

УДК 548.736:546.561

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВНЕШНЕСФЕРНОГО КАТИОНА НА АРХИТЕКТУРУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ  $\text{Ca}[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  И  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2)[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$** © 2010 Ю.И. Слывка<sup>1</sup>, В.В. Кинжибалю<sup>2</sup>, Т. Лис<sup>2</sup>, Б.М. Мыхаличко<sup>3</sup>, М.Г. Мыськив<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко, Украина<sup>2</sup>Вроцлавский университет, Польша<sup>3</sup>Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, Украина

Статья поступила 26 июня 2009 г.

В системе  $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2^+$ ) получены и рентгеноструктурно изучены кристаллы двух анионных  $\pi$ -комплексов  $\text{Ca}[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $(\text{BimH})[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$  (**2**) ( $\text{BimH}^+$  — катион бензи-мидазолия —  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2^+$ ). Кристаллы **1** — моноклинные: пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 8,323(3)$ ,  $b = 13,283(4)$ ,  $c = 16,741(5)$  Å,  $\beta = 92,35(3)^\circ$ ,  $V = 1849,3(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; **2** — триклинные: пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 6,901(3)$ ,  $b = 9,898(4)$ ,  $c = 9,987(4)$  Å,  $\alpha = 94,91(3)$ ,  $\beta = 93,91(3)$ ,  $\gamma = 107,59(4)^\circ$ ,  $V = 644,7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Комплекс **1** состоит из бесконечных биметаллических цепей  $[\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4\}\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]_\infty$ , которые с помощью водородных связей ( $\text{Ow})\text{H}\dots\text{Cl}$  и  $(\text{C})\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$  формируют трехмерный каркас. Соединение **2** построено из дискретных анионов  $[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^-$ , попарно сложенных по типу "ребро к ребру" в направлении  $[100]$ , и больших катионов  $\text{BimH}^+$ , сложенных по типу "лицо к лицу". В обеих структурах  $\pi$ -координированный атом  $\text{Cu(I)}$  имеет тригональное окружение, состоящее из двух анионов  $\text{Cl}^-$  и связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  2-бутин-1,4-диола (расстояние  $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}$ ) равно 1,918(2) и 1,910(4) Å для **1** и **2** соответственно).

**Ключевые слова:** медь(I),  $\pi$ -комплексы, 2-бутин-1,4-диол, кристаллическая структура.

С целью изучения влияния различных факторов на образование промежуточных  $\pi$ -комплексов меди(I) [1, 2], образующихся в каталитической системе Ньюленда  $\text{MCl}-\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{L}$  ( $\text{M}$  — катионы щелочных металлов, аммония и органических аминов;  $\text{L}$  — алкиновое соединение) [3], ранее нами были получены и рентгеноструктурно изучены кристаллические анионные  $\pi$ -комплексы с неорганическими однозарядными катионами  $\text{K}[\text{CuBr}_2(\text{L})]$  ( $\text{L}$  — 2-бутин-1,4-диол) [4],  $\text{K}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$ ,  $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  [5],  $\text{Rb}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  (модификации А и Б) [6],  $\text{Cs}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [7],  $\text{Na}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [8], а также соединения с органическими одно- и двухзарядными катионами имидазолия ( $\text{ImH}^+$ ) —  $\text{ImH}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  [9], 2-аминопиридиния ( $2\text{-AmpH}^+$ ) —  $2\text{-AmpH}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  [10] и пиперазиния ( $\text{PipH}_2^{2+}$ ) —  $(\text{PipH}_2)[\text{CuCl}_2(\text{L})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [11]. Оказалось, что молекулы 2-бутин-1,4-диола склонны образовывать с  $\text{CuCl}$  в присутствии  $\text{MCl}$  исключительно дискретные анионы  $[\text{CuCl}_2(\text{L})]^-$  с тригональной координацией атома металла (координационное окружение  $\text{Cu(I)}$ : связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  и два атома  $\text{Cl}$ ). При этом лишь в соединении  $\text{Na}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  атомы  $\text{O}$  спиртовых групп молекулы  $\text{L}$  участвуют в координации с атомами  $\text{Na}$ . В случае же соединений  $\text{ImH}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  и  $2\text{-AmpH}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  спиртовые группы молекулы  $\text{L}$

