

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХЛОРИДА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНАТОЦИРКОНИЯ $C_5H_5[C_{10}H_9FeC(O)CHC(O)CF_3]_2ZrCl$

А.В. Рыбакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием дихлорида цирконоцена с ферроценоилтрифторацетилацетоном в растворе бензола синтезирован *транс*-изомер хлорида циклопентадиенилдиферроценоилацетонатоциркония, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом. По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QuestBruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), атомы циркония в *транс*-изомере комплекса **1** имеют искаженную октаэдрическую конфигурацию $[C_{33}H_{25}F_6ClFe_2ZrO_4]$ (**1**), M 837,90; сингония кристаллической структуры триклинная, группа симметрии $P\bar{1}$; параметры элементарной ячейки кристаллов: $a = 10,16(3)$, $b = 12,39(3)$, $c = 13,44(3)$ Å; $\alpha = 95,70(10)^\circ$, $\beta = 102,62(14)^\circ$, $\gamma = 93,77(2)^\circ$; $V = 1635(6)$ Å³; размер кристалла $0,16 \times 0,09 \times 0,08$ мм³; интервалы индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$; всего отражений 23770; независимых отражений 7090; $R_{int} = 0,3164$; $GOOF = 1,054$; $R_1 = 0,1601$, $wR_2 = 0,3121$; остаточная электронная плотность $1,41/-1,80$ е/Å³. В ИК-спектре соединения **1** наблюдаются полосы при 808, 1007, 1055, 1409, 2855, 2926, 3099 см⁻¹, которые могут быть отнесены к колебаниям связей ферроценильного заместителя. Интенсивной полосе колебаний при 1298 см⁻¹ соответствуют колебания CF₃ – групп. Валентные колебания Zr – O связей проявляются в ИК-спектре в виде ряда полос в области 400–1000 см⁻¹. По данным рентгеноструктурного анализа упаковка молекул комплекса **1** в слое возможна за счёт коротких контактов C \cdots C (3,323 Å). Каждый из слоёв формируется за счёт опорных контактов H \cdots C (2,850 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1988379 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дихлорид цирконоцена, ферроценоилтрифторацетилацетон, комплекс, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексные органические соединения циркония привлекают в настоящее время все большее внимание 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. Ранее сообщалось, что комплексы циркония являются эффективными катализаторами превращений непредельных углеводородов и металлоорганических соединений [1–4]. Известна высокая каталитическая активность комплексов циркония в реакциях полимеризации этилена [5–10], гидрирования олефинов [11, 12] и энантиоселективного алкилирования ароматических соединений [13, 14]. Следует также отметить, что сам четыреххлористый цирконий широко используется в катализе [15]. О получении многокомпонентных каталитических систем, содержащих комплексы циркония, ранее не сообщалось, между тем устойчивые к действию влаги гексахлороцирконатные комплексы могут быть использованы для получения многокомпонентных катализаторов, например гексахлороцирконаты тетраорганилфосфония [16–23]. Ковалентное производное циркония – бисциклопентадиенилдиферроценилцирконий [24] может быть использовано для получения пленок металллического циркония.

В настоящей работе впервые синтезировано и структурно охарактеризовано новое ковалентное производное циркония – хлорид циклопентадиенилдиферроценоилацетонатоциркония ($C_5H_5(C_{10}H_9O_2F_3Fe)_2ZrCl$ (**1**)).

Экспериментальная часть

Синтез $(C_5H_5)(C_{10}H_9O_2F_3Fe)_2ZrCl$ (1). Раствор 0,29 г (1,0 ммоль) дихлорида цирконоцена и 0,59 г (2,0 ммоль) ферроценоилтрифторацетона в 20 мл бензола кипятили с обратным холодильником 10 минут. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из гептана. После медленного испарения растворителя выделили 0,82 г темно-сиреневых кристаллов **1**, выход которых составил 98 %, $t_{пл} = 170,5–171,5$ °C.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3099, 2926, 2855, 1610, 1577, 1539, 1523, 1481, 1465, 1431, 1409, 1377, 1354, 1336, 1298, 1261, 1213, 1193, 1139, 1107, 1095, 1055, 1033, 1024, 1006, 945, 896, 842, 825, 808, 773, 750, 729, 671, 665, 594, 563, 518, 501, 484. Найдено, %: C 47,20; H 3,01. $C_{33}H_{25}F_6ClFe_2ZrO_4$. Вычислено, %: C 47,25; H 2,98.

