

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ [Ph₃PCH=CHMe]₂[ZrCl₆] И ГАФНИЯ [Ph₃PCH₂C(O)Me]₂[HfCl₆]

П.В. Андреев¹, Е.В. Лобанова², П.Д. Дрожилкин¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием хлоридов органилтрифенилфосфония с тетрахлоридами циркония и гафния в растворе ацетонитрила синтезированы комплексы [Ph₃PCH=CHMe]₂[ZrCl₆] (**1**) и [Ph₃PCH₂C(O)Me]₂[HfCl₆] (**2**). Соединения **1** и **2** охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QuestBruker (MoKα-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), атомы фосфора в катионах комплексов **1** и **2** имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию [C₄₂H₄₀P₂O₁Cl₆Zr (**1**), M = 910,60; сингония кристаллической структуры триклинная, группа симметрии P $\bar{1}$; параметры элементарной ячейки кристаллов: a = 10,189(8), b = 14,428(7), c = 15,229(8) Å; α = 83,31(2)°, β = 73,77(3)°, γ = 87,75(3)°; V = 2135(2) Å³; размер кристалла 0,72 × 0,36 × 0,3 мм³; интервалы индексов отражений -12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19; всего отражений 36133; независимых отражений 7367; R_{int} = 0,0326; GOOF = 1,180; R₁ = 0,0907; wR₂ = 0,2675; остаточная электронная плотность -0,91/0,827 e/Å³, C₄₂H₄₀P₂O₁Cl₆Hf (**2**), M = 1029,87; сингония кристаллической структуры триклинная, группа симметрии P $\bar{1}$; параметры ячейки: a = 10,323(3), b = 10,721(3), c = 11,122(3) Å; α = 67,634(13)°, β = 78,219(17)°, γ = 73,041(14)°; V = 1082,7(5) Å³; размер кристалла 0,57 × 0,39 × 0,22 мм³; интервалы индексов отражений -19 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21; всего отражений 118390; независимых отражений 16166; R_{int} = 0,0486; GOOF 1,009; R₁ = 0,0447; wR₂ = 0,0772; остаточная электронная плотность -1,013/0,910 e/Å³). Валентные углы СРС составляют 106,72(17)°–113,51(17)° для **1**, 105,85(15)°–110,97(15)° для **2**, длины связей P–C близки между собой 1,771(6)–1,801(6) Å в **1**; 1,790(2)–1,821(2) Å в **2**. В кристалле **1** в октаэдрических анионах [ZrCl₆]²⁻ транс-углы ClZrCl равны 180,0°, длины связей Zr–Cl 2,462(3)–2,476(2) Å. Анион [HfCl₆]²⁻ комплекса **2** также имеет форму слабо искаженного октаэдра, транс-углы ClHfCl равны 180,0°, длины связей Hf–Cl находятся в интервале 2,4513(10)–2,462(2) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1913593 для **1**, № 1919938 для **2**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: ацетонилтрифенилфосфоний хлорид, аллилтрифенилфосфоний хлорид, ацетонитрил, тетрахлорид циркония, тетрахлорид гафния, комплекс, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексные органические соединения, содержащие в своей структуре атом гафния или циркония, привлекают в настоящее время все больше внимания исследователей, так как наличие в таких соединениях атома со свободными d-орбиталями обуславливает возможности дополнительных электронных переходов при взаимодействии с различными органическими и элементоорганическими лигандами. Это приводит к широкому варьированию свойств подобных комплексов. К уникальным свойствам комплексов гафния можно отнести следующие: они термически устойчивы, стабильны на воздухе, обладают антибактериальной активностью [1]. Поэтому данные соединения находят применения для получения тонких пленок в технике и медицине, в катализе для синтеза олефинов и полимеров [2, 3], получения чистых металлов в металлургии [4]. Так, органические производные гафнаценов образуются в качестве промежуточных в таких важ-

ных каталитических процессах, как полимеризация, олигомеризация и димеризация олефинов и ацетиленов, их гидрирование, циклотримеризация ацетиленов и др. Другим интересным свойством таких гафнациклов является их способность реагировать с кислотами Льюиса с образованием высокоэлектрофильных цвиттерионных либо катионных гафноценов, являющихся моделями каталитически активных частиц циглеровских систем полимеризации олефинов на основе соответствующих гафноцендигалогенидов Sr_2HfCl_2 и алюминийорганических соединений AlR_3 [5, 6].