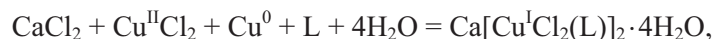
\* E-mail: myskiv@franko.lviv.ua

задействованы в образовании прочных водородных связей между соответствующим катионом  $\text{ImH}^+$  (или  $2\text{-AmpH}^+$ ) и комплексным анионом. Установлено, что природа (тип, размер и форма) внешнесферного катиона существенно влияют на структурный дизайн анионных  $\pi$ -комплексов меди(I) с 2-бутин-1,4-диолам.

В этой связи было интересно изучить влияние двухзарядного катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , еще более склонного, чем  $\text{Na}^+$ , к гидратации, а также достаточно большого размера органического катиона  $\text{BimH}^+$  ( $\text{Bim}$  — бензимидазол), обладающего способностью образовывать разветвленную систему водородных связей типа  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ , на архитектуру анионных  $\pi$ -комплексов  $\text{Cu(I)}$  с 2-бутин-1,4-диолам. Настоящая работа содержит результаты синтеза и рентгеноструктурного изучения кристаллов двух комплексов состава  $\text{Ca}[\text{CuCl}_2(\text{L})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $(\text{BimH})[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  (**2**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Кристаллы **1** синтезировали методом переменного-токового электрохимического синтеза [12] из водно-этанольного раствора  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и 2-бутин-1,4-диола. Приготовленный раствор помещали в небольшую пробирку, в которую погружали медные электроды. В течение 24 ч после наложения на электроды переменного тока ( $U \approx 0,4$  В, частота 50 Гц) окрашенный в зеленый цвет раствор постепенно обесцвечивался вследствие протекания реакции:



после чего пробирку охлаждали до  $-1$  °С. По истечении 72 ч на медных электродах выросли качественные кристаллы комплекса **1** в виде бесцветных призм.

Кристаллы **2** получали прямым взаимодействием хлорида меди(I) с 2-бутин-1,4-диолам в концентрированном водном растворе хлорида бензимидазолия. При температуре  $\sim 90$  °С готовили насыщенный водный раствор бензимидазола (0,002 моля, 0,31 г), предварительно оттитрованного соляной кислотой (до  $\text{pH} \sim 3$ ), в котором растворяли эквимольные количества  $\text{CuCl}$  (0,002 моля, 0,20 г) и 2-бутин-1,4-диол (0,002 моля, 0,17 г). После охлаждения раствора до комнатной температуры образовывались бесцветные призматические кристаллы комплекса **2**.

Плотность кристаллов измеряли флотационным методом в смеси хлороформ—бромформ.

**РСА.** Съемку монокристаллов **1** и **2**, предварительно изученных фотометодом, осуществляли на монокристалльном дифрактометре KUMA KM-4 CCD (графитовый монохроматор,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение), оснащенного оксфордской криокамерой. Основные параметры съемки монокристаллов и рентгенографические характеристики соединений **1** и **2** приведены в табл. 1.

Структура комплексов решена и уточнена с использованием пакета программ SHELXL [13]. Координаты всех неводородных атомов определены прямыми методами. Полноматричным методом наименьших квадратов с использованием  $F^2$  для **1** и **2** уточнены позиционные и температурные параметры всех неводородных атомов в анизотропном (для атомов водорода структуры **1** — в изотропном) варианте.

Для **1** атомы Н локализованы на разностных синтезах Фурье. Атомы водорода метиленовых групп найдены геометрическим способом и уточнены с фиксированным расстоянием  $\text{C}\cdots\text{H}$  (0,99 Å) в модели наездника.