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

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** 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 [25]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены с помощью программ SHELXL/PC [26] и OLEX2 [27]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры 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 (№ 1988379 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	1
<i>M</i>	837,90
Сингония	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 1
<i>a</i> , Å	10,16(3)
<i>b</i> , Å	12,39(3)
<i>c</i> , Å	13,44(3)
α , град.	95,70(10)
β , град.	102,62(14)
γ , град.	93,77(12)
<i>V</i> , Å ³	1635(6)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	1,702
μ , мм ⁻¹	1,341
<i>F</i> (000)	836,0
Размер кристалла, мм	0,16 × 0,09 × 0,08
Область сбора данных по θ , град.	6,22–54,74
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	23770
Отражения с $I > 2\sigma(I)$	3107
<i>R</i> _{int}	0,3164
Независимых отражений	7090
Переменных уточнения	424
<i>GOOF</i>	1,054
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,1601, <i>wR</i> ₂ = 0,3121
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,2902, <i>wR</i> ₂ = 0,3694
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,41/-1,80

Таблица 2

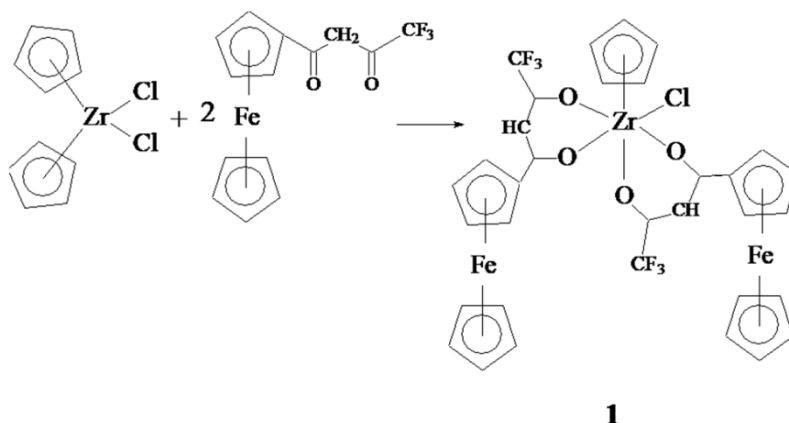
Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре 1

Связь, d , Å		Угол, ω , град.	
Zr(1)–Cl(1)	2,552(7)	Cl(1)Zr(1)C(5)	89,9(15)
Zr(1)–O(3)	2,187(12)	O(3)Zr(1)Cl(1)	86,2(3)
Zr(1)–O(1)	2,239(12)	O(3)Zr(1)O(1)	78,6(4)
Zr(1)–O(2)	2,140(12)	O(3)Zr(1)O(4)	78,0(5)
Zr(1)–O(4)	2,207(13)	O(3)Zr(1)C(4)	123,1(15)
Zr(1)–C(4)	2,47(3)	O(3)Zr(1)C(3)	90,0(17)
Zr(1)–C(3)	2,55(3)	O(3)Zr(1)C(5)	126,1(10)
Zr(1)–C(5)	2,62(3)	O(1)Zr(1)C(4)	147,5(8)
Zr(1)–C(1)	2,55(3)	O(1)Zr(1)C(3)	148,1(8)
Zr(1)–C(2)	2,49(3)	O(1)Zr(1)C(5)	153,3(8)
Fe(1)–C(6)	2,077(18)	O(1)Zr(1)C(1)	159,9(7)
Fe(1)–C(10)	2,05(2)	O(1)Zr(1)C(2)	154,1(11)
Fe(1)–C(9)	2,08(2)	O(2)Zr(1)O(3)	155,9(5)
Fe(1)–C(12)	2,07(2)	O(2)Zr(1)C(3)	111,5(19)
Fe(1)–C(8)	2,073(17)	O(2)Zr(1)C(1)	105,9(15)
Fe(1)–C(7)	2,057(19)	O(2)Zr(1)C(2)	128,5(10)
Fe(1)–C(13)	2,09(2)	O(4)Zr(1)Cl(1)	152,5(4)

Обсуждение результатов

Ранее было показано, что соединение шестикоординированного циркония, содержащее одновременно клешнеобразную группу и цикlopентадиенильное кольцо, было получено из дихлорида цирконоцена и ацетилацетона с выходом 95 % [28].

В настоящей работе исследована аналогичная реакция дихлорида цирконоцена с ферроценоил-трифторацетоном. Установлено, что взаимодействие указанных реагентов в растворе бензола происходило в течение нескольких минут, при этом окраска раствора изменялась на темно-сиреневую. После удаления растворителя и перекристаллизации остатка из гептана получили темно-сиреневые кристаллы хлорида цикlopентадиенилдиферроценоилацетонатоциркония (**1**), хорошо растворимые в органических растворителях:



ИК-спектр соединения **1** (рис. 1) характеризуется частотами колебаний при 808, 1007, 1055, 1409, 2855, 2926, 3099, которые могут быть отнесены к колебаниям связей ферроценильного заместителя [29].

Интенсивная полоса при 1298 см⁻¹ относится к колебаниям CF₃-групп, а ряд полос в области 400–1000 см⁻¹ соответствуют полосам валентных колебаний Zr–O связей [30].