В свою очередь, комплексные соединения циркония благодаря ряду своих уникальных свойств обладают высокой реакционной способностью в органическом синтезе, также они являются эффективными катализаторами превращений непредельных углеводородов и металлоорганических соединений [7–10]. Благодаря открытию реакции цирконийорганических интермедиатов с комплексами переходных металлов, протекающей с переносом алкильных или алкенильных заместителей с атома циркония к другим металлам, стало возможным осуществление стереоселективных синтезов соединений определенной структуры, получение которых другими методами представляется весьма сложным [11–14].

Вместе с тем органические производные циркония и гафния представляют интерес как исходные вещества для получения цирконийсодержащих и гафнийсодержащих материалов с особыми свойствами, используемых для различных практических целей [15].

Экспериментальная часть

Синтез $[Ph_3PCH=CHCH_3][ZrCl_6]$ (1). Смесь 0,100 г (0,429 ммоль) хлорида циркония и 0,290 г (0,858 ммоль) хлорида аллилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 10 мл ацетонитрила. При концентрировании раствора наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые перекристаллизовывали из смеси 10 мл ацетонитрила и 1 мл гептана. После медленного испарения растворителя выделили кристаллы, выход которых составил 69 %, $t_{пл} = 270$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3077, 3040, 2993, 2978, 2945, 2911, 2855, 2332, 1904, 1636, 1609, 1585, 1572, 1483, 1437, 1369, 1337, 1308, 1252, 1186, 1170, 1113, 1074, 1043, 1025, 995, 964, 816, 750, 721, 690, 542, 512. Найдено, %: С 55,24; Н 4,31. $C_{42}H_{40}PCl_6Zr$. Вычислено, %: С 55,39; Н 4,43.

Синтез $[Ph_3PCH_2C(O)CH_3][HfCl_6]$ (2). Аналогично получали **2**, 66 %, $t_{пл} = 216$ °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3400, 3055, 3010, 2989, 2964, 2937, 2856, 2769, 2711, 2603, 1708, 1585, 1485, 1436, 1355, 1317, 1300, 1192, 1161, 1141, 1111, 1028, 995, 929, 856, 842, 800, 752, 744, 717, 690, 615, 594, 513, 505, 487, 441, 433, 422. Найдено, %: С 48,84; Н 3,84. $C_{24}H_{30}PCl_5PtSO$. Вычислено, %: С 48,98; Н 3,91.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 cm^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1** и **2** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [16]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [17, 18], ShelxLe [19]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1913593 для **1**, № 1919938 для **2** deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

| Параметр | 1 | 2 |
|--------------|--------------------|--------------------|
| <i>M</i> | 910,60 | 1029,87 |
| Сингония | Триклинная | Триклинная |
| Пр. группа | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> , Å | 10,189(8) | 10,323(3) |
| <i>b</i> , Å | 14,428(7) | 10,721(3) |

