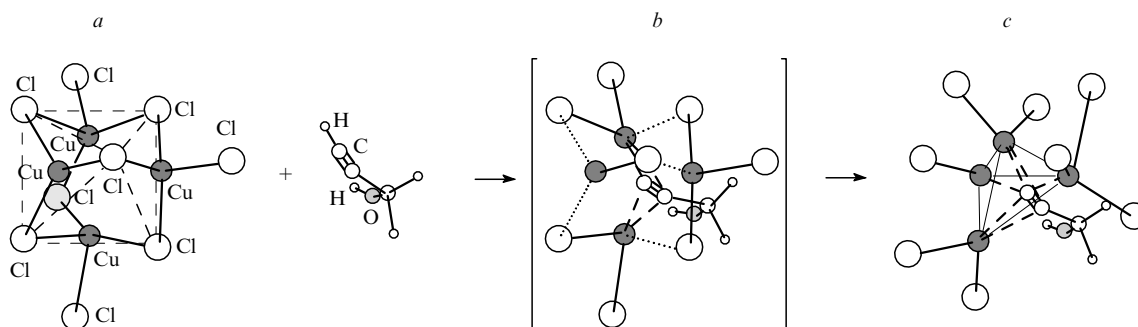
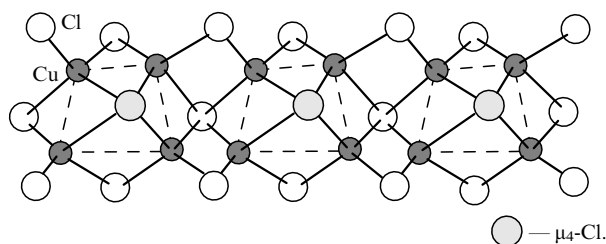


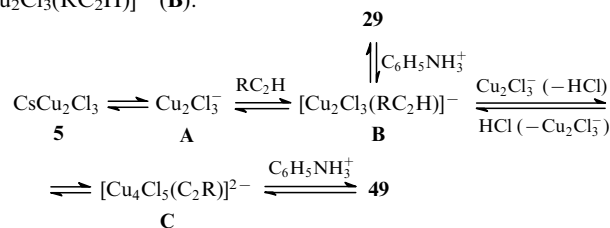
Рис. 23. Превращение комплекса (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>7</sub> (11) в комплекс (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cu<sub>8</sub>Cl<sub>10</sub>(C≡CCH<sub>2</sub>OH)·2H<sub>2</sub>O (53) в присутствии HC≡CCH<sub>2</sub>OH (стереохимический аспект).

Рис. 24. Анион в структуре комплекса  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  (5).

$\alpha$ -атому углерода лиганда  $^-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  и высокая прочность  $\sigma$ - и  $\pi$ -координированного аниона (в структуре **53** длина одной из связей  $\text{Cu}-\text{C}$  ацетиленидного типа равна  $1.89(2)\text{ \AA}$ , а расстояние  $\text{Cu}-\text{C}^*$  —  $1.97(1)\text{ \AA}$ ) делает твердый комплекс **53** очень устойчивым к распаду или превращению в  $\pi$ -комплекс под действием  $\text{HCl}$ .

Иными структурными особенностями характеризуется образование комплекса **49**. Судя по стехиометрии реакции образования комплекса **29** в образовании комплекса **49** принимает участие анион  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ . Он был впервые выявлен в комплексе  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  (**5**) (рис. 24) и имеет принципиально иное, чем  $(\text{Cu}_4\text{Cl}_5^{2-})_n$ , строение: характерной особенностью является то, что координационные многогранники атомов  $\text{Cu}$  сочленяются между собой исключительно посредством ребер, образуя бесконечные цепочечные фрагменты  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-)_n$ , в пределах которых все атомы металла находятся почти в одной плоскости. При этом возникает своеобразная последовательность плоских, близких к квадратной форме, матриц  $n[\text{Cu}_4]$  с контактами  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$   $2.81(1)\text{ \AA}$ . Комплекс **5** (рис. 24) в растворе образует анионы  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  (**A**), кото-

рые, взаимодействуя с алкином, дают  $\pi$ -комплекс  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{RC}_2\text{H})]^-$  (**B**).



$\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$ .

Процесс образования комплекса **49** не является равновесным и определяется, судя по всему, кинетикой его кристаллизации. Поэтому  $\pi$ -комплекс **B**, взаимодействуя с  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  в растворе, быстро превращается в этильный комплекс **C**, выпадающий в осадок в виде соединения **49**. Медленная реакция комплекса **49** (через растворимую форму **C**) с  $\text{HCl}$  с последующим отщеплением  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  приводит (через комплекс **B**) к термодинамически более устойчивому в этих условиях комплексу **29**.

В анионе  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})^{2-}]_n$  соединения **49** (рис. 25,а)  $\alpha$ -атом углерода фрагмента  $^-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  доступен для атаки протоном, к тому же в структуре **49**  $\sigma$ -координированные атомы  $\text{Cu}$  слабее связаны с  $\alpha$ -атомом углерода (длина связи  $\text{Cu}-\text{C}\equiv$   $1.95(2)-2.00(2)\text{ \AA}$ ), чем в структуре **53**. Поэтому нельзя исключить и возможность превращения аниона  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})^{2-}]_n$  в кристаллах комплекса **49** с отщеплением фрагментов  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  в анион  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})^-]_n$  комплекса **29** (рис. 25,б). Кристаллы комплекса **29** появляются в маточном растворе ( $\text{pH} \leq 1$ ) сразу после исчезновения кристаллов комплекса **49**.

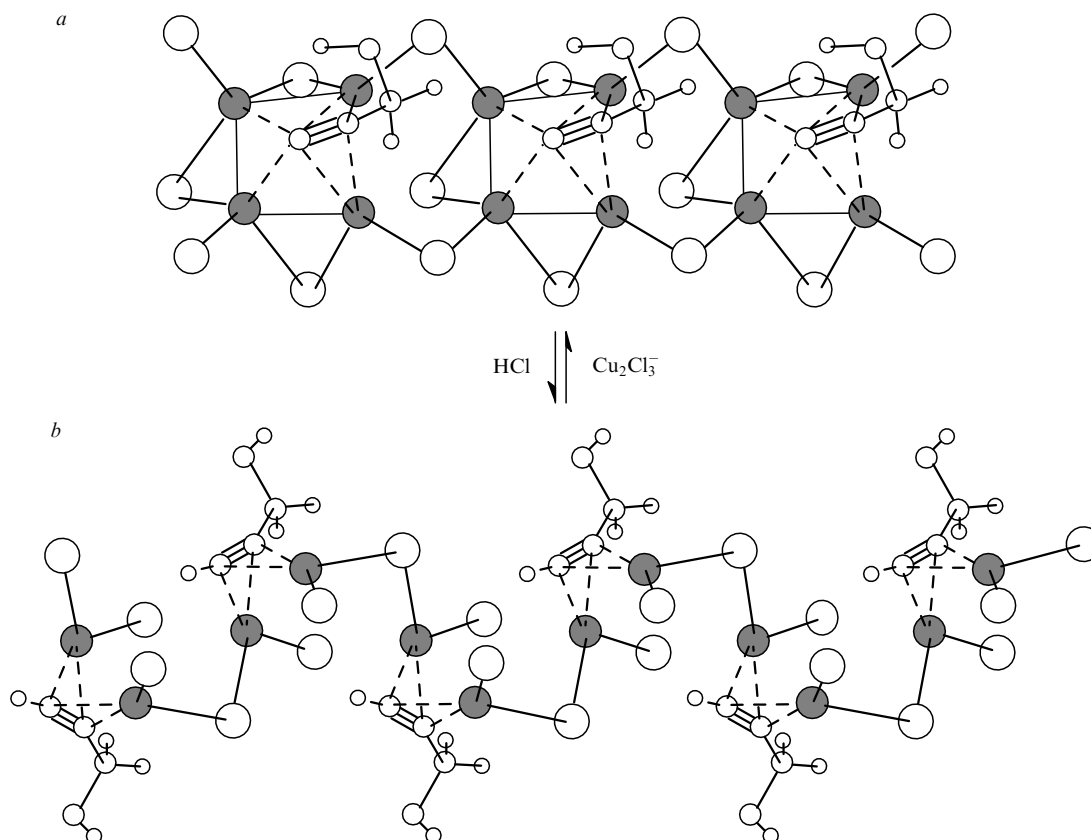


Рис. 25. Схема образования и преобразования кристаллов комплекса  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})$  (**49**) в  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})$  (**29**): а — анион  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{R})^{2-}]_n$ ; б — анион  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{RC}_2\text{H})^-]_n$ .

#### IV. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов хлорида меди(I)

Исследования физико-химических свойств системы  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$  послужили основанием для создания методики изучения кинетики реакций в концентрированных водных растворах.<sup>13, 118</sup> Основные результаты этих исследований рассмотрены ниже.

##### 1. Кинетика каталитических реакций ацетилена и его производных в концентрированных водных растворах $\text{MCl}-\text{CuCl}$

При изучении кинетики различных реакций ацетилена (и его производных) в концентрированных водных растворах  $\text{MCl}$  и  $\text{CuCl}$  при построении кинетических моделей<sup>13</sup> обычно использовали эмпирические зависимости типа

$$r = \varphi(p_{\text{C}_2\text{H}_2}, [\text{HCl}]_{\Sigma}, [\text{CuCl}]_{\Sigma}, [\text{NH}_4\text{Cl}]_{\Sigma}),$$

где  $r$  — скорость реакции,  $p$  — парциальное давление.

При наличии в растворе многоядерных комплексов и в отсутствие избытка хлорид-ионов по отношению к металлу, выразить концентрацию свободного каталитически активного комплекса (одного или нескольких) через  $[\text{CuCl}]_{\Sigma}$  (т.е. учесть в кинетическом уравнении материальный баланс по катализатору) не представляется возможным. Поэтому единственным подходом к теоретически обоснованной корректной кинетической модели и установлению механизма реакции в таких системах является измерение концентраций (или активностей) свободных реагентов и компонентов раствора ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) в стационарных условиях каталитических реакций и поддержание их постоянными при варьировании парциальных давлений или концентраций реагентов, т.е. сохранение постоянства отношений  $[\text{CuCl}]_{\Sigma}:[\text{Cu}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]_{\Sigma}:[\text{Cl}^-]$  и, следовательно,  $[(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}]$ . Другими словами, по мере связывания катализатора реагентом необходимо добавлять в раствор исходный катализатор ( $\text{CuCl}$  и при необходимости  $\text{MCl}$ ). При этом потенциометрическим методом (при условии постоянства катионного фона) можно определять величины, прямо пропорциональные актив-

Таблица 11. Каталитические реакции в системе  $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ .