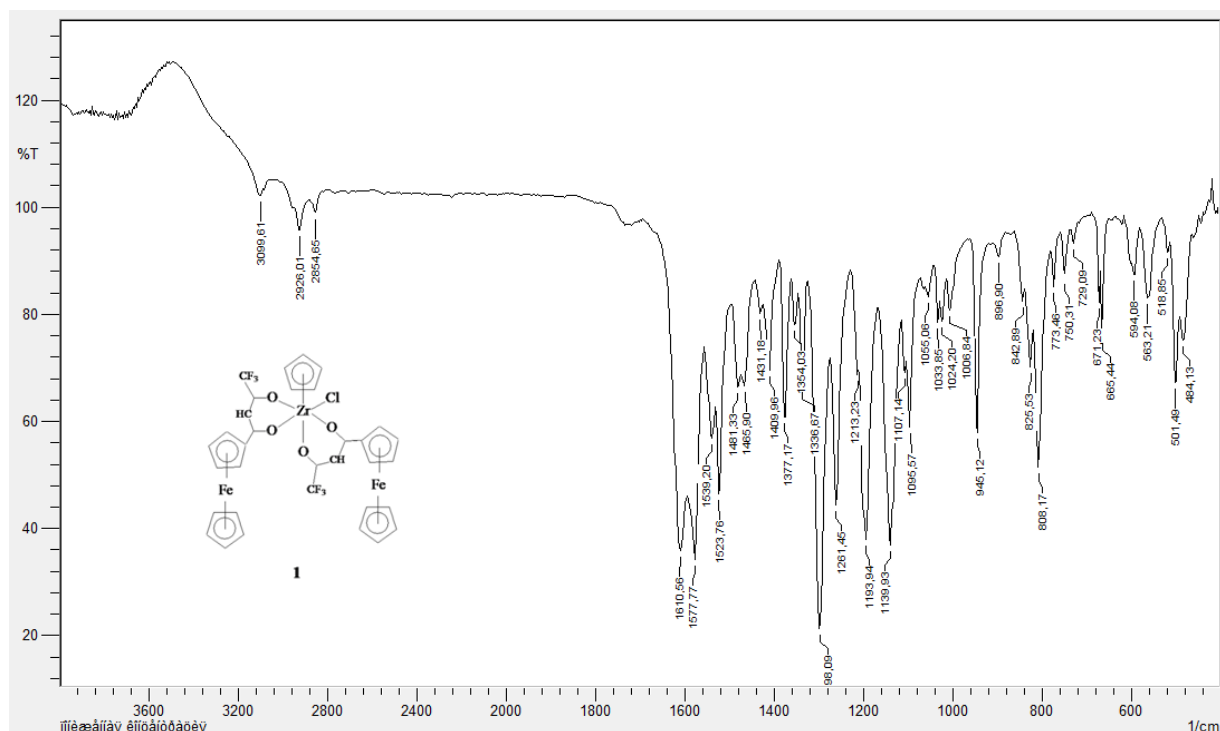


Рис. 1. ИК-спектр $(C_5H_5)(C_{10}H_9O_2F_3Fe)_2ZrCl$ (**1**)

Можно предположить, что получаемое клешнеобразное цикlopentadiенильное соединение шестикординированного циркония имеет *цис*- либо *транс*-изомерную форму. С целью определения истинного строения образующегося комплекса проведен его рентгеноструктурный анализ, который показал, что соединение **1** имеет *транс*-конформацию (рис. 2):

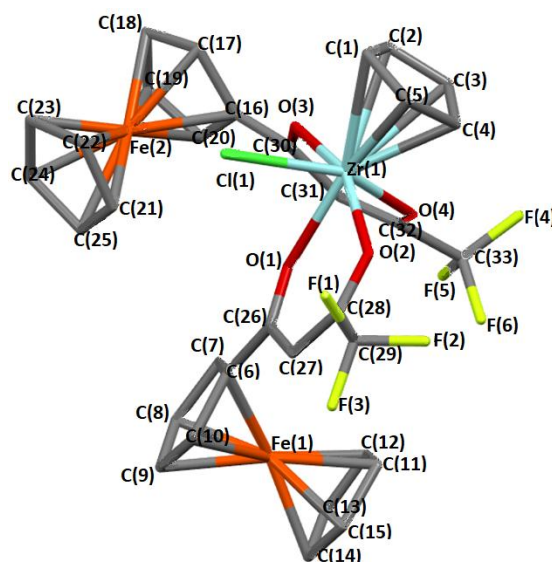


Рис. 2. Строение хлорида цикlopentadiенилдиферроценоилацетонатоциркония (**1**)

