

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–H₂O–HC≡CR (MCl — хлориды щелочных металлов, аммония и гидрохлориды аминов; R = H, CH₂OH, CH=CH₂ 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.

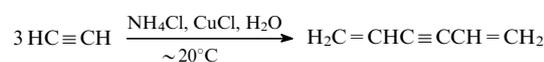
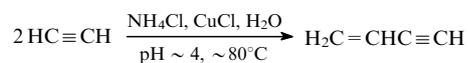
Оглавление

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,^{1,2} а хлорид меди(I) — одним из первых промышленных гомогенных металлокомплексных катализаторов (реакция димеризации ацетилена).^{3,4} Впервые ацетиленовые комплексы меди(I) были получены еще в 1898 г. Шевастеленом^{5,6} в ходе изучения взаимодействия CuCl и C₂H₂ в водных растворах KCl. Выделенным кристаллическим аддуктам приписаны составы 2 KCl·8 CuCl·C₂H₂, KCl·4 CuCl·C₂H₂, KCl·2 CuCl·C₂H₂, 2 CuCl·C₂H₂.^{5–7} Однако интерес к реакциям ацетилена с CuCl и к катализу комплексами меди(I) особенно возрос^{3,4,8,9} после блестящих

работ Ньюленда^{3,10} 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. монографию³). Так, Ньюленд с соавт.¹⁰ (1929–1931 гг.) впервые осуществили каталитический синтез линейных олигомеров C₂H₂ взаимодействием концентрированного раствора NH₄Cl и CuCl в воде (молярное соотношение NH₄Cl : CuCl : H₂O = 2 : 3 : 7) с ацетиленом.



Превращения ацетилена в этих системах сопровождаются резким понижением pH среды (от ~4 до 1.1 при 80°C). Вместо NH₄Cl в качестве компонента каталитической системы Ньюленда могут выступать также хлориды щелочных металлов¹¹ или гидрохлориды аминов (здесь и далее MCl).¹² Концентрированные растворы MCl и CuCl оказались весьма эффективными катализаторами и для других каталитических реакций ацетилена (например, присоединения H₂O, HCl, HCN, RSH, C₅H₆, см.^{1,13}), диенов и дихлорбутенов.¹⁴

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).^{13,14} 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.

возможность протекания многоэлектронных процессов; образование полиядерных π -комплексов и σ -металлоорганических соединений с μ_2 - и μ_3 -мостиковыми группами; образование гетеровалентных полиядерных комплексов;¹⁵ способность активировать алкины, олефины и диены по отношению к различным реакциям присоединения, замещения, окисления.

Отличительной чертой концентрированных растворов MCl и $CuCl$ в воде является образование большого числа многоядерных комплексов $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$, 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 π - и σ -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 π - σ -медьорганических соединений.^{16–19}

Цель настоящего обзора — обобщить и сопоставить информацию по координационной химии, синтезу и структуре комплексных соединений $CuCl$ ($CuBr$) 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 MCl и $CuCl$, поскольку именно в таких гомогенных системах хлоридные комплексы меди(I) проявляют наиболее высокую каталитическую активность.¹³

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 растворимости⁸ и других физико-химических свойств концентрированных растворов MCl и $CuCl$ в воде, а также выделение продуктов взаимодействия ацетилена с $CuCl$, содержащих 1, 2, 3 и даже 6 молекул $CuCl$ на одну молекулу C_2H_2 ,^{4, 7, 11, 20} свидетельствовали о том, что в таких растворах присутствуют многоядерные комплексы $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$.

1. Физико-химические свойства концентрированных растворов MCl – $CuCl$ – H_2O

Многочисленные данные по растворимости $CuCl$ в водных растворах MCl приведены в монографии⁴. Одной из наиболее подробно изученных является система NH_4Cl – $CuCl$ – H_2O .^{21, 22} Растворимость $CuCl$ резко возрастает при увеличении концентрации NH_4Cl и уменьшении мольной доли воды (рис. 1 и 2). При этом соотношение $[CuCl]:[NH_4Cl]$ 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-

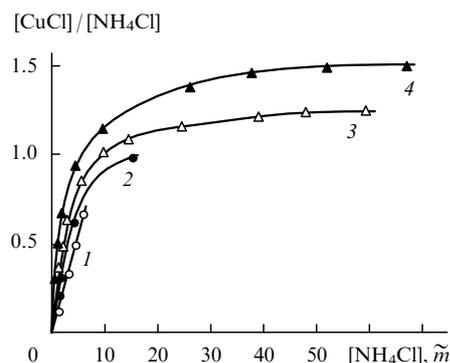


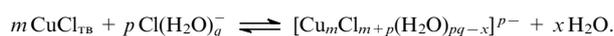
Рис. 1. Зависимость мольного соотношения $[CuCl]/[NH_4Cl]$ от моляльной концентрации NH_4Cl при различных температурах.²¹ $T, ^\circ C$: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 80, 4 — 100.

циометрического определения равновесной концентрации лиганда — $[Cl^-]$:

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

Величина \tilde{n} при суммарной концентрации NH_4Cl и NH_4NO_3 , равной $10 \tilde{m}$ (\tilde{m} — моляльная концентрация), меняется от 2.80 до 1.73 при изменении концентраций $CuCl$ от 0.5 до $10 \tilde{m}$ и NH_4Cl от 1.5 до $10 \tilde{m}$ (80°C). Зависимость \tilde{n} от $[CuCl]$ также является указанием на существование многоядерных комплексов.²²

Процесс растворения $CuCl$ в растворах NH_4Cl является слабо эндотермическим (ΔH^0 меняется от 16.7 до 4.18 кДж·моль⁻¹ при увеличении концентрации NH_4Cl от 1.5 до $15 \tilde{m}$) и идет с увеличением энтропии (ΔS_{298}^0 меняется от 36 до 45 Дж·моль⁻¹·К⁻¹).^{21, 23} При растворении $CuCl$ имеет место дегидратация хлорид-ионов, в результате чего растет p_{H_2O} и активность воды (a_{H_2O}).²³ В интервале концентраций $CuCl$ от 0 до $10 \tilde{m}$ ($[NH_4Cl] = 8.84 \tilde{m}$) величина a_{H_2O} возрастает от ~0.74 до 0.83 (55°C) и 0.88 (85°C).



При исследовании электронных спектров концентрированных растворов хлорида меди(I) в NH_4Cl ²⁴ (λ_{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 NH_4Cl , 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 KX

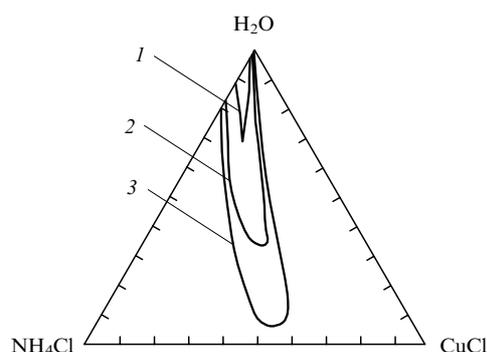


Рис. 2. Треугольник растворимости $CuCl$ (мольные доли).²¹ 1 — 25°C, 2 — 80°C, 3 — 100°C.

(5 \tilde{m} , X = Cl, Br) при концентрации CuX 0.01 и 0.4 \tilde{m} показало,²² что при переходе от Cl⁻ к Br⁻ максимумы полос сдвигаются в сторону больших длин волн не более чем на 5–8 нм. Предполагают,^{24,25} что более длинноволновые полосы ($\lambda \approx 320$ нм, $\epsilon_{Br^-} \approx 150$) 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–H₂O и NH₄Cl–CuCl–H₂O

Равновесия образования хлоридных комплексов Cu(I) в относительно разбавленных растворах детально исследованы в работе²⁶. Концентрационные константы устойчивости ($\beta_{m,n}$) комплексов $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ в системе NaClO₄–NaCl–HCl–CuCl при ионной силе раствора $I = 5$ моль·л⁻¹ и [HCl] = 0.1 моль·л⁻¹ (25°C) определены двумя способами. Потенциометрический метод использовали для [NaCl] = 0.2–0.88 моль·л⁻¹, [CuCl] ≤ 0.012 моль·л⁻¹, а также для [NaCl] = 0.2–4.268 моль·л⁻¹, [CuCl] ≤ 0.047 моль·л⁻¹; метод растворимости — для [NaCl] ≤ 5.0 моль·л⁻¹ и [CuCl] ≤ 1.6 моль·л⁻¹. В последнем случае было установлено образование многоядерных комплексов и оценена величина $\beta_{2,4}$ для Cu₂Cl₄²⁻ (табл. 1). Величина $pK_s = 6.73$ была найдена также в работе³².

С целью установления состава меди(I)-хлоридных комплексов в концентрированных по CuCl и NH₄Cl растворах, применявшихся в каталитических реакциях алкинов,^{3,4,8} исследованы равновесия при 25, 50 и 80°C в системе NH₄Cl–CuCl–H₂O в интервале концентраций CuCl от 0.03 до 10 \tilde{m} (при 80°C) и различных постоянных концентрациях фонового электролита — NH₄Cl+NH₄NO₃ (6.5, 10, 14 \tilde{m}).^{30,31,33} Активности ионов Cu⁺ (a_{Cu^+}) и Cl⁻ (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⁺ и Cl⁻ и принимаются равными им при $E_D = 0$ (E_D — диффузионный потенциал). В условиях $E_D = \text{const}$ ^{30,31,33} коэффициент пропорциональности (близкий к 1) остается постоянным во всем интервале изменений концентраций CuCl и NH₄Cl, что и позволило надежно определить состав комплексов. Было установлено, что во всем интервале концентраций NH₄Cl и CuCl коэффициент активности Cl⁻ (γ_{Cl^-}) остается постоянным при постоянной концентрации ионов NH₄⁺. 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 ⁻¹	$\log \bar{\beta}_{1,2}$	$\log \bar{\beta}_{1,3}$	$\log \bar{\beta}_{1,4}$	$\log \bar{\beta}_{2,4}$	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 ^a	6.04	5.98	5.6	12.2	6.73	30
25	14.0 ^a	6.30	6.08	5.7	12.8		31

Примечание. K_s — произведение растворимости CuCl₂.

^a Константа равновесия $\beta_{m,n} = \beta_{m,n}^*/\gamma_{m,n}$; постоянная сумма концентраций (\tilde{m}) NH₄Cl + NH₄NO₃.

Таблица 2. Константы устойчивости ($\beta_{m,n}$) для реакции $mCu^+ + nCl^- \rightleftharpoons (Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ при различных температурах и моляльных концентрациях (\tilde{m}) NH₄⁺ (см.³¹).

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

стрёма.^{34,35} 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%.²² Из табл. 2 видно, что с ростом температуры исчезают многозарядные комплексы ($n-m = 4$) и комплексы с $m = 5$, причем рост [NH₄⁺] 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⁻ по уравнению Хедстрёма с использованием значений a_{Cu^+} , [CuCl]_Σ и [Cl⁻]_Σ 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.³⁵

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^-} , измеренных²⁶ 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.²⁶ Интересно, что разные подходы привели к близким значениям констант устойчивости $\beta_{m,n}$ и $\beta_{m,n}^*$ для CuCl₂⁻ и CuCl₃²⁻ (см. табл. 1).

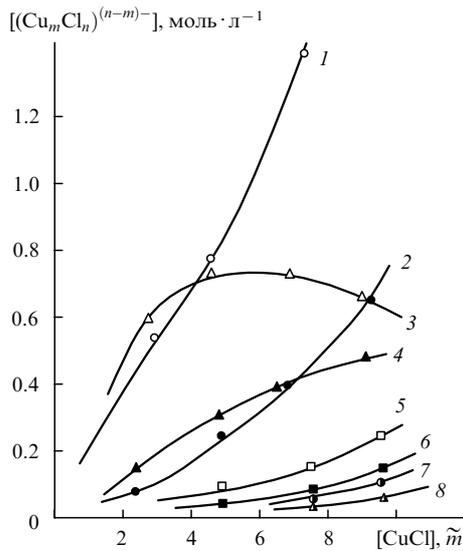


Рис. 3. Распределение комплексов $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ в системе $CuCl-NH_4Cl-H_2O$ в зависимости от концентрации $CuCl$ ($80^\circ C$, $[NH_4^+] = 10 \tilde{m}$).
 1 — $CuCl_2^-$, 2 — $Cu_2Cl_3^-$, 3 — $CuCl_3^{2-}$, 4 — $Cu_2Cl_4^{2-}$, 5 — $Cu_3Cl_5^{2-}$, 6 — $Cu_3Cl_4^-$, 7 — $Cu_4Cl_6^{2-}$, 8 — $Cu_4Cl_5^-$.

Поскольку коэффициенты активности различных хлоридов (KCl , $NaCl$, NH_4Cl) в водных растворах практически не зависят от температуры, предположили, что $d\gamma_{m,n}/dT \approx 0$. Это предположение использовали для оценки ΔH реакций³³ (табл. 3)



Значения $\beta_{m,n}$ закономерно меняются с температурой (зависимость $\lg \beta_{m,n}$ от $1/T$ линейная).³³ Значения $\beta_{m,n}$ при $25^\circ C$ при $[NH_4^+] = 10 \tilde{m}$ получены линейной интерполяцией значений, приведенных в табл. 2. Присоединение каждой следующей молекулы $CuCl$ к комплексу $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ вызывает снижение ΔH в среднем на $30-42$ кДж·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 $50-60^\circ C$). 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 NH_4^+ . Для оценки того, в какой мере анионные комплексы с $n-m \geq 2$ влияют на ионную силу раствора, использовали¹³ уравнение Моисеева – Флида,^{36, 37} описывающее зависимость функции кислотности HCl ($-H_0$) от ионной силы раствора (I).

$$-H_0 = \lg c_{H_3O^+} + LI - \lg a_{H_2O},$$

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

$(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	$(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹
$CuCl_2^-$	-17.1 ± 2	$Cu_2Cl_6^{4-}$	-70.6 ± 4
$CuCl_3^{2-}$	-36.3 ± 2	$Cu_3Cl_4^-$	-89.5 ± 6
$CuCl_4^{3-}$	-48.5 ± 2	$Cu_3Cl_5^{2-}$	-93.6 ± 6
$Cu_2Cl_3^-$	-55.6 ± 4	$Cu_3Cl_6^{3-}$	-111.5 ± 6
$Cu_2Cl_4^{2-}$	-66.9 ± 4	$Cu_4Cl_5^-$	-139.6 ± 10
$Cu_2Cl_5^{2-}$	-73.6 ± 4	$Cu_4Cl_6^{2-}$	-147.1 ± 10

Примечание. $[NH_4^+] = 10 \tilde{m}$.

Таблица 4. Термодинамические параметры для реакций ассоциации.

Реакции	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹
$CuCl_2^- + CuCl_2^- \rightleftharpoons Cu_2Cl_4^{2-}$	-31.8	-100.3
$CuCl_2^- + Cu_2Cl_3^- \rightleftharpoons Cu_3Cl_5^{2-}$	-20.9	-62.7
$CuCl_2^- + Cu_3Cl_4^- \rightleftharpoons Cu_4Cl_6^{2-}$	-40.5	-121.2
$Cu_2Cl_3^- + Cu_2Cl_3^- \rightleftharpoons Cu_4Cl_6^{2-}$	-35.9	-112.8

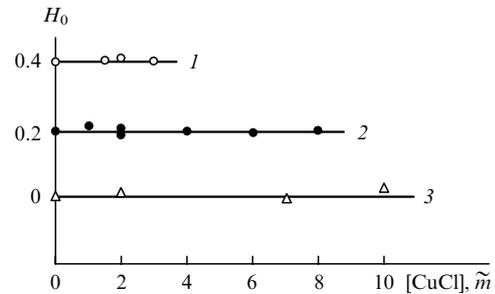


Рис. 4. Влияние концентрации $CuCl$ на функцию кислотности H_0 при $80^\circ C$ и различных концентрациях NH_4Cl ($[HCl] = 0.16 \tilde{m}$).¹³ $[NH_4Cl]$: 1 — $5 \tilde{m}$, 2 — $9 \tilde{m}$, 3 — $12 \tilde{m}$.

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

Измерения показали (см.³⁸), что в большом интервале концентраций $CuCl$ величина H_0 не меняется при $[HCl] = 0.16 \tilde{m}$ ($80^\circ C$) (рис. 4).¹³ С учетом изменения a_{H_2O} величина ионной силы при переходе от системы $NH_4Cl-HCl-H_2O$ к системе $NH_4Cl-CuCl-HCl-H_2O$ увеличивается не более, чем на 0.5 для $[NH_4Cl] = 12 \tilde{m}$. 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 NH_4^+ . Таким образом, величину $\beta_{m,n}$ (с учетом координации воды) следует представить уравнением³¹

$$\beta_{m,n} = \sum_p \sum_q \frac{\beta_{m,n}^*}{\gamma_{m,n,p,q}} a_{NH_4^+}^p a_{H_2O}^q.$$

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 $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$

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 $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$ и рассмотрено влияние внешнесферного катиона M^+ на структуру комплексов.

