

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНИЯ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В.В. Шарутин, Н.М. Тарасова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

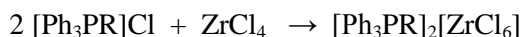
На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2018 по 2021 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения галогенидных комплексов циркония и примеры их возможного использования. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к их получению. Рассмотрены реакции образования комплексных соединений циркония. Приведены сведения о биологической и каталитической активности некоторых производных циркония.

Ключевые слова: синтез, строение, галогенидные комплексы циркония

Введение

Многие значимые достижения в области органической химии связаны с использованием комплексов переходных металлов. Среди них можно выделить комплексы циркония, являющиеся эффективными катализаторами превращений непредельных углеводородов и металлоорганических соединений [1–4]. Известна высокая каталитическая активность комплексов циркония в реакциях полимеризации этилена [5–11], гидрирования олефинов [12, 13] и энантиоселективного алкилирования ароматических соединений [14, 15]. Следует также отметить, что сам четыреххлористый цирконий широко используется в катализе [16]. О получении многокомпонентных каталитических систем, содержащих комплексы циркония, ранее не сообщалось, между тем устойчивые к действию влаги комплексы циркония могут быть использованы для получения многокомпонентных катализаторов. Фундаментальные исследования строения и свойств комплексов циркония дали толчок к расширению возможностей их прикладного применения: например, сообщалось о создании нелинейных оптических и пьезоэлектрических материалов на основе ионных гексафторцирконатов с бис(бипиридил)медными катионами [17]. Одними из наименее изученных соединений циркония, интерес к которым в последнее время значительно возрос, являются галогенидные комплексы циркония. Поэтому настоящий обзор посвящен обсуждению методов их получения, некоторых реакций, особенностей строения и примеров возможного использования.

К наименее изученным моноядерным галогенидным ионным соединениям циркония относят моноядерные гексахлорцирконатные комплексы [18–26], которые, как правило, синтезируют из четыреххлористого циркония и хлоридов тетраорганилфосфония в ацетонитриле, причем хлорид циркония прибавляли к ацетонитрильному раствору ониевого хлорида **1а-ж** [23–27].



1а-ж

R = Et, CH₂Ph, CH₂C(O)OMe, C₆H₄(CHPh₂-4), MeOCH₂, CH₂CH=CHMe, CH=CHMe

При медленном испарении растворителя наблюдали образование крупных бесцветных кристаллов целевого продукта. По аналогичной схеме были синтезированы комплексы циркония [Et₂H₂N]⁺[ZrCl₆]²⁻, [Me₃NCH₂Ph]⁺[ZrCl₆]²⁻ и [Ph₄Sb]⁺[ZrCl₆]²⁻ [23]. По данным РСА, в кристаллах гексахлороцирконатов присутствуют тетраэдрические катионы органилтрифенилфосфония (тетрафенилстибония) и октаэдрические анионы [ZrCl₆]²⁻. Подобные комплексы гафния [28], изоструктурные описанным выше гексахлорцирконатным производным, также можно использовать для получения многокомпонентных катализаторов.

Смешанные фториды переходных металлов, содержащие различные основные структурные единицы, имеют большое значение в химии материалов из-за их потенциальных физических свойств, таких как магнетизм, катализ, сорбция и оптические характеристики. С целью изучения их свойств был синтезирован гидрат гексафторцирконата с дипиридилем $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}[\text{ZrF}_6]^{2-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из оксидов меди, циркония и бипиридила с плавиковой кислотой [17]. Координационные полиэдры атомов меди в двух типах кристаллографически независимых катионов представляют тригональные бипирамиды с атомами азота двух бипиридилных лигандов в аксиальных положениях (углы NCuN составляют $177,54$ и $178,62^\circ$). В экваториальных положениях находятся другие атомы азота бипиридилных лигандов ($\text{Cu}\cdots\text{O}$ $1,976$ – $2,069$ Å), третье положение занимает молекула воды, координирующаяся на атом меди атомом кислорода. Октаэдрические гексафторцирконатные анионы несколько искажены (*транс*-углы FZrF изменяются в интервале $170,26$ – $178,40^\circ$). По этой же методике получено несколько нелинейно-оптических материалов из оксидов циркония и меди, метилпиразола (пиразола) и плавиковой кислоты при 150°C [29].