Длины связей Fe–C (2,02(3) – 2,10(2) Å) в комплексе **1** близки к аналогичным расстояниям в структуре ферроцена [31,32]. Длины связей Zr–O составляют 2,140(12), 2,187(12), 2,207(13), 2,239(12) Å, что близко к сумме ковалентных радиусов соответствующих атомов (2,41 Å [33]) и согласуется с известными в литературе подобными комплексами циркония [34, 35]. Углы O–Zr–O (78,6(4) и 78,0(5)°) сопоставимы с теми, которые зарегистрированы для $(\eta^5$ -

циклопентадиенил)-бис(ацетилацетонато)хлорциркония и *цис*-хлор-(η^5 -циклопентадиенил)-бис(1,3-дифенил-1,3-пропандионато)циркония (IV) [34, 35]. Следует отметить, что молекулярная структура последнего в отличие от полученного нами комплекса **1** представлена *цис*-конфигурацией.

По данным рентгеноструктурного анализа упаковка молекул в слое происходит с участием атомов углерода и водорода ферроценильных фрагментов и осуществляется за счёт коротких контактов C...C (3,323 Å). Внутри каждого слоя молекулы удерживаются благодаря опорным контактам H...C (2,850 Å) (рис. 3).

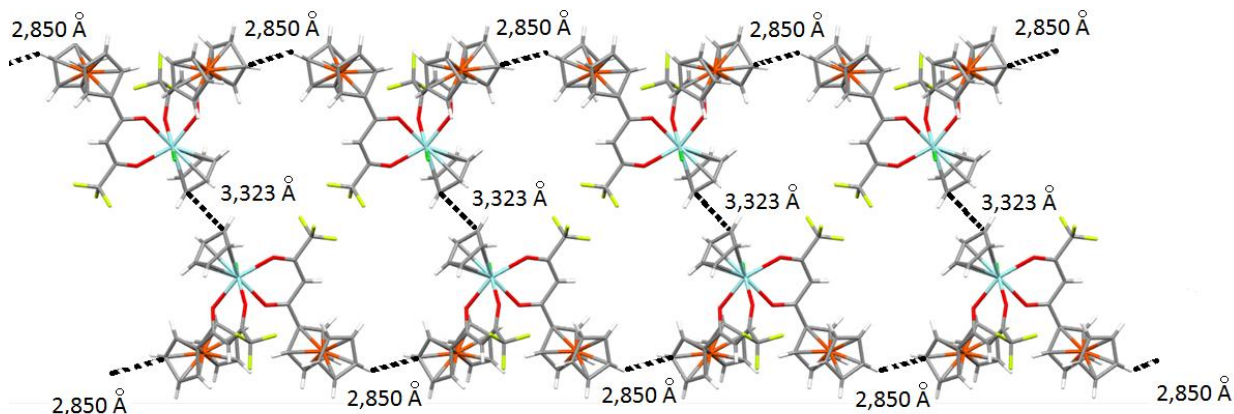


Рис. 3. Упаковка молекул и короткие контакты в кристалле **1**, представленные в проекции вдоль оси *b*

Выводы

Таким образом, взаимодействием дихлорида цирконоцена с ферроценоилтрифторацетилацетоном в растворе бензола синтезирован *транс*-изомер хлорида циклопентадиенилдиферроценоилацетонатоциркония, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом.

Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Литература

1. Джемилев, У.М. Комплексы циркония в синтезе и катализе / У.М. Джемилев, О.С. Вострикова, А.Г. Ибрагимов // Успехи химии. – 1986. – Т. 2. – С. 191 – 224.
2. Schwartz, I. Hydrozirconation: A New Transition Metal Reagent for Organic Synthesis / I. Schwartz, J. Labinger // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1976. – V. 15. – P. 333–340. DOI: 10.1002/anie.197603331
3. Schwartz, J. Organozirconium Compounds in Organic Synthesis: Cleavage Reactions of Carbon-zirconium Bonds / J. Schwartz // Pure Appl. Chem. – 1980. – V. 52. – P. 733–740. DOI: 10.1351/pac198052030733
4. Rogers, J.S. Ethoxyboratabenzene Zirconium Complexes: Catalysts for α -Olefin Production / J.S. Rogers, G.C. Bazan, C.K. Sperry // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – P. 9305–9306. DOI: 10.1021/ja971976n
5. Novel Zirconium Complexes with Constrained Cyclic β -Enaminoketonato Ligands: Improved Catalytic Capability Toward Ethylene Polymerization / K.-T. Wang, Y.-X. Wang, B. Wang et al. // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 10308–10318. DOI: 10.1039/C6DT01391K
6. Zirconium Enolatoimine Complexes in Olefin Polymerization / S.M. Yu, U. Tritschler, I. Göttker-Schnetmann et al. // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 4612–4618. DOI: 10.1039/B916289E
7. Titanium and Zirconium Permethylpentalene Complexes, Pn^*MCpRX , as Ethylene Polymerization Catalysts / D.A.X. Fraser, Z.R. Turner, J.-Ch. Buffet, D. O'Hare // Organometallics. – 2016. – V. 35. – P. 2664–2674. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00417

8. Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type *Bis*(phenolate) Ligands / N. Nakata, T. Toda, Y. Saito et al. // *Polymers*. – 2016. – V. 8. – P. 31–41. DOI: 10.3390/polym8020031
9. Theaker, G.W. Zirconium-Catalyzed Polymerization of a Styrene: Catalyst Reactivation Mechanisms Using Alkenes and Dihydrogen / G.W. Theaker, C. Morton, P. Scott // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – P. 1393–1404. DOI: 10.1021/ma102835p
10. Catalytically Active N-Acylamidine–Zirconium Complexes: Synthesis, Structures, and Application in Ethylene Polymerization / Th. Holtrichter-Rößmann, I. Häger, C.-G. Daniliuc et al. // *Organometallics*. – 2016. – V. 35. – P. 1906–1915. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00240
11. Cuenca, T. Dicyclopentadienyl-titanium and -Zirconium Complexes as Catalysts for Hydrogenation of Olefins / T. Cuenca, J.C. Flores, P. Royo // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – V. 462. – P. 191–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83357-2
12. Stoichiometric Reactions and Catalytic Hydrogenation with a Reactive Intramolecular Zr^+ /Amine Frustrated Lewis Pair / X. Xu, G. Kehr, C.G. Daniliuc, G. Erker // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 4550–4557. DOI: 10.1021/jacs.5b01623
13. Highly Enantioselective Friedel–Crafts Alkylations of Indoles with Simple Enones Catalyzed by Zirconium(IV)–BINOL Complexes[†] / G. Blay, I. Fernandez, A. Monleon et al. // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – P. 2601–2604. DOI: 10.1021/ol0710820
14. Enantioselective Zirconium-Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Pyrrole with Trifluoromethyl Ketones / G. Blay, I. Fernandez, A. Monleon et al. // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – P. 441–444. DOI: 10.1021/ol802509m
15. Mo, L.-P. Recent Applications of Zirconium Compounds as Catalysts or Reagents in Organic Synthesis / L.-P. Mo, Zh.-H. Zhang // *Curr. Org. Chem.* – 2011. – V. 15. – P. 3800–3823. DOI: 10.2174/138527211797884520
16. [Na-15-Krone-5]₂[ZrF₂Cl₄] und (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Synthesen, IR-Spektren und Kristallstrukturen / [Na-15-Crown-5]₂[ZrF₂Cl₄] and (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2 CH₂Cl₂; Syntheses, IR Spectra, and Crystal Structures / Hartmann E., Dehnicke K., Fenske D. et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1989. – V. 44. – P. 1155–1160. DOI: 10.1515/znB-1989-1001
17. Chen, L. Synthesis, Structure, and Reactivity of [Zr₆C₁₁₈H₅]²⁻, the First Paramagnetic Species of Its Class / L. Chen, F.A. Cotton // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – P. 7364–7369. DOI: 10.1021/ic960454q
18. Chen, L. Synthesis and Structural Characterization of Compounds Containing the [Zr₆C₁₁₈H₅]³⁻ Cluster Anion. Determination of the Number of Cluster Hydrogen Atoms / L. Chen, F.A. Cotton, W.F. Wojtczak // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 4047–4054. DOI: 10.1021/ic960173i
19. Synthesis and Structure of (Ph₄P)₂MCl₆ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu) / S.G. Minasian, K.S. Boland, R.K. Feller et al. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 5728–5736. DOI: 10.1021/ic300179d
20. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов циркония [Ph₃PR]⁺₂ [ZrCl₆]²⁻, R = Et, CH₂Ph, CH₂C(O)OMe / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Лобанова // *Журн. неорг. химии*. – 2018. – Т. 63. – № 12. – С. 1549–1554. DOI: 10.1134/S0044457X1812019X
21. Андреев, П.В. Синтез и строение комплексов циркония [Ph₃PCH=CHMe]₂[ZrCl₆] и гафния [Ph₃PCH₂C(O)Me]₂[HfCl₆] / П.В. Андреев, Е.В. Лобанова, П.Д. Дрожилкин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403
22. Sharutin, V.V. Synthesis and Structure of Triphenylbut-2-enyl- and Triphenylmethoxymethylphosphonium Hexachlorozirconates / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, N.M. Tarasova, E.V. Lobanova, P.V. Andreev // *Bulletin of the Institutions of Higher Education, Chemistry and Chemical Technology*. – 2019. – V. 62. – № 6. – P. 36–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5885
23. Sharutin, V.V. Synthesis and Structures of Zirconium Complexes [Et₂H₂N]⁺₂[ZrCl₆]²⁻, [Me₃NCH₂Ph]⁺₂[ZrCl₆]²⁻·MeCN, [Ph₃PC₆H₄(CHPh₂-4)]⁺₂[ZrCl₆]²⁻·2MeCN, and [Ph₄Sb]⁺₂[ZrCl₆]²⁻ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, N.M. Tarasova, O.S. El'tsov // *Russ. Chem. Bull.* – 2019. – V. 68. – № 1. – P. 24–31. DOI: 10.1007/s11172-019-2411-9
24. Ferrocenyl Derivatives of Dicyclopentadienyl-titanium, -Zirconium and -Hafnium / G.A. Razuvaev, G.A. Domrachev, V.V. Sharutin, O.N. Suvorova // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – V. 141. – P. 313–317.