Все типы анионов $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$, 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 $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$ приведена в табл. 5.

Таблица 5. Структурные характеристики анионов $(Cu_mX_n)^{(r-m)-}$ в галогенидных комплексах меди(I).

Соединение	Анион	Тип структуры	Координационное число атомов Cu	Межатомные расстояния, Å				Ссылки
				Cl—Cu ^a	μ_2 -Cl—Cu	μ_3 -Cl—Cu	μ_4 -Cl—Cu	
(PyH)CuCl ₂ (1)	CuX ₂ ⁻	Цепочечный	4, 3	2.269(4), 2.269(4)	2.353(4), 2.433(4)		2.803(5) 39	
KCuBr ₂ · 1/2 H ₂ O (2a) ^b	CuX ₂ ⁻	Слоистый	4	2.44(1), 2.545(8)	2.44(1), 2.545(8)		2.891(8) 40	
NH ₄ CuBr ₂ · 1/2 H ₂ O (2b) ^b	CuX ₂ ⁻	То же	4	2.44(1), 2.545(8)	2.44(1), 2.545(8)		2.891(8) 18	
K ₂ CuCl ₃ (3a)	CuX ₃ ²⁻	Цепочечный	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 41	
K ₂ CuBr ₃ (3b) ^b	CuX ₃ ²⁻	То же	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 41	
(NH ₄) ₂ CuBr ₃ (3c) ^b	CuX ₃ ²⁻	»	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 42, 43	
(NH ₄) ₂ CuCl ₃ (4)	CuX ₃ ²⁻	»	4	2.34(2), 2.35(2)	2.44(2), 2.48(2)		4.08(1) 43	
CsCu ₂ Cl ₃ (5)	Cu ₂ X ₃ ⁻	Цепочечный (II)	4	2.37(1), 2.37(1)	2.37(1), 2.37(1)	2.45(1), 2.45(1)	2.81(1) 44	
(ImH)Cu ₂ Cl ₃ (6) ^c	Cu ₂ X ₃ ⁻	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 ₃ Cu ₂ Cl ₅ (7)	Cu ₂ X ₃ ⁻	Цепочечный	4	2.38(1), 2.38(1)	2.262(5), 2.262(5)	2.34(1), 2.881(8)	2.911(8) 46	
(Me ₄ N) ₃ Cu ₂ Br ₅ (8) ^b	Cu ₂ X ₃ ⁻	Островной	3	2.40(1), 2.40(1)	2.40(1), 2.40(1)	—	— 47	
(NH ₄) ₂ Cu ₃ Cl ₅ · 1/3 H ₂ O · 1/15 CuCl (9a)	Cu ₃ X ₅ ²⁻	Каркасный	4, 3 + 1	2.25(1), 2.30(1)	2.25(1), 2.30(1)	2.30(1), 2.71(1)	2.98(1) 48	
(NH ₄) ₂ Cu ₃ Cl ₅ · 4/9 H ₂ O · 1/9 C ₂ H ₂ (9b) ^d	Cu ₃ X ₅ ²⁻	То же	4, 3 + 1	2.25(1), 2.30(1)	2.25(1), 2.30(1)	2.30(1), 2.71(1)	2.98(1) 49	
(NH ₄) ₂ Cu ₃ Cl ₅ · 4/9 H ₂ O · 4/9 C ₂ H ₂ (9c) ^d	Cu ₃ X ₅ ²⁻	»	4, 3 + 1	2.25(1), 2.30(1)	2.25(1), 2.30(1)	2.30(1), 2.71(1)	2.98(1) 49	
Rb ₉ Cu ₁₃ Cl ₂₂ · (H ₃ O ⁺ Cl ⁻) (9d)	Cu ₃ X ₅ ²⁻	»	4, 3 + 1	2.25(1), 2.30(1)	2.25(1), 2.30(1)	2.30(1), 2.71(1)	2.98(1) 48	
NH ₄ Cu ₄ Cl ₃ (Cl) ₂ (10)	Cu ₄ X ₅ ⁻	Цепочечный	4	2.29(2), 2.39(2)	2.29(2), 2.39(2)	2.60(2), 2.74(2)	2.48(2) 50	
(C ₆ H ₅ NH ₃) ₃ Cu ₄ Cl ₇ (11)	Cu ₄ X ₇ ⁻	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) ₂ Cu ₅ Cl ₇ · 1/5 H ₂ O (12)	Cu ₅ X ₇ ⁻	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 ₄ Cu ₅ Cl ₉ (13)	Cu ₅ X ₉ ⁻	Цепочечный (ленточный)	4	2.196(5), 2.578(5)	2.196(5), 2.578(5)	2.299(6), 2.652(5)	3.092(4) 52	
(MeE ₃ N) ₃ Cu ₆ Br ₉ (14) ^b	Cu ₆ X ₉ ⁻	Островной	4, 2	2.386(3), 2.528(2)	2.386(3), 2.528(2)	2.697(3), 2.697(3)	2.650(3) 53	
Rb ₁₁ Cu ₁₅ Cl ₁₆ Br ₆ (Cu ^{II} Cl ₆) · CuC ₆ ≡CH (15a)	Cu ₁₅ X ₂₄ ⁹⁻	Слоистый	4, 2	2.287(7), 2.340(7)	2.287(7), 2.340(7)	2.305(7), 2.63(1)	3.006(6) 54	
Rb ₁₁ Cu ₁₅ Cl ₁₆ Br ₆ (Cu ^{II} Cl ₆) (15b)	Cu ₁₅ X ₂₄ ⁹⁻	То же	4, 2	2.287(7), 2.340(7)	2.287(7), 2.340(7)	2.305(7), 2.63(1)	3.006(6) 54	
{Rb ₁₁ [Cu ₂ (H ₂ O) ₂]} ₂ Cu ₁₅ Cl ₂₄ (Cu ^{II} Cl ₆) (16)	Cu ₁₅ X ₂₄ ⁹⁻	»	4, 2	2.287(7), 2.340(7)	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 связей Cu—Cu приведено кратчайшее расстояние. Комплексы **2a**, **2**, **3a**—**c** и **4**, **9a**—**d**, а также **15a**, **b** и **16** соответственно — изоструктурны. ^a Расстояние от атома Cu до неместикового атома Cl; ^b приведены длины связей Cu—Br; ^c ImH — катон имидазолия; ^d ацетилен абсорбирован и не занимает определенных кристаллографических позиций.

Кристаллохимический анализ комплексов показывает, что в анионных фрагментах $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$ ($X = Cl, Br$) 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 $X-Cu$ зависит от координационного числа атома X , т.е. от степени ассоциации координационных многогранников $Cu(I)$. 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 CuX_4^{2-} ; по-видимому, не существует и дискретного аниона CuX_3^{2-} с плоскотригональной координацией атома металла.

В анионах $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$, 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 $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$ с цеолитоподобной структурой, в многочисленные полости которых по схеме «гость-хозяин» способны проникать небольшие молекулы ($HC \equiv CH$, H_2O , $CuC \equiv CH$ и др.) и даже комплексы (например, комплекс $Cu(II)$ в соединениях **15a,b**, **16** (см. табл. 5)). Сочетание координационных многогранников атомов Cu ребрами (гранями) обуславливает возникновение коротких контактов $Cu \cdots Cu$, свойственных кластерным образованиям (см. табл. 5).

Рассмотрим подробнее типы анионов $(Cu_mX_n)^{(n-m)-}$, выявленные в структурах медь(I)-галогенидных комплексов. Известны два типа одноядерных анионов — CuX_2^- и CuX_3^{2-} . Анион CuX_2^- является независимым звеном полимерного аниона $(CuX_2)_n$, 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 CuX_3^{2-} в изоструктурных соединениях **3a** (или **3b,c**) и **4** формируются цепочечные фрагменты $(CuX_3)_n$ одинакового строения; координационные тетраэдры $Cu(I)$ в них объединены лишь вершинами.

Двухъядерный анион $Cu_2X_3^-$ порождает уже два типа цепочечных фрагментов $(Cu_2Cl_3)_n$. Один из них, имеющийся в комплексе **6**, образуется путем объединения (одновременно вершинами и ребрами) координационных тетраэдров и треугольников $Cu(I)$, другой (комплекс **5**) — за счет сочленения координационных тетраэдров $Cu(I)$ исключительно посредством ребер.

Для еще одного двухъядерного аниона $Cu_2X_5^{3-}$ характерен как островной, так и цепочечный способы построения анионных фрагментов. В комплексе **8** имеется анион $Cu_2Br_5^{3-}$ островного типа. В нем два координационных треугольника $Cu(I)$ соединены общей вершиной. В комплексе **7** цепочечный анион $(Cu_2Cl_5)_n$ состоит только из координационных тетраэдров $Cu(I)$, которые объединяются друг с другом посредством как вершин, так и ребер.

Трехъядерный анион $Cu_3X_5^{2-}$ выявлен в изотипных соединениях **9a–c** с цеолитоподобной структурой в форме каркаса, образующегося за счет последовательного сочленения координационных многогранников $Cu(I)$ как вершинами, так и ребрами. Каркасный анион $(Cu_3Cl_5)_n$ встречается также в комплексе **9d**, состав которого по аналогии с соединениями **9a–c** можно представить как $Rb_2Cu_3-xCl_{5-x} \cdot (2/9 H_3O^+ Cl^-)$ ($x = 0.1$). Кристаллы этих четырех соединений

были выделены из каталитической системы $MCl-CuCl-H_2O$ ($M = NH_4^+, Rb^+$), в присутствии которой осуществляется олигомеризация C_2H_2 . Соединения **9a–d** можно рассматривать как устойчивые стехиометрические точки в области фазы переменного состава $M_2Cu_3Cl_5 \cdot x \cdot (y C_2H_2)$, где при $y = 0$ для $M = NH_4^+$ $x = 3/9 H_2O \cdot 1/15 CuCl$, а для $M = Rb^+$ $x = (2/9 H_3O^+ Cl^-)$; при $y = 1/9$ или $4/9$ для $M = NH_4^+$ $x = 4/9 H_2O$.

Четырехъядерный анион $Cu_4X_5^-$ образует необычный (с точки зрения способа объединения координационных многогранников $Cu(I)$) цепочечный фрагмент $(Cu_4X_5)_n$, который в комплексе **10** существует в виде сочлененных ребрами и гранями координационных тетраэдров $Cu(I)$.

Четырехъядерный анион $Cu_4Cl_7^{2-}$ представлен в комплексе **11**. Он образует цепочки $(Cu_4Cl_7)_n$, в которых координационные тетраэдры и треугольники $Cu(I)$ соединяются между собой посредством вершин и ребер.

В структурно изученных медь(I)-галогенидных комплексах выявлено два типа пятиядерных анионов — $Cu_5X_7^{2-}$ и $Cu_5X_9^{4-}$. В комплексе **12** анион $(Cu_5Cl_7)_n$ формируется из координационных тетраэдров и треугольников $Cu(I)$, которые, последовательно объединяясь вершинами и ребрами, образуют цеолитоподобный каркас структуры.

Анион $Cu_5X_9^{4-}$ в комплексе **13** образует лентообразный фрагмент $(Cu_5X_9)_n$, в котором координационные многогранники $Cu(I)$ объединены как вершинами, так и ребрами.

Примером шестиядерного аниона является островной фрагмент $Cu_6Br_9^{3-}$, который в комплексе **14** образуется путем объединения четырех координационных тетраэдров $Cu(I)$ исключительно ребрами; две противоположные вершины этого фрагмента дополнительно координируются двумя атомами Cu с координационным числом 2.

Наконец, пятнадцатиядерный анион $Cu_{15}X_{24}^{9-}$ был выявлен в цеолитообразной структуре **16**. Анион образует слой $[Cu_{15}Cl_{24}(Cu^{II}Cl_6)]_n$, в котором координационные многогранники $Cu(I)$ объединены между собой посредством вершин и ребер. Аналогичные по строению анионные слои $[Cu_{15}Cl_{16}Br_6(Cu^{II}Cl_6)]_n$ 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 $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$. Взаимосвязь ядерности фрагмента $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ (m) и характера мостикового атома Cl (μ_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 $Cu(I)$, 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 $CuCl-MCl$:^{13, 30, 31, 33} среди присутствующих в концентрированном растворе NH_4Cl и $CuCl$ комплексов $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ ($m = 1-5$, $n = 2-7$) преобладающими являются комплексы с $m = 2, 3, 4$. Таким образом, способность координационных многогранников атомов $Cu(I)$ объединяться в сложные ассоциаты $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ при $m \geq 2, 3, 4$ является, вероятно, одной из основных причин высокой каталитической активности концентрированных растворов MCl и $CuCl$.

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

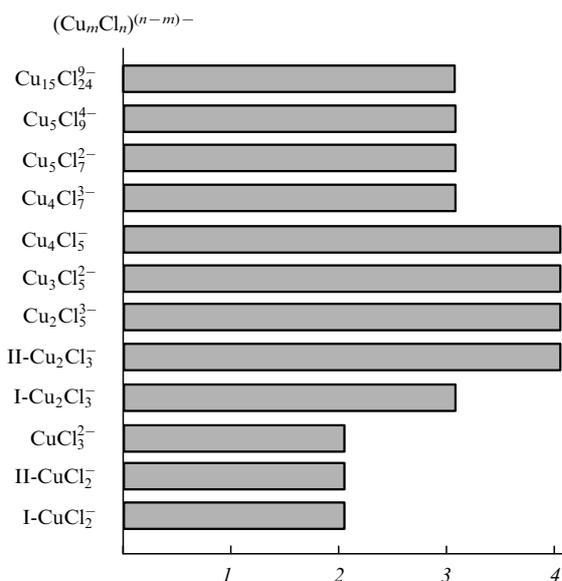


Рис. 5. Взаимосвязь степени ассоциации координационных полиэдров атомов металла и ядерности (m) аниона $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$. 1 — терминальный Cl; 2, 3, 4 — μ_2 -, μ_3 -, μ_4 -Cl соответственно.

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 $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Выше отмечалось, что растворение CuCl и образование анионных комплексов в водных растворах MCl протекает согласно реакции



Хлорид меди, как известно, является солью с ковалентными полярными связями $\text{Cu}-\text{Cl}$ и каркасной структурой типа сфалерита.⁵⁶ Процесс растворения CuCl в водных растворах ионных солей MCl заключается в разрушении кристаллической решетки CuCl под действием адсорбирующихся анионов 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 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 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 Cl^- за счет образования водородных связей типа $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$,⁵⁷ придающих ионному связыванию направленный характер $\text{M}^+\cdots\text{Cl}^-$. В результате задается «код» построения структуры всего комплекса. Ажурные структуры **1, 6, 11, 12**, в которых присутствуют плоские катионы RuH^+ , ImH^+ (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 NH_4Cl на KCl ведет к анионным комплексам **2a, 3a и 3b**, в которых катионы K^+ не могут образовать направленных связей с ионами Cl^- . Поэтому в данном случае не наблюдается сложного сочетания координационных многогранников $\text{Cu}(\text{I})$.

Способность катионов 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 $\text{M}^+\cdots\text{Cl}^-$, приводящего к образованию в растворах внешнесферных комплексов, по-видимому, является одной из причин большей каталитической активности в системах, содержащих 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 $\text{M}_{(n-m)}\text{Cu}_m\text{X}_n$, образующиеся в концентрированных водных растворах MCl и CuCl и выделенные из растворов в кристаллической форме. Состав и структура этих комплексов дает представление о состоянии исходной каталитической системы. В процессе взаимодействия системы $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$ с ацетиленом (например, в условиях реакции олигомеризации по Ньюленду), молекулы последнего образуют с анионами $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ π - и σ -медьорганические соединения сначала с самим ацетиленом, а затем и с продуктами его превращения (моно- и дизамещенными производными).^{4, 13}

На первом этапе образуются π -комплексы, которые в зависимости от pH среды превращаются в соединения моно- и диацетиленидного типа.⁵⁸ При этом в первоначально слабокислой среде металлоорганические соединения преимущественно находятся в форме ацетиленидных (этинильных) производных, а при понижении pH могут обратимо превращаться в π -комплексы, которые в кислых растворах являются основными продуктами реакции алкинов с $\text{Cu}(\text{I})$. В этом разделе будут рассмотрены π - и σ -медьорганические комплексы, образующиеся в процессе взаимодействия ацетиленовых соединений с концентрированными водными растворами MCl и 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 $\text{C}\equiv\text{C}$ (η^1 или η^2) для упрощения будем обозначать как σ - или π -тип (σ, π -тип, если имеют место оба типа координации).