Каталитическая реакция	Ката- литическая система	$[\text{CuCl}]_{\Sigma}$ , $\tilde{m}$	Ссыл- ки
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$ (1)	<i>a</i>	5–12	119
$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MeC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ (2)	<i>b</i>	0.6–12	120
$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MeCH}=\text{CHCl}$ (3)	<i>c</i>	4–12	120
$\text{C}_4\text{H}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ (4)	<i>d</i>	0.5–8	121
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MeCHO}$ (5)	<i>e</i>	5–12	119
	<i>f</i> <sup>a</sup>	5–12	122
$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Me}_2\text{CO}$ (6)	<i>g</i>	0–12	120
	<i>h</i> <sup>b</sup>	4–12	123
$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MeCH}_2\text{CHO}$ (7)	<i>i</i> <sup>b</sup>	4–12	123
$2\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (8)	<i>j</i>	5–12	95
$3\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (9)	<i>k</i>	5–12	124
$3\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ (10)	<i>l</i>	5–12	125
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCN} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN}$ (11)	<i>m</i>	5–10	126
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cyclopentadiene} \longrightarrow \text{Dicyclopentadiene}$ (12)	<i>n</i>	7–12	13
	<i>o</i>	7–21	13

Примечание. В реакциях 1–11  $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 12 \tilde{m}$ , в реакциях 12–21  $\tilde{m}$ .

<sup>a</sup> Кроме  $\text{NH}_4\text{Cl}$  присутствует  $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{TB}}$ ; <sup>b</sup> кроме  $\text{NH}_4\text{Cl}$  присутствует  $\text{RSH}$ .

Таблица 12. Кинетические уравнения для реакций ацетиленовых соединений в системе  $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ .

Кинетическое уравнение	Ссылки
$r_{1a} = k_{1a}p_{\text{C}_2\text{H}_2}[\text{HCl}]$	119
$r_{2b} = k_{2b}p_{\text{C}_3\text{H}_4}[\text{HCl}] + k p_{\text{C}_3\text{H}_4}a_{\text{Cl}^-}$	120
$r_{3c} = k_{3c}p_{\text{C}_3\text{H}_4}[\text{HCl}]$	120
$r_{4d} = k_{4d}p_{\text{C}_4\text{H}_4}[\text{HCl}] + k p_{\text{C}_4\text{H}_4}[\text{HCl}](a_{\text{Cl}^-}^2/a_{\text{H}_2\text{O}})$	121
$r_{5e} = k_{5e}p_{\text{C}_2\text{H}_2}[\text{H}_3\text{O}^+]/(1 + k[\text{H}_3\text{O}^+])$	119
$r_{5f} = k_{5f}p_{\text{C}_2\text{H}_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + k p_{\text{C}_2\text{H}_2}$	122
$r_{6g} = k_{6g}p_{\text{C}_3\text{H}_4}$	120
$r_{6h} = k_{6h}p_{\text{C}_3\text{H}_4}$	123
$r_{7i} = k_{7i}p_{\text{C}_3\text{H}_4}$	123
$r_{8j} = k_{8j}p_{\text{C}_2\text{H}_2}^2/(k p_{\text{C}_2\text{H}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+])$	95
$r_{9k} = k_{9k}p_{\text{C}_2\text{H}_2}p_{\text{C}_4\text{H}_4}/(k p_{\text{C}_2\text{H}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+])$	124
$r_{10l} = k_{10l}p_{\text{C}_2\text{H}_2}[\text{H}_3\text{O}^+]/(k p_{\text{C}_2\text{H}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+])$	125
$r_{11m} = k_{11m}p_{\text{C}_2\text{H}_2}p_{\text{HCN}}/[\text{H}_3\text{O}^+]$	126
$r_{12n(o)} = k_{12n(o)}p_{\text{C}_2\text{H}_2}p_{\text{C}_5\text{H}_6}/[\text{H}_3\text{O}^+]$	13

Примечание. В нижнем индексе кинетического уравнения цифра обозначает номер реакции, буква — каталитическую систему (см. табл. 11).

ностям (и концентрациям) ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  (см. разд. II).<sup>22, 30, 118</sup>

По такой методике было исследовано 12 реакций ацетиленовых соединений в 15 каталитических системах (табл. 11). Кинетические уравнения, полученные при условии постоянства катионного фона и значений  $a_{\text{Cu}^+}$  и  $a_{\text{Cl}^-}$ , приведены в табл. 12. Установлено, что вид уравнений не зависит от концентрации  $\text{CuCl}$ , функцией которой являются лишь наблюдаемые константы  $k_{ij}$  ( $i$  — номер реакции,  $j$  — каталитическая система) в кинетических уравнениях (см. табл. 12). По существу,  $k_{ij}$  — функция стационарных концентраций комплексов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  и ионов  $\text{Cl}^-$  или стационарных активностей  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cl}^-$

$$k_{ij} = f(a_{\text{Cu}^+}, a_{\text{Cl}^-}).$$

В наиболее простом случае, когда составы по  $\text{Cl}^-$  исходного комплекса меди(I) и переходного состояния первой необратимой стадии одинаковы, получаем уравнение

$$k_{ij} = \sum_m \sum_n k_{\text{eff}(m,n)} [(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(m-n)-}]. \quad (1)$$

Определение  $k_{\text{eff}(m,n)}$  возможно лишь при учете всех комплексов, присутствующих в системе, т.е. в результате решения системы однотипных уравнений (1). Однако, учитывая наличие в растворе большого количества комплексов, большую ошибку при определении  $k_{ij}$  (10–15%) и ошибки в определении полного набора комплексов, трудно ожидать, что полученные таким образом коэффициенты этой системы уравнений будут отражать истинный вклад отдельных комплексов в скорость процесса. В связи с этим оценивали средний состав комплексов, которые вносят наибольший вклад в  $k_{ij}$  как за счет высоких значений  $k_{\text{eff}(m,n)}$ , так и за счет больших концентраций  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ . Из уравнения (1) следует:

$$k_{ij} = \sum_m \sum_n k_{\text{eff}(m,n)} \beta_{m,n} a_{\text{Cu}^+}^m a_{\text{Cl}^-}^n = \sum_m \sum_n k_{m,n} a_{\text{Cu}^+}^m a_{\text{Cl}^-}^n. \quad (2)$$

С ростом  $[\text{CuCl}]_{\Sigma}$  понижается  $a_{\text{Cl}^-}$ , поскольку  $a_{\text{Cu}^+}$  и  $a_{\text{Cl}^-}$  взаимосвязаны:

$$[\text{CuCl}]_{\Sigma} = \sum_m \sum_n m \beta_{m,n} a_{\text{Cu}^+}^m a_{\text{Cl}^-}^n,$$

$$[\text{Cl}^-]_{\Sigma} = [\text{Cl}^-] + \sum_m \sum_n n \beta_{m,n} a_{\text{Cu}^+}^m a_{\text{Cl}^-}^n,$$

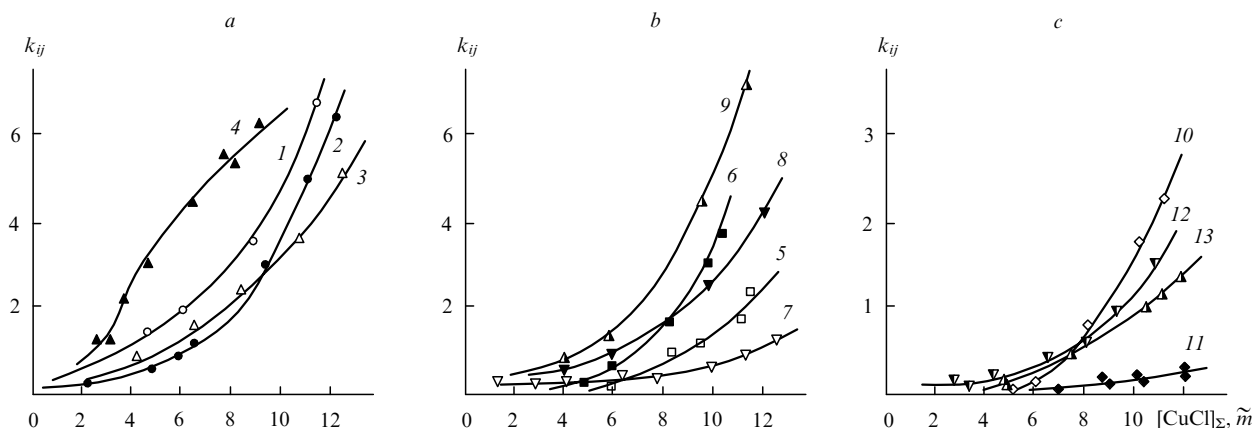


Рис. 26. Зависимость  $k_{ij}$  от концентрации CuCl: 1 —  $k_{1a} \cdot 10^3$ ; 2 —  $k_{2b} \cdot 10^5$ ; 3 —  $k_{3c} \cdot 10^7$ ; 4 —  $k_{4d} \cdot 0.5 \cdot 10^5$ ; 5 —  $k_{5e} \cdot 10^3$ ; 6 —  $k_{5f} \cdot 10^2$ ; 7 —  $k_{6g}$ ; 8 —  $k_{6h} \cdot 0.5 \cdot 10^5$ ; 9 —  $k_{7i} \cdot 0.5 \cdot 10^5$ ; 10 —  $k_{8j} \cdot 10^4$ ; 11 —  $k_{9k} \cdot 10^7$ ; 12 —  $k_{11m}$ ; 13 —  $k_{12n} \cdot 10^6$ .

поэтому независимое определение  $m$  и  $n$  невозможно. Показано,<sup>126, 127</sup> что во всем интервале значений  $a_{Cu^+}$ , которые встречаются в исследованных системах ( $a_{Cu^+} = 10^{-8} - 10^{-6}$ ), определяемые потенциометрическим методом  $a_{Cu^+}$  и  $a_{Cl^-}$  связаны между собой эмпирической зависимостью

$$a_{Cl^-} = \frac{a_{Cl^-}^0}{b a_{Cu^+}^g}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов  $b$  и  $g$  определяются экспериментально для каждого случая, представленного в табл. 12. Из уравнений (2), (3) получаем

$$k_{ij} = \sum_m \sum_n k_{m,n} a_{Cu^+}^m a_{Cl^-}^n = \sum_m \sum_n \frac{k_{m,n} (a_{Cl^-}^0)^n}{b^n} a_{Cu^+}^{m-ng} = \sum_k k_k a_{Cu^+}^{l_k}. \quad (4)$$

Средний наблюдаемый порядок ( $\hat{l}$ ) по  $a_{Cu^+}$  можно определить, аппроксимируя уравнение (4) уравнением (5)

$$k_{ij} = k_{eff(i,j)} a_{Cu^+}^{\hat{l}}, \quad (5)$$

где  $\hat{l} = \hat{m} - \hat{n}g$  — средневзвешенное значение, учитывающее величины  $l_k$  для каждого комплекса и долю скорости реакции ( $\theta_k$ ), определяемую участием  $k$ -го комплекса

$$\frac{d \ln k_{ij}}{d \ln a_{Cu^+}} = \hat{l} = \sum_k l_k \theta_k. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что величины  $\hat{n}$  и  $\hat{m}$  также являются средневзвешенными. В общем случае величина  $\hat{l}$  должна быть переменной, поскольку  $\theta_k$  может меняться при изменении  $[CuCl]_{\Sigma}$ . Постоянство величины  $\hat{l}$  в изученном интервале концентраций CuCl для всех процессов говорит о близости значений  $m(n)$  комплексов, вносящих основной вклад в  $k_{ij}$ . Для оценки значений  $m$ ,  $n$  и состава исходных комплексов  $(Cu_m Cl_y)^{(y-m)-}$  ( $y \neq n$  при отщеплении или присоединении  $Cl^-$  на отдельных стадиях реакции) использовали уравнение

$$\hat{m} = \frac{\hat{l}}{1-g} + \frac{\hat{q}g}{1-g} = \hat{m}_{\min} + \frac{\hat{q}g}{1-g}, \quad (7)$$

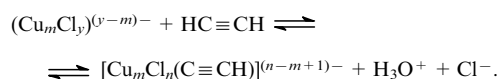
где  $\hat{q} = \hat{n} - \hat{m}$ .

