

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ CuCl з 2-БУТИН-1,4-ДИОЛОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ MCl (M = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>).


*Сливка Ю.І.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
mykhalitchko@franko.lviv.ua

У водних розчинах солей лужних металів та амонію купрум(I) хлорид каталізує багато каталітичних перетворень ненасичених вуглеводнів і, зокрема, ацетиленів. Відомо, що такі хімічні перетворення зазвичай проходять через стадію утворення інтермедіатів, якими є купрохлоридні π-комплекси. З метою продовження розпочатих раніше досліджень із вивчення кристалічної структури проміжних комплексів купруму(I) з монозаміщеними ацетиленами [1], пропонується розглянути взаємодію Cu(I) хлориду з дизаміщеними похідними ацетилену і, зокрема, з 2-бутин-1,4-діолом у водних розчинах MCl (M = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>).

Комплекси загального складу M[CuCl<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH)], де M = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, та Cs[CuCl<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH)]·H<sub>2</sub>O одержували безпосередньою взаємодією еквімолярних кількостей MCl, CuCl та HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH у нагрітому до t ~ 80÷90°C водному розчині. У цій системі кристалам сполуки Rb[CuCl<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH)] властивий диморфізм: при стоянні у маточному розчині на протязі місяця ромбічні перероджуються у триклінні. В результаті рентгеноструктурного дослідження встановлено, що кристалічні π-комплекси (I – IV), які описуються загальним складом M[CuCl<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH)], M<sup>+</sup> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (I), K<sup>+</sup> (II), Rb<sup>+</sup> (III), Rb<sup>+</sup> (IV) (III та IV – поліморфні модифікації) та комплекс Cs[CuCl<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH)]·H<sub>2</sub>O (V) побудовані із дискретних комплексних аніонів складу [CuCl<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH)]<sup>-</sup> в просторі між якими локалізовані відповідні катіони. У всіх випадках у координаційну сферу крім потрійного зв'язку C≡C входить ще два атоми хлору, внаслідок чого формується тригональне оточення атома Cu(I). Молекула 2-бутин-1,4-діолу завдяки π-координуванню змінює свою форму з лінійної до U-подібної. Валентний кут C≡C-C становить 160,8(3)°, 160,1(4)°, 161,7(6)°, 165(2)° і 166(2)°, а відстань C≡C набирає значення 1,233(5), 1,228(5), 1,223(8), 1,18(2) і 1,22(2) Å для I, II, III, IV і V відповідно. (Комплексні аніони у структурах I, II, III виявляють симетрію площини дзеркального відбиття). Відстань від середини потрійного зв'язку до атома металу вказує на ефективність π-координації і становить 1,893(4) (I), 1,887(6) (II), 1,904(5) (III), 1,89(2) (IV) та 1,88(2) (V) Å. У структурі Cs[CuCl<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH)]·H<sub>2</sub>O великі розміри катіона Cs сприяють втіленню в кристалічний простір додаткових молекул кристалізаційної води.

У ряді π-комплексів (I – V) наявна система добре виражених водневих зв'язків, які сприяють стабілізації структури. В основному це зв'язки O-H...Cl з довжиною 2,39(4), 2,50(5), 2,4(1), 2,4(2) і 2,3(2) Å для I, II, III, IV і V відповідно. У структурі I додатково спостерігаються зв'язки N-H...Cl 2,43(4) Å та N-H...O 1,98(3), 2,15(4) Å, причому, атоми гідрогену катіона амонію займають статистичне положення з 50%-ою вірогідністю. Натомість, включення молекул кристалізаційної води у структуру V сприяє виникненню зв'язків типу HO-H...Cl 2,4 Å та H<sub>2</sub>O...H-O 1,9 Å.

 1. Б.М. Мыхаличко, О.Н. Темкин, М.Г. Мыськив // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11, С. 1042-1070