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

Таблица 6. Тип координации группы $C\equiv C$ и геометрические характеристики π -координационных узлов $Cu(I)$ в структурах π -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)	356.1	2.75(3)	0.00(8)	1.18(14)	20
		1.76(8)	359.4	3.08(4)	0.00(8)		
		2.12(7)	356.5	3.07(4)	0.11(7)	1.26(13)	
		1.99(9)	350.5	2.67(3)	0.07(9)		
		2.16(9)	348.9	2.99(5)	0.00(9)	0.94(24) ^a	
$Cu_3Cl_3(HC\equiv CH)$ (18)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	2.01(3)	352.8	2.663(6)	0.08(3)	1.12(4) ^a	20
		2.01(3)	352.8	2.663(6)	0.08(3)		
		1.97(2)	349.4	2.596(7)	0.02(2)	1.32(5)	
		1.97(2)	349.4	2.596(7)	0.02(2)		
$Cu_6Cl_6(HC\equiv CH)$ (19) ^b	$\mu-\eta^2, \eta^2$	—	—	—	—	—	17
$KCu_3Cl_4(HC\equiv CH)$ (20)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.940(4)	359.2	3.177(2)	0.011(4)	1.26(1)	20
		1.940(4)	359.2	3.177(2)	0.011(4)		
		1.947(4)	359.5	3.462(2)	0.004(4)	1.28(1)	
		1.947(4)	359.5	3.462(2)	0.004(4)		
$NH_4Cu_3Cl_4(HC\equiv CH)$ (21a)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.94(1)	359.3	3.664(5)	0.00(1)	1.32(2)	59
		1.94(1)	359.4	3.583(5)	0.00(1)		
		1.93(1)	359.0	3.256(5)	0.03(1)	1.25(1)	
		1.93(1)	359.0	3.256(5)	0.03(1)		
$RbCu_3Cl_4(HC\equiv CH)$ (21b)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	2.03(3)	359.5	3.674(9)	0.00(3)	1.33(3)	60
		1.93(3)	359.9	3.596(9)	0.00(3)		
		1.89(2)	358.5	3.307(9)	0.04(2)	1.27(3)	
		1.89(2)	358.5	3.307(9)	0.04(2)		
$KCu_8Cl_9(HC\equiv CH)_4 \cdot 1/2 HCu_2Cl_3 \cdot H_2O$ (22)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.948(4)	356.7	2.832(2)	0.000(4)	1.23(1)	20
		1.948(4)	356.7	2.832(2)	0.000(4)		
$NH_4Cu_8Cl_9(HC\equiv CH)_4 \cdot 2/5 \{[Cu(H_2O)_2] \cdot [CuCl_2] \cdot H_2O\}$ (23)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.957(5)	356.9	2.846(4)	0.000(5)	1.233(9)	61
		1.957(5)	356.9	2.846(4)	0.000(5)		
$CuCl(HC\equiv CPh)$ (24)	η^2	1.941(4)	358.8	3.037(1)	0.067(4)	1.213(5)	62
$CuCl(HC\equiv CCH_2Cl)$ (25)	η^2	1.912(4)	358.6	3.102(1)	0.000(4)	1.204(5)	62
$CuCl(HC\equiv CCH_2OH)$ (26)	η^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)	357.5	2.467(9) ^c	0.00(1)	1.26(2)	64
		1.98(1)	354.7	2.725(5)	0.02(1)		
		1.95(1)	358.7	3.303(6)	0.03(1)	1.24(2)	
		1.99(1)	349.1	2.604(5)	0.04(1)		
		1.91(1)	359.8	3.730(6)	0.01(1)	1.25(2)	
		2.10(1)	341.3	2.416(6)	0.08(1)		
$(C_6H_5NH_3)Cu_2Cl_3(HC\equiv CCH_2OH)$ (29)	$\mu-\eta^2, \eta^2$	1.93(1)	359.8	3.058(7)	0.006(9)	1.27(1)	65
		1.964(9)	354.8	2.830(7)	0.027(9)		

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

Таблица 7. Тип координации группы $C\equiv C$ и геометрические характеристики π -координационных узлов $Cu(I)$ в структурах π -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)	354.2	2.643(6)	0.03(1)	1.26(2)	66
		1.96(2)	353.8	2.647(6)	0.02(2)		
$CuCl(CH_2=CHCH_2C\equiv CCH_2OH)$ (31)	η^2	1.92(2)	359.5	3.516(7)	0.10(2)	1.14(3) ^a	67
$Cu_2Cl_2(CH_2=CHCH_2C\equiv CPh)$ (32)	η^2	1.953(7) ^b	357.1	2.930(2)	0.063(7)	1.35(1)	68
		1.937(7)	359.1	2.924(2)	0.010(7)	1.23(1)	
$Cu_2Br_2(CH_2=CHCH_2C\equiv CPh)$ (33)	η^2	1.85(12) ^b	357.5	2.63(3)	0.03(12)	1.3(1)	69
		1.94(9)	358.4	3.04(3)	0.03(9)	1.2(1)	
$Cu_2Cl_2(CH_2=CHC\equiv CCH=CH_2)$ (34)	η^2	1.961(4) ^b	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 _{ax} , Å	Разница в расстояниях Cu—C, Å	Длина связи C≡C, Å	Ссылки
Cu ₃ Cl ₃ (CH ₂ =CHC≡CCH=CH ₂) (35)	η ²	1.951(7) ^b 1.962(7) ^b	359.8 357.2	3.147(2) 2.881(2)	0.034(6) 0.008(6)	1.34(1) 1.36(1)	70
Cu ₃ Cl ₃ (CH ₂ =CHCH ₂ C≡CCH ₂ CH=CH ₂) (36)	η ²	1.910(6) 1.97(1) ^b 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 ₃ Br ₃ (CH ₂ =CHCH ₂ C≡CCH ₂ CH=CH ₂) (37a) (модификация А)	η ²	2.00(4) ^b 1.99(4) ^b 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 ₃ Br ₃ (CH ₂ =CHCH ₂ C≡CCH ₂ CH=CH ₂) (37b) (модификация В)	η ²	1.99(3) ^b 1.98(3) ^b 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

^a Уточнить позиции соответствующих атомов С не удалось из-за разупорядоченности групп C≡C в кристалле; ^b 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 дизаменными ацетиленами.

Комплекс	Тип координации группы C≡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≡C, Å	Ссылки
CuCl(Me ₃ SiC≡CSiMe ₃) (38)	η ²	1.923(3)	360.0	—	0.003(3)	1.227(5)	73
CuCl(HOCH ₂ C≡CCH ₂ OH) (39a)	η ²	1.928(3)	359.3	3.183(1)	0.024(3)	1.219(4)	40
CuBr(HOCH ₂ C≡CCH ₂ OH) (39b) ^a	η ²	—	—	—	—	—	40
KCuBr ₂ (HOCH ₂ C≡CCH ₂ OH) (40a)	η ²	1.923(7)	359.9	—	0.000(7)	1.24(1)	40
KCuCl ₂ (HOCH ₂ C≡CCH ₂ OH) (40b) ^a	η ²	—	—	—	—	—	40
Cu ₂ Cl ₂ (Bu ^t C≡CSC≡CBu ^t) (41)	η ² ; η ²	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) ^b	74
[Cu ₂ Cl ₂ (Bu ^t C≡CSC≡CBu ^t) _n] (42)	η ² ; η ²	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) ^b 1.24(2) 1.23(2)	74

^a Первый этап рентгеноструктурного анализа. ^b 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 _{ax} , Å	Разница в расстояниях Cu—C, Å	Длина связи C≡C, Å	Ссылки
(ImH) ₄ Cu ₉ Cl ₁₁ (C≡CH) ₂ (43)	μ-η ¹ , η ¹	—	—	—	—	1.21(2)	45
(PyH) ₄ Cu ₉ Cl ₁₂ (C≡CH) (44)	μ-η ¹ , η ¹	—	—	—	—	1.19(7)	39
(NH ₄) ₈ Cu ₂₉ Cl ₂₉ (C≡C) ₄ ·7 H ₂ O (45)	μ ₃ -η ¹ , η ¹ , η ¹ , μ-η ² , η ² , μ ₃ -η ¹ , η ¹ , η ¹ , μ-η ¹ , η ¹ , μ ₃ -η ² , η ² , η ² , μ ₃ -η ¹ , η ¹ , η ¹	2.18(3) 2.01(2) 2.01(2) 2.06(2) 2.06(2)	159.1 ^a 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) ^b — 1.23(5) —	75
(ImH)Cu ₄ Cl ₄ (C≡CCH ₂ OH)·H ₂ O (46)	μ-η ¹ , η ¹ , μ-η ² , η ²	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 ₄ Cu ₄ Cl ₄ (C≡CCH ₂ OH)·H ₂ O (47) ^c	μ-η ¹ , η ¹ , μ-η ² , η ²	—	—	—	—	—	18
(NH ₄) ₂ Cu ₄ Cl ₅ (C≡CCH ₂ OH)·H ₂ O (48)	μ-η ¹ , η ¹ , μ-η ² , η ²	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 ₆ H ₅ NH ₃) ₂ Cu ₄ Cl ₅ (C≡CCH ₂ OH) (49)	μ-η ¹ , η ¹ , μ-η ² , η ²	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 ₈ 2Cu ₅ Cl ₆ (C≡CCH ₂ OH) (50)	μ-η ¹ , η ¹ , μ-η ² , η ²	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 ₃ Cu ₇ Cl ₉ (C≡CCH ₂ OH)·H ₂ O (51)	μ ₃ -η ¹ , η ¹ , η ¹ , μ-η ² , η ²	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
$(PuH)_2Cu_8Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot H_2O$ (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)	356.6	2.973(3)	0.024(5)	1.258(6)	39
		1.994(5)	355.9	2.754(3)	0.009(5)	1.267(6)	
		1.989(5)	352.8	2.728(3)	0.127(5)		
		2.020(5)	358.8	2.931(3)	0.009(5)		
$(C_6H_5NH_3)_3Cu_8Cl_{10}(C\equiv CCH_2OH) \cdot 2H_2O$ (53)	$\mu-\eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$	1.97(1)	360.0	3.392(9)	0.04(1)	1.25(2)	51
		1.98(1)	355.8	2.858(9)	0.02(1)		
$HO(CH_2)_2NH_3Cu_9Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot (H_2O)_2$ (54)	$\mu_3-\eta^1, \eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$	1.988(6)	356.1	2.778(3)	0.012(7)	1.259(8)	79
		1.965(6)	358.7	2.979(3)	0.069(6)		
$Cu_{25}Cl_{17}(C\equiv CCH=CH_2)_8 \cdot 14H_2O$ (55)	$\mu-\eta^1, \eta^1, \mu-\eta^2, \eta^2$	1.93(4)	357.7	—	0.03(3)	1.21(5)	66
		2.00(3)	357.2	—	0.03(3)		

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

1. Комплексы CuX с ацетиленом и его производными

Тройная связь содержит (кроме σ -связи) две ортогонально расположенные π -связи, потенциально способные взаимодействовать с Cu(I). В структурах медь(I)-хлоридных комплексов ацетилен всегда выполняет роль мостикового π -лиганда и координируется одновременно двумя атомами металла (рис. 6) и в этом смысле он изолобален мостиковому лиганду μ_2 -Cl. Аналогично ведут себя и некоторые монозамещенные производные ацетилена в π -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 π -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 аллилпропаргиловым 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 π -взаимодействию с медью(I), чем связь $C=C$.

Согласно концепции Дьюара–Чатта–Дункансона,^{13, 80, 81} 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 π -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 π^* -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 π -лиганда. Например, в π -комплексах Cu(I) заселение разрыхляющей π^* -МО ацетилена электронами атома металла (дативная составляющая) ведет к изменению углов $C\equiv C-R$ (*гис*-искажение) и удлинению связи $C\equiv C$. В свою очередь, донирование электронов с π -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 (δ^+) и такая π -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 π -комплексе металл (M)–алкин, по существу, является синергетической, по-

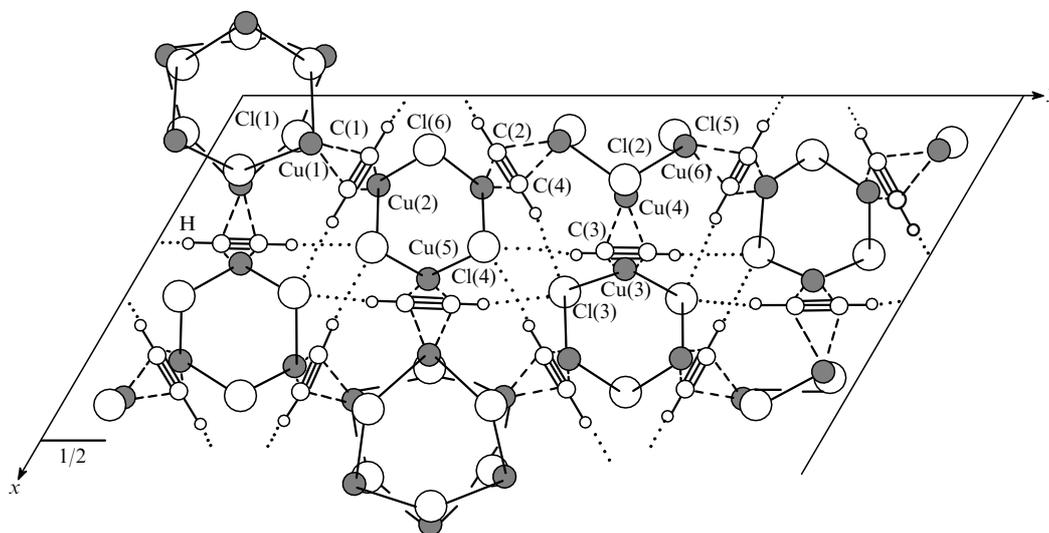


Рис. 6. Проекция структуры $Cu_2Cl_2(HC\equiv CH)$ (17) на плоскость xy .

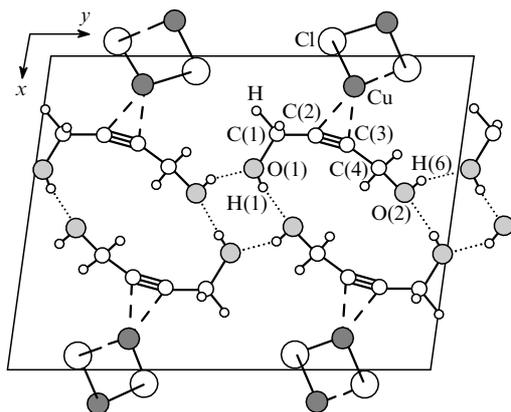


Рис. 7. Проекция структуры $\text{CuCl}(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})$ (**39a**) на плоскость xy .

сколько рост составляющей $M \leftarrow L$ увеличивает обратный перенос $M \rightarrow L$.⁸² Тем не менее вклад каждой из составляющих в π -взаимодействие является разным. Как показали расчеты⁸³ энергии связи Cu(I) –ацетилен (или Cu(I) –этилен), вклад донорно-акцепторного переноса электронов в энергию связи приблизительно в 3 раза превышает вклад дативное взаимодействие. Поэтому в π -комплексах Cu(I) специфику активации ацетиленовой связи на металлическом центре в основном определяет взаимодействие типа $M \leftarrow L$. Квантовохимические расчеты высокого уровня^{84,85} 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 Cu(I) – π -лиганд (длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ равна 1.242 \AA , угол $\text{C}\equiv\text{CH}$ равен 168.7°). Это согласуется с выводом⁸³ 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 обнаружен⁸⁶ ионный характер связи; в этих комплексах CuMe даже донирует электроны на π -лиганд.

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

[†] 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 .⁸⁹

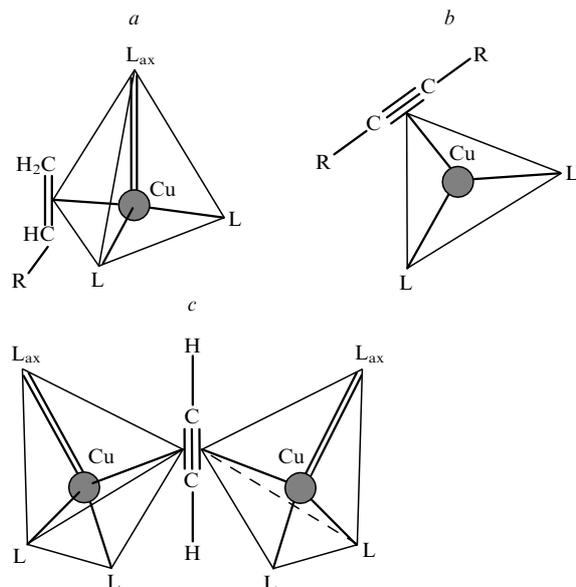


Рис. 8. Типы координации в π -комплексах CuCl и CuBr : *a* — тригональная пирамида, характерная для атома Cu(I) , π -координированного связью $\text{C}=\text{C}$; *b* — плоско-тригональное окружение Cu(I) в π -комплексах с дизамещенными производными ацетилена, *c* — мостиковая π -координация связи $\text{C}\equiv\text{C}$ атомами Cu в π -комплексах C_2H_2 и его монозамещенных производных.