При этом предполагали, что в реакциях с ацетиленовыми соединениями не участвуют многозарядные комплексы, образующиеся в незначительных количествах в концентри-

рованных растворах  $CuCl$ ,<sup>22, 30, 31, 33</sup> поэтому анализ состава комплексов  $(Cu_m Cl_y)^{(y-m)-}$  был ограничен значениями  $y - m = 1, 2$ . Кроме этого, предполагали, что при образовании  $\pi$ -комплекса ацетилен замещает молекулу воды, сохраняя заряд комплекса. Тогда величины в уравнении (7) могут принимать значения 0, 1, 2 и 3 в зависимости от наличия в механизме стадий с отщеплением одного иона  $Cl^-$  ( $y = n + 1$ ,  $\hat{q} = 0, 1$ ) и стадий превращения интермедиатов с участием одного иона  $Cl^-$  ( $y = n - 1$ ,  $\hat{q} = 2, 3$ ), а также от наличия механизмов, в которых  $y = n$  ( $\hat{q} = 1, 2$ ). При этом значения  $\hat{m}$  будут меняться от  $\hat{m}_{\min}$  ( $\hat{q} = 0$ ) до  $\hat{m}_{\min} + 3g/(1-g)$ . Физический смысл при таких допущениях имеют значения  $\hat{m} \geq 1$  и  $\hat{n} \geq \hat{m}$ .

Зависимость  $k_{ij}$  от  $[CuCl]_{\Sigma}$  представлена на рис. 26. Хотя во всех случаях наблюдается рост  $k_{ij}$  с увеличением  $[CuCl]_{\Sigma}$ , характер  $k_{ij} = f[CuCl]_{\Sigma}$  заметно различается для разных реакций (см. табл. 11). Для реакций димеризации (8), гидроцианирования (11) ацетилена, гидратации метилацетилена (6h и 7i) и ацетилена (5f), а также для реакций с цикlopentadiеном (12), резкий рост  $k_{ij}$  начинается лишь при  $[CuCl]_{\Sigma} \geq 5 \hat{m}$ , т.е. в области концентраций, где в заметных количествах появляются многоядерные комплексы ( $Cu_3 Cl_4^-$ ,  $Cu_3 Cl_5^{2-}$ ,  $Cu_4 Cl_5^-$ ,  $Cu_4 Cl_6^{2-}$  и др.). Только для реакции с HCl (4d) наблюдаемый порядок по  $[CuCl]_{\Sigma}$  меньше единицы. Значения наблюдаемых порядков по  $a_{Cu^+}$  ( $\hat{l}$ ) приведены в табл. 13.

В реакциях гидроцианирования (11) и диеновой конденсации (12) ацетилена, в которых имеются лимитирующие стадии, участвуют комплексы  $(Cu_m Cl_n CN)^{(n-m+1)-}$  и  $[Cu_m Cl_n (C \equiv CH)]^{(n-m+1)-}$ ; они образуются в результате замещения иона  $Cl^-$



Поэтому для реакций (11) и (12)  $y = n + 1$  (при  $q = 0, 1$ ),  $\hat{m}_{\min} = 3.6 - 5.0$ . В реакциях (8)–(10), которые проходят без лимитирующей стадии,  $\hat{q}$  отражает состав переходного состояния ( $y = n$ ). В реакциях (8), (9), (12) участвуют многоядерные комплексы с  $m = 3 - 7$  (см. табл. 13).

Подтверждением участия многоядерных комплексов Cu(I) в процессе димеризации ацетилена (8) являются спектрофотометрические исследования зависимости скорости димеризации от концентрации «желтых» комплексов  $(Cu_4 Cl_4 (C \equiv CH))^-$  и  $Cu_4 Cl_5 (C \equiv CH)^{2-}$  и их состава как функции  $a_{Cu^+}$ ,  $a_{Cl^-}$ ,  $p_{C_2H_2}$  и  $[H_3O^+]^{58}$  (см. раздел III), а также выделенные в кристаллическом виде образующиеся в каталитической системе Ньюленда медь-хлоридные и этилильные комплексы (их строение рассмотрено в разделах II и III).

Таблица 13. Значения  $\hat{m}$  и вероятностный состав исходных комплексов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^{(y-m)-}$ .

$k_{ij}$	$\hat{l}$	$g$	$\hat{q} = 0$		$\hat{q} = 1$		$\hat{q} = 2$		$\hat{q} = 3$	
			$\hat{m}_{\min}$	$\hat{m}$	$(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^{(y-m)-}$		$\hat{m}$	$(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^{(y-m)-}$	$\hat{m}$	
$k_{1a}$	0.73	0.29	1.03				1.85	$\text{CuCl}_2^-, \text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$	2.25	
$k_{2b}$	0.88	0.33	1.31				2.30	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-, \text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$	2.79	
$k_{3c}$	1.10	0.33	1.64				2.65	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-, \text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$	3.12	
$k_{4d}$	0.71	0.33	1.06				2.26	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-, \text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$	2.54	
$k_{5e}$	0.63	0.32	—	1.49	$\text{CuCl}_2^-, \text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$		1.96	$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$		
$k_{5f}$	1.16	0.29	1.64	2.04	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$		2.45	$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}, \text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$		
$k_{6g}$	0.67	0.33	1.00	1.49	$\text{CuCl}_2^-, \text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$		1.99	$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$		
$k_{6h}$	0.77	0.47	1.45	2.34	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-, \text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$		3.23	$\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}, \text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$		
$k_{7i}$	0.99	0.47	1.87	2.75	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-, \text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$		3.64	$\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}, \text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$		
$k_{8j}$	2.60	0.32	3.83	4.30	$\text{Cu}_4\text{Cl}_5^-, \text{Cu}_5\text{Cl}_6^-$		4.76	$\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}, \text{Cu}_5\text{Cl}_7^{2-}$		
$k_{9k}$	0.13	0.33	—	—	—		1.18	$\text{CuCl}_3^{2-}, \text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$		
$k_{10l}$	0.64	0.33	—	1.45	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-, \text{CuCl}_2^-$		1.94	$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$		
$k_{11m}$	2.21	0.39	3.62	4.26	$\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}, \text{Cu}_5\text{Cl}_7^{2-}$					
$k_{12n}$	1.52	0.60	3.80	5.30	$\text{Cu}_5\text{Cl}_7^{2-}, \text{Cu}_6\text{Cl}_8^{2-}$					
$k_{12o}$	2.02	0.60	5.05	6.55	$\text{Cu}_7\text{Cl}_9^{2-}$					

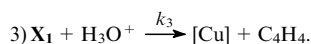
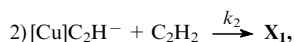
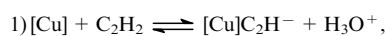
Примечание. При  $\hat{q} = 0$  в реакциях (11) и (12) участвуют комплексы  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^-$  с  $m = 3$  и 4 (каталитические системы  $m, n$ ),  $m = 5$  (каталитическая система  $o$ ).

## 2. Кинетические и кристаллохимические аспекты механизма олигомеризации ацетилена по Ньюленду

Всестороннее исследование кинетики димеризации<sup>58, 95, 125, 128–131</sup> и тримеризации<sup>124, 125</sup> ацетилена позволило сформулировать основные черты механизма этих реакций. Рассмотрим подробнее реакцию димеризации ацетилена (8) (см. табл. 11) с образованием винилацетилена (ВА). При постоянных активностях  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , т.е. при постоянных концентрациях активных в катализе комплексов скорость реакции  $r_{\text{VA}}$  описывается уравнением

$$r_{\text{VA}} = \frac{k_{\text{H}} p_{\text{C}_2\text{H}_2}^2}{k p_{\text{C}_2\text{H}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (8)$$

Этому уравнению соответствует двухстадийный механизм без лимитирующей стадии, где символом  $[\text{Cu}]$  обозначается медь-хлоридный комплекс



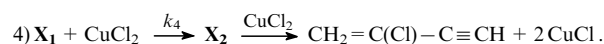
Стадии 1 и 2, однозначно следующие из кинетики, дополнены стадией 3, необходимой для получения итогового стехиометрического уравнения каталитической реакции (8). Установлено также, что константа  $k$  в знаменателе не зависит от  $[\text{CuCl}]_{\Sigma}$  (и  $a_{\text{Cu}^+}$ ), но зависит от  $a_{\text{Cl}^-}$  ( $k = k'/a_{\text{Cl}^-}$ ). Это обстоятельство приводит к уравнению

$$r_{\text{VA}} = \frac{k' p_{\text{C}_2\text{H}_2}}{k' p_{\text{C}_2\text{H}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}, \quad (9)$$

согласно которому  $\text{Cl}^-$  выделяется в той же стадии, что и  $\text{H}_3\text{O}^+$  (стадия 1 или следующая за ней квазиравновесная стадия).

Информация о составе интермедиата  $\text{X}_1$  (и в некоторой степени о его природе) была получена при изучении кинетики синтеза винилацетилена и 2-хлорвинилацетилена (CVA) в системах, содержащих дополнительно небольшие концентрации ( $\sim 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ )  $\text{CuCl}_2$ .<sup>132, 133</sup> В присутствии  $\text{CuCl}_2$

превращение интермедиата  $\text{X}_1$  происходит по двум параллельным маршрутам — стадиям 3 и 4



В этих условиях сумма скоростей  $r_{\text{VA}}^*$  и  $r_{\text{CVA}}$  равна скорости образования  $\text{X}_1$  (т.е.  $r_{\text{VA}}$ ), а отношение скоростей описывается уравнением

$$\frac{r_{\text{VA}}^*}{r_{\text{CVA}}} = \bar{K} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CuCl}_2]}, \quad (10)$$

где  $\bar{K} = k_3/k_4$ .