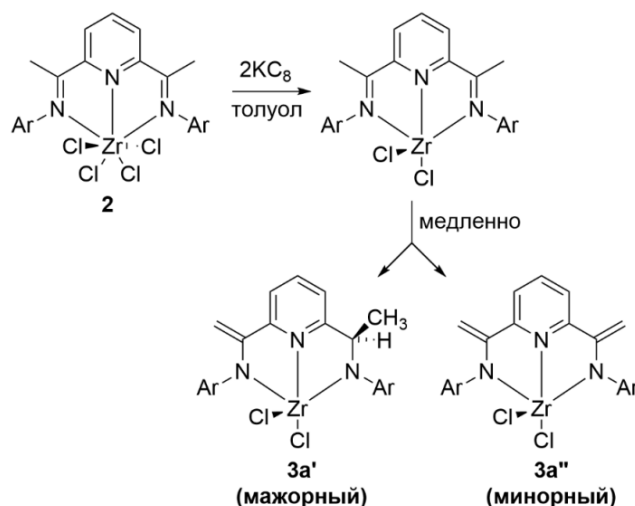
Разделение смеси ксенон/криптон (Xe/Kr) имеет большое значение для промышленности, но доступные пористые материалы позволяют адсорбировать как Xe, так и Kr только с ограниченной селективностью. Сообщается об ультрамикropористых материалах с точно настроенным размером апертуры пор и гибкостью структуры, которые впервые обеспечивают обратный эффект просеивания по размеру при разделении, наряду с рекордной Xe/Kr селективностью и сверхвысокой емкостью Xe [30]. Как показывает рентгеновская дифракция монокристаллов, полученных из оксидов циркония, меди, цинка, 4,4'-дипиридилацетилена и плавиковой кислоты, вращение анионов и пиридиновых колец при контакте с атомами Xe большего размера адаптирует полости к размеру Xe и обеспечивает сильное взаимодействие хозяин-Xe, в то время как атомы Kr меньшего размера исключаются. По аналогичной схеме были синтезированы подобные комплексы никеля [31] и кадмия [32].

В работе [33] показана эффективность удаления стронция ^{90}Sr из сильнощелочных ядерных отходов в 1 М растворе NaOH ультрастабильным каркасом из кристаллического фосфоната циркония $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{ZrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PO}_3)_2\text{F}_2]$ (SZ-7) с высокой адсорбционной емкостью (183 мг/г) и эффективностью глубокого удаления ($K_d = 3,9 \times 10^5$ мл/г).

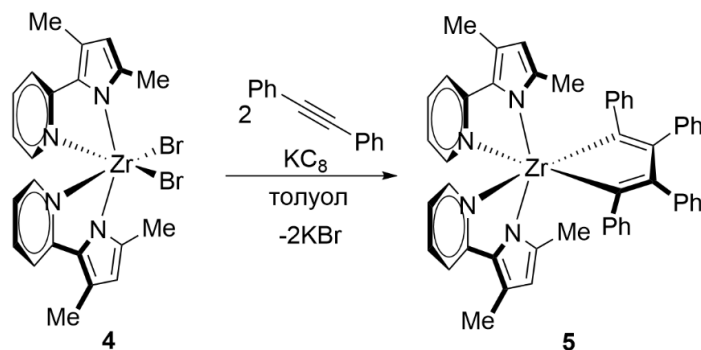
Ряд новых мостиковых дифосфатных лигандов, нанесенных на биметаллические комплексы Zr(IV), V(III) и Ni(II), был получен в результате реакций оксифосфорана $(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)\text{P}(\text{OEt})_3$ с соответствующими галогенидами металлов [34]. Предложен механизм их образования, включающий отщепление этилгалогенида и раскрытие кольца с образованием хелатирующих фосфатно-катехолатных лигандов.

Комплексы типа $(\text{R}_2\text{Cyclam})\text{ZrCl}_2$ (где $\text{R} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2$ (All), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2$ (MeAll) и PhCH_2 (Bn)) реагируют с реагентами Гриньяра с образованием соответствующих алкильных производных $(\text{R}_2\text{Cyclam})\text{ZrR}'_2$ ($\text{R}' = \text{Me}$, CH_2Ph). Термически индуцированное двойное металлизирование боковых плеч цикламового лиганда приводит к образованию комплексов $((\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2)_2\text{Cyclam})\text{Zr}$, $((\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)_2\text{Cyclam})\text{Zr}$ или $((\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Cyclam})\text{Zr}$. Указанные реакции протекают через активацию связи $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ и отщепление $\text{R}'\text{H}$, при этом исходные диаанионные тетракоординированные лиганды на основе циклама превращаются в тетраанионные гексакоординированные лиганды с двумя новыми связями Zr-C [35]. Полученные комплексы превращают 2,2-дифенилпент-4-ениламин в 2-метил-4,4-дифенилпирролидин со 100%-ной селективностью и конверсией от 61 до 88 % за 4,5 часа при 115°C .