экваториальной плоскости,[‡] и длина π -координированной кратной углерод-углеродной связи, можно оценивать состояние π -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 π -комплексов приведены в табл. 6–8.

Для выявления различий в поведении связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ в отношении Cu(I) рассмотрим данные по алкениновым π -комплексам CuCl и CuBr (табл. 7). В структурах алкениновых комплексов **30–37** координационное окружение атома Cu(I) , π -координирующего связью $\text{C}=\text{C}$, 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 Cu(I) по форме ближе к тетраэдру, чем во втором. В структуре **35** группы $\text{C}=\text{C}$ более эффективно взаимодействуют с Cu(I) благодаря участию связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в π -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 π -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 Cu имеют тригонально-пирамидальное окружение.

[‡] Суммы углов LCuL , равные 329.5 и 360° , 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 π -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 π -взаимодействия этих связей с металлом. Иначе говоря, наблюдается уменьшение эффективности π -координации связи $C\equiv C$ из-за наличия фенильного заместителя, создающего стерические препятствия. В целом в алкениновых π -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 π -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 π -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**) π -комплексах, а также винилацетилена в соединении **30**, в которых терминальная группа $C\equiv C$ выполняет роль мостикового π -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_{ax}, легко видеть, что деформация координационных многогранников атомов Cu от почти правильного тетраэдра (Cu–L_{ax} 2.416(2) Å) к тригональной пирамиде (Cu–L_{ax} 2.605(5)–3.058(7) Å) и далее к плоскотригональной координации (Cu–L_{ax} 3.738(6) Å) сопровождается соответствующим сокращением расстояния Cu–C*($C\equiv C$), свидетельствующем об увеличении эффективности π -связывания в рассматриваемом ряду.

В π -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 π -комплексах и близки к расстояниям Cu(I)–($C=C$). Среднее значение расстояний Cu–C* в молекулярных π -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 электроннодонорных и электроноакцепторных свойствах молекул этилена, ацетилена и π -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.^{13, 90} Однако при *цис*-искажении молекулы алкина в координационной сфере атома металла вырождение МО снимается.¹³ 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 π -взаимодействие Cu(I)–($C\equiv C$) обусловлено как наличием в молекуле алкина двух π -МО, которые в процессе взаимодействия с Cu(I) расщепляются на две отличающиеся между собой по энергии МО ($\pi_{||}$ и π_{\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 π -узлах Cu(I)–($C\equiv C$) заметно короче, чем в π -узлах Cu(I)–($C=C$)–Cu(I), что указывает на большую эффективность π -взаимодействия в первом случае. Этот факт согласуется с общими закономерностями координационной химии, согласно которым мостиковый лиганд μ -L всегда слабее связан с металлом, чем концевой. Это имеет место и в случае μ -Cl, μ -Me, μ -CO и μ -C₂H₂. Одним из объяснений может быть следующее: если каждая из π -МО алкина ведет себя автономно (как олефин), то в связывании участвуют две π -МО, являющиеся более слабыми π -донорами, чем высшая $\pi_{||}$ -МО ацетилена в немостиковом π -комплексе. Возможно также, что в узлах Cu(I)–($C\equiv C$) в образовании координационной связи принимают участие обе $\pi_{||}$ -МО и π_{\perp} -МО, а также $\pi_{||}^*$ - и π_{\perp}^* -МО,⁹¹ 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 (δ), тем больше удлиняется связь $C\equiv C$ или $C=C$. Так в кристалле соединения **21a** (рис. 9) два кристаллографически независимых лиганда C₂H₂ 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 π -взаимодействия Cu(I)–($C\equiv C$). Причем во втором случае (координационный узел с участием связи C(1)≡C(1')) асимметрия в расстояниях Cu–C отсутствует, тогда как менее удлинённая связь C(2)≡C(2') располагается несколько асимметрично относительно атома Cu ($\delta = 0.03(1)$ Å), что понижает эффективность дативного взаимодействия Cu(I)–C(2)≡C(2'). Эта тенденция была выявлена на достаточно большом количестве примеров. Однако в структуре **36** в π -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 ← L, повышающем степень ионности связи.

В подавляющем большинстве структурно изученных π -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 π -МО, характеризуется большей устойчивостью к смещению относительно оси Cu–C*, чем связь $C=C$. Однако группа $C\equiv C$ в π -комплексах CuCl с терминальными алкинами весьма склонна к образованию асимметричного π -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.⁹⁰ Дипольный момент (μ) связи C–H в ацетиленах равен 1.0 D; положительный заряд диполя сосредоточен на атоме H (диполь связи

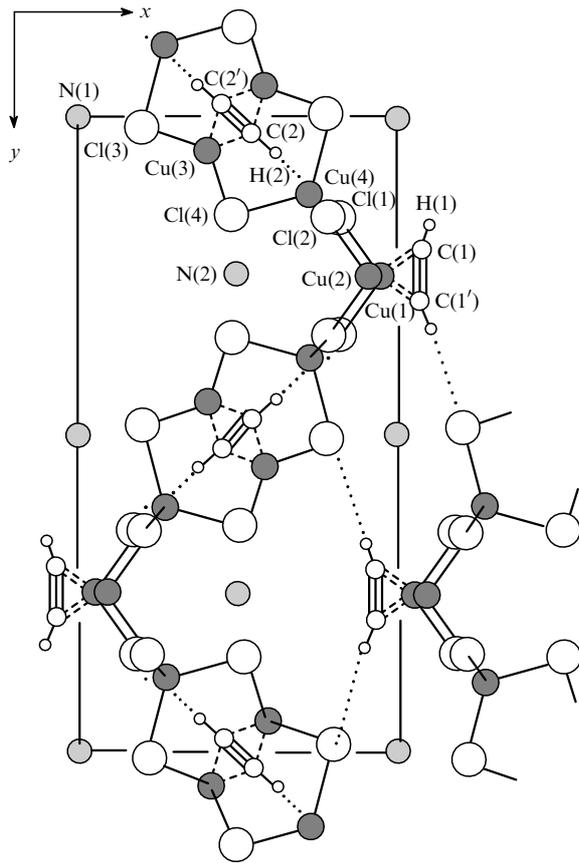


Рис. 9. Проекция структуры $\text{NH}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})$ (**21a**) на плоскость xy .

$\text{C}-\text{H}$ 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 π -комплексов с Cu(I) и некоторыми другими металлами. Поляризация связи $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ делает π -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 Cu(I) .^{4, 13} Вместе с тем поляризация связи $\text{C}-\text{H}$ в π -комплексе способствует образованию водородной связи с хлорид-ионом или координированным хлоридным лигандом. Так, в сильно кислой среде ацетилен и его монозамещенные производные связываются с CuCl в π -комплексы, в которых водородные связи типа $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ оказывают стабилизирующее действие на структуру соединений.^{92, 93} Водородные связи такого типа характеризуются энергией, сопоставимой с энергией π -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 π -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 π -связывания в узле $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})-\text{Cu(I)}$,¹⁷ что, в свою очередь, отражается на геометрии π -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

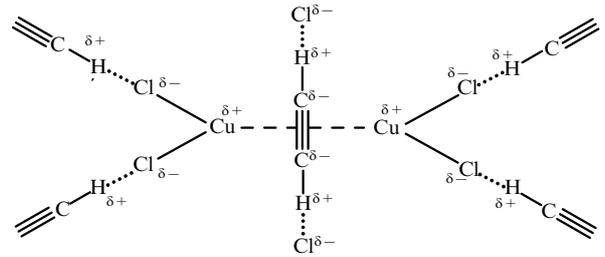


Рис. 10. Схема водородных связей типа $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ в структурах медь(I)-хлоридных π -комплексов ацетилена.

$\text{C}-\text{H}$ 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 $\text{C}-\text{H}$ π -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 π -комплексов C_2H_2 показана на рис. 10.

Характеристики водородных связей $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ в структурах π -комплексов CuCl с ацетиленом и его монозамещенными производными представлены графически на рис. 11. Расстояния $\text{C}-\text{Cl}$ в соответствии с критериями, представленными в работе⁹⁴, свидетельствуют о существовании водородной связи. На графике видно, что существует линейная корреляция между удлинением π -координированной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ и расстоянием $\text{H}\cdots\text{Cl}$. Однако это касается лишь тех π -комплексов (анионных и молекулярных), в структурах которых связь $\text{C}\equiv\text{C}$ молекулы лиганда выполняет мостиковую функцию, образуя π -узел $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})-\text{Cu(I)}$. Комплексы **24–26** являются исключением (см. рис. 11) за счет образования π -узла $\text{Cu(I)}-(\text{C}\equiv\text{C})$, в котором доминирует π -взаимодействие, свойственное немостиковым π -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 π -комплексов **20** и **21a**. В комплексе **20** атомы водорода двух кристаллографически независимых молекул C_2H_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 π -координированная тройная связь одной молекулы C_2H_2 значительно удлиняется (1.32(2) Å) по сравнению с другой (1.25(1) Å). В структуре **20** параметры π -координированной тройной связи практически одинаковы (1.28(1) Å) и

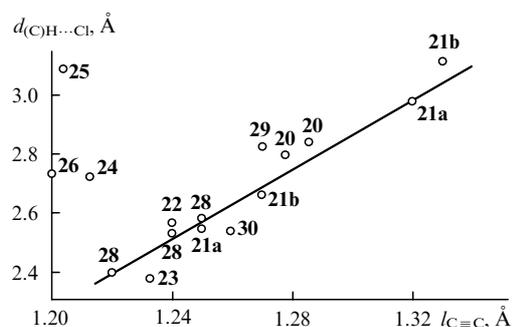


Рис. 11. Корреляция расстояний $(\text{C})\text{H}\cdots\text{Cl}$ и длин связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в π -комплексах CuCl с ацетиленом и его монозамещенными производными (линейный коэффициент корреляции $r = 0.85$).

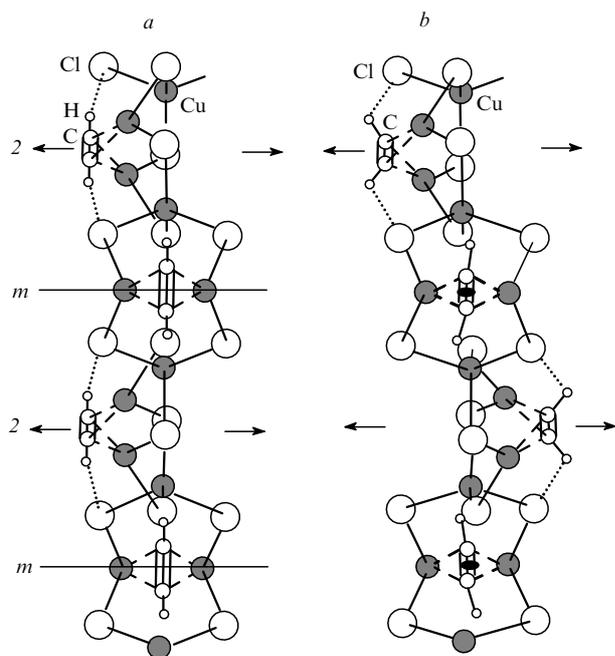
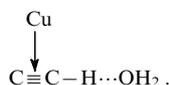


Рис. 12. Цепочечные фрагменты $(\text{Cu}_4\text{Cl}_4)_n$ в структурах комплексов $\text{NH}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})$ **21a** (a) и $\text{KCu}_3\text{Cl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})$ **20** (b).

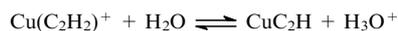
отвечают средней величине для двух крайних значений длин связей $\text{C}\equiv\text{C}$ в структуре **21a**. В этих изостехиометрических комплексах вследствие разного влияния водородных связей $\equiv\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ наблюдаются не только некоторые различия в геометрии кристаллографически независимых π -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 Cu_4Cl_4 характеризуются симметрией 2 и m (рис. 12,a). Этот эффект, вызванный заменой ионов K^+ на ионы 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 π -координированной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ молекулы C_2H_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 π -комплексах CuCl с ацетиленом и его монозамещенными производными эффективность π -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 M^+ (катионов щелочных металлов, аммония и протонированных аминов). В случае растворимых анионных π -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 NH_4^+ с концевыми атомами Cl . Не вызывает сомнения возможность образования водородных связей и с молекулами воды



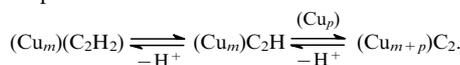
В этой связи становится понятной роль катионов M^+ как компонента катализатора Ньюленда ($\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$).

2. Ацетиленидные (этинильные) комплексы меди(I)

Как уже отмечалось, образование этинильных соединений (соединений, имеющих хотя бы одну связь $\text{M}-\text{C}\equiv$) в протопфильных средах (или в присутствии оснований) — характерная черта реакций ацетилена и монозамещенных алкинов с комплексами Cu(I) . Поляризация связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ в π -комплексах 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 Cu^+ реагирует с C_2H_2 с образованием $\text{CuC}\equiv\text{CH}$. При этом получают небольшие количества винилацетилена.⁹⁵

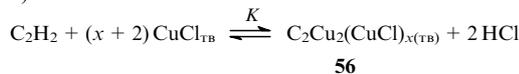


Исследование спектрофотометрическим и потенциометрическим методами образования так называемых «желтых» комплексов при взаимодействии C_2H_2 с растворами многоядерных анионов $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$ показали, что в зависимости от кислотности среды при 25–80°C в растворе имеют место равновесия⁵⁸

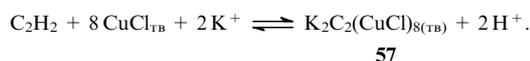


Повышая кислотность среды, можно от симметричного ацетиленда $(\text{Cu}_{m+p})(\text{C}_2^{2-})$ перейти к несимметричному $(\text{Cu}_m)(\text{C}_2\text{H}^-)$ и опять к π -комплексу $(\text{Cu}_m)(\text{C}_2\text{H}_2)$.

Образование твердых ацетиленидных комплексов, содержащих Cu_2C_2 , было детально изучено в работе Вестина.⁹⁶ 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 вывод⁹⁶ о наличии в системе $\text{CuCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ аниона $[\text{C}_2(\text{CuCl})_n]^{2-}$ в растворе. Несимметричные этинильные комплексы в растворе⁵⁸ ($[\text{HCl}] = 0.05-0.6 \text{ M}$, 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 ацетиленидных комплексов 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.^{97–116}

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**)⁴⁵ и $(\text{PyH})_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{12}(\text{C}\equiv\text{CH})$ (**44**),³⁹ в которых группа $\text{C}\equiv\text{CH}$ является мостиковой и координируется с атомами меди только одним α -атомом углерода (тип координации — $\mu-\eta^1, \eta^1-\text{C}\equiv\text{CH}$, или σ, σ) (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 $\text{Cu}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_4$ ($\text{L} = \text{PR}_3$).⁹⁷ Будем для упрощения такие этинильные соединения называть σ -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 C_2^{2-} , в отличие от аниона C_2H^- , координирован как по η^1 , так и по η^2 -типу (σ, π -тип) и является мостиком между восемью атомами меди (рис. 14). В структуре **45** имеются две кристаллографически независимые частицы C_2^{2-} , каждая из которых действует как мостиковый σ, π, σ -лиганд, соединяясь одно-

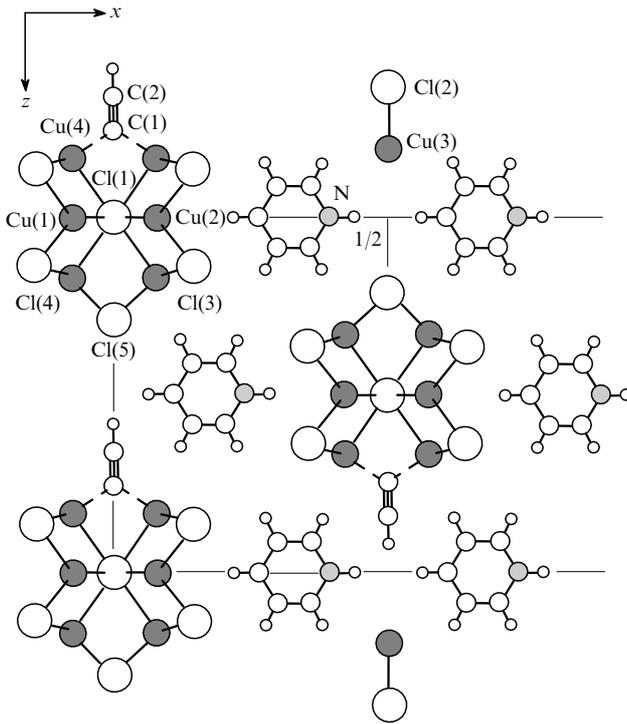


Рис. 13. Проекция структуры $(\text{PuH}_4)_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{12}(\text{C}\equiv\text{CH})$ (44) на плоскость xz (показан один слой).