В результате уравнение скорости образования винилацетилена включает концентрацию иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который участвует в стадии 3 после необратимой стадии 2

$$r_{\text{VA}}^* = \frac{k_{\text{H}} p_{\text{C}_2\text{H}_2}^2}{k p_{\text{C}_2\text{H}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{\bar{K}[\text{H}_3\text{O}^+]}{\bar{K}[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{CuCl}_2]}. \quad (11)$$

Вследствие этого скорость образования винилацетилена ( $r_{\text{VA}}^*$ ) при изменении  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  проходит через максимум. Было предположено, что интермедиат  $\text{X}_1$  состава  $[\text{Cu}]\text{C}_4\text{H}_3$  получается в результате внедрения ацетилена по связи  $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , т.е. является  $\beta$ -этинилвинильным производным меди  $\text{CuCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ . Его реакция (последовательно с двумя молекулами  $\text{CuCl}_2$ ) приводит к хлорвинилацетилену. Аналогичный процесс протекает при взаимодействии  $\text{CuCH}=\text{CHCl}$  с двумя молекулами  $\text{CuCl}_2$  с образованием  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  (параллельно происходит ацидолиз до  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ).<sup>134, 135</sup> Образование хлорвинилацетилена из интермедиата  $\text{X}_1$  (он является общим интермедиатом для винил- и хлорвинилацетиленов) подтверждается также и тем, что в указанных системах и условиях хлорвинилацетилен не является продуктом превращения ни винилацетилена, ни диацетилена, ни винилиденхлорида, ни винилхлорида.<sup>132, 133</sup> Результаты изучения влияния добавления  $\text{HgCl}_2$  на синтез винилацетилена привели к выводу,<sup>131</sup> что повышение кислотности систем  $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  при добавлении  $\text{HgCl}_2$  связано с обменной реакцией, приводящей к появлению стабильного по отношению к  $\text{HCl}$  ртутьорганического производного  $\text{ClHgCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ , из которого винилацетилен

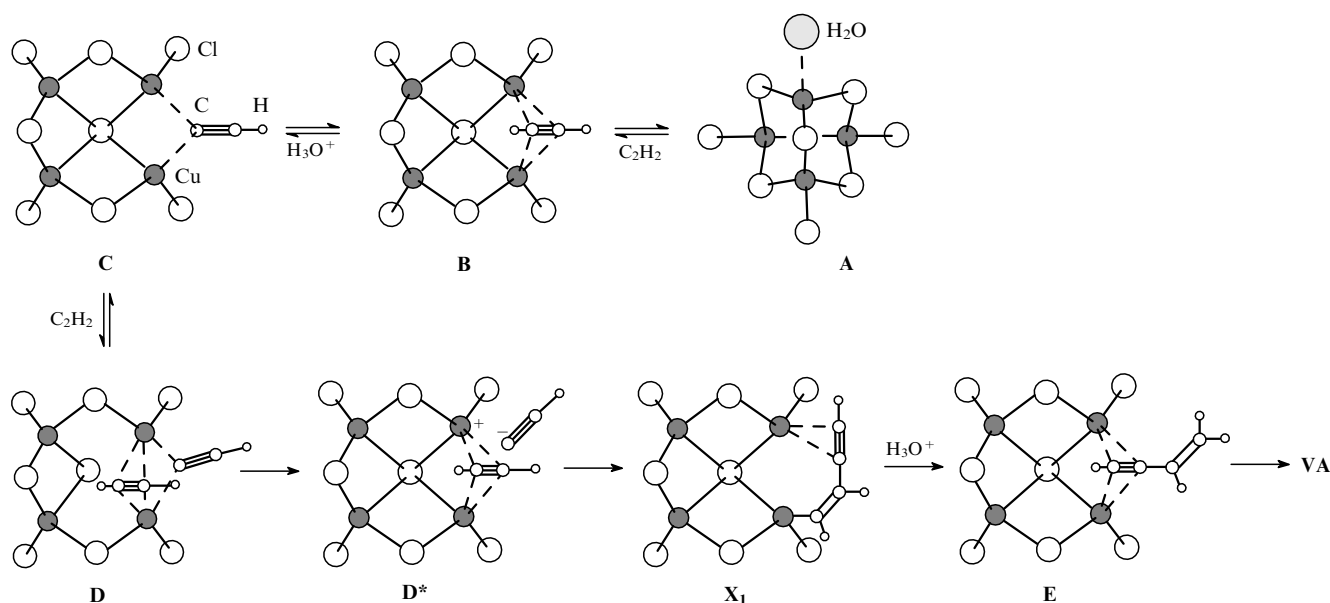
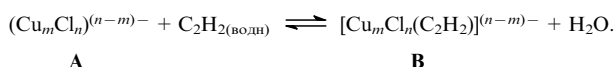


Рис. 27. Структурные изменения в ходе каталитической олигомеризации ацетилена.

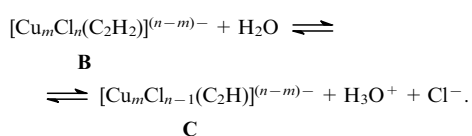
можно выделить только при действии концентрированной HCl.

Рассмотрим более подробно стадии 1–3. Активация ацетилена, приводящая к его депротонированию (стадия 1) осуществляется, скорее всего, в ходе нескольких реакций, первая из которых — образование  $\pi$ -комплексов **B**



Кинетический анализ показывает, что вытеснение  $\text{Cl}^-$  на этой стадии противоречит уравнению (9). Образование  $\pi$ -комплекса может происходить или в ходе замещения координированной молекулы воды, или в результате разрыва связи  $\mu\text{-Cl}$  без замещения  $\text{Cl}^-$ . Возможно также замещение мостикового атома хлора с его передвижением на другие координационные вакансии. Исходя из предположения о том, что ближний порядок растворенных комплексов в концентрированном растворе (близком к таковому в расплаве), например  $\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$  (см.<sup>48,49</sup>), соответствует строению комплекса **9a** в кристаллическом состоянии ( $T_{\text{пл}} \approx 80^\circ\text{C}$ ), процесс замещения воды можно представить схемой на рис. 27. В этом процессе образование интермедиата **B** сопровождается перемещением мостикового атома хлора в комплексе **A** на координационное место, ранее принадлежавшее молекуле кристаллизационной воды (на рис. 27 заштрихована). Интермедиат **B** (точнее, координационный  $\pi$ -узел) аналогичен по своему строению одному из  $\pi$ -комплексов (**20**, **21a,b**, **22**, **23**).

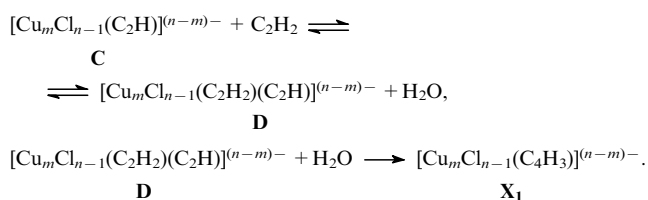
Взаимодействие  $\pi$ -комплекса (**B**) с молекулой воды приводит к образованию ацетиленидного (этинильного) интермедиата **C**. При этом ион  $\text{Cl}^-$  может уходить одновременно с  $\text{H}_3\text{O}^+$ , но может выделяться и в следующей квазиравновесной стадии без изменения вида кинетического уравнения



Из огромного разнообразия структур этинильных соединений (см. раздел III) интермедиату **C**, существование которого без особых оснований предполагали в работе<sup>96</sup>, соответствуют комплексы **43** и **44** (см. рис. 13).

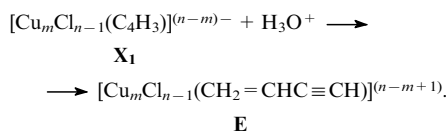
Как отмечалось выше, поддержание постоянными  $a_{\text{Cu}^+}$  и  $a_{\text{Cl}^-}$ , т.е. концентрации активного медь-хлоридного комплекса при варьировании парциального давления ацетилена ( $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$ ) и  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , позволяет судить о том, какое именно из существующих в растворе  $\sigma$ -металлоорганических соединений является промежуточным в каталитической реакции. В синтезе винилацетилена — это несимметричный этинильный комплекс. В растворе в зависимости от pH существуют и другие «желтые» комплексы, например симметричный ацетиленидный комплекс  $[(\text{Cu}_2\text{C}_2)\text{Cu}_p\text{Cl}_q]^{(q-p)-}$ , находящийся в равновесии с ионом  $[\text{Cu}_m\text{Cl}_{n-1}(\text{C}_2\text{H}_2)]^{(n-m)-}$ . Этот неактивный комплекс входит в материальный баланс по  $[\text{CuCl}]_2$ . Поэтому скорость реакции синтеза винилацетилена проходит через максимум при изменении концентрации HCl, если не поддерживать постоянной концентрацию  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$  (см.<sup>128</sup>). Максимум скорости наблюдается в интервале  $\text{pH} = 1.5\text{--}0.9$  ( $[\text{HCl}] = 0.05\text{--}0.15 \text{ м}$ ), при этом увеличение кислотности раствора ( $\text{pH} < 1.5$ ) приводит к разрушению симметричного и увеличению концентрации несимметричного  $[\text{Cu}]_2\text{C}_2\text{H}$  ацетилениды. Дальнейшее повышение кислотности приводит к исчезновению этого интермедиата и падению скорости до нуля. Образование комплекса с фрагментом  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  типа **45** при  $\text{pH} = 4$  и низкой температуре полностью согласуется с этими соображениями и наблюдениями.

Следующая стадия процесса Ньюленда (стадия 2), приводящая к интермедиату **X1**, судя по всему, является реакцией внедрения ацетилена по связи  $\text{Cu}-\text{C}_2\text{H}$  с образованием фрагмента  $\text{CuCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ , при ацидолизе которого получается  $\text{C}_4\text{H}_4$ . Ниже представлены стадии превращения интермедиата **C** в интермедиат **X1** (см. рис. 27).



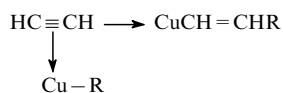
Стадия ацидолиза **X1** (электрофильное замещение ионом  $\text{H}^+$  атома Cu во фрагменте  $\text{Cu}-\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ ) не вызывает никаких сомнений. Эта стадия подтверждается кинетически (уравнение (11)). Реакция протекает очень легко даже с водой.<sup>136, 137</sup>

Стадии такого типа встречаются также в реакциях гидратации, гидрохлорирования и гидроцианирования ацетилена.<sup>13</sup>



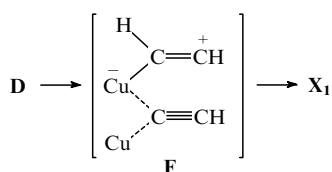
Интермедиат **E** распадается с образованием винилацетилена (он может вытесняться ацетиленом) или участвует в процессе тримеризации ацетилена до гекса-1,5-диен-3-ина (дивинилацетилен (DVA)).

Наиболее важная и трудная для понимания стадия процесса — внедрение ацетилена с образованием интермедиата **X**<sub>1</sub>. Сам факт внедрения не вызывает сомнений, поскольку реакции купратов  $\text{R}_2\text{Cu}\cdot\text{MgX}$  и  $\text{RCu}\cdot\text{MgX}_2$  с алкинами хорошо известны<sup>136, 137</sup> и протекают в мягких условиях стереоселективно (100% *син*-присоединение). Вопрос в том, как происходит процесс внедрения? В одноядерном варианте стадия внедрения

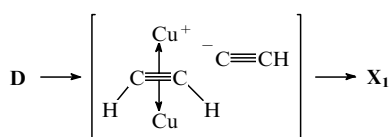


не является элементарным согласованным процессом, поскольку  $d^{10}$ -конфигурация и  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей  $\text{Cu(I)}$  делает такой процесс запрещенным по симметрии.<sup>138</sup> Формально возможны три варианта.

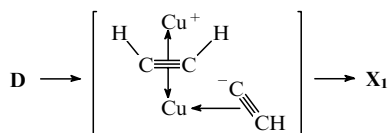
1. Образование на первой необратимой стадии металлкарбениевого иона (**F**) с последующим быстрым переносом этинильной группы и образованием интермедиата **X**<sub>1</sub>.