Восстановление комплексного соединения семикоординированного циркония $[(\text{EtDIP})\text{ZrCl}_4]$ (**2**) { $\text{EtDIP} = 2,6$ -(2,6-Et₂C₆H₃N=CMe)₂C₃H₃N}} приводит к образованию комплексов двухвалентного циркония $[(\text{EtDIP})\text{ZrCl}_2]$ (**3a**), фактически содержащих дважды восстановленный лиганд DIP [36]:

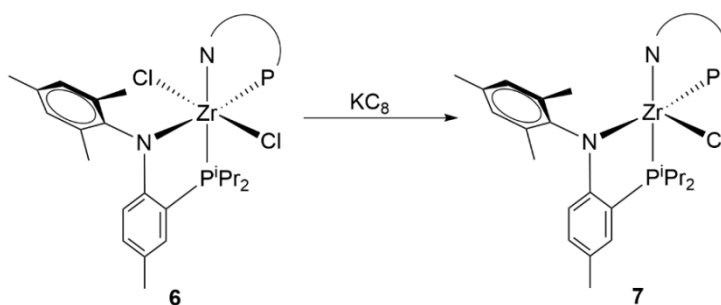


Фотолиз $(\text{MePPMMe})_2\text{ZrBr}_2$ (**4**) ($\text{MePPMMe} = 3,5$ -диметил-2-(2-пиридил)пирролид) в присутствии дифенилацетилена дает первый комплекс η^4 -циклобутаденилциркония, $(\text{MePPMMe})_2\text{Zr}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)$ (**5**), через формальное [2+2] циклоприсоединение двух алкинов к предполагаемому промежуточному продукту низковалентного циркония [37]:



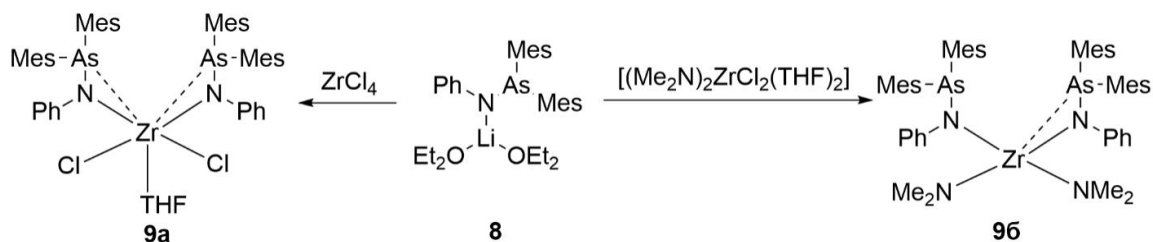
Эта уникальная реакционная способность расширяет возможности реакций сочетания алкинов на низковалентных центрах циркония, которые традиционно производят цирконациклопентадиены.

Восстановление производного циркония $[(\text{PN})_2\text{ZrCl}_2]$ (**6**); $\text{PN-} = (\text{N}(2\text{-диизопропилфосфино})\text{-4-метилфенил})\text{-2,4,6-триметиланилид}$, получаемого трансметаллированием LiPN и $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ небольшим избытком KC_8 , приводит к образованию комплекса трехвалентного циркония $[(\text{PN})_2\text{ZrCl}]$ (**7**) [38]:

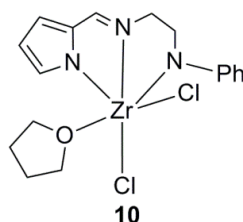


Комплексы были идентифицированы с помощью твердотельного рентгеноструктурного анализа.