временно с восемью атомами металла. Следует отметить способы координирования атомов Cu(I) с двумя независимыми частицами C_2^{2-} . Каждый из двух атомов углерода группы $\text{C(3)}\equiv\text{C(4)}$ образует σ -связи с тремя атомами меди (рис. 15, *a*). 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 σ, π, σ -

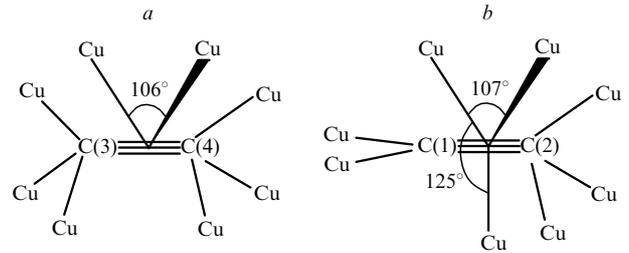
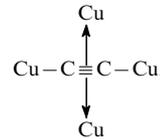


Рис. 15. π, σ -Координационные узлы в структуре комплекса $(\text{NH}_4)_8\text{Cu}_{29}\text{Cl}_{29}(\text{C}\equiv\text{C})_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (45).

лигандом. Влияние шести η^1 - и двух η^2 -связанных с ионом C_2^{2-} атомов меди(I) на связь $\text{C}\equiv\text{C}$ настолько велико, что изменяется геометрия η^2 -узла и угол $\text{Cu}-\text{C}^*-\text{Cu}$ достигает 106° . При этом связь $\text{C(1)}\equiv\text{C(2)}$ способна координировать еще и третий атом меди (рис. 15, *b*). Способность необычно координироваться с атомами меди(I) является, по-видимому, характерным свойством аниона C_2^{2-} . Так, в структуре комплекса $[\text{Cu}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_4(\text{C}\equiv\text{C})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{Me}_2\text{CO}$ ¹¹⁷ обнаружен совершенно плоский координационный σ, π, π, σ -узел



в котором угол $\text{Cu}-\text{C}^*-\text{Cu}$ равен 180° . Структура «желтого» комплекса, изученного Вестиним,⁹⁶ также, вероятно, включает фрагменты (*a*) и (*b*) (см. рис. 15). σ, π -Связывание нескольких атомов меди группой C_2^{2-} приводит к возникновению кластеров, кратчайшее расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в которых равно $2.452(6)$ Å. 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

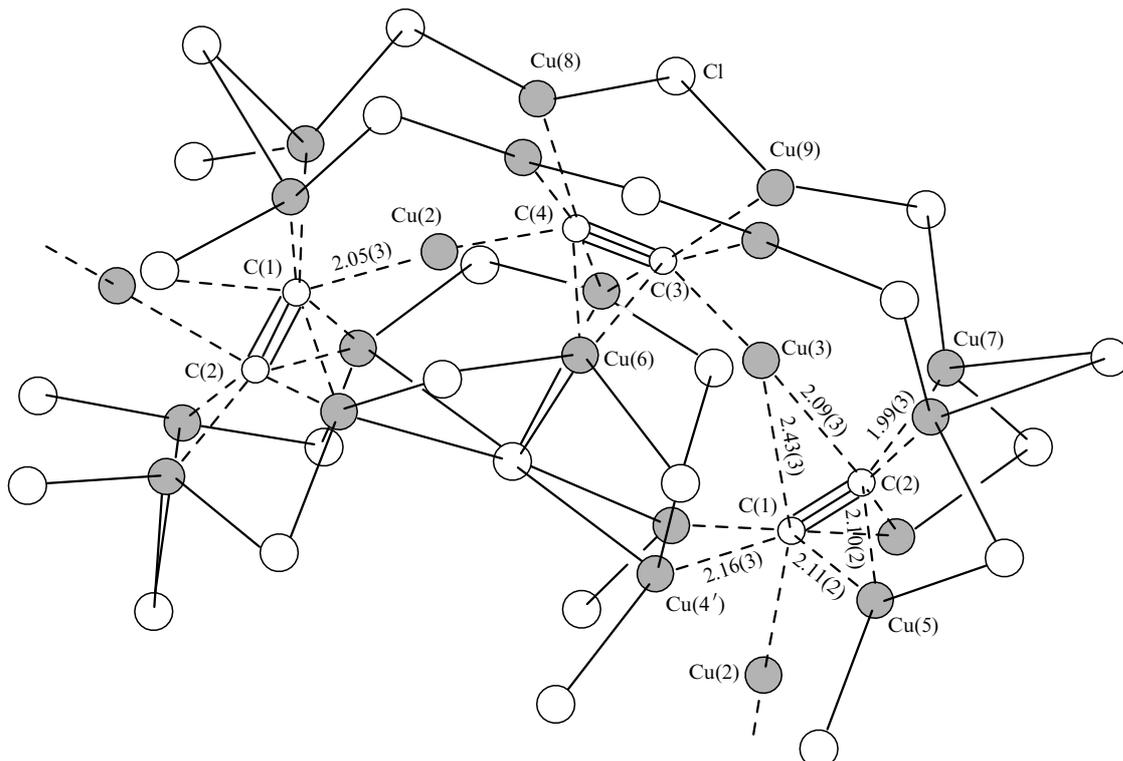


Рис. 14. Фрагмент структуры комплекса $(\text{NH}_4)_8\text{Cu}_{29}\text{Cl}_{29}(\text{C}\equiv\text{C})_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (45). Расстояние до середины связи $\text{C(1)}-\text{C(2)}$ — $2.18(3)$, а от атома Cu(5) — $2.01(2)$ Å.

Таблица 10. Углы CuC*Cu (град) в π -координированных узлах Cu(I) в структурах π, σ -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.⁹⁷ Вопрос о природе η^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 η^2 -типу зависит от способа связывания по η^1 -типу. Геометрические характеристики π -координационных узлов в структурах σ, π -комплексов CuCl с ацетиленом и его терминальными производными, которые согласно критериям, использованному в предыдущей части настоящего раздела, характеризуют эффективность связывания Cu(I)–(η^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 π -узле (μ - η^2, η^2 - $C \equiv CR$)

находится несколько ближе к середине связи $C \equiv C$, нежели другой, подобно тому как это имеет место в π -комплексах CuCl с $HC \equiv CCH_2OH$ и $HC \equiv CCH = CH_2$ (соединения **28**, **29** (см. табл. 6) и **30** (см. табл. 7)). Однако, в отличие от них, в σ, π -комплексах сокращение расстояния Cu–C*, которое в основном определяется донорно-акцепторной составляющей π -взаимодействия, не сопровождается усилением дативного переноса, т.е. не вызывает дополнительную деформацию тригонально-пирамидального окружения Cu(I). Более того, в σ, π -комплексах наблюдается следующий эффект: более короткому расстоянию Cu–C* отвечает меньшее удлинение расстояния Cu–X_{ax} в координационном π -узле (μ - η^2, η^2 - $C \equiv CR$), что, вероятно, обусловлено синергизмом взаимодействий Cu(I)–(η^1 - $C \equiv CR$) и Cu(I)–(η^2 - $C \equiv CR$). Такого рода взаимное усиление η^1 - и η^2 -связей проявляется в большей или в меньшей степени в зависимости от количества σ -координированных атомов Cu и их расположения относительно группы $C \equiv C$.

В этой связи целесообразно рассмотреть стереохимию кластеров $[Cu_4(C \equiv CR)]$ и $[Cu_5(C \equiv CR)]$, встречающихся в структурах медь(I)-хлоридных σ, π -комплексов с терминальными производными ацетилена. Выявлено четыре основных типа кластеров (см. табл. 10), различия в строении которых обусловлены разной ориентацией двух взаимноперпендикулярных π -МО этинильной группы σ, π -координированного лиганда $C \equiv CR$ относительно плоскости P , проходящей через связь $C \equiv C$ (рис. 16). В структурах кластеров, в которых реализуется тип кластера I, плоскость одной из π -МО группы $C \equiv C$ (например, $\pi_{||}$) совпадает с плоскостью P , т.е. π -координированный атом Cu(2) и связь $C \equiv C$ вместе с двумя σ -связанными атомами Cu(3) и Cu(4) находятся в одной плоскости, тогда как нормаль mn к этой плоскости совпадает с осью другой π -МО (ось Cu(1)–C*) (рис. 16, a). В отличие от этого, в кластерах типа II–IV обе π -МО группы $C \equiv C$ ($\pi_{||}$ и π_{\perp}) ориентированы относительно нормали mn

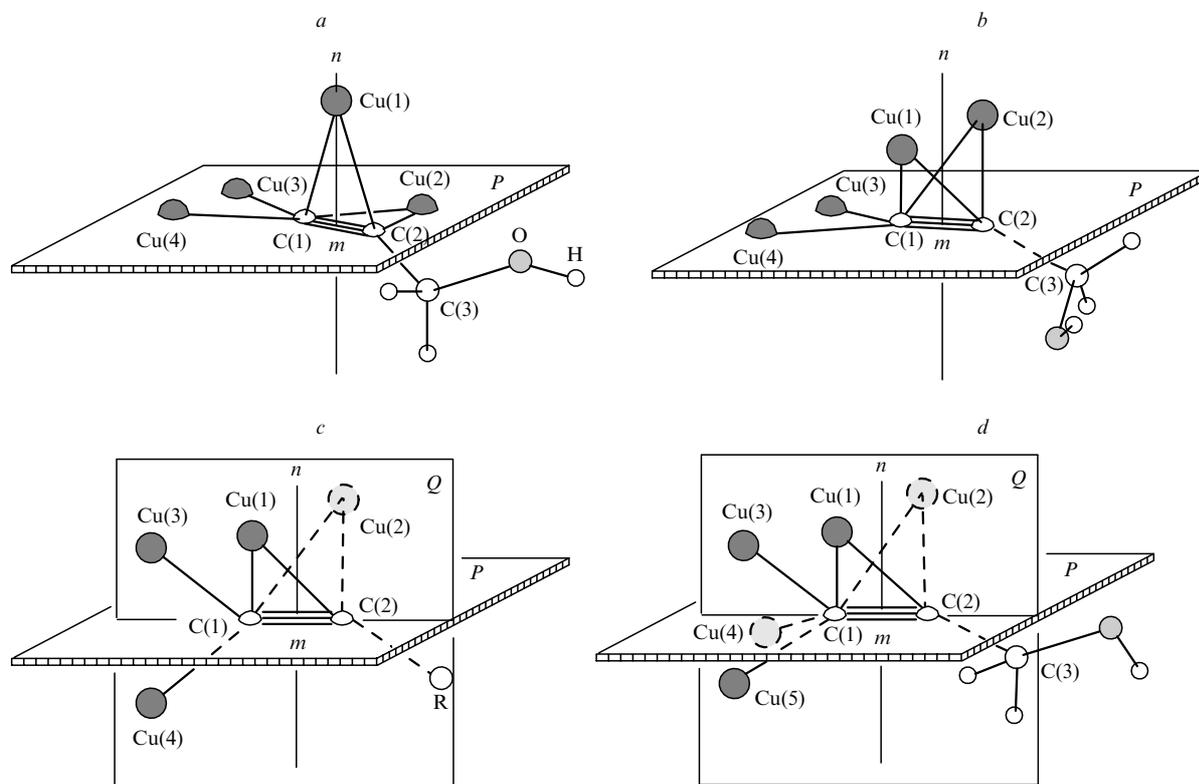


Рис. 16. Типы кластеров, встречающиеся в структурах ацетиленидных медь-хлоридных комплексов: *a* — тип I (кластер $[Cu_4(C \equiv CCH_2OH)]$); *b* — тип II (кластер $[Cu_4(C \equiv CCH_2OH)]$); *c* — тип III (кластер $[Cu_4(C \equiv CR)]$, где R = $CH = CH_2$, CH_2OH); *d* — тип IV (кластер $[Cu_5(C \equiv CCH_2OH)]$); mn — нормаль к плоскости P .

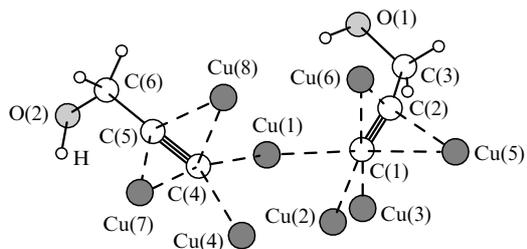


Рис. 17. Кластерный фрагмент $[Cu_8(C\equiv CCH_2OH)_2]$ в структуре $(PyH)_2Cu_8Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot H_2O$ (52).

(равно как и относительно плоскости P) под углом 45° . (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 π -координированных атомов меди(I)). Основное различие между кластерами II, III и IV состоит в разной ориентации σ -координированных атомов Cu. Так, для кластеров типа II характерно расположение σ -координированных атомов Cu(3) и Cu(4) в плоскости P (рис. 16, b). Поворот на 90° этих σ -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 σ -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 σ, π -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 σ, π -комплексов, в которых реализуется тип кластера I, копланарное расположение π - и σ -координированных атомов металла (например, в структуре 50 (рис. 19) это π -координированный атом Cu(3) и σ -координированные атомы Cu(1), Cu(2)) и связи $C\equiv C$ обуславливает взаимное усиление двух отдельных типов взаимодействий — ацетиленидного и π -типа. Причем этот процесс становится настолько эффективным, что координационные многогранники σ - и

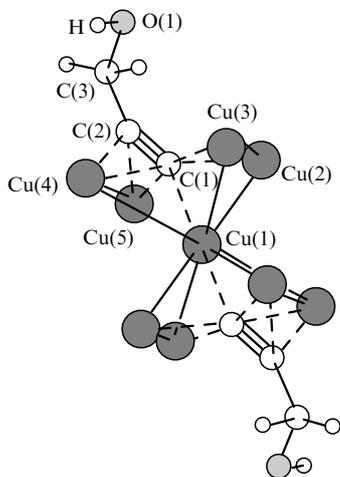


Рис. 18. Кластерный фрагмент $[Cu_9(C\equiv CCH_2OH)_2]$ в комплексе $(HO(CH_2)_2NH_3)Cu_9Cl_8(C\equiv CCH_2OH)_2 \cdot (H_2O)_2$ (54).

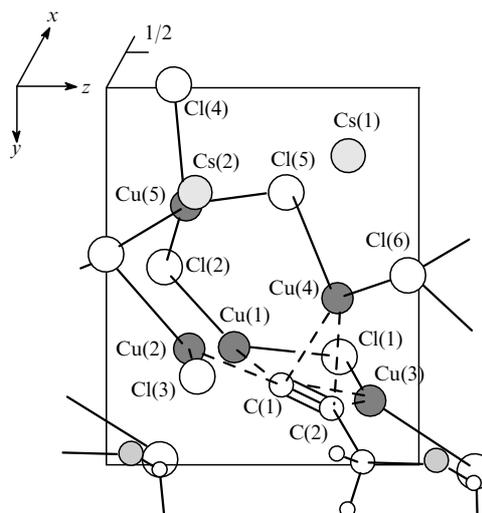


Рис. 19. Фрагмент структуры $Cs_2Cu_5Cl_6(C\equiv CCH_2OH)$ (50).

π -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 σ - (Cu(1)) и π -координированных (Cu(3)) атомов металла с разрыхляющей вакантной МО (например, π^*) 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 ($1.22(3)$ Å), 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 (σ и π) менее эффективен, поскольку две π -МО алкина располагаются относительно нормали mn под углом 45° . Поэтому в структурах 46, 48 (рис. 20) и 49 координационные многогранники σ -координированных атомов Cu(I) остаются тетраэдрами, тогда как π -координированным атомам Cu(I) свойственна тригонально-пирамидальная координация; при этом наблюдается значительное удлинение связи $C\equiv C$ до $1.29(1)$ Å вследствие меньшей поляризации. Значительный синергизм σ - и π -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 π - и σ -координированные атомы Cu(I) характеризуются преимущественно плоско-тригональным окружением, а связь $C\equiv C$ практически не удлиняется (см. табл. 9, 10).

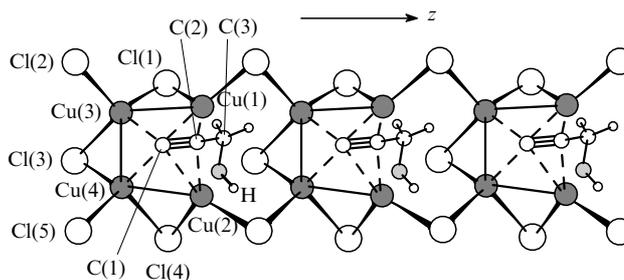


Рис. 20. Анион $[Cu_4Cl_5(C\equiv CCH_2OH)_2]^{n-}$ в структуре комплекса $(NH_4)_2Cu_4Cl_5(C\equiv CCH_2OH) \cdot H_2O$ (48).