| Параметр | 1 | 2 |
|--|--|--|
| c , Å | 15,229(8) | 11,122(3) |
| α , град. | 83,31(2) | 67,634(13) |
| β , град. | 73,77(3) | 78,219(17) |
| γ , град. | 87,75(3) | 73,041(14) |
| V , Å ³ | 2135(2) | 1082,7(5) |
| Z | 2 | 1 |
| ρ (выч.), г/см ³ | 1,417 | 1,579 |
| μ , мм ⁻¹ | 0,737 | 2,887 |
| $F(000)$ | 928,0 | 512,0 |
| Размер кристалла, мм | 0,72 × 0,36 × 0,3 | 0,57 × 0,39 × 0,22 |
| Область сбора данных по θ , град. | 2,50–26,37 | 3,02–43,37 |
| Интервалы индексов отражений | $-12 \leq h \leq 12$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$ | $-19 \leq h \leq 19$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$ |
| Измерено отражений | 36133 | 118390 |
| Отражения с $I > 2\sigma(I)$ | 6526 | 10634 |
| R_{int} | 0,0326 | 0,0486 |
| Независимых отражений | 7367 | 16166 |
| Переменных уточнения | 465 | 271 |
| $GOOF$ | 1,180 | 1,009 |
| R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ | $R_1 = 0,0907$, $wR_2 = 0,2675$ | $R_1 = 0,0447$, $wR_2 = 0,0772$ |
| R -факторы по всем отражениям | $R_1 = 0,1020$, $wR_2 = 0,2730$ | $R_1 = 0,0931$, $wR_2 = 0,0885$ |
| Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³ | -0,91/0,827 | -1,013/0,910 |

Таблица 2

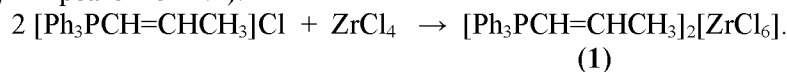
Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах 1 и 2

| Связь, d , Å | | Угол, ω , град. | |
|----------------|------------|------------------------|------------|
| 1 | | | |
| Zr(1)–Cl(1) | 2,465(2) | Cl(1)Zr(1)Cl(3) | 90,46(7) |
| Zr(1)–Cl(2) | 2,462(2) | Cl(2)Zr(1)Cl(1) | 90,44(8) |
| Zr(1)–Cl(3) | 2,476(2) | Cl(3)Zr(1)Cl(2) | 89,63(7) |
| Zr(2)–Cl(4) | 2,468(2) | Cl(4)Zr(2)Cl(6) | 89,83(8) |
| Zr(2)–Cl(5) | 2,468(2) | Cl(5)Zr(2)Cl(4) | 90,82(8) |
| Zr(2)–Cl(6) | 2,462(2) | Cl(6)Zr(2)Cl(5) | 89,28(9) |
| P(1)–C(1) | 1,780(7) | C(1)P(1)C(7) | 110,94(15) |
| P(1)–C(11) | 1,801(6) | C(1)P(1)C(21) | 110,31(17) |
| P(1)–C(7) | 1,771(6) | C(11)P(1)C(7) | 108,94(15) |
| P(1)–C(21) | 1,801(7) | C(11)P(1)C(21) | 107,95(16) |
| P(2)–C(51) | 1,791(7) | C(31)P(2)C(37) | 110,60(15) |
| P(2)–C(31) | 1,791(7) | C(31)P(2)C(41) | 106,72(17) |
| P(2)–C(41) | 1,801(6) | C(51)P(2)C(37) | 109,76(15) |
| P(2)–C(37) | 1,781(6) | C(51)P(2)C(41) | 113,51(17) |
| 2 | | | |
| Hf(1)–Cl(1) | 2,4579(11) | Cl(1)Hf(1)Cl(3) | 89,67(5) |
| Hf(1)–Cl(2) | 2,4513(10) | Cl(1)Hf(1)Cl(2) | 89,52(4) |
| Hf(1)–Cl(3) | 2,462(2) | Cl(2)Hf(1)Cl(3) | 90,22(5) |
| P(1)–C(1) | 1,790(2) | C(11)P(1)C(7) | 108,99(17) |
| P(1)–C(11) | 1,801(2) | C(1)P(1)C(11) | 110,97(15) |
| P(1)–C(7) | 1,821(2) | C(1)P(1)C(21) | 107,32(15) |
| P(1)–C(21) | 1,801(2) | C(1)P(1)C(7) | 105,85(2) |