По реакции тетрахлорида циркония с двумя эквивалентами $[(\text{Mes}_2\text{AsNPh})\{\text{Li}(\text{OEt})_2\}]$ (**8**) в тетрагидрофуране синтезирован арсиноамидный комплекс циркония $[(\text{Mes}_2\text{AsNPh})_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})]$ (**9a**), в котором наблюдаются слабые взаимодействия $\text{Zr}\cdots\text{As}$ (3,2101(6) Å). После замены атомов хлорида на амидолиганды $[\text{NMe}_2]^-$ в $[(\text{Mes}_2\text{AsNPh})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$ (**9b**) наблюдается только один контакт $\text{Zr}\cdots\text{As}$ с существенно меньшим расстоянием (3,0798(4) Å) [39]. Этот тип взаимодействия может быть обусловлен стерическим влиянием заместителей на металлический центр:

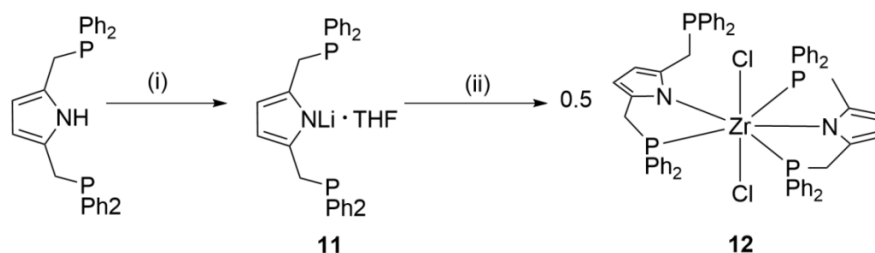


В работе [40] описан синтез и строение комплекса дихлорида циркония (**10**), содержащего хелатирующий азотсодержащий лиганд:



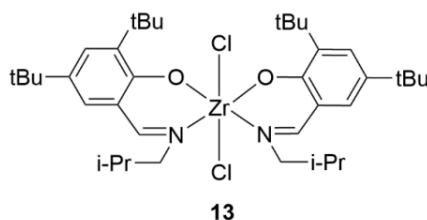
Комплекс **10** в твердом состоянии мономерен, при активации метилалюмоксаном проявляет высокую термическую стабильность и активность в полимеризации этилена, эффективно работая при 100 °С. Получаемые полиэтилены высокой плотности имеют строго линейную форму с температурой плавления в диапазоне 134–136 °С и степенью кристалличности от 56 до 70 %.

Клещевые тридентатные лиганды, в которых центральный легирующий фрагмент окружен двумя другими, занимают привилегированное положение в координационной химии. Их модульная природа позволяет химику точно настраивать как стерические, так и электронные свойства металлического центра. Такая конструкция позволила расширить химию клещевых комплексов переходных металлов и разработать активные катализаторы для широкого спектра превращений. С лигандом [PNP^R] на основе пирролида (где R представляет заместители в фосфинах) формально анионный пирролид должен прочно связываться, однако центры фосфора будут образовывать сравнительно более слабые взаимодействия с ранними переходными металлами по сравнению с более поздними переходными металлами. Показано, что обработка сольвата хлорида циркония (**11**) или гафния с тетрагидрофураном литиевой солью [PNP^{Ph}]⁻Li·Et₂O привела к образованию асимметричных бис-пинцерных комплексов [PNP^{Ph}]₂ZrCl₂ (**12**) и [PNP^{Ph}]₂HfCl₂ [41]:



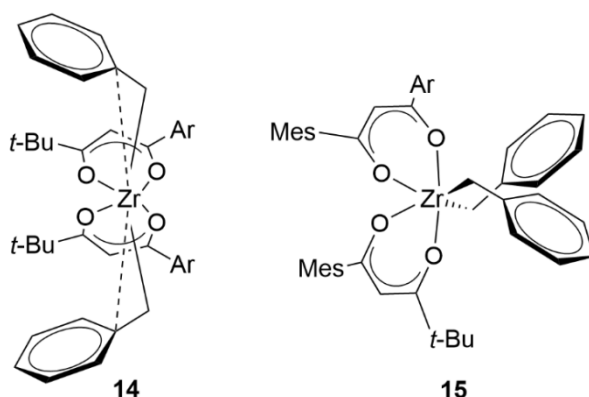
Синтез и особенности строения нескольких хлорсодержащих соединений циркония с циклооктатетраеновыми лигандами описаны в работе [42]. Большинство выделенных комплексов являются анионными и имеют стехиометрию [Li(tmed)₂][(C₈H₈)ZrRCl₂], [Li(tmed)_x][(C₈H₈)ZrR₂Cl] (R = Me, Ph, *p*-Tol, CH(SiMe₃)₂), строение которых доказано спектральными методами анализа и ПСА.