Для **2** атомы Н найдены геометрическим способом и уточнены с фиксированными расстояниями  $\text{E}\cdots\text{H}$ :  $\text{C}\cdots\text{H}$  0,95 Å,  $\text{N}\cdots\text{H}$  0,88 Å,  $\text{O}\cdots\text{H}$  0,84 Å в модели наездника.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплексов **1** и **2** показал, что составной частью структуры являются дискретные  $\pi$ -комплексные анионы  $[\text{CuCl}_2(\text{L})]^-$  (где  $\text{L}$  —  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ ) с одинаковой координацией атома  $\text{Cu(I)}$ , подобно ранее изученным анионным  $\pi$ -комплексам  $\text{M}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{M}$  —  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  [4],  $\text{Rb}^+$  [5],  $\text{ImH}^+$  ( $\text{Im}$  — имидазол) [8],  $2\text{-AmpH}^+$  ( $2\text{-Amp}$  — 2-аминопиридин) [9],  $\text{Cs}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [6],  $\text{Na}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7] и  $(\text{PipH}_2) \times [\text{CuCl}_2(\text{L})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Pip}$  — пиперазин) [11]. Противоионами являются гидратированные катионы кальция в **1** (рис. 1) и протонированные частицы бензимидазолия в **2** (рис. 2).

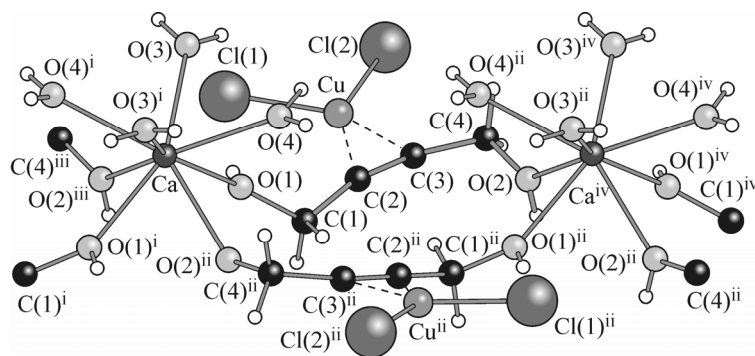
Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и основные параметры съемки монокристаллов **1** и **2**

Характеристика	1	2
Эмпирическая формула	$C_8H_{20}Cl_4Cu_2CaO_8$	$C_{11}N_2H_{13}Cl_2CuO_2$
$M$ , г/моль	553,20	339,67
$T$ , К	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P\bar{1}$
Параметры ячейки: $a, b, c$ , Å	8,323(3), 13,283(4), 16,741(5)	6,901(3), 9,898(4), 9,987(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град.	90,00, 92,35(3), 90,00	94,91(3), 93,91(3), 107,59(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1849,3(10)	644,7(5)
$Z$	4	2
$\rho$ (теор.) / $\rho$ (эксп.), г/см <sup>3</sup>	1,99 / 1,98	1,75 / 1,74
$\mu$ ( $MoK\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	3,19	2,10
$F(000)$	1112	344
Размер кристалла, мм	0,33×0,13×0,02	0,23 × 0,10 × 0,03
Цвет кристалла	Бесцветные	Бесцветные
$\theta_{min} \div \theta_{max}$ , град.	3,07 ÷ 36,57	3,11 ÷ 29,99
Граничные значения индексов Миллера	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 21,$ $-26 \leq l \leq 22$	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 9,$ $-13 \leq l \leq 13$
Количество рефлексов: измеренных / независимых / использованных при уточнении, $I \geq 2\sigma(I)$	10037 / 3394 / 2633	9890 / 3595 / 2559
Количество независимых параметров	123	165
$S$ по $F^2$	1,014	1,014
$R(F), I \geq 2\sigma(I)$	0,0286	0,0570
$R_w$	0,0681	0,1271
Мак. и мин. остаточной эл. плотности, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,644 и -0,719	1,212 и -0,819