2. Диссоциация связи  $[\text{Cu}](\mu\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CH})$  с образованием контактной ионной пары с последующим присоединением карбаниона к  $\eta^2$ -координированному ацетилену.



3. Диссоциация мостиковой связи  $[\text{Cu}](\mu\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CH})$  с переходом этинильной группы в  $\eta^2$ -состояние с последующим присоединением к  $\eta^2$ -алкину карбаниона  $\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}^-$ .



Вариант 1 рассмотрен<sup>13</sup> для реакций катионных комплексов  $\text{Pt(II)}$  с алкинами и его предполагают<sup>13</sup> для реакций с участием  $\text{Hg}^{2+}$ , но он менее вероятен для галогенидов  $\text{Cu(I)}$ . Вариант 3 более интересен, так как в реакции участвует более мягкий нуклеофил и слабое основание ( $\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}^-$ ). Варианты 2 и 3 к тому же лучше объясняют высокую стереоселективность процессов внедрения алкинов. Для обсуждения этих вариантов воспользуемся сведениями о строении комплексов  $(\text{PyH})_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{12}(\text{C}\equiv\text{CH})$  (**44**) и  $\text{NH}_4\text{Cu}_8\text{Cl}_9(\text{HC}\equiv\text{CH})_4 \cdot 2/5 \{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{CuCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  (**23**). Кристаллохимический анализ показал, что эти соединения генетически взаимосвязаны (рис. 28). Общим для обоих

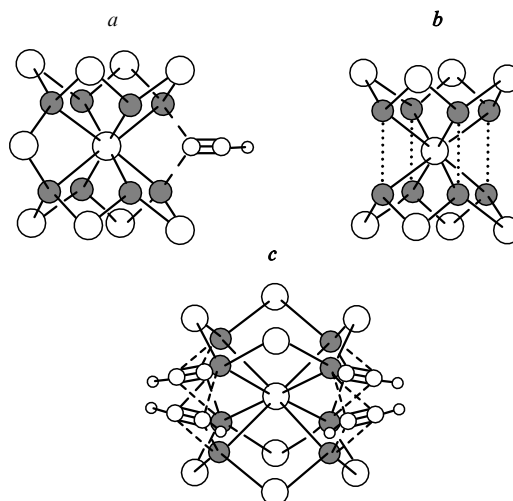
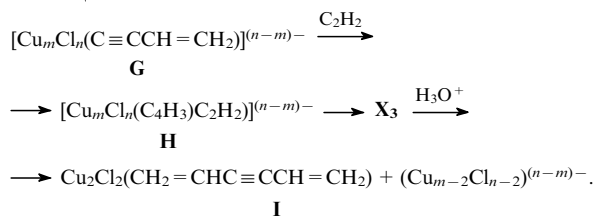


Рис. 28. Структурный фрагмент комплекса  $(\text{PyH})_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{12}(\text{C}\equiv\text{CH})$  (**44**) (a), субъединица  $\text{Cu}_8\text{Cl}_9$  (b) и структурный фрагмент комплекса  $\text{NH}_4\text{Cu}_8\text{Cl}_9(\text{HC}\equiv\text{CH})_4 \cdot 2/5 \{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{CuCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  (**23**) (c).

комплексов является субъединица  $(\text{Cu}_8\text{Cl}_9)$  (рис. 28,b), в которой находятся четыре пары «матриц»  $[\text{Cu}_2]$  с расстоянием  $\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 2.8 \text{ \AA}$ . В случае, когда на каждой матрице  $[\text{Cu}_2]$  осуществляется координирование одной молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$   $\eta^2, \eta^2$ -способом, возникает структурный фрагмент, показанный на рис. 28,c. Если на матрице  $[\text{Cu}_2]$  координируется лиганд  $\eta^1, \eta^1\text{-C}\equiv\text{CH}$ , возникает фрагмент (a). Родство фрагментов (a) и (c) подсказывает возможную стереохимию второго и третьего вариантов превращения интермедиата **D** в **X**<sub>1</sub>. Вероятно, интермедиат **D** образуется путем замещения  $\sigma$ -координированного  $\mu_4\text{-Cl}$  лиганда в комплексе с ацетиленом ( $\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-C}_2\text{H}_2$ ). При этом в возникшем комплексе **D** (см. рис. 27) содержится одновременно несколько лигандов, координированных на матрице  $[\text{Cu}_2]$ :  $\eta^1, \eta^1\text{-C}\equiv\text{CH}$  и  $\eta^2, \eta^2\text{-C}_2\text{H}_2$ . Для превращения интермедиата **D** в **X**<sub>1</sub> возможны два варианта. Вариант 2, с точки зрения стереохимии, является наиболее предпочтительным и представляется как разрыв  $\eta^1$ -связи  $\text{Cu}-\text{C}$  с образованием контактной ионной пары **D**\* (см. рис. 27). Ион  $\text{C}_2\text{H}^-$  быстро атакует один из атомов  $\text{C}^{\delta+}$   $\pi$ -связанной молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$ . В случае реализации варианта 3 лиганд  $\eta^1, \eta^1\text{-C}\equiv\text{CH}$  должен превратиться в лиганд  $\eta^1, \eta^2\text{-C}\equiv\text{CH}$ . Затем может произойти разрыв  $\eta^1$ -связи  $\text{Cu}-\text{C}$  и атака  $\eta^2$ -координированным анионом  $\eta^2$ -ацетилена. Протолиз интермедиата **X**<sub>1</sub> приводит к возникновению  $\pi$ -координированного винилацетилена (рис. 27, интермедиат **E**).

Комплекс  $[\text{Cu}_m\text{Cl}_n(\text{C}_4\text{H}_4)]^{(n-m)-}$  (**E**) может депротонироваться с образованием интермедиата **G** (типа **55**, см. рис. 22), который, судя по кинетическим данным, превращается в дивинилацетилен



Протолиз интермедиата **X**<sub>3</sub> (аналога **X**<sub>1</sub>) приводит к интермедиату **I** (комплекс **34**).

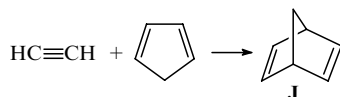
Интермедиат **X**<sub>1</sub> имеет возможность взаимодействовать еще с одной молекулой ацетилена (через  $\pi$ -комплекс), которая может внедряться по связи  $\text{Cu}-\text{CH}=\text{}$ , поскольку внедрение алкинов по связи  $\text{Cu(I)}-\text{алкенил}$  происходит достаточно легко.<sup>137</sup> В результате образуется гекса-1,3-диен-



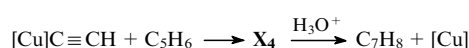
5-ин (изомер дивинилацетилена). Эта схема его образования при определенных допущениях согласуется с кинетическими данными.<sup>13</sup>

### 3. Реакции присоединения к ацетилену цикlopентадиена и HCN

Реакция Дильса – Альдера (12) между ацетиленом и цикlopентадиеном с образованием норборнадиена **J** протекает эффективно в очень концентрированных растворах CuCl.

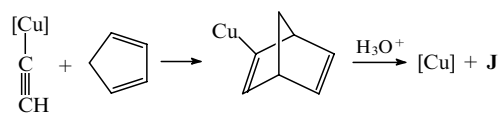


В этой реакции участвуют более многоядерные комплексы — Cu<sub>5</sub>, Cu<sub>6</sub>, Cu<sub>7</sub>. Процесс включает лимитирующую стадию, поскольку взаимодействие

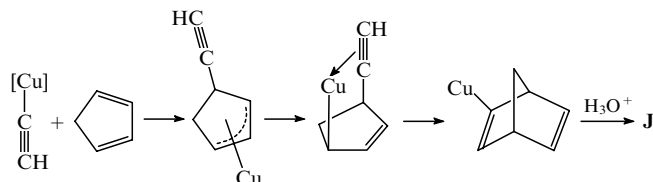


протекает медленнее, чем реакция этинильного интермедиата с C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Здесь следует рассмотреть два возможных механизма образования и превращения X<sub>4</sub>.

1. Классический диеновый синтез — [4+2]-циклоприсоединение, происходящее с активным (поляризованным) диенофилом.



2. Внедрение диена по связи Cu–C с образованием η<sup>3</sup>-аллильного интермедиата с последующим повторным внутримолекулярным внедрением C≡CH по связи Cu–C.



Реакция гидроцианирования ацетилена (11, см. табл. 12) с образованием акрилонитрила протекает в более кислых растворах CuCl (содержание HCl до 3 мас.%). Процесс включает лимитирующую стадию, и при постоянных значениях a<sub>Cu+</sub> и a<sub>Cl-</sub> описывается уравнением

$$r_{11m} = \frac{k_{11m} P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{HCN}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (12)$$

Если не поддерживать концентрацию активных комплексов постоянной, то скорость реакции проходит через максимум и при изменении концентрации H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, и при изменении P<sub>HCN</sub>.<sup>126</sup> Хотя наличие лимитирующей стадии не позволяет сделать заключение об участии в ней свободного иона CN<sup>-</sup> или комплекса, содержащего фрагмент ~CuCN, совокупность экспериментальных данных дает основание говорить о схеме механизма, аналогичной реакции димеризации ацетилена. Концентрация свободных цианид-ионов в кислых растворах CuCl не может быть выше 10<sup>-9</sup>–10<sup>-10</sup> моль · л<sup>-1</sup>, что так же, как и в случае аниона HC≡C<sup>-</sup> в реакции димеризации ацетилена, делает маловероятной атаку π-координированного ацетилена свободным цианид-ионом из раствора.

Катализ реакции гидроцианирования ацетилена в концентрированных растворах обеспечивает возможность создания высоких концентраций медь-цианидного комплекса ~CuC≡N. Так, в системе CuCl–NH<sub>4</sub>Cl–H<sub>2</sub>O концентрация

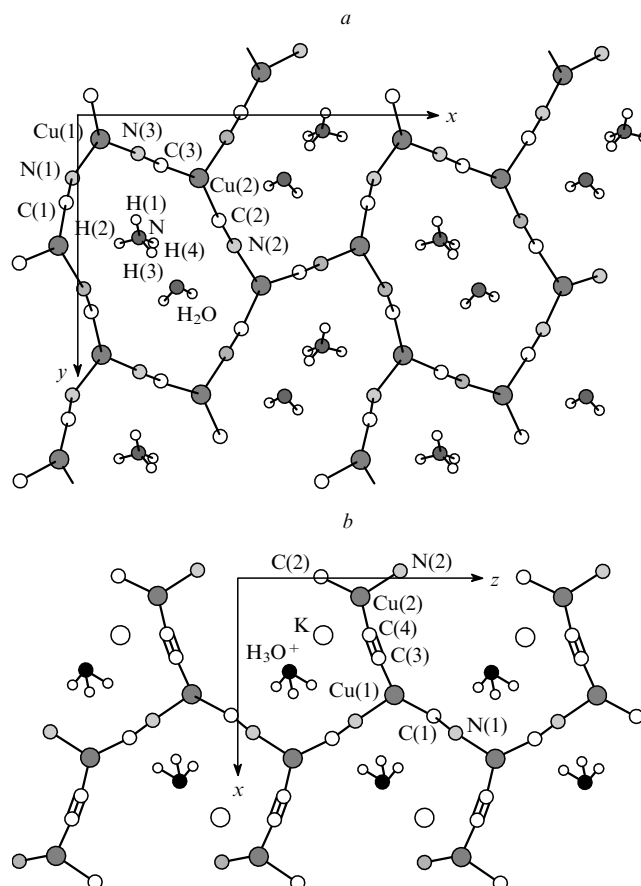


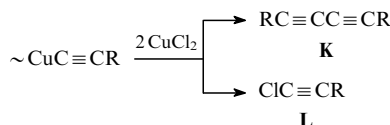
Рис. 29. Анионы [Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> в структуре комплекса NH<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>139</sup> (a) и [Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(C≡C)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> в структуре комплекса [K(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>][Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(C≡C)]<sup>18</sup> (b).