25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
27. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
28. Фрейдлина, Р.Х. Синтез смешанных клешнеобразных циклопентадиенильных соединений циркония / Р.Х. Фрейдлина, Э.М. Брайнина, А.Н. Несмеянов // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 138. – С. 1369–1373.
29. Товбис, М.С. Методы анализа и идентификации органических соединений: описание практических работ для студентов направления 04.06.01 «Химические науки» направленности «Органическая химия», очной и заочной форм обучения / М.С. Товбис // Мин-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Сиб. гос. ун-т науки и технологий им. акад. М. Ф. Решетнева. – Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2019. – 35 с.
30. Синтез и сравнительный анализ пористых бинарных оксидов $ZrO_2 - SiO_2$, синтезированных на основе хлорокиси циркония (IV) и тетрабутоксидциркония с использованием в качестве матрицы целлюлозы / А.Б. Шишмаков, О.В. Корякова, Ю.В. Микушина, Л.А. Петров // Химия растительного сырья. – 2015. – № 3. – С. 151–159. DOI:10.14258/jcprm.201503599
31. Dunitz, J.D. The Crystal Structure of Ferrocene / J.D. Dunitz, L.E. Orgel, A. Rich // Acta Crystallogr. – 1956. – V. 9. – P. 373–375. DOI: 10.1107/S0365110X56001091
32. Seiler, P. A New Interpretation of the Disordered Crystal Structure of Ferrocene / P. Seiler, J.D. Dunitz // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1979. – B35. – P. 1068–1074. DOI: 10.1107/S0567740879005598
33. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/b801115j
34. The New Method of Synthesis and Structural Identification of *Cis*-[CpZr(acac)₂Cl] / S.S. Yun, H.-N. Suh, E. Hee Kim et al. // J. Korean Chem. Soc. – 1999. – V. 43. – P. 593–595.
35. Crystal Structure of Chlorocyclopentadienyl-bis(1,3-diphenyl-1,3-propanedionato)zirconium (IV) Complex / S. Lee, S.K. Kang, S.S. Yun et al. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2005. – V. 26. – P. 852–854. DOI: 10.5012/bkcs.2005.26.5.852

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Поступила в редакцию 30 сентября 2020 г.

DOI: 10.14529/chem210204

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CYCLOPENTADIENYL DIFERROCENYOYLACETONATOZIRCONIUM CHLORIDE $C_5H_5[C_{10}H_9FeC(O)CHC(O)CF_3]_2ZrCl$

A.V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of zirconocene dichloride with ferrocenoyltrifluoroacetylacetone in benzene solution led to synthesis of a *trans*-isomer of cyclopentadienyl diferrocenoylacetonatozirconium chloride, the structure of which was proved by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray

analysis performed at 293 K on an automatic four-circle diffractometer D8 QuestBruker (MoCA radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator), the zirconium atoms in the *trans*-isomer of complex **1** have a distorted octahedral configuration [$C_{33}H_{25}F_6ClFe_2ZrO_4$ (**1**), M 837.90; the crystal structure is triclinic, the symmetry group $P\bar{1}$; crystal unit cell parameters: $a = 10.16(3)$, $b = 12.39(3)$, $c = 13.44(3)$ Å; $\alpha = 95.70(10)^\circ$, $\beta = 102.62(14)^\circ$, $\gamma = 93.77(2)^\circ$; $V = 1635(6)$ Å³; crystal size $0.16 \times 0.09 \times 0.08$ mm³; reflection index intervals $-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$; total reflections 23770; independent reflections 7090; $R_{int} = 0.3164$; GOOF = 1.054; $R_1 = 0.1601$, $wR_2 = 0.3121$; residual electron density 1.41/–1.80 e/Å³. In the IR spectrum of compound **1** the bands are observed at 808, 1007, 1055, 1409, 2855, 2926, 3099 cm^{–1}, which can be attributed to fluctuations in the bonds of the ferrocene substituent. The intense vibration band at 1298 cm^{–1} corresponds to the vibrations of the CF₃ groups. Valence vibrations of the Zr–O bonds appear in the IR spectrum as a series of bands in the region of 400–1000 cm^{–1}. According to the X-ray diffraction analysis, the packing of complex **1** molecules into layers is possible due to short contacts C···C (3.323 Å). Each of the layers is formed by reference contacts H···C (2.850 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles are deposited in the Cambridge structural data Bank (No. 1988379 for **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: zirconocene dichloride, ferrocenoyltrifluoroacetylacetone, complex, X-ray diffraction analysis.