В обеих структурах координационное окружение атомов Cu(I) является практически плоско-тригональным и содержит тройную связь C≡C молекулы органического лиганда и два иона Cl<sup>-</sup>. Отклонение атома Cu(I) из плоскости координационного тригона составляет ~0,04 Å в **1** и ~0,05 Å в **2**. Вследствие  $\pi$ -взаимодействия Cu—(C≡C) изменяются геометрические параметры 2-бутин-1,4-диола в сравнении с несвязанной молекулой HOCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH (расстояние C≡C 1,200(2) Å, угол C≡C—C 178,4(2)°) [14] в структуре 2-бутин-1,4-диола. Валентные углы C(1)—C(2)≡C(3) и C(2)≡C(3)—C(4) в **1** равны 163,4(2) и 163,5(2)°, в **2** — 164,9(4) и 160,5(4)° соответственно, тогда как связь C(2)≡C(3) незначительно удлиняется до 1,23 Å в обеих структурах

Рис. 1. Фрагмент структуры **1**. Независимая часть указана на рисунке утолщенными связями. Коды симметрии: (i)  $1-x, y, 0,5-z$ ; (ii)  $-x, y, 0,5-z$ ; (iii)  $1+x, y, z$ ; (iv)  $-1+x, y, z$



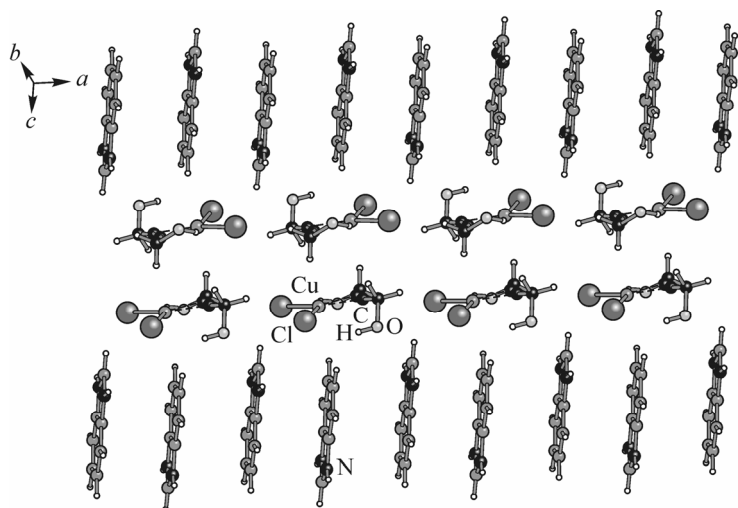


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры **2** на плоскость  $xz$

(табл. 2, рис. 3). Следует отметить, что в обеих структурах косвенной причиной уменьшения эффективности  $\pi$ -связывания по сравнению со структурой  $\text{Na}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7], где длина связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  составляет  $1,239(1) \text{ \AA}$ , есть изменение способа укладки комплексных анионов и формирования спиртовыми группами молекул 2-бутин-1,4-диола водородных связей  $\text{O}\cdots\text{Cl}$ .

В структуре **1** координационное окружение катиона  $\text{Ca}^{2+}$  — деформированная тетрагональная антипризма (рис. 4), состоящая исключительно из атомов O: по две пары атомов O(3) и O(4) молекул воды и по две пары

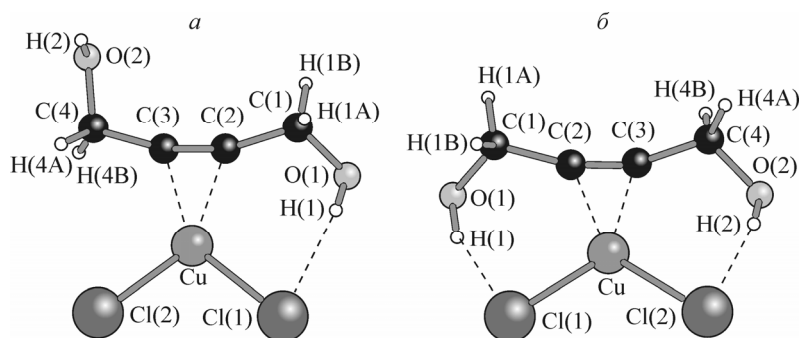


Рис. 3. Строение комплексного аниона  $[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^-$  в структуре **1** (а) и **2** (б). Внутрианионные водородные связи показаны штриховыми линиями