Комплекс циркония, в котором, наряду с двумя атомами хлора, связанными с центральным атомом двухэлектронными связями, присутствуют два хелатных O,N-органических лиганда (**13**), описан в работе [43]:



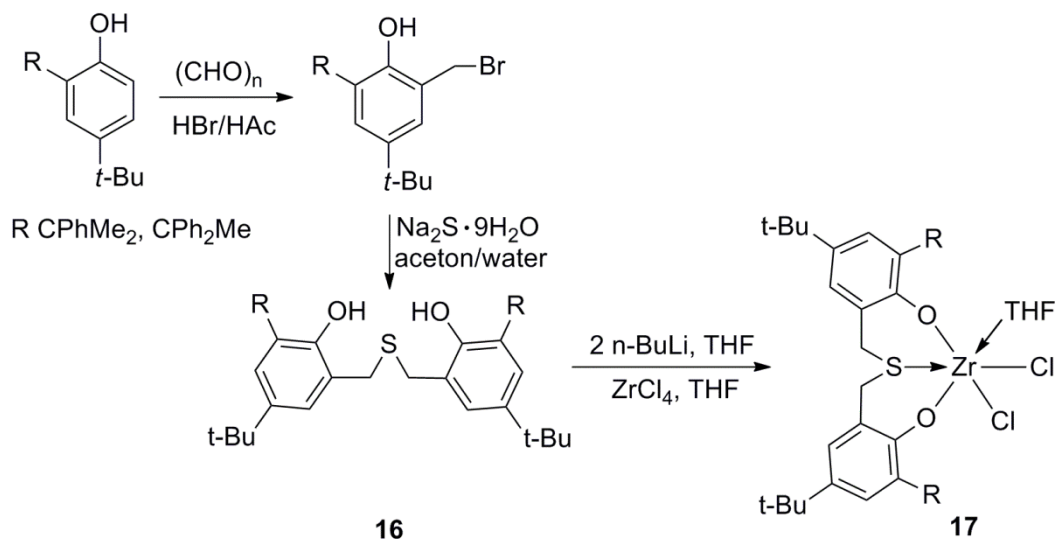
Показано, что полученный комплекс проявляет высокую активность сополимеризации этилена и 1-октена (селективность до 7,2 мол. %) после последовательной активации с триметилалюминием.

Сообщается о синтезе, характеристиках и реакционной способности дихлоридных комплексов β -дикетонатов циркония $Zr(L^n)_2Cl_2$, которые получали из тетрахлорида циркония и протонированных лигандов (2,6-димезитилбензоилпинаколон и 2,6-димезитилбензоилацетилмезитилен) в растворе эфир–гексан по модифицированной литературной методике с выходом 78–93 % [44]. Обработка дихлоридных комплексов циркония бензилмагнийхлоридом в эфире приводила к образованию красных кристаллов $Zr(L^n)_2Bz_2$ (**14**, **15**):



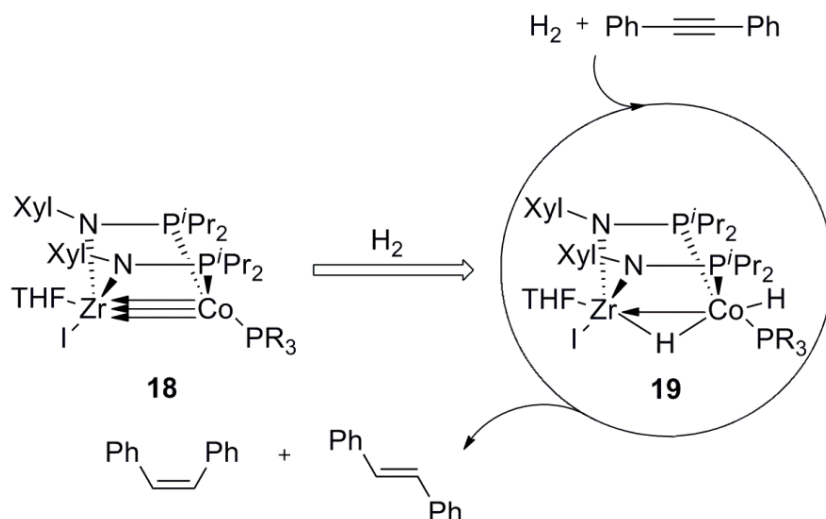
Обсуждаются перспективы катализа на полученных β -дикетонатах циркония.