References

1. Dzhemilev U.M., Vostrikova O.S., Ibragimov A.G. Zirconium Complexes in Synthesis and Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, vol. 55., pp. 66–82. DOI: 10.1070/RC1986v055n02ABEH003172.
2. Schwartz I., Labinger J. A New Transition Metal Reagent for Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, vol. 15, pp. 333–340. DOI: 10.1002/anie.197603331
3. Schwartz J. Organozirconium Compounds in Organic Synthesis: Cleavage Reactions of Carbon-zirconium Bonds. *Pure Appl. Chem.*, 1980, vol. 52, pp. 733–740. DOI: 10.1351/pac198052030733
4. Rogers J.S., Bazan G.C., Sperry C.K. Ethoxyboratabenzene Zirconium Complexes: Catalysts for α -Olefin Production. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, pp. 9305–9306. DOI: 10.1021/ja971976n
5. Wang K.-T., Wang Y.-X., Wang B., Y.-G. Li, Y.-S. Li, Novel Zirconium Complexes with Constrained Cyclic β -Enaminoketonato Ligands: Improved Catalytic Capability Toward Ethylene Polymerization. *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, pp. 10308–10318. DOI: 10.1039/C6DT01391K
6. Yu S.M., Tritschler U., Göttker-Schnetmann I., Mecking S. Zirconium Enolatoimine Complexes in Olefin Polymerization. *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, pp. 4612–4618. DOI: 10.1039/B916289E
7. Fraser D.A.X., Turner Z.R., Buffet J.-Ch., O'Hare D. Titanium and Zirconium Permethylpentadiene Complexes, Pn^*MCpRX , as Ethylene Polymerization Catalysts. *Organometallics.*, 2016, vol. 35, pp. 2664–2674. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00417
8. Nakata, N., Toda, T., Saito, Y., Watanabe, T., & Ishii. Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type *Bis*(phenolate) Ligands. *Polymers*, 2016, vol. 8, pp. 31. DOI: 10.3390/polym8020031
9. Theaker G.W., Morton C., Scott P. Zirconium-Catalyzed Polymerization of a Styrene: Catalyst Reactivation Mechanisms Using Alkenes and Dihydrogen. *Macromolecules.*, 2011, vol. 44, pp. 1393–1404. DOI: 10.1021/ma102835p
10. Holtrichter-Rößmann T., Häger I., Daniliuc C.-G., Fröhlich R., Bergander K., Troll C., Würthwein E.-U. Catalytically Active N-Acylamidino-Zirconium Complexes: Synthesis, Structures, and Application in Ethylene Polymerization. *Organometallics.*, 2016, vol. 35, pp. 1906–1915. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00240
11. Cuenca T., Flores J.C., Royo P. Dicyclopentadienyl-titanium and -Zirconium Complexes as Catalysts for Hydrogenation of Olefins. *J. Organomet. Chem.*, 1993, vol. 462, pp. 191–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83357-2
12. Xu X., Kehr G., Daniliuc C.G., Erker G. Stoichiometric Reactions and Catalytic Hydrogenation with a Reactive Intramolecular $Zr^+/Amine$ Frustrated Lewis Pair. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, pp. 4550–4557. DOI: 10.1021/jacs.5b01623
13. Blay G., Fernández I., Pedro J. R., & Vila C. Highly Enantioselective Friedel–Crafts Alkylations of Indoles with Simple Enones Catalyzed by Zirconium(IV)–BINOL Complexes[†]. *Org. Lett.*, 2007, vol. 9, pp. 2601–2604. DOI: 10.1021/ol0710820