Т а б л и ц а 2

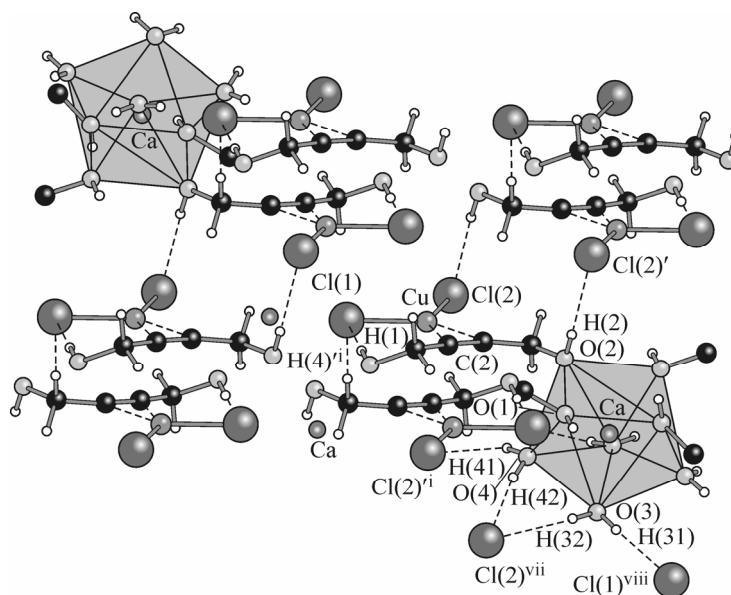
Основные длины связей  $d$  и валентные углы  $\omega$  в структуре **1** и **2**

Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$	Угол	$\omega, \text{ град.}$	Угол	$\omega, \text{ град.}$
<b>1</b>							
Cu—Cl(1)	2,255(1)	O(1)—C(1)	1,415(2)	Cl(1)CuCl(2)	105,81(3)	C(2)C(3)C(4)	163,5(2)
Cu—Cl(2)	2,2705(9)	C(1)—C(2)	1,490(2)	Cl(1)Cum	127,07(6)	C(3)C(4)O(2)	111,5(1)
Cu—C(2)	2,016(2)	Ca—O(1)	2,408(2)	Cl(2)Cum	127,02(6)	O(1)CaO(2) <sup>ii</sup> **	74,85(5)
Cu—C(3)	2,011(2)	Ca—O(2)	2,523(1)	C(2)CuC(3)	35,48(7)	O(1)CaO(2) <sup>iii</sup>	67,88(5)
Cu— $m^*$	1,918(2)	Ca—O(3)	2,373(2)	O(1)C(1)C(2)	113,8(2)	O(1)CaO(3)	80,80(5)
C(2) $\equiv$ C(3)	1,227(3)	Ca—O(4)	2,508(2)	C(1)C(2)C(3)	163,4(2)	O(3)CaO(3) <sup>i</sup>	102,23(8)
<b>2</b>							
Cu—Cl(1)	2,252(1)	Cu— $m^*$	1,910(4)	Cl(1)CuCl(2)	112,09(5)	O(1)C(1)C(2)	111,4(3)
Cu—Cl(2)	2,239(2)	C(2) $\equiv$ C(3)	1,227(5)	Cl(1)Cum	121,9(1)	C(1)C(2)C(3)	164,9(4)
Cu—C(2)	2,001(4)	O(1)—C(1)	1,434(5)	Cl(2)Cum	125,8(1)	C(2)C(3)C(4)	160,5(4)
Cu—C(3)	2,012(4)	C(1)—C(2)	1,487(5)	C(2)CuC(3)	35,6(2)	C(3)C(4)O(2)	114,8(3)

\*  $m$  — середина связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

\*\* Коды симметрии: (i)  $1-x, y, 0,5-z$ ; (ii)  $-x, y, 0,5-z$ ; (iii)  $1+x, y, z$ .