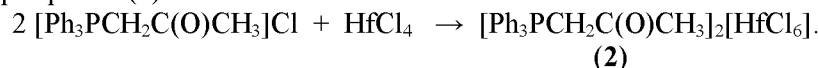
Обсуждение результатов

Ранее синтез гексахлорцирконатов органилтрифенилфосфония был реализован с использованием в качестве исходных соединений хлоридов органилтрифенилфосфония и тетрахлорида циркония в ацетонитриле [20–22].

Синтез комплекса гексахлороцирконата аллилтрифенилфосфония (**1**) осуществляли взаимодействием хлорида аллилтрифенилфосфония с хлоридом циркония в ацетонитриле (молярное соотношение исходных реагентов 2:1):



По аналогичной методике было получено комплексное соединение гексахлорогафната ацетилтрифенилфосфония (**2**):



При медленном испарении раствора наблюдали образование крупных бесцветных кристаллов целевого продукта с выходами целевых продуктов 69 и 66 % для **1** и **2** комплекса соответственно. Полученные соединения представляют собой кристаллические, устойчивые на воздухе вещества с четкой температурой плавления.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение комплексов **1** и **2**. По данным СА, в кристаллах соединения **1** (рис. 1) присутствуют два типа кристаллографически независимых гексахлорцирконатных анионов с формой почти идеального октаэдра (углы *транс*-ClZrCl 180°), при этом интервал значений расстояний Zr–Cl для первого аниона составляет 2,462(3)–2,476(2) Å, для второго 2,462(2)–2,468(2) Å. Вместе с тем установлено, что в кристаллах данного соединения содержатся два типа кристаллографически независимых катионов $[Ph_3PR]^+$, в которых атомы фосфора имеют искаженную тетраэдрическую координацию, атомы фосфора в катионе характеризуются следующими параметрами: величины углов CPC в катионе первого типа находятся в интервале значений 107,95(16)–110,94(15)°, в катионе второго типа 106,72(17)–113,51(17)°; расстояния P–C в первом катионе составляют 1,771(6)–1,801(6) Å, во втором – 1,781(6)–1,801(6) Å.

Интервал значений межмолекулярных расстояний Cl...H, обуславливающих структурную организацию кристаллов, для первого типа гексахлорцирконатных анионов составляет 2,73–2,93 Å, для второго – 2,78–2,90 Å.