растворенного CuCN может достигать 15 мас.%. При пропускании HCN в эти системы в зависимости от концентрации HCl могут образоваться различные моно- и полицианидные комплексы меди: [Cu<sub>m</sub>Cl<sub>n-1</sub>(CN)]<sup>(n-m)-</sup> и [Cu<sub>m</sub>Cl<sub>n-x</sub>(CN)<sub>x</sub>]<sup>(n-m)-</sup>. Повышенная реакционная способность многоядерных цианидных комплексов связана также с их мостиковой структурой, такой же, как в комплексе NH<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>139</sup> (рис. 29,a) или KCu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.<sup>140</sup> Мостиковая структура позволяет также удерживать CN<sup>-</sup> в виде аниона в координационной сфере комплекса (Cu<sup>+</sup>C<sup>-</sup>≡NCu) в процессе внедрения ацетилена по связи Cu–CN. Образующийся после ацидолиза интермедиата CuCH=CHC≡NCu акрилонитрил может координироваться с образованием π-комплекса типа 2 CuCl · CH<sub>2</sub>=CHCN,<sup>141</sup> в котором молекула акрилонитрила является мостиковым η<sup>2</sup>- (по связи C=C) и η<sup>1</sup>- (по атому N) лигандом. Интересно отметить, что ион CN<sup>-</sup> способен замещаться в структуре цианидного комплекса KCu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O дианионом C<sub>2</sub><sup>2-</sup> (рис. 29,b) с образованием комплекса [K(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>][Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(C≡C)].<sup>18</sup>

### 4. Участие этинильных комплексов меди в гомогенных окислительных превращениях алкинов в системах CuCl–MCl–CuCl<sub>2</sub>

В концентрированных растворах CuCl в присутствии CuCl<sub>2</sub> протекают многие окислительные превращения ацетилена и алкинов.<sup>13,142</sup> Как мы уже отмечали, из ацетилена в таких системах образуются 2-хлорбут-1-ен-3-ин,<sup>132,133</sup> транс-1,2-дихлорэтилен и 1,1-дихлорэтилен.<sup>134,135</sup> Растворимые σ-этильные производные участвуют также в окислительной

дегидроконденсации алкинов с образованием замещенных диацетиленов **K**<sup>13, 143</sup> и в реакции заместительного окислительного хлорирования, приводящей к хлоралкинам **L**.<sup>144–147</sup>



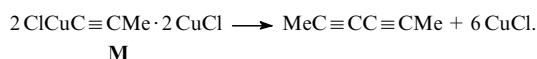
Особенность каталитических систем  $\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$  ( $\text{CuCl}_2$  является катализатором в присутствии  $\text{O}_2$  или в электрохимической системе) — образование очень характерных для меди гетеровалентных многоядерных комплексов.<sup>148</sup> Описана<sup>15</sup> структура простейшего представителя таких комплексов —  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ . В полиядерной цепочке  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_4)_n^{n-}$  симметрия медных центров для  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  различна.

В катализе реакций присоединения по связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  молекул  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_6$  важную роль играют именно концентрированные растворы, позволяющие достигать высоких концентраций интермедиатов ( $\sim \text{CuC}\equiv\text{CR}$ ,  $\sim \text{CuCN}$ ,  $\sim \text{CuCH}=\text{CHX}$ ). В окислительных превращениях алкинов перенос электронов с  $\text{CuR}$  на  $\text{CuCl}_2$  в смешанных комплексах происходит настолько быстро ( $k = 0.5 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ ),<sup>149</sup> что реакции протекают с заметной скоростью и в относительно разбавленных по  $\text{CuCl}$  растворах (например, при концентрациях  $\text{LiCl}$  5,  $\text{CuCl}$  0.2 и  $\text{CuCl}_2$  0.5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ). Были получены кинетические уравнения для некоторых реакций в таких системах в условиях постоянной и высокой концентрации катионного фона ( $\text{Li}^+$ ), когда  $[\text{CuCl}]_{\Sigma} \propto [(\text{CuCl}_n)^{(n-1)-}]$  и  $[\text{CuCl}_2]_{\Sigma} \propto [(\text{CuCl}_n)^{(n-2)-}]$ . Так, скорость окислительной димеризации метилацетилена (МА) описывается уравнением<sup>142</sup>

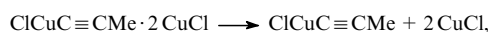
$$r_{\text{DDA}} = \frac{k_{\text{DDA}} p_{\text{MA}} [\text{CuCl}_2] [\text{CuCl}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (13)$$

где DDA — диметилдиацетилен.

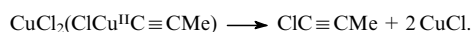
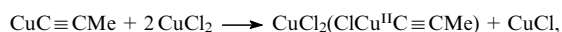
Процесс идет с участием интермедиата  $\text{CuC}\equiv\text{CMe}$  и включает лимитирующую стадию, в переходное состояние которой входят ионы  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  —  $[2\text{Cu(I)} \cdot \text{Cu(II)}(\text{C}\equiv\text{CR})]^\ddagger$ . Следует отметить, что даже в относительно разбавленных растворах в реакции участвуют две молекулы  $\text{CuCl}$ , необходимые, вероятно, для стабилизации предполагаемого интермедиата — этинильного комплекса меди(II) ( $\text{ClCuC}\equiv\text{CMe}$ ). Из кинетических данных<sup>142</sup> следует, что две молекулы интермедиата распадаются с образованием диалкина



Можно предполагать, что этинильная группа в комплексе **M** является  $\mu_3$ - $\eta^1, \eta^2, \eta^2$ -лигандом. Возможно также, что две молекулы  $\text{CuCl}$  выполняют роль катализаторов в реакции образования  $\text{ClCu}^{\text{II}}\text{C}\equiv\text{CMe}$



Реакция  $\sim \text{Cu}^{\text{I}}\text{C}\equiv\text{CMe}$  с двумя молекулами  $\text{CuCl}_2$  приводит к 1-хлорпроп-1-ину (CP). Он образуется в две стадии, первая из которых является лимитирующей.



Скорость реакции описывается уравнением

$$r_{\text{CP}} = \frac{k_{\text{CP}} p_{\text{MA}} [\text{CuCl}_2]^2 [\text{CuCl}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (14)$$

Отметим, что гетеровалентные комплексы меди с органическими лигандами ( $\sigma$ - и  $\pi$ -типа) пока не обнаружены, хотя комплекс **15a** можно отнести к гетеровалентным металло-органическим комплексам, поскольку в его структуре, помимо комплекса-«хозяина», построенного с участием  $\text{Cu(I)}$ , присутствуют ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , занимающие октаэдрические пустоты, и частицы  $\text{CuC}\equiv\text{CH}$ , выполняющие роль «гостя».

## V. Заключение

Анализ экспериментального материала, полученного при изучении состава и строения комплексов  $\text{M}_{(n-m)}\text{Cu}_m\text{Cl}_n$  в растворах и в твердой фазе,  $\pi$ -комплексов меди(I) с ацетиленом и его производными,  $\sigma$ -этинильных соединений, а также кинетики каталитических превращений алкинов в системах  $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  позволяет обнаружить специфические черты координационной химии галогенидных комплексов меди(I) и особенности поведения меди(I) как катализатора превращений ацетиленовых соединений.

Образование координационных полиэдров за счет мостиковых хлоридных (бромидных) лигандов, в которых  $\text{Cl}^-$  выступает как  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ -,  $\mu_4$ -лиганд, приводит к появлению малозарядных многоядерных ассоциатов  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ , способных эффективно взаимодействовать с ацетиленом и алкинами с образованием разнообразнейших  $\pi$ - и  $\sigma$ -металлоорганических соединений.

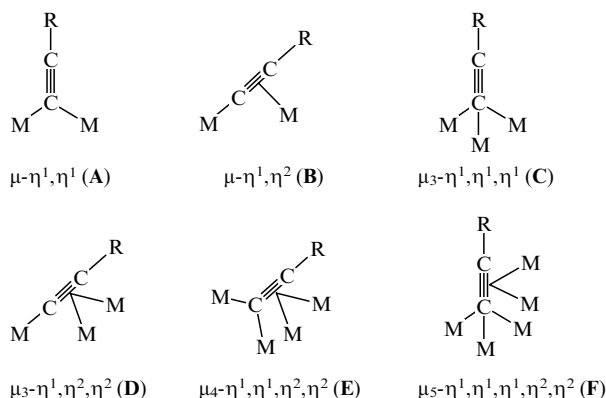
Геометрия  $\pi$ -координационных полиэдров атомов  $\text{Cu(I)}$  и  $\pi$ -активированной на металлическом центре кратной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  в образующихся  $\pi$ -комплексах  $\text{CuCl}$  с ацетиленом и его производными, а также большая эффективность  $\pi$ -взаимодействия  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})$  по сравнению с  $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$  согласуются с представлениями о расщеплении двух вырожденных  $\pi$ -МО в процессе  $\pi$ -связывания с  $\text{Cu(I)}$  на две отличающихся между собой по энергии МО ( $\pi_{\parallel}$  и  $\pi_{\perp}$ ). Это повышает реакционную способность алкинов. На примере меди(I)-галогенидных  $\pi$ -комплексов органических соединений, содержащих связь  $\text{C}\equiv\text{C}$ , выявлено существование двух качественно различных способов  $\pi$ -связывания групп  $\text{C}\equiv\text{C}$  с атомами  $\text{Cu(I)}$ , которые характеризуются различной эффективностью  $\pi$ -взаимодействия: первый способ реализуется при вероятном участии одновременно  $\pi_{\parallel}$ -,  $\pi_{\perp}$ - и  $\pi_{\perp}^*$ -МО с образованием  $\pi$ -узла  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})$ ; второй — при взаимодействии с атомом  $\text{Cu(I)}$  отдельно каждой из двух  $\pi$ -МО связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ , в результате чего возникает мостиковый  $\pi$ -узел  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})-\text{Cu(I)}$  ( $\eta^2, \eta^2$ - $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ). В последнем случае каждая из  $\pi$ -МО ацетиленовой группы ведет себя аналогично этиленовой, автономно координируясь одним атомом металла. Участие двух  $\pi$ - и двух  $\pi^*$ -МО создает условия для увеличения вклада как донорно-акцепторной, так и дативной компоненты связи, что и является причиной более эффективного связывания  $\text{Cu(I)}$ -алкин в первом случае.