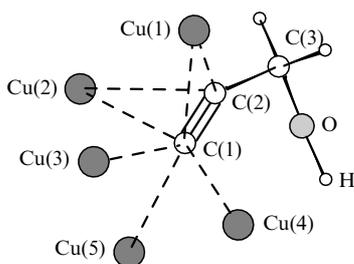


Рис. 21. Кластерный фрагмент $[Cu_5(C\equiv CCH_2OH)]$ в структуре $Rb_3Cu_7Cl_9(C\equiv CCH_2OH)\cdot H_2O$ (51).

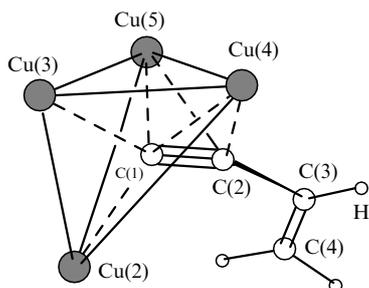


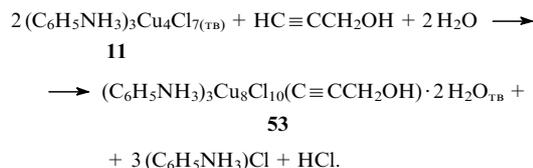
Рис. 22. Кластерный фрагмент $[Cu_4(C\equiv CCH=CH_2)]$ в структуре $Cu_{25}Cl_{17}(C\equiv CCH=CH_2)_8\cdot 14H_2O$ (55).

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

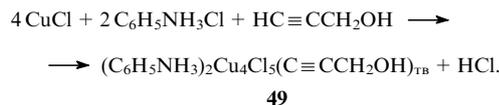
Строение π -комплексов и продуктов их обратимых превращений (σ -комплексов) определяется как структурой анионов $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$ в растворе, так и устойчивостью продуктов, т.е. выгодностью образования той или иной структуры. Однако структура соединений, выделяемых из раствора, может быть и не связана 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 $Cu_m(C_2H)$ может получиться в результате взаимодействия $Cu_p(C_2H)$ и Cu_q ($p + q = m$) в растворе. Вместе с тем интересно проанализировать возможные «генетические» связи между структурами исходных медь-хлоридных анионов и продуктов, образующихся при взаимодействии последних с $RC\equiv CH$.

Рассмотрим группу кристаллических соединений, образующихся в системе $(C_6H_5NH_3)Cl - CuCl - H_2O - HC\equiv CCH_2OH$. Выпадающие из концентрированного, почти нейтрального раствора $CuCl$ (4 моля) и $(C_6H_5NH_3)Cl$ (3 моля) в H_2O (20 молей) бесцветные кристаллы

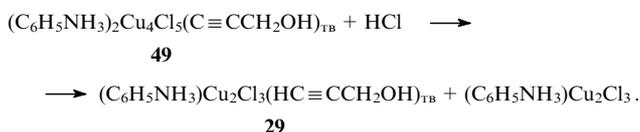
$(C_6H_5NH_3)_3Cu_4Cl_7$ (11) после добавления к системе пропаргилового спирта быстро растворяются и вместо них образуются желтые кристаллы этинильного комплекса 53



Реакция сопровождается понижением pH среды до ~ 1.5 . В аналогичных условиях, но при молярном соотношении $CuCl$ и $(C_6H_5NH_3)Cl$ 2 : 1 получается комплекс 49.



В отличие от комплекса 53 этинильный комплекс 49 при стоянии в маточном растворе ($pH \leq 1$) 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 $(Cu_4Cl_7^-)_n$ 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^2 - $RC\equiv CH$). При этом октаэдрическая полость в макрополиэдре преобразуется в квадратно-пирамидальную. Последующее депротонирование π -лиганда молекулой H_2O приводит к предполагаемому π -комплексу с лигандом $^-C\equiv CR$, в результате чего появляется мостиковый лиганд μ - η^2 , μ - η^2 - $C\equiv CCH_2OH$ (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^1 -связей $Cu-C\equiv$ (рис. 23,с) в кластере $[Cu_4(C\equiv CCH_2OH)]$ — составном элементе комплекса 53. В структуре последнего анионы $[Cu_8Cl_{10}(C\equiv CCH_2OH)^{3-}]_n$ формируются в виде слоев, в пределах которых σ , π -координированная группа $C\equiv CR$ каждого аниона пропаргиля оказывается зажатой со всех сторон четырьмя атомами Cu внутри квадратно-пирамидальной полости. Стерические препятствия проникновению иона H_3O^+ внутрь полости к

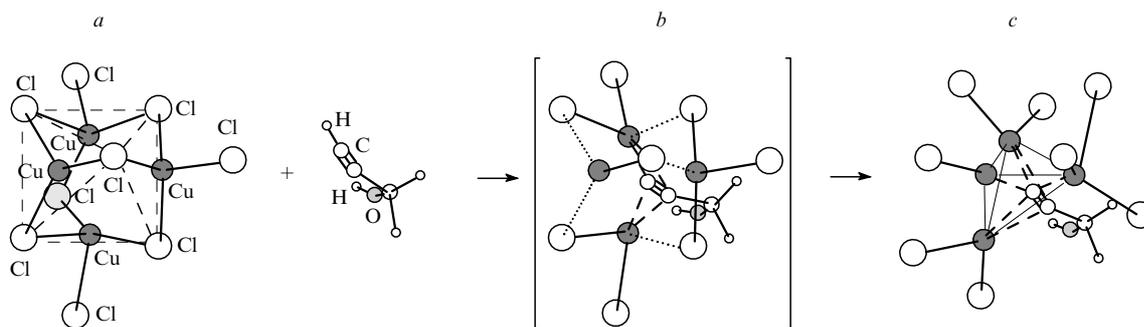


Рис. 23. Превращение комплекса $(C_6H_5NH_3)_3Cu_4Cl_7$ (11) в комплекс $(C_6H_5NH_3)_3Cu_8Cl_{10}(C\equiv CCH_2OH)\cdot 2H_2O$ (53) в присутствии $HC\equiv CCH_2OH$ (стереохимический аспект).

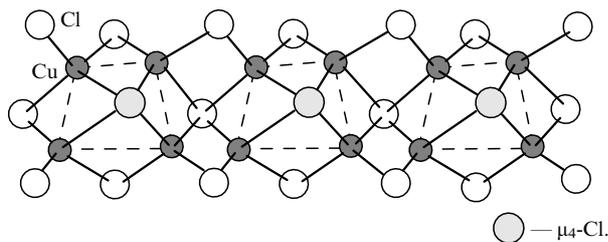
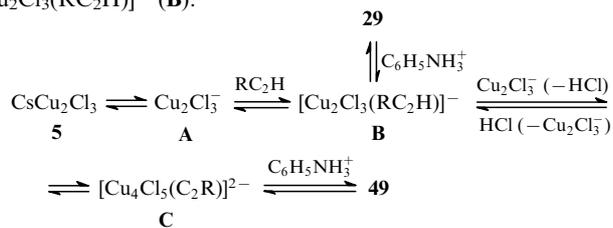


Рис. 24. Анион в структуре комплекса CsCu_2Cl_3 (**5**).

α -атому углерода лиганда $-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ и высокая прочность σ - и π -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 π -комплекс под действием HCl .

Иными структурными особенностями характеризуется образование комплекса **49**. Судя по стехиометрии реакции образования комплекса **29** в образовании комплекса **49** принимает участие анион Cu_2Cl_3^- . Он был впервые выявлен в комплексе CsCu_2Cl_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 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 Cu_2Cl_3^- (**A**), кото-

рые, взаимодействуя с алкином, дают π -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 π -комплекс **B**, взаимодействуя с Cu_2Cl_3^- в растворе, быстро превращается в этинильный комплекс **C**, выпадающий в осадок в виде соединения **49**. Медленная реакция комплекса **49** (через растворимую форму **C**) с HCl с последующим отщеплением Cu_2Cl_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, *a*) α -атом углерода фрагмента $-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ доступен для атаки протоном, к тому же в структуре **49** σ -координированные атомы Cu слабее связаны с α -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 Cu_2Cl_3^- в анион $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})^-]_n$ комплекса **29** (рис. 25, *b*). Кристаллы комплекса **29** появляются в маточном растворе ($\text{pH} \leq 1$) сразу после исчезновения кристаллов комплекса **49**.

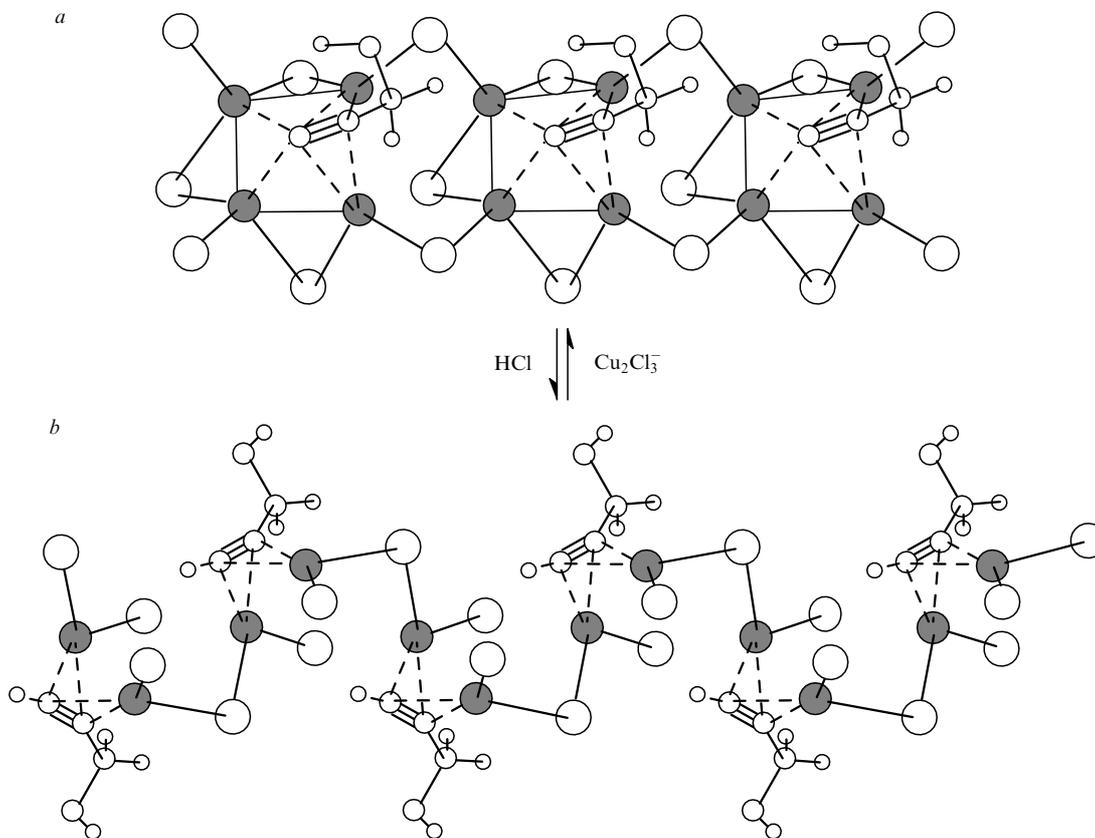


Рис. 25. Схема образования и преобразования кристаллов комплекса $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})$ (**49**) в $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})$ (**29**): *a* — анион $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{R})^{2-}]_n$; *b* — 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 NH₄Cl–CuCl–H₂O послужили основанием для создания методики изучения кинетики реакций в концентрированных водных растворах.^{13, 118} Основные результаты этих исследований рассмотрены ниже.

1. Кинетика каталитических реакций ацетилена и его производных в концентрированных водных растворах MCl–CuCl

При изучении кинетики различных реакций ацетилена (и его производных) в концентрированных водных растворах MCl и CuCl при построении кинетических моделей¹³ обычно использовали эмпирические зависимости типа

$$r = \varphi(p_{C_2H_2}, [HCl]_{\Sigma}, [CuCl]_{\Sigma}, [NH_4Cl]_{\Sigma}),$$

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 [CuCl]_Σ (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 (Cu⁺, Cl⁻) в стационарных условиях каталитических реакций и поддержание их постоянными при варьировании парциальных давлений или концентраций реагентов, т.е. сохранение постоянства отношений [CuCl]_Σ: [Cu⁺] и [Cl⁻]_Σ: [Cl⁻] и, следовательно, [(Cu_{*m*}Cl_{*n*})^{(*n*-*m*)-}]. Другими словами, по мере связывания катализатора реагентом необходимо добавлять в раствор исходный катализатор (CuCl и при необходимости MCl). При этом потенциометрическим методом (при условии постоянства катионного фона) можно определять величины, прямо пропорциональные актив-

Таблица 11. Каталитические реакции в системе CuCl–NH₄Cl–H₂O.

Каталитическая реакция	Катали- тическая система	[CuCl], <i>m</i>	Ссыл- ки
C ₂ H ₂ + HCl → CH ₂ =CHCl (1)	<i>a</i>	5–12	119
C ₃ H ₄ + HCl → MeC(Cl)=CH ₂ (2)	<i>b</i>	0.6–12	120
C ₃ H ₄ + HCl → MeCH=CHCl (3)	<i>c</i>	4–12	120
C ₄ H ₄ + HCl → CH ₂ =CHC(Cl)=CH ₂ (4)	<i>d</i>	0.5–8	121
C ₂ H ₂ + H ₂ O → MeCHO (5)	<i>e</i>	5–12	119
	<i>f</i> ^a	5–12	122
C ₃ H ₄ + H ₂ O → Me ₂ CO (6)	<i>g</i>	0–12	120
	<i>h</i> ^b	4–12	123
C ₃ H ₄ + H ₂ O → MeCH ₂ CHO (7)	<i>i</i> ^b	4–12	123
2 C ₂ H ₂ → HC≡CCH=CH ₂ (8)	<i>j</i>	5–12	95
3 C ₂ H ₂ → CH ₂ =CHC≡CCH=CH ₂ (9)	<i>k</i>	5–12	124
3 C ₂ H ₂ → CH ₂ =CHCH=CHC≡CH (10)	<i>l</i>	5–12	125
C ₂ H ₂ + HCN → CH ₂ =CHCN (11)	<i>m</i>	5–10	126
C ₂ H ₂ +  →  (12)	<i>n</i>	7–12	13
	<i>o</i>	7–21	13

Примечание. В реакциях 1–11 [NH₄Cl] = 12 *m*, в реакциях 12–21 *m*.
^a Кроме NH₄Cl присутствует Cu₂S_{Тв}; ^b кроме NH₄Cl присутствует RSH.

Таблица 12. Кинетические уравнения для реакций ацетиленовых соединений в системе CuCl–NH₄Cl–H₂O.