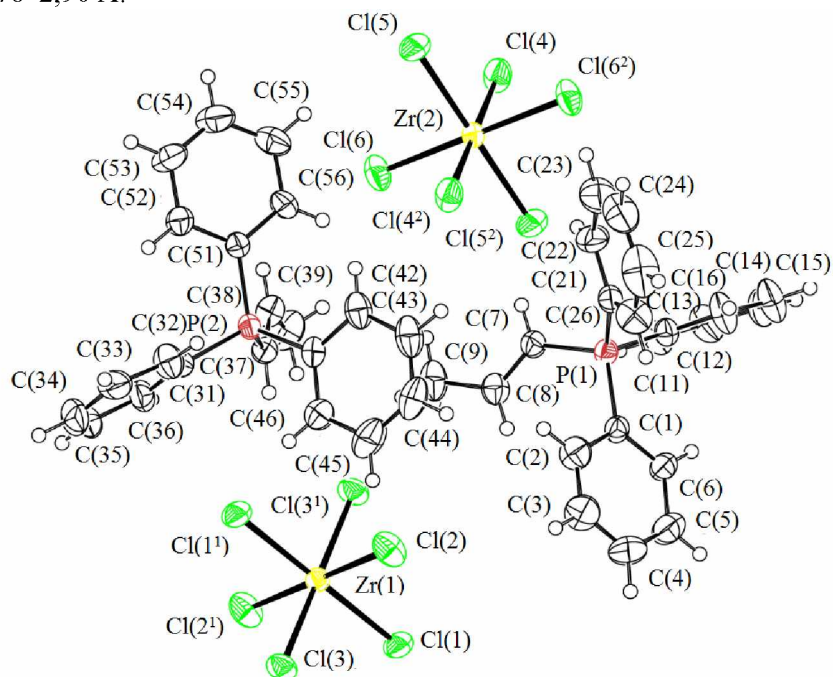


Рис. 1. Строение комплекса гексахлороцирконата аллилтрифенилфосфония (**1**).
Коды симметрии 1: $-x, -y, 1-z$; 2: $1-x, 1-y, z$

Неорганическая химия

В кристалле соединения **2** центральносимметричный анион гексахлорогафната имеет также форму октаэдра (углы *транс*-ClHfCl 180.0°), при этом длины связей Hf–Cl лежат в интервалах 2,4513(10)–2,462(2) Å (рис. 2). Стоит также отметить, что в кристалле соединения **2** атомы фосфора в катионе характеризуются следующими параметрами: углы CPC составляют 105,85(15)–110,97(15)°, расстояния P–C находятся в интервале 1,790(2)–1,821(2) Å. Ацетонильный фрагмент характеризуется статистической разупорядоченностью. Его структурное расположение относительно основного фрагмента молекулы ацетонилтрифенилфосфония описывается двумя преимущественными позициями с вероятностью заселенности 0,51/0,49.

Структурная организация кристаллов **2** обусловлена межмолекулярными связями Cl...H (2,70–2,93 Å соответственно).

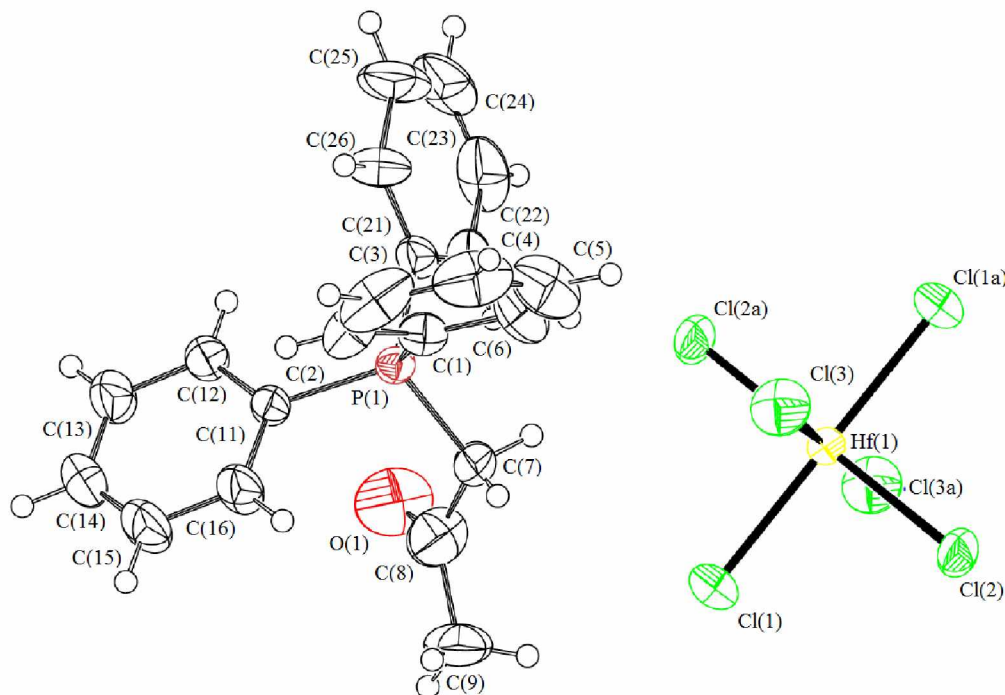


Рис. 2. Строение комплекса гексахлорогафната ацетонилтрифенилфосфония (**2**).
Код симметрии а: 2 – x, 1 – y, –z

Выводы

Таким образом, взаимодействие хлоридов аллилтрифенилфосфония и ацетонилтрифенилфосфония с тетрахлоридами циркония и гафния соответственно в растворе ацетонитрила протекает с образованием бесцветных кристаллических комплексов ионного типа: гексахлороциркonnата и гексахлорогафната органилтрифенилфосфония, строение которых доказано рентгеноструктурным анализом.