По реакциям тетрахлорида циркония с 1 экв. дилигиевой соли соответствующих предшественников лиганда Li_2L (**16**) в ТГФ синтезированы нейтральные комплексы циркония $[S(2-CH_2-4-tBu-6-R-C_6H_3O)_2]ZrCl_2$ (ТГФ) ($R = CMe_2Ph, CMePh_2$) (**17**) [45]:



В сольватированных тетрагидрофураном комплексах циркония атомы металла имеют шести-координационное псевдооктаэдрическое окружение. При активации $Al(i-Bu)_3/Ph_3CB(C_6F_5)_4$ комплексы циркония проявляют каталитическую активность (от умеренной до высокой) в отношении полимеризации этилена и сополимеризации этилена/1-гексена с включением.

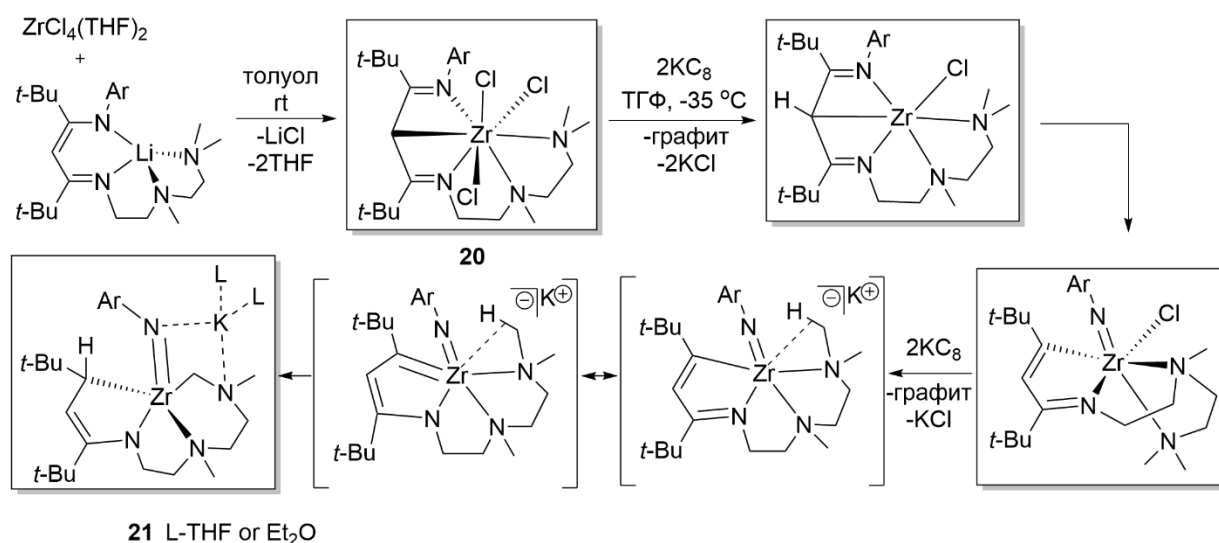
В поисках активных и селективных катализаторов, содержащих неблагородные металлы, были синтезированы иодидные координационно-ненасыщенные бис(фосфиноамидные) комплексы Zr/Co (THF)(I)Zr(Xyl)NPr₂CoPR₃ (3-*PMe*₃ и 3-*PMePh*₂, Xyl = 3,5-диметилфенил) (**18**) с высокополярными тройными связями $Zr\equiv Co$, способные стехиометрически активировать молекулы H_2 через связи металл–металл [46]:



Продукты активации водорода $(\text{THF})(\text{I})\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{Xyl})\text{NPiPr}_2)_2\text{Co}(\text{H})(\text{PR}_3)$ (4- PMe_3 и 4- PMePh_2) (**19**), которые характеризуются одним концевым гидридом Co и одним гидридом, соединяющим два металла, были выделены и кристаллографически охарактеризованы. Показано, что полученные комплексы циркония являются активными катализаторами полугидрирования алкинов.