Кинетическое уравнение	Ссылки
$r_{1a} = k_{1a} p_{C_2H_2} [HCl]$	119
$r_{2b} = k_{2b} p_{C_3H_4} [HCl] + k p_{C_3H_4} a_{Cl^-}$	120
$r_{3c} = k_{3c} p_{C_3H_4} [HCl]$	120
$r_{4d} = k_{4d} p_{C_4H_4} [HCl] + k p_{C_4H_4} [HCl] (a_{Cl^-}^2 / a_{H_2O})$	121
$r_{5e} = k_{5e} p_{C_2H_2} [H_3O^+] / (1 + k [H_3O^+])$	119
$r_{5f} = k_{5f} p_{C_2H_2} [H_3O^+] + k p_{C_2H_2}$	122
$r_{6g} = k_{6g} p_{C_3H_4}$	120
$r_{6h} = k_{6h} p_{C_3H_4}$	123
$r_{7i} = k_{7i} p_{C_3H_4}$	123
$r_{8j} = k_{8j} p_{C_2H_2}^2 / (k p_{C_2H_2} + [H_3O^+])$	95
$r_{9k} = k_{9k} p_{C_2H_2} p_{C_4H_4} / (k p_{C_2H_2} + [H_3O^+])$	124
$r_{10l} = k_{10l} p_{C_2H_2} [H_3O^+] / (k p_{C_2H_2} + [H_3O^+])$	125
$r_{11m} = k_{11m} p_{C_2H_2} p_{HCN} / [H_3O^+]$	126
$r_{12n(o)} = k_{12n(o)} p_{C_2H_2} p_{C_5H_6} / [H_3O^+]$	13

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

ностям (и концентрациям) ионов Cu⁺, Cl⁻ и H₃O⁺ (см. разд. II).^{22, 30, 118}

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*_{Cu⁺} и *a*_{Cl⁻}, приведены в табл. 12. Установлено, что вид уравнений не зависит от концентрации 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 (Cu_{*m*}Cl_{*n*})^{(*n*-*m*)-} и ионов Cl⁻ или стационарных активностей Cu⁺ и Cl⁻

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

В наиболее простом случае, когда составы по Cl⁻ исходного комплекса меди(I) и переходного состояния первой необратимой стадии одинаковы, получаем уравнение

$$k_{ij} = \sum_m \sum_n k_{eff(m,n)} [(Cu_m Cl_n)^{(m-n)-}]. \quad (1)$$

Определение *k_{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_{eff(m,n)}*, так и за счет больших концентраций (Cu_{*m*}Cl_{*n*})^{(*n*-*m*)-}. Из уравнения (1) следует:

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

С ростом [CuCl]_Σ понижается *a*_{Cl⁻}, поскольку *a*_{Cu⁺} и *a*_{Cl⁻} взаимосвязаны:

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

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

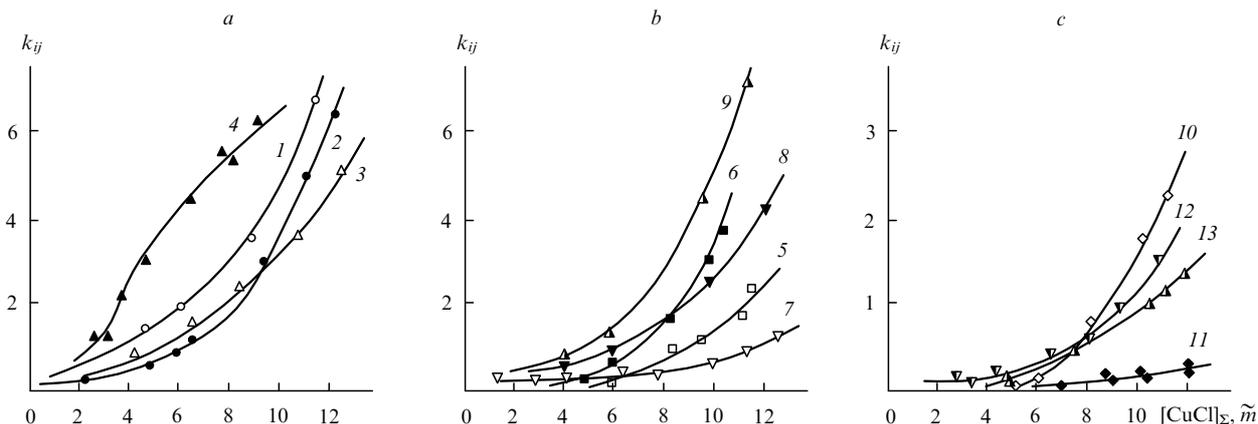


Рис. 26. Зависимость k_{ij} от концентрации CuCl : 1 — $k_{1a} \cdot 10^3$; 2 — $k_{2b} \cdot 10^5$; 3 — $k_{3c} \cdot 10^7$; 4 — $k_{4d} \cdot 0.5 \cdot 10^5$; 5 — $k_{5e} \cdot 10^3$; 6 — $k_{5f} \cdot 10^2$; 7 — k_{6g} ; 8 — $k_{6h} \cdot 0.5 \cdot 10^5$; 9 — $k_{7i} \cdot 0.5 \cdot 10^5$; 10 — $k_{8j}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

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

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

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

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

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

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

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

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

Из уравнения (6) следует, что величины \hat{n} и \hat{m} также являются средневзвешенными. В общем случае величина \hat{l} должна быть переменной, поскольку θ_k может меняться при изменении $[\text{CuCl}]_{\Sigma}$. 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 $(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^{(y-m)-}$ ($y \neq n$ при отщеплении или присоединении Cl^- на отдельных стадиях реакции) использовали уравнение

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

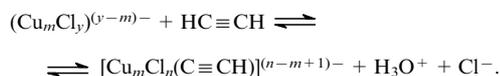
где $\hat{q} = \hat{n} - \hat{m}$.

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

рованных растворах CuCl ,^{22,30,31,33} поэтому анализ состава комплексов $(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^{(y-m)-}$ был ограничен значениями $y - m = 1, 2$. Кроме этого, предполагали, что при образовании π -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 $[\text{CuCl}]_{\Sigma}$ представлена на рис. 26. Хотя во всех случаях наблюдается рост k_{ij} с увеличением $[\text{CuCl}]$, характер $k_{ij} = f[\text{CuCl}]$ 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 циклопентадиеном (12), резкий рост k_{ij} начинается лишь при $[\text{CuCl}]_{\Sigma} \geq 5 \hat{m}$, т.е. в области концентраций, где в заметных количествах появляются многоядерные комплексы (Cu_3Cl_4^- , $\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$, Cu_4Cl_5^- , $\text{Cu}_4\text{Cl}_6^{2-}$ и др.). Только для реакции с HCl (4d) наблюдаемый порядок по $[\text{CuCl}]_{\Sigma}$ 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 $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n\text{CN})^{(n-m+1)-}$ и $[\text{Cu}_m\text{Cl}_n(\text{C}\equiv\text{CH})]^{(n-m+1)-}$; 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 ($\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{C}\equiv\text{CH})^-$ и $\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}\equiv\text{CH})^{2-}$) и их состава как функции a_{Cu^+} , a_{Cl^-} , $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]^{58}$ (см. раздел III), а также выделенные в кристаллическом виде образующиеся в каталитической системе Ньюленда медь-хлоридные и этильные 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}	$(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^{(y-m)-}$	
k_{1a}	0.73	0.29	1.03				1.85	CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^-		2.25
k_{2b}	0.88	0.33	1.31				2.30	Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^-		2.79
k_{3c}	1.10	0.33	1.64				2.65	Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^-		3.12
k_{4d}	0.71	0.33	1.06				2.26	Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^-		2.54
k_{5e}	0.63	0.32	—	1.49		CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^-	1.96	$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$		
k_{5f}	1.16	0.29	1.64	2.04		Cu_2Cl_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		CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^-	1.99	$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$		
k_{6h}	0.77	0.47	1.45	2.34		Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_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		Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_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		Cu_4Cl_5^- , Cu_5Cl_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	CuCl_3^{2-} , $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$		
k_{10l}	0.64	0.33	—	1.45		Cu_2Cl_3^- , 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		$\text{Cu}_7\text{Cl}_9^{2-}$				

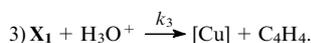
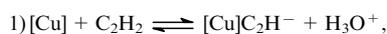
Примечание. При $\hat{q} = 0$ в реакциях (11) и (12) участвуют комплексы $(\text{Cu}_m\text{Cl}_y)^-$ с $m = 3$ и 4 (каталитические системы m, n), $m = 5$ (каталитическая система o).

2. Кинетические и кристаллохимические аспекты механизма олигомеризации ацетилена по Ньюленду

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



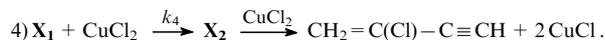
Стадии 1 и 2, однозначно следующие из кинетики, дополнены стадией 3, необходимой для получения итогового стехиометрического уравнения каталитической реакции (8). Установлено также, что константа k в знаменателе не зависит от $[\text{CuCl}]_{\Sigma}$ (и a_{Cu^+}), но зависит от a_{Cl^-} ($k = k'/a_{\text{Cl}^-}$).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

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

согласно которому Cl^- выделяется в той же стадии, что и H_3O^+ (стадия 1 или следующая за ней квазиравновесная стадия).

Информация о составе интермедиата 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 $^{-1}$) CuCl_2 .^{132,133} В присутствии CuCl_2

превращение интермедиата X_1 происходит по двум параллельным маршрутам — стадиям 3 и 4



В этих условиях сумма скоростей r_{VA}^* и r_{CVA} равна скорости образования X_1 (т.е. r_{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 H_3O^+ , 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_{VA}^*) при изменении $[\text{H}_3\text{O}^+]$ проходит через максимум. Было предположено, что интермедиат X_1 состава $[\text{Cu}]_2\text{C}_4\text{H}_4$ получается в результате внедрения ацетилена по связи $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{CH}$, т.е. является β -этинилвинильным производным меди $\text{CuCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$. Его реакция (последовательно с двумя молекулами CuCl_2) приводит к хлорвинилацетилену. Аналогичный процесс протекает при взаимодействии $\text{CuCH}=\text{CHCl}$ с двумя молекулами CuCl_2 с образованием $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ (параллельно происходит ацидолиз до $\text{CH}_2=\text{CHCl}$).^{134,135} Образование хлорвинилацетилена из интермедиата 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.^{132,133} Результаты изучения влияния добавления HgCl_2 на синтез винилацетилена привели к выводу,¹³¹ что повышение кислотности систем $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при добавлении HgCl_2 связано с обменной реакцией, приводящей к появлению стабильного по отношению к HCl ртутьорганического производного $\text{ClHgCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$, из которого винилацетилен

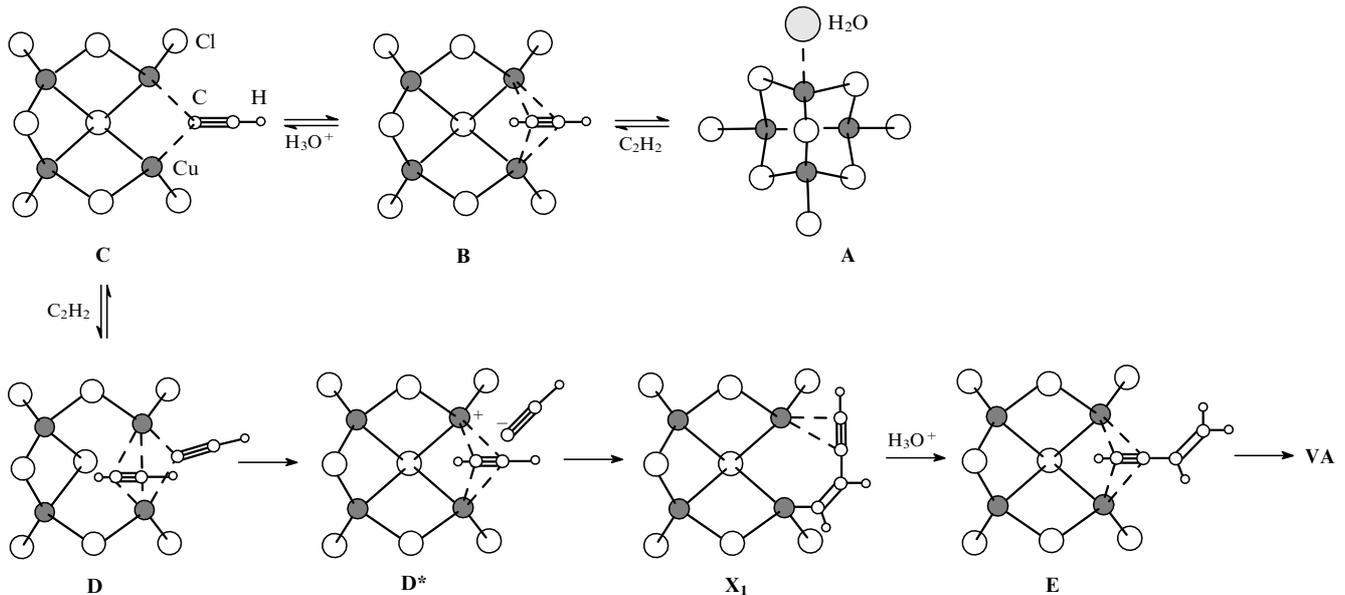
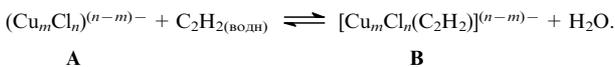


Рис. 27. Структурные изменения в ходе каталитической олигомеризации ацетилена.

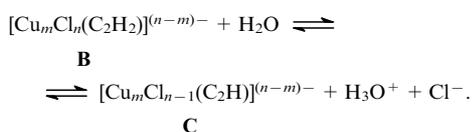
можно выделить только при действии концентрированной HCl.

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 π -комплексов **B**



Кинетический анализ показывает, что вытеснение Cl^- на этой стадии противоречит уравнению (9). Образование π -комплекса может происходить или в ходе замещения координированной молекулы воды, или в результате разрыва связи $\mu\text{-Cl}$ без замещения 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. 48, 49), 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 π -узел) аналогичен по своему строению одному из π -комплексов (**20**, **21a,b**, **22**, **23**).

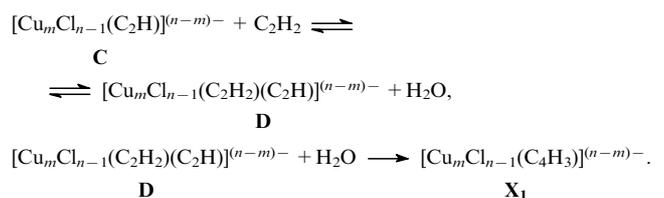
Взаимодействие π -комплекса (**B**) с молекулой воды приводит к образованию ацетиленидного (этинильного) интермедиата **C**. При этом ион Cl^- может уходить одновременно с H_3O^+ , но может выделяться и в следующей квазиравновесной стадии без изменения вида кинетического уравнения



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

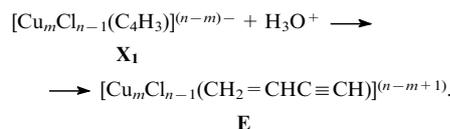
Как отмечалось выше, поддержание постоянными a_{Cu^+} и a_{Cl^-} , т.е. концентрации активного медь-хлоридного комплекса при варьировании парциального давления ацетилена ($p_{\text{C}_2\text{H}_2}$) и $[\text{H}_3\text{O}^+]$, позволяет судить о том, какое именно из существующих в растворе σ -металлоорганических 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 $[\text{Cu}_m\text{Cl}_{n-1}(\text{C}_2\text{H})]^{(n-m)-}$. 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. 128). 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 $[\text{Cu}]\text{C}_2\text{H}$ ацетилениды. Дальнейшее повышение кислотности приводит к исчезновению этого интермедиата и падению скорости до нуля. Образование комплекса с фрагментом Cu_2C_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 C_4H_4 . Ниже представлены стадии превращения интермедиата **C** в интермедиат **X1** (см. рис. 27).



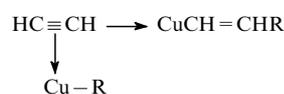
Стадия ацидолиза **X1** (электрофильное замещение ионом H^+ атома Cu во фрагменте $\text{Cu}-\text{CH}=\text{C}\equiv\text{CH}$) не вызывает никаких сомнений. Эта стадия подтверждается кинетически (уравнение (11)). Реакция протекает очень легко даже с водой.^{136, 137}

Стадии такого типа встречаются также в реакциях гидратации, гидрохлорирования и гидроцианирования ацетилена.¹³



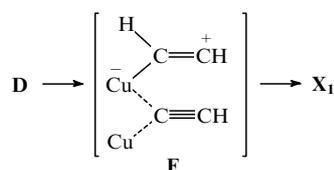
Интермедиат **E** распадается с образованием винилацетилена (он может вытесняться ацетиленом) или участвует в процессе тримеризации ацетилена до гекса-1,5-диен-3-ина (дивинилацетилен (DVA)).

Наиболее важная и трудная для понимания стадия процесса — внедрение ацетилена с образованием интермедиата **X**₁. 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^{136,137} и протекают в мягких условиях стереоселективно (100% *син*-присоединение). Вопрос в том, как происходит процесс внедрения? В одноядерном варианте стадия внедрения

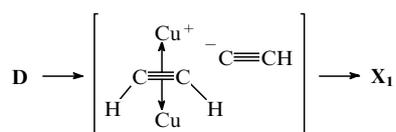


не является элементарным согласованным процессом, поскольку d^{10} -конфигурация и sp^3 -гибридизация атомных орбиталей Cu(I) делает такой процесс запрещенным по симметрии.¹³⁸ Формально возможны три варианта.

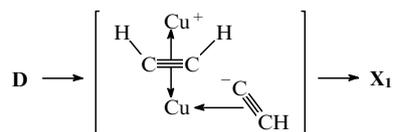
1. Образование на первой необратимой стадии металлкарбениевого иона (**F**) с последующим быстрым переносом этинильной группы и образованием интермедиата **X**₁.



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



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



Вариант 1 рассмотрен¹³ для реакций катионных комплексов Pt(II) с алкинами и его предполагают¹³ для реакций с участием Hg^{2+} , но он менее вероятен для галогенидов 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

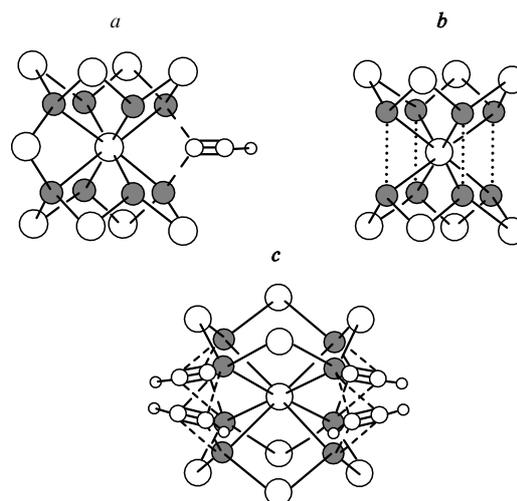
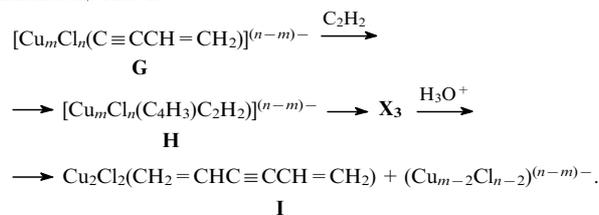


Рис. 28. Структурный фрагмент комплекса $(\text{PyH})_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{12}(\text{C}\equiv\text{CH})$ (**44**) (a), субъединица Cu_8Cl_9 (b) и структурный фрагмент комплекса $\text{NH}_4\text{Cu}_8\text{Cl}_9(\text{HC}\equiv\text{CH})_4 \cdot 2/5 \{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{CuCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (**23**) (c).