Благодарности

Выражаем благодарность проф. В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования. Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект № 3.6502.2017/БЧ.

Литература/References

1. Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., Loca D., Largeteau A., Berzina-Cimdina L. Biodegradable Materials and Metallic Implants – A Review. *J. Funct. Biomater.*, 2017, vol. 8, no. 4, pp. 44–59. DOI: 10.3390/jfb8040044
2. Kaminsky W., Hopf A., Piel C. C_s-symmetric hafnocene complexes for synthesis of syndiotactic polypropene. *J. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 684, no. 1–2, pp. 200–205. DOI: 10.1016/S0022-328X(03)00731-9.

3. Gunasekara T., Preston A.Z., Zeng M., Abu-Omar M.M. Highly Regioselective α -Olefin Dimerization Using Zirconium and Hafnium Amine Bis(phenolate) Complexes. *Organometallics*, 2017, vol. 36, no. 15, pp. 2934–2939. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00359.
4. Zherikova K.V., Morozova N.B. Crystal structures of hafnium(IV) and zirconium(IV) complexes with β -diketones. *J. Struct. Chem.*, 2012, vol. 53, no. 4, pp. 761–767.
5. Burlakov V.V., Beweries T., Bogdanov V.S., Arhdt P., Baumann W., Pefeovskii P.V., Spannenberg A., Lysenko V., Shur V.B., Rosenthal U. Synthesis and Isolation of Di-*n*-butylhafnocene and Its Application as a Versatile Starting Material for the Synthesis of New Hafnacycles. *Organometallics*, 2009, vol. 28, pp. 2864–2870. DOI: 10.1021/om900122w.
6. Burlakov V.V., Beweries T., Bogdanov V.S., Arhdt P., Baumann W., Spannenberg A., Shur V.B., Rosenthal U. Reactions of the Five-Membered Hafnacyclocumulene $Cp_2Hf(\eta^4-t-Bu-C_4-t-Bu)$ with the Lewis Acids Tris(pentafluorophenyl)borane and Diisobutylaluminium Hydride. *Organometallics*, 2010, vol. 29, pp. 2367–2371. DOI: 10.1021/om100208g.
7. Xu S., Negishi E. Zirconium-Catalyzed Asymmetric Carboalumination of Unactivated Terminal Alkenes. *Acc. Chem. Res.*, 2016, vol. 49, no. 10, pp. 2158–2168. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00338.
8. Coates G., Waymouth R. Enantioselective cyclopolymerization of 1,5-hexadiene catalyzed by chiral zirconocenes: a novel strategy for the synthesis of optically active polymers with chirality in the main chain. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, no. 1, pp. 91–98. DOI: 10.1021/ja00054a014.
9. Kesti M., Coates G., Waymouth R. Homogeneous Ziegler-Natta polymerization of functionalized monomers catalyzed by cationic Group IV metallocenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, no. 24, pp. 9679–9680. DOI: 10.1021/ja00050a069.
10. Ji P., Feng X., Veroneau S.S., Song Y., Lin W. Trivalent Zirconium and Hafnium Metal–Organic Frameworks for Catalytic 1,4-Deoxygenative Additions of Pyridines and Quinolines. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, no. 44, pp. 15600–15603. DOI: 10.1021/jacs.7b09093
11. Cueny E.S., Landis C.R. Zinc-Mediated Chain Transfer from Hafnium to Aluminum in the Hafnium-Pyridyl Amido-Catalyzed Polymerization of 1-Octene Revealed by Job Plot Analysis. *Organometallics*, 2019, vol. 38, no. 4, pp. 926–932. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00900