Рис. 4. Кристаллическая структура **1** с координационным полиэдром атома  $\text{Ca}^{2+}$ . Водородные связи показаны штриховыми линиями. Коды симметрии: (v)  $-0,5-x, 1,5-y, -z$ ; (vi)  $-x, 1-y, -z$ ; (vii)  $x, 1-y, 0,5+z$ ; (viii)  $1-x, 1-y, -z$



атомов O(1) и O(2) спиртовых групп различных молекул L. Среднее расстояние связи  $\text{Ca}-\text{O}$  в структуре **1** составляет  $2,45 \text{ \AA}$ , что соизмеримо с часто встречающимися значениями для структур, имеющих гидратированные катионы кальция. Таким образом, молекулы 2-бутин-1,4-диола в **1** используют все свои потенциальные координационные возможности, что

приводит к формированию бесконечных цепей  $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{CuCl}_2(\text{L})_2]\}_\infty$ , ориентированных вдоль направления  $[100]$ . Последние в плоскости  $xz$  укладываются в слои благодаря образованию разветвленной системы водородных связей  $(\text{Ow})\text{H}\dots\text{Cl}$  [15, 16], возникающих между молекулами воды и атомами хлора соседних цепей.

Тем не менее в **1** спиртовые группы молекулы  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  по разному участвуют в образовании H-контактов. Так, если водородная связь  $\text{O}(2)-\text{H}(2)\dots\text{Cl}(2)$  [17, 18] возникает между плоскостями, связывая соседние комплексные анионы  $[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^-$  в трехмерный каркас, то атом H спиртовой группы  $\text{O}(1)-\text{H}(1)$  задействован в образовании иного типа внутрианионной (в пределах одного  $\pi$ -комплексного аниона) водородной связи  $\text{O}(1)-\text{H}(1)\dots\text{Cl}(1)$  (табл. 3). Образование последней обуславливает изоляцию атомов хлора от положительно заряженного катиона  $\text{Ca}^{2+}$ . Таким образом, в структуре **1** атом Cl контактирует с внешнесферным катионом посредством только мостиков  $\text{Cu}-\text{Cl}\dots\text{HO}_L-\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cu}-\text{Cl}\dots\text{HO}_w-\text{Ca}^{2+}$ , что способствует деполаризации атомов галогена и кислорода. Такого типа взаимодействие ранее не наблюдалось: в изученных структурах две спиртовые группы молекулы L, образуя связи  $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$  между соседними анионами, формируют своеобразные бесконечные ленты  $\{[\text{CuCl}_2(\text{L})]^- \}_\infty$  ( $\text{M}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$  [4],  $\text{Rb}^+$ ) [5] и  $(\text{PipH}_2)[\text{CuCl}_2(\text{L})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Pip}$  — пиперазин) [11] или димеры  $[\text{CuCl}_2(\text{L})]_2^{2-}$  ( $\text{M}[\text{CuCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{M} = \text{ImH}^+$  ( $\text{Im}$  — имидазол) [8], 2-Amp $\text{H}^+$  (2-Amp — 2-аминопиридин) [9],  $\text{Cs}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [6] и  $\text{Na}[\text{CuCl}_2(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7]), уложенные по типу "лицо к лицу". Нужно также отметить, что в этих структурах