14. Blay G., Fernández I., Monleón A., Pedro J. R., & Vila C. Enantioselective Zirconium-Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Pyrrole with Trifluoromethyl Ketones. *Org. Lett.*, 2009, vol. 11, pp. 441–444. DOI: 10.1021/ol802509m
15. Mo L.-P. Zhang Zh.-H. Recent Applications of Zirconium Compounds as Catalysts or Reagents in Organic Synthesis. *Curr. Org. Chem.*, 2011, vol. 15, pp. 3800–3823. DOI: 10.2174/138527211797884520
16. Hartmann E., Dehnicke K., Fenske D., Goesmann H., & Baum G. Na-15-Krone-5] $[\text{ZrF}_2\text{Cl}_4]$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$; Synthesen, IR-Spektren und Kristallstrukturen / [Na-15-Crown-5] $[\text{ZrF}_2\text{Cl}_4]$ and $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$; Syntheses, IR Spectra, and Crystal Structures. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1989, vol. 44, pp. 1155–1160. DOI: 10.1515/znb-1989-1001
17. Chen L., & Cotton F. A. Synthesis, Structure, and Reactivity of $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{2-}$, the First Paramagnetic Species of Its Class. *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35, pp. 7364–7369. DOI: 10.1021/ic960454q
18. Chen L., Cotton F.A., Wojtczak W.F. Synthesis and Structural Characterization of Compounds Containing the $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ Cluster Anion. Determination of the Number of Cluster Hydrogen Atoms. *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36, pp. 4047–4054. DOI: 10.1021/ic960173i
19. Minasian S.G., Boland K.S., Feller R.K., Gaunt A.J., Kozimor S.A., May I., Shuh D.K. Synthesis and Structure of $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{MCl}_6$ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu). *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51, pp. 5728–5736. DOI: 10.1021/ic300179d
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Lobanova E.V. Zirconium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2 [\text{ZrCl}_6]^{2-}$, R = Et, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 12, pp. 1558–1563. DOI: 10.1134/S0036023618120197
21. Andreev P.V., Lobanova E.V., Drozhilkin P.D. [Synthesis and Structure of Zirconium $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]_2[\text{ZrCl}_6]$ and Hafnium $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_2[\text{HfCl}_6]$ Complexes]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403 (in Russ.)
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
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., El'tsov O.S. Synthesis and Structures of Zirconium Complexes $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot \text{MeCN}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4(\text{CHPh}_2-4)]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot 2\text{MeCN}$, and $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, vol. 68, no. 1, pp. 24–31. DOI: 10.1007/s11172-019-2411-9
24. Razuvaev G.A., Domrachev G.A., Sharutin V.V., Suvorova O.N. / Ferrocenyl Derivatives of Dicyclopentadienyl-titanium, -Zirconium and -Hafnium. *J. Organomet. Chem.*, 1975, vol. 141, pp. 313–317.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
28. Freydlina R.H., Braynina E.M., Nesmeyanov A.N. [Synthesis of Mixed Claw-like Cyclopentadienyl Compounds of Zirconium]. *Reports of USSR Academy of Sciences*, 1961, vol. 138, no. 6, pp. 1369–1373. (in Russ.).
29. Tovbis M.S. *Metody analiza i identifikatsii organicheskikh soedineniy: opisanie prakticheskikh rabot dlya studentov napravleniya 04.06.01 "Khimicheskie nauki" napravlennosti "Organicheskaya khimiya", ochnoy i zaочноy form obucheniya* [Methods of Analysis and Identification of Organic Compounds: Description of Practical Works for Students of the Direction 04.06.01 "Chemical Sciences" of the Direction "Organic Chemistry", Full-time and Part-time Forms of Training] Ministry of Science and Technology Education Russian Federation, Sib. State. M.F. Reshetnev University of Science and Technology. Krasnoyarsk, 2019, p. 35.

30. Shishmarev A.B., Koryakova O.V., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. [Synthesis and Comparative Analysis of Porous Binary $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ Oxides Synthesized on the Basis of Zirconium (IV) Chloroxide and Tetrabutylzirconium Using Cellulose as a Matrix]. *Chemistry of plant raw materials*, 2015, no. 3, pp. 151–159. DOI: 10.14258/jcprm.201503599
31. Dunitz J.D., Orgel L.E., Rich A. The Crystal Structure of Ferrocene. *Acta Crystallogr.*, 1956, vol. 9, pp. 373–375. DOI: 10.1107/S0365110X56001091
32. Seiler P., Dunitz J.D. A New Interpretation of the Disordered Crystal Structure of Ferrocene. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1979, B35, pp. 1068–1074. DOI: 10.1107/S0567740879005598
33. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F. and Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/b801115j
34. Yun S.S., Suh Il-H., Kim Eu. Hee, Lee S. The New Method of Synthesis and Structural Identification of *Cis*-[CpZr(acac)₂Cl]. *J. Korean Chem. Soc.*, 1999, vol. 43, pp. 593–595.
35. Lee S., Kang S.K., Yun S.S., Ahn S.-H., Lee D.-Koo. Crystal Structure of Chlorocyclopentadienyl-*bis*(1,3-diphenyl-1,3-propanedionato)zirconium (IV) Complex. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2005, vol. 26, pp. 852–854. DOI: 10.5012/bkcs.2005.26.5.852

Received 30 September 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рыбакова, А.В. Синтез и строение хлорида циклопентадиенилдиферроценоилацетонатоциркония $\text{C}_5\text{H}_5[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{ZrCl}$ / А.В. Рыбакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 39–48. DOI: 10.14529/chem210204

FOR CITATION

Rybakova A.V. Synthesis and Structure of Cyclopentadienyl Diferrocenoylacetonatozirconium Chloride $\text{C}_5\text{H}_5[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{ZrCl}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 2, pp. 39–48. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210204