12. Johnson H.C., Cueny E.S., Landis C.R. Chain Transfer with Dialkyl Zinc During Hafnium–Pyridyl Amido-Catalyzed Polymerization of 1-Octene: Relative Rates, Reversibility, and Kinetic Models. *ACS Catalysis*, 2018, vol. 8, no. 5, pp. 4178–4188. DOI: 10.1021/acscatal.8b00524.
13. Matsumoto K., Sandhya K.S., Takayanagi M., Koga N., Nagaoka M. An Active Site Opening Mechanism in a (Pyridylamide)hafnium(IV) Ion Pair Catalyst: An Associative Mechanism. *Organometallics*, 2016, vol. 35, no. 24, pp. 4099–4105. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00804.
14. Matsumoto K., Takayanagi M., Sankaran S.K., Koga N., Nagaoka M. Role of the Counteranion in the Reaction Mechanism of Propylene Polymerization Catalyzed by a (Pyridylamido)hafnium(IV) Complex. *Organometallics*, 2018, vol. 37, no. 3, pp. 343–349. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00767.
15. Miller S.A., Bercaw J.E. Highly Stereoregular Syndiotactic Polypropylene Formation with Metallocene Catalysts via Influence of Distal Ligand Substituents. *Organometallics*, 2004, vol. 23, no. 8, pp. 1777–1789. DOI: 10.1021/om030333f
16. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
17. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination. *Acta Cryst.*, 2015, vol. A71, pp. 3–8.
18. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELX. *Acta Cryst.*, 2015, vol. C71, pp. 3–8.
19. Hübschle C.B., Sheldrick G.M. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Cryst.*, 2011, vol. 44, pp. 1281–1284.
20. Buscaglioni I., Stables C.M., Sutcliffe H. The chemistry of polyhalozirconates. Part 3. The preparation of phosphonium hexachlorozirconates. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, vol. 146, iss. 33, pp. 33–35. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)80024-9
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., El'tsov O.S. Synthesis and structures of zirconium complexes $[Et_2H_2N]^+[ZrCl_6]^{2-}$, $[Me_3NCH_2Ph]^+[ZrCl_6]^{2-} \cdot MeCN$, $[Ph_3PC_6H_4(CHPh_2-4)]^+[ZrCl_6]^{2-} \cdot 2MeCN$, and $[Ph_4Sb]^+[ZrCl_6]^{2-}$. *Russian Chemical Bulletin*, 2019, vol. 68, no. 1, pp. 24–31. DOI: 10.1007/s11172-019-2411-9

22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Lobanova E.V., Andreev P.V. Synthesis and structure of triphenylbut-2-enyl- and triphenylmetoxymethylphosphonium hexachlorozirconates. *Bulletin of the Institutions of Higher Education, Chemistry and Chemical Technology*, 2019, vol. 62, no. 6, pp. 36–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5885

Андреев Павел Валерьевич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры кристаллографии и экспериментальной физики. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23А. E-mail: andreev@phys.unn.ru

Лобанова Евгения Вадимовна – магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ev_lobanova@inbox.ru

Дрожилкин Павел Дмитриевич – студент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23А. E-mail: zoforce@mail.ru

Поступила в редакцию 10 сентября 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190403

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ZIRCONIUM [Ph₃PCH=CHMe]₂[ZrCl₆] AND HAFNIUM [Ph₃PCH₂C(O)Me]₂[HfCl₆] COMPLEXES