Т а б л и ц а 3

Геометрия водородных связей в структуре **1**

Контакт D—H...A	Расстояние, $\text{ \AA}$			Угол, град	Координаты атома A
	D—H	H...A	D...A		
O(1)—H(1)...Cl(1)	0,76(2)	2,37(3)	3,095(2)	162(2)	$x, y, z$
O(2)—H(2)...Cl(2)	0,81(2)	2,37(2)	3,165(2)	167(2)	$-0,5-x, 1,5-y, -z$
O(3)—H(31)...Cl(1)	0,82(2)	2,32(2)	3,130(2)	176(2)	$1-x, 1-y, -z$
O(3)—H(32)...Cl(2)	0,81(2)	2,55(2)	3,256(2)	147(2)	$-x, 1-y, -z$
O(4)—H(41)...Cl(2)	0,82(1)	2,59(2)	3,356(2)	156(2)	$x, 1-y, 0,5+z$
O(4)—H(42)...Cl(2)	0,81(2)	2,50(2)	3,302(2)	156(2)	$-x, 1-y, -z$
C(4)—H(42)...Cl(2)	0,99	2,73	3,715(2)	175	$x, 1-y, 0,5+z$



Геометрия водородных связей в структуре 2

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол, град	Координаты атома A
	D—H	H...A	D...A		
O(1)—H(1)...Cl(1)	0,84	2,50	3,252(3)	150	<i>x, y, z</i>
O(2)—H(2)...Cl(2)	0,84	2,30	3,113(3)	162	<i>x, y, z</i>
N(1)—H(6)...O(2)	0,88	1,92	2,787(5)	169	<i>x, y, z</i>
N(3)—H(8)...O(1)	0,88	2,02	2,827(4)	151	$-1+x, -1+y, -1+z$
C(5)—H(7)...Cl(1)	0,95	2,99	3,607(3)	124	$-x, 1-y, 1-z$
C(5)—H(7)...Cl(2)	0,95	2,68	3,357(4)	129	$-x, 1-y, 1-z$

существует непосредственное взаимодействие атома Cl с внешнесферным катионом  $M^+$ , как чисто электростатическое  $M^+—Cl^-$  ( $M = K^+, Rb^+, Cs^+$ ), так и направленное  $(M^+)N—H...Cl$  ( $M = NH_4^+, ImH^+, 2-AmpH^+$ ).

В структуре 2 достаточно большой катион  $VimH^+$  обеспечивает участие уже двух спиртовых групп молекулы L в образовании внутрианионных водородных связей O(1)—H(1)...Cl(1) и O(2)—H(2)...Cl(2) в пределах одного аниона  $[CuCl_2(L)]^-$  (см. рис. 3, табл. 4). Интересно, что в этом случае оба атома Cl, еще более изолированные от внешнесферных катионов, образуют с ними исключительно слабые контакты C—H...Cl [19, 20] (C(5)—H(7)...Cl(2) 2,68 Å, C(5)—H(7)...Cl(1) 2,99 Å) (рис. 5). Для 2, в отличие от 1, дополнительная деполяризация атомов Cl осуществляется только через образование водородных связей N—H...O, возникающих между анионом и катионом на расстоянии 1,92 и 2,02 Å (см. табл. 4). Таким образом, комплексные анионы  $[CuCl_2(L)]^-$  объединяются в centrosymmetric димеры  $[CuCl_2(L)]_2^{2-}$ , которые в структуре укладываются по типу "ребро к ребру" в направлении [100]. В противовес анионам, катионы  $VimH^+$  укладываются по мотиву "лицо к лицу" (см. рис. 2) с появлением между ароматическими ядрами слабых контактов типа  $\pi—\pi$ -стекинг [21] (расстояние между плоскостями ароматических ядер равно 3,45 Å).

Таким образом, в структурном дизайне  $\pi$ -комплексов  $Ca[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]_2 \cdot 4H_2O$  и  $(VimH)[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$  существенную роль играют возникающие между спиртовыми группами OH молекулы 2-бутин-1,4-диола и атомами Cl комплексного аниона  $[CuCl_2(L)]^-$  водородные связи O—H...Cl, которые, в зависимости от природы внешнесферного катиона, определяют структурный мотив таких комплексных соединений.