В кристаллических анионных  $\pi$ -комплексах  $\text{CuCl}$  с ацетиленом и его монозамещенными производными на эффективность  $\pi$ -взаимодействия  $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})$ , которое проявляется в удлинении  $\pi$ -координированной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ , заметное влияние оказывают водородные связи  $\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ : длина  $\pi$ -координированной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  и расстояние  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  связаны линейной зависимостью. Это обусловлено тем, что атомы  $\text{Cl}$ , электроноакцепторные свойства которых существенно зависят от силы ионного взаимодействия  $\text{M}^+\cdots\text{Cl}^-$ , способны влиять на поляризацию связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$   $\pi$ -координированной молекулы терминального алкина посредством контакта  $(\text{C})\text{H}\cdots\text{Cl}$ . Благодаря этому на атомах углерода

электронная плотность может возрасти или же понизиться, что приводит к уменьшению или увеличению вклада дативного переноса  $\text{Cu(I)} \rightarrow (\text{HC}\equiv\text{CR})$ . При этом связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  подвергается соответственно незначительному или же существенному растяжению.

Высокая эффективность  $\pi$ -взаимодействия в комплексах меди(I) этинильного типа ( $\sigma, \pi$ -комплексы), образование которых в системах  $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$  (согласно кинетическим данным) является определяющим для многих превращений  $\text{C}_2\text{H}_2$  и алкинов, связана с взаимным усилением отдельных типов взаимодействий —  $\text{Cu(I)}-(\eta^1-\text{C}\equiv\text{CR})$  и  $\text{Cu(I)}-(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR})$ . Этот, выявленный в кластерных ацетиленидных и этинильных комплексах  $\text{Cu(I)}$  эффект взаимного усиления (синергизма) ацетиленидного и  $\pi$ -типов взаимодействий часто сопровождается необычными структурными проявлениями и возникновением качественно новых свойств в  $\pi$ -активированной на металлическом центре группе  $\text{C}\equiv\text{C}$  (в структуре **45** обнаружена способность дианиона  $^-\text{C}\equiv\text{C}^-$   $\pi$ -координироваться одновременно с тремя атомами  $\text{Cu(I)}$ ).

Помимо известных в металлоорганической химии типов координации этинильных групп ( $\text{C}\equiv\text{CR}$ ) медью(I) (**A**, **B**, **C**, **D**)<sup>96–117</sup> в случае медь-хлоридных комплексов обнаружены новые типы кластеров (**E**, **F**).



Многосвязанность ацетилена в  $\pi$ -комплексах и этинильных лигандов в  $\sigma$ -металлоорганических соединениях, а также цианидных групп, является важнейшим фактором, определяющим каталитическую активность многоядерных комплексов  $\text{Cu(I)}$ , которая характеризуется следующими особенностями.

1. Высокой скоростью разрыва мостиковых ( $\mu, \mu_3, \mu_4\text{-Cl}$ )-связей  $\text{Cu}-\text{Cl}$  с образованием первоначальных  $\pi$ -комплексов (в ряде случаев атом  $\mu\text{-Cl}$  изолобально замещается алкином).

2. Высокой растворимостью таких молекул, как  $\text{CuC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CuC}\equiv\text{CR}$  и  $\text{CuCN}$  за счет взаимодействия с многоядерными анионами  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ , а следовательно, и высокой концентрации интермедиатов в растворах (концентрация «желтых» ацетиленидных комплексов в реакции Ньюленда достигает  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

3. Мостиковой природой координированных этинильных и цианидных групп создает разнообразные стереохимические возможности для появления в комплексе карбанионных ( $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ ) и цианидного ( $\text{N}\equiv\text{C}^-$ ) нуклеофилов.

4. Склонность к кластерообразованию в многоядерных  $\sigma, \pi$ -этинильных комплексах оказывает определенное влияние на ход каталитических процессов.

5. На образующейся из кластера  $[\text{Cu}_n]$  «матрице» одного комплекса могут осуществляться все стадии процесса, включая и координацию получающихся продуктов.

6. Образование многоядерных гетеровалентных комплексов в окислительных реакциях способствует переносу электронов в многоэлектронных процессах.

7. Реакции гидратации и гидрохлорирования алкинов, в которых  $\sigma$ -металлоорганический интермедиат образуется в ходе атаки нуклеофилом ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), присутствующим в

растворе  $\pi$ -комплекса меди(I), могут происходить и без участия многоядерных комплексов и, соответственно, не требуют обязательного катализа концентрированными растворами.

## Литература

1. M. Calvin. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1181 (1931)
2. B. R. James. *Homogeneous Hydrogenation*. Wiley, New York, 1973
3. Ю. Ньюленд, Р. Фогт. *Химия ацетилена*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1947
4. О. Н. Темкин, Р. М. Флид. *Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов*. Наука, Москва, 1968
5. M. Chavastelon. *C. R. Acad. Sci.*, **126**, 1810 (1898)
6. M. Chavastelon. *C. R. Acad. Sci.*, **130**, 1764 (1900)
7. М. Херберхольд.  *$\pi$ -Комплексы металлов*. Мир, Москва, 1975
8. О. А. Чалтыкян. *Купрокатализ*. Айпетрат, Ереван, 1963
9. С. А. Вартамян. *Химия винилацетилена и его производных*. Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1966
10. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4197 (1931)
11. О. А. Чалтыкян. *Журн. общ. химии*, **18**, 1626 (1948)
12. И. М. Долгопольский, А. Л. Клебанский, З. Ф. Доблер. *Журн. общ. химии*, **33**, 1074 (1963)
13. О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Тререр. *Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология*. Химия, Москва, 1991
14. G. W. Parshal, S. D. Ittel. *Homogeneous Catalysis*. Wiley, New York, 1992
15. R. D. Willett. *Inorg. Chem.*, **26**, 3423 (1987)
16. М. Г. Мыськив. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ АН СССР, Москва, 1991
17. С. И. Осечкин. Дис. канд. хим. наук. ЛьвГУ, Львов, 1991
18. Б. М. Мыхаличко. Дис. д-ра хим. наук. ЛьвГУ, Львов, 1999
19. М. Г. Мыськив, Б. М. Мыхаличко. *Журн. структ. химии*, **35** (5), 120 (1994)
20. С. И. Осечкин, М. Г. Мыськив, П. Ю. Завалий, А. Н. Соболев. *Металлоорг. химия*, **4**, 997 (1991)
21. И. С. Морозов, Г. В. Уставщикова. *Изв. АН СССР. От-ние хим. наук*, 451 (1944)
22. Т. Г. Сухова. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1969
23. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Т. Г. Сухова, Е. Г. Чепайкин, Г. Ф. Тихонов. *Журн. прикл. химии*, **41**, 633 (1968)
24. Т. Г. Сухова, О. Н. Темкин, Р. М. Флид. *Журн. неорг. химии*, **15**, 1849 (1970)
25. D. S. McClure. *Solid State Phys.*, **9**, 399 (1959)
26. S. Ahrlund, J. Rawsthorne. *Acta Chem. Scand.*, **24**, 157 (1970)
27. A. A. Noyes, M. Chow. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 739 (1918)
28. W. W. Latimer. *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. Prentice-Hall, New York, 1952
29. T. Hurlen. *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1231 (1961)
30. Т. Г. Сухова, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Т. К. Каля. *Журн. неорг. химии*, **13**, 2073 (1968)
31. Т. Г. Сухова, Н. Я. Борщ, О. Н. Темкин, Р. М. Флид. *Журн. неорг. химии*, **14**, 694 (1969)
32. L. J. Andrews, R. M. Keefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2379 (1949)
33. Т. Г. Сухова, О. Н. Темкин, Р. М. Флид. *Журн. неорг. химии*, **14**, 928 (1969)
34. F. G. C. Rossotti, H. Rossotti. *The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution*. McGraw-Hill, New York, 1961
35. V. Hedström. *Acta Chem. Scand.*, **9**, 613 (1955)
36. Р. М. Флид, И. И. Моисеев. *Журн. прикл. химии*, **27**, 1145 (1954)
37. И. И. Моисеев. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1958
38. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид. *Журн. физ. химии*, **40**, 3075 (1966)
39. Б. М. Мыхаличко, М. Г. Мыськив. *Координац. химия*, **25**, 533 (1999)
40. М. Г. Мыськив, С. И. Осечкин, П. Ю. Завалий, В. С. Фондаменский. *Координац. химия*, **14**, 524 (1988)
41. C. Brink, C. H. McGillavary. *Acta Crystallogr.*, **2**, 158 (1949)
42. C. Brink. *Struct. Rep.*, **15**, 171 (1951)
43. C. Brink, A. E. van Arkel. *Acta Crystallogr.*, **5**, 506 (1952)