комплексов является субъединица (Cu_8Cl_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 C_2H_2 η^2, η^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**₁. Вероятно, интермедиат **D** образуется путем замещения σ -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**₁ возможны два варианта. Вариант 2, с точки зрения стереохимии, является наиболее предпочтительным и представляется как разрыв η^1 -связи $\text{Cu}-\text{C}$ с образованием контактной ионной пары **D*** (см. рис. 27). Ион C_2H^- быстро атакует один из атомов $\text{C}^{\delta+}$ π -связанной молекулы C_2H_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 η^1 -связи $\text{Cu}-\text{C}$ и атака η^2 -координированным анионом η^2 -ацетилена. Протолиз интермедиата **X**₁ приводит к возникновению π -координированного винилацетилена (рис. 27, интермедиат **E**).

Комплекс $[\text{Cu}_m\text{Cl}_n(\text{C}_4\text{H}_3)]^{(n-m)-}$ (**E**) может депротонироваться с образованием интермедиата **G** (типа **55**, см. рис. 22), который, судя по кинетическим данным, превращается в дивинилацетилен



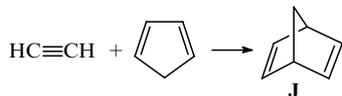
Протолиз интермедиата **X**₃ (аналога **X**₁) приводит к интермедиату **I** (комплекс **34**).

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

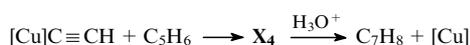
5-ин (изомер дивинилацетилена). Эта схема его образования при определенных допущениях согласуется с кинетическими данными.¹³

3. Реакции присоединения к ацетилену циклопентадиена и HCN

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

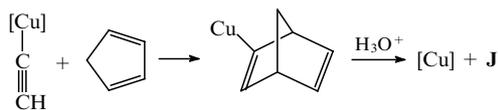


В этой реакции участвуют более многоядерные комплексы — Cu₅, Cu₆, Cu₇. Процесс включает лимитирующую стадию, поскольку взаимодействие

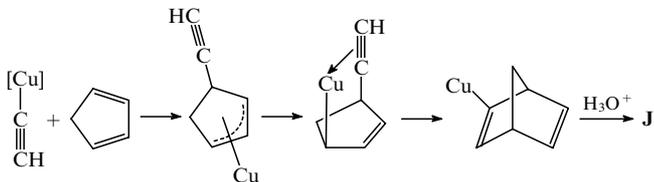


протекает медленнее, чем реакция этинильного интермедиата с C₂H₂. Здесь следует рассмотреть два возможных механизма образования и превращения X₄.

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



2. Внедрение диена по связи Cu–C с образованием η³-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_{Cu+} и a_{C1-} 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 H₃O⁺, и при изменении p_{HCN}.¹²⁶ Хотя наличие лимитирующей стадии не позволяет сделать заключение об участии в ней свободного иона CN⁻ 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 10⁻⁹–10⁻¹⁰ моль · л⁻¹, что так же, как и в случае аниона HC≡C⁻ 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–NH₄Cl–H₂O концентрация

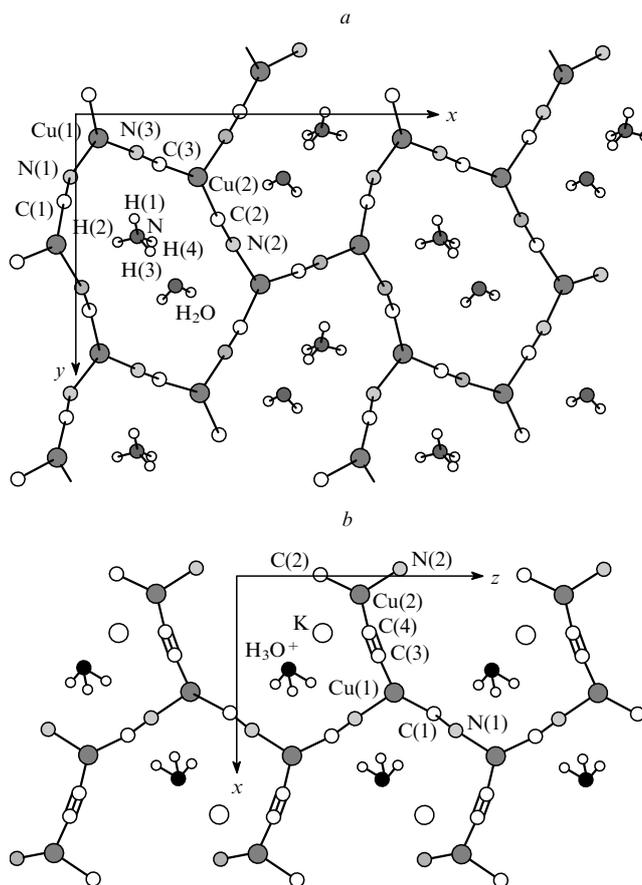


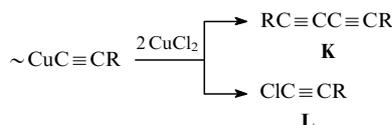
Рис. 29. Анионы $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]_n$ в структуре комплекса $\text{NH}_4\text{Cu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹³⁹ (a) и $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{C})^{2-}]_n$ в структуре комплекса $[\text{K}(\text{H}_3\text{O}^+)]\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{C})$ ¹⁸ (b).

растворенного CuCN может достигать 15 мас.%. При пропуске HCN в эти системы в зависимости от концентрации HCl могут образоваться различные моно- и полицианидные комплексы меди: $[\text{Cu}_m\text{Cl}_{n-1}(\text{CN})]^{(n-m)-}$ и $[\text{Cu}_m\text{Cl}_{n-x}(\text{CN})_x]^{(n-m)-}$. Повышенная реакционная способность многоядерных цианидных комплексов связана также с их мостиковой структурой, такой же, как в комплексе $\text{NH}_4\text{Cu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹³⁹ (рис. 29,a) или $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁴⁰ Мостиковая структура позволяет также удерживать CN⁻ в виде аниона в координационной сфере комплекса $(\text{Cu}^+\text{C}\equiv\text{NCu})$ в процессе внедрения ацетилена по связи Cu–CN. Образующийся после ацидолиза интермедиата $\text{CuCH}=\text{CHC}\equiv\text{NCu}$ акрилонитрил может координироваться с образованием π-комплекса типа $2\text{CuCl} \cdot \text{CH}_2=\text{CHCN}$,¹⁴¹ в котором молекула акрилонитрила является мостиковым η²- (по связи C=C) и η¹- (по атому N) лигандом. Интересно отметить, что ион CN⁻ способен замещаться в структуре цианидного комплекса $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дианионом C_2^{2-} (рис. 29,b) с образованием комплекса $[\text{K}(\text{H}_3\text{O}^+)]\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{C})$.¹⁸

4. Участие этинильных комплексов меди в гомогенных окислительных превращениях алкинов в системах CuCl–MCl–CuCl₂

В концентрированных растворах CuCl в присутствии CuCl₂ протекают многие окислительные превращения ацетилена и алкинов.^{13,142} Как мы уже отмечали, из ацетилена в таких системах образуются 2-хлорбут-1-ен-3-ин,^{132,133} транс-1,2-дихлорэтилен и 1,1-дихлорэтилен.^{134,135} Растворимые σ-этильные производные участвуют также в окислительной

дегидроконденсации алкинов с образованием замещенных диацетиленов **K**^{13, 143} и в реакции заместительного окислительного хлорирования, приводящей к хлоралкинам **L**.^{144–147}



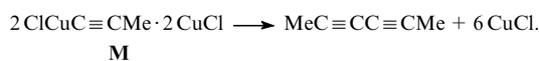
Особенность каталитических систем CuCl–CuCl₂ (CuCl₂ является катализатором в присутствии O₂ или в электрохимической системе) — образование очень характерных для меди гетеровалентных многоядерных комплексов.¹⁴⁸ Описана¹⁵ структура простейшего представителя таких комплексов — [(C₂H₅)₄N]Cu₂Cl₄. В полиядерной цепочке (Cu₂Cl₄)_n[–] симметрия медных центров для Cu(I) и Cu(II) различна.

В катализе реакций присоединения по связи C≡C молекул HC≡CH, HCl, HOH, HCN, C₃H₆ важную роль играют именно концентрированные растворы, позволяющие достигать высоких концентраций интермедиатов (~CuC≡CR, ~CuCN, ~CuCH=CHX). В окислительных превращениях алкинов перенос электронов с CuR на CuCl₂ в смешанных комплексах происходит настолько быстро ($k = 0.5 \cdot 10^8$ моль⁻¹·л·с⁻¹),¹⁴⁹ что реакции протекают с заметной скоростью и в относительно разбавленных по CuCl растворах (например, при концентрациях LiCl 5, CuCl 0.2 и CuCl₂ 0.5 моль·л⁻¹). Были получены кинетические уравнения для некоторых реакций в таких системах в условиях постоянной и высокой концентрации катионного фона (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 уравнением¹⁴²

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

где DDA — диметилдиацетилен.

Процесс идет с участием интермедиата CuC≡CMe и включает лимитирующую стадию, в переходное состояние которой входят ионы Cu(I) и Cu(II) — [2 Cu(I)·Cu(II)(-C≡CR)][#]. Следует отметить, что даже в относительно разбавленных растворах в реакции участвуют две молекулы CuCl, необходимые, вероятно, для стабилизации предполагаемого интермедиата — этинильного комплекса меди(II) (ClCu^{II}C≡CMe). Из кинетических данных¹⁴² следует, что две молекулы интермедиата распадаются с образованием диалкина



Можно предполагать, что этинильная группа в комплексе **M** является μ₃-η¹,η²,η²-лигандом. Возможно также, что две молекулы CuCl выполняют роль катализаторов в реакции образования ClCu^{II}C≡CMe



Реакция ~Cu^IC≡CMe с двумя молекулами CuCl₂ приводит к 1-хлорпроп-1-ину (CP). Он образуется в две стадии, первая из которых является лимитирующей.



Скорость реакции описывается уравнением

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

Отметим, что гетеровалентные комплексы меди с органическими лигандами (σ- и π-типа) пока не обнаружены, хотя комплекс **15a** можно отнести к гетеровалентным металлоорганическим комплексам, поскольку в его структуре, помимо комплекса-«хозяина», построенного с участием Cu(I), присутствуют ионы Cu²⁺, занимающие октаэдрические пустоты, и частицы CuC≡CH, выполняющие роль «гостя».

V. Заключение

Анализ экспериментального материала, полученного при изучении состава и строения комплексов M_(n-m)Cu_mCl_n в растворах и в твердой фазе, π-комплексов меди(I) с ацетиленом и его производными, σ-этинильных соединений, а также кинетики каталитических превращений алкинов в системах MCl–CuCl–H₂O и MCl–CuCl–CuCl₂–H₂O 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 Cl⁻ выступает как μ₂-, μ₃-, μ₄-лиганд, приводит к появлению малозарядных многоядерных ассоциатов (Cu_mCl_n)^{(n-m)-}, способных эффективно взаимодействовать с ацетиленом и алкинами с образованием разнообразнейших π- и σ-металлоорганических соединений.

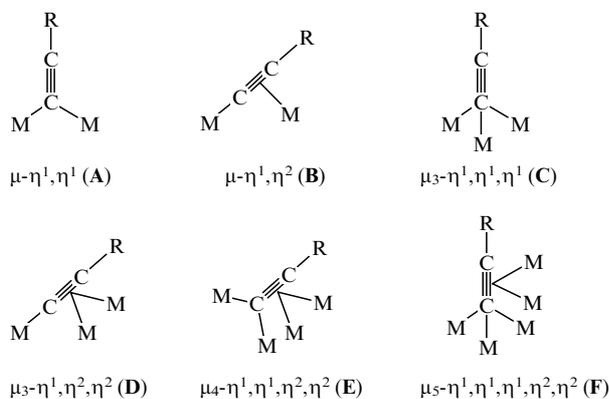
Геометрия π-координационных полиэдров атомов Cu(I) и π-активированной на металлическом центре кратной связи C≡C в образующихся π-комплексах CuCl с ацетиленом и его производными, а также большая эффективность π-взаимодействия Cu(I)–(C≡C) по сравнению с Cu(I)–(C=C) согласуются с представлениями о расщеплении двух вырожденных π-МО в процессе π-связывания с Cu(I) на две отличающиеся между собой по энергии МО (π_{||} и π_⊥). Это повышает реакционную способность алкинов. На примере медь(I)-галогенидных π-комплексов органических соединений, содержащих связь C≡C, выявлено существование двух качественно различных способов π-связывания групп C≡C с атомами Cu(I), которые характеризуются различной эффективностью π-взаимодействия: первый способ реализуется при вероятном участии одновременно π_{||}-, π_⊥- и π_{||}^{*}-, π_⊥^{*}-МО с образованием π-узла Cu(I)–(C≡C); второй — при взаимодействии с атомом Cu(I) отдельно каждой из двух π-МО связи C≡C, в результате чего возникает мостиковый π-узел Cu(I)–(C≡C)–Cu(I) (η²,η²-HC≡CR). В последнем случае каждая из π-МО ацетиленовой группы ведет себя аналогично этиленовой, автономно координируясь одним атомом металла. Участие двух π- и двух π^{*}-МО создает условия для увеличения вклада как донорно-акцепторной, так и дативной компоненты связи, что и является причиной более эффективного связывания Cu(I)-алкин в первом случае.

В кристаллических анионных π-комплексах CuCl с ацетиленом и его монозамещенными производными на эффективность π-взаимодействия Cu(I)–(C≡C), которое проявляется в удлинении π-координированной связи C≡C, заметное влияние оказывают водородные связи ≡C–H…Cl: длина π-координированной связи C≡C и расстояние H…Cl связаны линейной зависимостью. Это обусловлено тем, что атомы Cl, электроноакцепторные свойства которых существенно зависят от силы ионного взаимодействия M⁺…Cl⁻, способны влиять на поляризацию связи ≡C–H π-координированной молекулы терминального алкина посредством контакта (C)H…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 π -взаимодействия в комплексах меди(I) этинильного типа (σ, π -комплексы), образование которых в системах $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$ (согласно кинетическим данным) является определяющим для многих превращений C_2H_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 Cu(I) эффект взаимного усиления (синергизма) ацетиленидного и π -типов взаимодействий часто сопровождается необычными структурными проявлениями и возникновением качественно новых свойств в π -активированной на металлическом центре группе $\text{C}\equiv\text{C}$ (в структуре **45** обнаружена способность дианиона $^-\text{C}\equiv\text{C}^-$ π -координироваться одновременно с тремя атомами Cu(I)).

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



Многосвязанность ацетилена в π -комплексах и этинильных лигандов в σ -металлоорганических соединениях, а также цианидных групп, является важнейшим фактором, определяющим каталитическую активность многоядерных комплексов 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 π -комплексов (в ряде случаев атом $\mu\text{-Cl}$ изолированно замещается алкином).

2. Высокой растворимостью таких молекул, как $\text{CuC}\equiv\text{CH}$, $\text{CuC}\equiv\text{CR}$ и CuCN за счет взаимодействия с многоядерными анионами $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{(n-m)-}$, а следовательно, и высокой концентрацией 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 σ, π -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 σ -металлоорганический интермедиат образуется в ходе атаки нуклеофилом (Cl^- , H_2O), присутствующим в

растворе π -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. V.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. *π -Комплексы металлов*. Мир, Москва, 1975
8. О.А. Чалтыкян. *Купрокатализ*. Айпетраг, 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. ЛьвНУ, Львів, 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. Каляя. *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. McGillivray. *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.Г.Глобяк, 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.Häkansson, S.Jagner. *J. Organomet. Chem.*, **474**, 229 (1994)
63. M.Häkansson, 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.Алексаиян. *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.Ярочная, 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. хім. 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

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

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, CH_2OH , $\text{CH}=\text{CH}_2$, etc.) are analysed resorting to studies of the compositions and structure of copper(I) chloride(bromide) complexes, alkyne π -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