Координаты атомов и другие параметры для 1 и 2 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (соответственно № 736267 и № 736268); [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

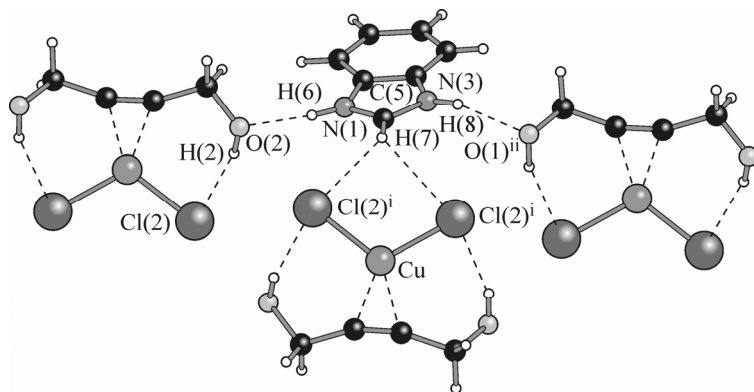


Рис. 5. Водородные связи (штриховые линии) в структуре 2. Коды симметрии: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $-1+x, -1+y, -1+z$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caprio V.* // *Lett. Org. Chem.* – 2006. – **3**, N 5. – P. 339.
2. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Треггер Ю.А.* Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. – М.: Химия, 1991.
3. *Мыхаличко Б.М., Темкин О.Н., Мыськив М.Г.* // *Успехи химии.* – 2000. – **69**, № 11. – С. 1042.
4. *Мыськив М.Г., Осечкин С.И., Завалий П.Ю., Фундаменский В.С.* // *Координац. химия.* – 1988. – **14**, № 4. – С. 524.
5. *Мыхаличко Б.М., Слывка Ю.И., Давыдов В.Н.* // Там же. – 2003. – **29**, № 10. – С. 796.
6. *Слывка Ю.И., Мыхаличко Б.М., Давыдов В.Н.* // *Журн. неорган. химии.* – 2003. – **48**, № 9. – С. 1500.
7. *Слывка Ю.И., Мыхаличко Б.М., Давыдов В.Н.* // *Координац. химия.* – 2005. – **31**, № 12. – С. 931.
8. *Slyvka Yu., Kinzhybalov V., Lis T., Mukhalitchko B. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – **634**, N 4. – P. 626.
9. *Слывка Ю.И., Мыхаличко Б.М., Горешник Е.А., Давыдов В.Н.* // *Журн. неорган. химии.* – 2007. – **52**, № 2. – С. 205.
10. *Слывка Ю.И., Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г., Давыдов В.Н.* // *Координац. химия.* – 2008. – **34**, № 8. – С. 626.
11. *Слывка Ю.И., Кинжибало В.В., Лис Т. и др.* // Там же. – 2009. – **35**, № 3. – С. 1.
12. *Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г.* // Патент Украины № UA 25450A // Бюл. – 1998. – № 6.
13. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97 and SHELXSL-97. Programs for the solution and refinement of crystal structure. – Germany: University of Göttingen, 1997.
14. *Steiner Th.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1996. – **52**, N 11. – P. 2885.
15. *Braga D.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – N 21. – P. 3705.
16. *Biradha K.* // *Cryst. Eng. Com.* – 2003. – **5**, N 66. – P. 374.
17. *Steiner T.* // *Acta Crystallogr.* – 1998. – **B54**. – P. 456.
18. *Desiraju G.R.* // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – **35**, N 7. – P. 565.
19. *Desiraju G.R.* *Weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology.* – Oxford: Oxford University Press, 1999.
20. *Calhorda M.J.* // *Chem. Commun.* – 2000. – N 10. – P. 801.
21. *Grimme S.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2008. – **47**, N 18. – P. 3430.