P.V. Andreev¹, andreev@phys.unn.ru

E.V. Lobanova², ev_lobanova@inbox.ru

P.D. Drozhilkin¹, zoforce@mail.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of zirconium (IV) chloride and hafnium (IV) chloride with tetraorganylphosphonium chlorides in solutions of acetonitrile synthesized the following complexes: [Ph₃PCH=CHCH₃][ZrCl₆] (**1**), [Ph₃PCH₂C(O)CH₃][HfCl₆] (**2**). The structures **1** and **2** were determined by XRDA and IR. The X-ray diffraction patterns of crystals **1** and **2** were obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Broker (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) the phosphorus atoms of complexes **1** and **2** have a distorted tetrahedral configuration in the cations. [C₄₂H₄₀P₂Cl₆Zr (**1**), M = 910.60; the triclinic syngony, the symmetry group P $\bar{1}$; cell parameters: $a = 10.189(8)$, $b = 14.428(7)$, $c = 15.229(8)$ Å; $\alpha = 83.31(2)$ degrees, $\beta = 73.77(3)$ degrees, $\gamma = 87.75(3)$ degrees; $V = 2135(2)$ Å³; the crystal size is $0.72 \times 0.36 \times 0.3$ mm; intervals of reflection indexes $-12 \leq h \leq 12$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$; total reflections 36133; independent disclosures 7367; $R_{\text{int}} = 0.0326$; GOOF = 1.180; $R_1 = 0.0907$; $wR_2 = 0.2675$; residual electron density $-0.91/0.827$ e/Å³, C₄₂H₄₀P₂Cl₆O₁Hf (**2**), M = 1029.87; the triclinic syngony, the symmetry group P $\bar{1}$; cell parameters: $a = 10.323(3)$, $b = 10.721(3)$, $c = 11.122(3)$ Å; $\alpha = 67.634(13)$ degrees, $\beta = 78.219(17)$ degrees, $\gamma = 73.041(14)$ degrees; $V = 1082.7(5)$ Å³; the crystal size is $0.57 \times 0.39 \times 0.22$ mm; intervals of reflection indexes $-19 \leq h \leq 19$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$; total reflections 118390; independent disclosures 16166; $R_{\text{int}} = 0.0486$; GOOF 1.009; $R_1 = 0.0447$; $wR_2 = 0.0772$; residual electron density $-1.013/0.910$ e/Å³. The CPC valence angles are $107.95(16)^\circ$ – $110.94(15)^\circ$ and $106.72(17)^\circ$ – $113.51(17)^\circ$ for **1**, $105.85(15)^\circ$ – $110.97(15)^\circ$ for **2**, distance P–C $1.771(6)$ – $1.801(6)$ Å и $1.781(6)$ – $1.801(6)$ Å in **1**; $1.790(2)$ – $1.821(2)$ Å in **2**. In octahedral anions [ZrCl₆]²⁻ and [HfCl₆]²⁻ trans-angles ClZrCl and ClHfCl equal 180.0° , distance $2.462(3)$ – $2.476(3)$ Å и $2.462(2)$ – $2.468(2)$ Å in a crystal solvate in **1**, $2.4513(10)$ – $2.462(2)$ Å in **2**. Complete

tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data (No. 1913593 for **1**, 1919938 for **2**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: acetonyltriphenylphosphonium chloride, allyltriphenylphosphonium chloride, acetonitrile, zirconium (IV) chloride, hafnium (IV) chloride, X-ray diffraction analysis.

Received 10 September 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Андреев, П.В. Синтез и строение комплексов циркония $[Ph_3PCH=CHMe]_2[ZrCl_6]$ и гафния $[Ph_3PCH_2C(O)Me]_2[HfCl_6]$ / П.В. Андреев, Е.В. Лобанова, П.Д. Дрожилкин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403

FOR CITATION

Andreev P.V., Lobanova E.V., Drozhilkin P.D. Synthesis and Structure of Zirconium $[Ph_3PCH=CHMe]_2[ZrCl_6]$ and Hafnium $[Ph_3PCH_2C(O)Me]_2[HfCl_6]$ Complexes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 26–33. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190403