44. C.Brink, N.F.Binnendijk, J.van de Linde. *Acta Crystallogr.*, **7**, 176 (1954)
45. Б.М.Мыхаличко. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1840 (1998)
46. Б.М.Мыхаличко, В.Н.Давыдов, Л.Г.Аксельруд. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1125 (1997)
47. M.Asplund, S.Jagner. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **39**, 47 (1985)
48. Б.М.Мыхаличко, Л.Г.Аксельруд, В.Н.Давыдов. *Журн. неорг. химии*, **42**, 410 (1997)
49. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, П.Ю.Завалий, М.Д.Мазус, С.И.Осечкин. *Координац. химия*, **17**, 827 (1991)
50. S.Geller, G.R.Akridge, S.A.Wilber. *Struct. Rep.*, **46A**, 186 (1980)
51. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив. *Журн. структ. химии*, **40**, 1160 (1999)
52. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив. *Координац. химия*, **24**, 596 (1998)
53. S.Andersson, S.Jagner. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **43**, 39 (1989)
54. Б.М.Мыхаличко, Т.Гловяк, М.Г.Мыськив. *Журн. неорг. химии*, **40**, 757 (1995)
55. Б.М.Мыхаличко, К.Гелзак-Коцьвин, М.Г.Мыськив. *Журн. структ. химии*, **41**, 559 (2000)
56. М.П.Шаскольская. *Кристаллография*. Наука, Москва, 1984
57. Л.П.Шевардина, В.М.Пинчук. *Журн. структ. химии*, **30** (4), 17 (1989)
58. О.Н.Темкин, Т.Г.Сухова, Г.К.Шестаков, Г.Ф.Тихонов, Р.М.Флид, Е.Г.Чепайкин, Г.М.Новикова, Н.Я.Борщ. *Кинетика и катализ*, **10**, 1004 (1969)
59. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, Л.Г.Аксельруд. *Координац. химия*, **19**, 722 (1993)
60. Б.М.Мыхаличко. *Укр. хім. журн.*, **64**, 16 (1998)
61. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, В.Н.Давыдов. *Журн. неорг. химии*, **44**, 411 (1999)
62. K.Brantin, M.Håkansson, S.Jagner. *J. Organomet. Chem.*, **474**, 229 (1994)
63. M.Håkansson, K.Wettström, S.Jagner. *J. Organomet. Chem.*, **421**, 347 (1991)
64. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, Е.А.Горешник. *Координац. химия*, **25**, 65 (1999)
65. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1661 (1999)
66. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив. *Координац. химия*, **24**, 939 (1998)
67. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, М.Д.Мазус. *Укр. хім. журн.*, **59**, 690 (1993)
68. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, П.Ю.Завалий, В.С.Фундаменский. *Координац. химия*, **16**, 512 (1990)
69. Б.М.Мыхаличко. *Укр. хім. журн.*, **62**, 39 (1996)
70. М.Г.Мыськив, П.Ю.Завалий, Б.М.Мыхаличко, В.С.Фундаменский. *Координац. химия*, **14**, 1619 (1988)
71. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, Л.Г.Аксельруд, М.Д.Мазус. *Координац. химия*, **18**, 985 (1992)
72. Б.М.Мыхаличко, В.К.Печарский, М.Г.Мыськив. *Координац. химия*, **19**, 544 (1993)
73. Г.Г.Александров, И.Р.Гольдинг, С.Р.Стерлинг, А.М.Сладков, Ю.Т.Стручков, И.А.Гарбузова, В.Т.Алексанян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2679 (1980)
74. G.Schmidt, N.Schittenhelm, U.Behrens. *J. Organomet. Chem.*, **496**, 49 (1995)
75. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, В.Н.Давыдов. *Журн. неорг. химии*, **44**, 46 (1999)
76. Б.М.Мыхаличко. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1639 (1998)
77. Б.М.Мыхаличко. *Координац. химия*, **25**, 359 (1999)
78. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1127 (1999)
79. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив. *Координац. химия*, **25**, 461 (1999)
80. M.J.S.Dewar. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, C71 (1951)
81. А.Барнард. *Теоретические основы неорганической химии*. Мир, Москва, 1968
82. М.Дьюар, Р.Догерти. *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*. Мир, Москва, 1977
83. P.N.Kasai, D.McLeod Jr., T.Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 179 (1980)
84. M.Sodupe, C.W.Bauschlicher Jr. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8640 (1991)
85. M.Böhme, T.Wagener, G.Frenking. *J. Organomet. Chem.*, **520**, 31 (1996)
86. A.Kovács, G.Frenking. *Organometallics*, **18**, 887 (1999)
87. М.Г.Мыськив, В.В.Олійник. *Координац. химия*, **21**, 290 (1995)
88. М.Г.Мыськив, В.В.Олійник, Б.М.Мыхаличко, Е.А.Горешник. В кн. *Праці НТШ. Т. 1*. Львів, 1997. С. 201
89. Дж.Хьюи. *Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность*. Химия, Москва, 1987
90. *Химия ацетиленовых соединений*. (Под ред. Г.Г.Вийе). Химия, Москва, 1973
91. K.Tatsumi, R.Hoffman, J.L.Templeton. *Inorg. Chem.*, **21**, 466 (1982)
92. G.R.Desiraju. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 290 (1991)
93. Z.Berkovitch-Yellin, L.Leizerovitz. *Acta Crystallogr., Ser. B*, **40**, 159 (1984)
94. R.Taylor, O.Kennard. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5063 (1982)
95. О.Н.Темкин, Р.М.Флид, Г.К.Шестаков, А.Ермакова, Г.Ф.Тихонов, Д.И.Яровая, В.Г.Михальченко. *Кинетика и катализ*, **10**, 1230 (1969)
96. R.Vestin. *Svensk. Kem. Tidskr.*, **66**, 65 (1954)
97. K.Osakada, T.Takizawa, T.Yamamoto. *Organometallics*, **14**, 3531 (1995)
98. M.Pilar Gamasa, J.Gimeno, E.Lastra, A.Aguirre, S.Garcia-Granda. *J. Organomet. Chem.*, **378**, C11 (1989)
99. J.Diez, M.Pilar Gamasa, J.Gimeno, E.Lastra, A.Aguirre, S.Garcia-Granda. *Organometallics*, **12**, 2213 (1993)
100. J.Diez, M.Pilar Gamasa, J.Gimeno, A.Aguirre, S.Garcia-Granda. *Organometallics*, **10**, 380 (1991)
101. V.W.-W.Yam, W.-K.Lee, K.-K.Cheung, B.Crystall, D.Phillips. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3283 (1996)
102. D.M.Knotter, A.L.Spek, G.van Koten. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1738 (1989)
103. D.M.Knotter, A.L.Spek, D.M.Grove, G.van Koten. *Organometallics*, **11**, 4083 (1992)
104. M.D.Janssen, J.G.Donkervoort, S.B.van Berlekom, A.L.Spek, D.M.Grove, G.van Koten. *Inorg. Chem.*, **35**, 4752 (1996)
105. R.W.M.ten Hoedt, J.G.Noltes, G.van Koten, A.L.Spek. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1800 (1978)
106. M.G.B.Drew, F.S.Esho, S.M.Nelson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1347 (1982)
107. V.W.-W.Yam, S.W.-K.Choi, C.-L.Chan, K.-K.Cheung. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2067 (1996)
108. D.L.Reger, J.E.Collins, M.E.Huff, A.L.Rheingold, G.P.A.Yap. *Organometallics*, **14**, 5475 (1995)
109. V.W.-W.Yam, W.-K.Lee, K.K.Cheung, H.-K.Lee, W.-P.Leung. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2889 (1996)
110. A.J.Edwards, M.A.Paver, P.R.Raithby, M.-A.Rennie, C.A.Russell, D.S.Wright. *Organometallics*, **13**, 4967 (1994)
111. V.W.-W.Yam, W.-K.Lee, T.-F.Lai. *Organometallics*, **12**, 2383 (1993)
112. L.Naldini, F.Demartin, M.Manassero, M.Sansoni, G.Rassu, M.A.Zoroddu. *J. Organomet. Chem.*, **279**, C42 (1985)
113. M.Pilar Gamasa, J.Gimeno, E.Lastra, X.Solaus. *J. Organomet. Chem.*, **346**, 277 (1988)
114. V.W.-W.Yam, W.-K.Lee, K.-K.Cheung. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2335 (1996)
115. F.Olbrich, J.Kopf, E.Weiss. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1077 (1993)
116. P.W.R.Corfield, H.M.M.Shearer. *Acta Crystallogr.*, **21**, 957 (1966)
117. V.W.-W.Yam, W.K.-M.Fung, K.-K.Cheung. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1100 (1996)
118. О.Н.Темкин. Дис. д-ра хим. наук. МИТХТ, Москва, 1972
119. Г.К.Шестаков, А.Ермакова, В.Г.Михальченко, О.Н.Темкин, Р.М.Флид. *Журн. физ. химии*, **44**, 406 (1970)
120. Г.К.Шестаков, А.В.Массальская, С.М.Айрян, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **18**, 399 (1977)
121. Г.К.Шестаков, Ф.И.Бельский, С.М.Айрян, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **19**, 334 (1978)
122. О.Н.Темкин, Г.К.Шестаков, Р.М.Флид. *Докл. АН СССР*, **184**, 362 (1969)
123. Н.Ю.Всесвятская, Г.К.Шестаков, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **27**, 1330 (1986)
124. В.С.Варганян, Г.К.Шестаков, О.Н.Темкин. *Арм. хим. журн.*, **32**, 259; 264 (1979)

125. Г.К.Шестаков. Дис. д-ра хим. наук. МИТХТ, Москва, 1989
126. А.А.Хоркин, А.Ермакова, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, В.С.Козина. *Кинетика и катализ*, **14**, 336 (1973)
127. О.Н.Темкин, Г.К.Шестаков, Н.Ю.Козлова. *Кинетика и катализ*, **31**, 850 (1990)
128. Г.Ф.Тихонов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид. *Кинетика и катализ*, **8**, 520 (1967)
129. О.Н.Темкин, Г.Ф.Тихонов, Р.М.Флид, Ю.Р.Галиев. *Кинетика и катализ*, **8**, 1236 (1967)
130. Г.К.Шестаков, Г.Ф.Тихонов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид. *Кинетика и катализ*, **11**, 575 (1970)
131. Г.К.Шестаков, Г.Ф.Тихонов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, И.Ш.Гершензон, С.М.Брайловский, С.И.Должникова. *Кинетика и катализ*, **11**, 875 (1970)
132. С.М.Брайловский, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, Н.Г.Белова. *Кинетика и катализ*, **11**, 107; 1346 (1970)
133. С.М.Брайловский, О.Н.Темкин, Р.М.Флид. *Кинетика и катализ*, **12**, 1152 (1971)
134. С.М.Брайловский, О.Н.Темкин, А.С.Костюшин, К.Ю.Одинцов. *Кинетика и катализ*, **31**, 1371 (1990)
135. С.М.Брайловский, Хюинь Мань Хоан, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **35**, 734 (1994)
136. Ж.Ф.Норман. *Успехи химии*, **42**, 645 (1973)
137. J.F.Normant, A.Alexakis. *Synthesis*, 841 (1981)
138. Я.А.Дорфман. *Жидкофазный катализ (орбитальное моделирование)*. Наука, Алма-Ата, 1981
139. Б.М.Мыхаличко, М.Г.Мыськив, Л.Г.Аксельруд. *Журн. неорг. химии*, **41**, 75 (1996)
140. D.T.Cromer, A.C.Larson. *Struct. Rep.*, **27**, 416 (1962)
141. M.Massaux, M.-T.Le Bihan, R.Chevalier. *Acta Crystallogr., Ser. B*, **33**, 2084 (1977)
142. С.М.Брайловский, О.Н.Темкин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 331 (1985)
143. Хюинь Мань Хоан, С.М.Брайловский, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **35**, 266; 367 (1994)
144. Л.В.Щельцин, С.М.Брайловский, Май Суань Тинь, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **29**, 581 (1988)
145. Л.В.Щельцин, С.М.Брайловский, Е.Ю.Муругова, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **29**, 1044 (1988)
146. Л.В.Щельцин, С.М.Брайловский, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **31**, 469 (1990)
147. Л.В.Щельцин, С.М.Брайловский, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **31**, 1361 (1990)
148. M.Dunaj-Iurco, G.Ondrejovic, M.Melnik. *Coord. Chem. Rev.*, **83**, 1 (1988)
149. H.M.McConnell, H.J.Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3168 (1950)

#### POLYNUCLEAR COMPLEXES OF COPPER(I) HALIDES: COORDINATION CHEMISTRY AND CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF ALKYNES

**B.M.Mykhalichko, O.N.Temkin, M.G.Mys'kiv**

*Ivan Franko Lvov National University*

*6, Ul. Kirilla i Mefodiya, 79005 Lvov, Ukraine, Fax +38(032)297-1668*

*M.V.Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology*

*86, Prosp. Vernadskogo, 117571 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)434-8711*

Characteristic features of the coordination chemistry of Cu(I) and the mechanisms of catalytic transformations of alkynes in the  $\text{CuCl}-\text{MCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{HC}\equiv\text{CR}$  system (MCl are alkali metal and ammonium chloride and amine hydrochlorides; R is H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , etc.) are analysed resorting to studies of the compositions and structure of copper(I) chloride(bromide) complexes, alkyne  $\pi$ -complexes and ethynyl organometallic polynuclear compounds formed in this system in solutions and in the crystalline state. The role of polynuclear complexes in various reactions of alkynes is discussed. Bibliography — 149 references.

*Received 3rd July 2000*