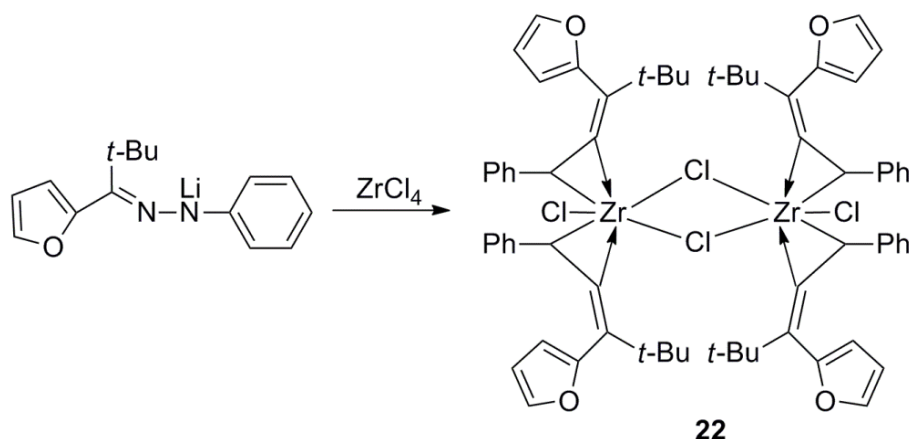
При введении анионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ в раствор, содержащий Fe(III) и цитрат-ионы, был получен неожиданный продукт конденсации – $[\text{Fe}_6\text{O}_2\text{Zr}_2\text{F}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ [47]. Рентгеноструктурное исследование кристаллов показало, что комплекс является centrosymmetric, состоящим из двух звеньев FeZrO_2 , соединенных между собой центральным плоским ядром Fe_4O_2 , фторидными и цитратными мостиками. Расстояния $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ внутри блока Fe_4O_2 (2,8952(6) Å) сходны с таковыми в других планарных или изогнутых ядрах Fe_4O_2 , обнаруженных в других подобных комплексах.

Синтез и особенности строения нейтральных комплексов циркония с тремя атомами хлора, наряду с *n*-лигандами, в координационной сфере атома металла (**20**) были описаны в работах [48–50]. Как правило, исходными соединениями в этих реакциях, проводимых в толуоле при комнатной температуре, являлись тетрахлорид циркония и *n*-лиганд. В свою очередь, полученные трихлориды использовались как прекурсоры в синтезе комплексов низковалентного циркония (**21**):



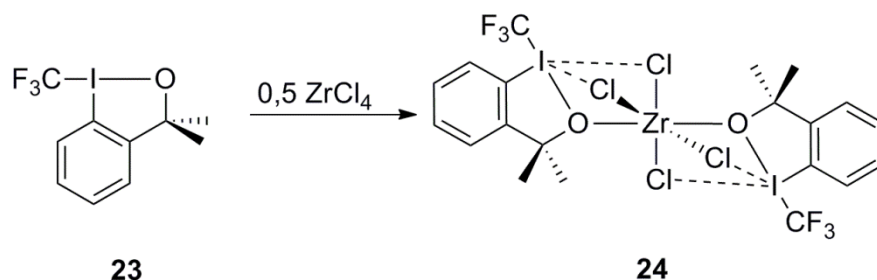
При активации метилалюмоксаном комплексы проявляли умеренную каталитическую активность в отношении полимеризации этилена.

Биядерный комплекс циркония (**22**) был синтезирован обработкой безводного тетрахлорида циркония литиевой солью [51]:



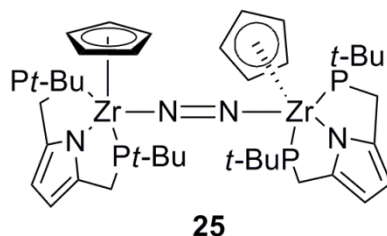
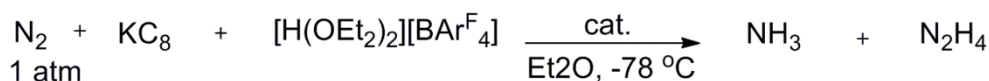
Обнаружено, что каждый гидразонатолиганд действует в напряженной η^2 -координации. При активации метилалюмоксаном (МАО) комплекс проявляет умеренную каталитическую активность в отношении полимеризации этилена.

Описан синтез и строение комплекса четыреххлористого циркония с трифторметилиодным реагентом трифторметил-1,3-дигидро-3,3-диметил-1,2-бензиодоксом (L – **23**) $ZrCl_4(L)_2$ (**24**), в котором исходная связь I–O сохраняется и удлиняется по сравнению со связью в свободном лиганде L [52]:



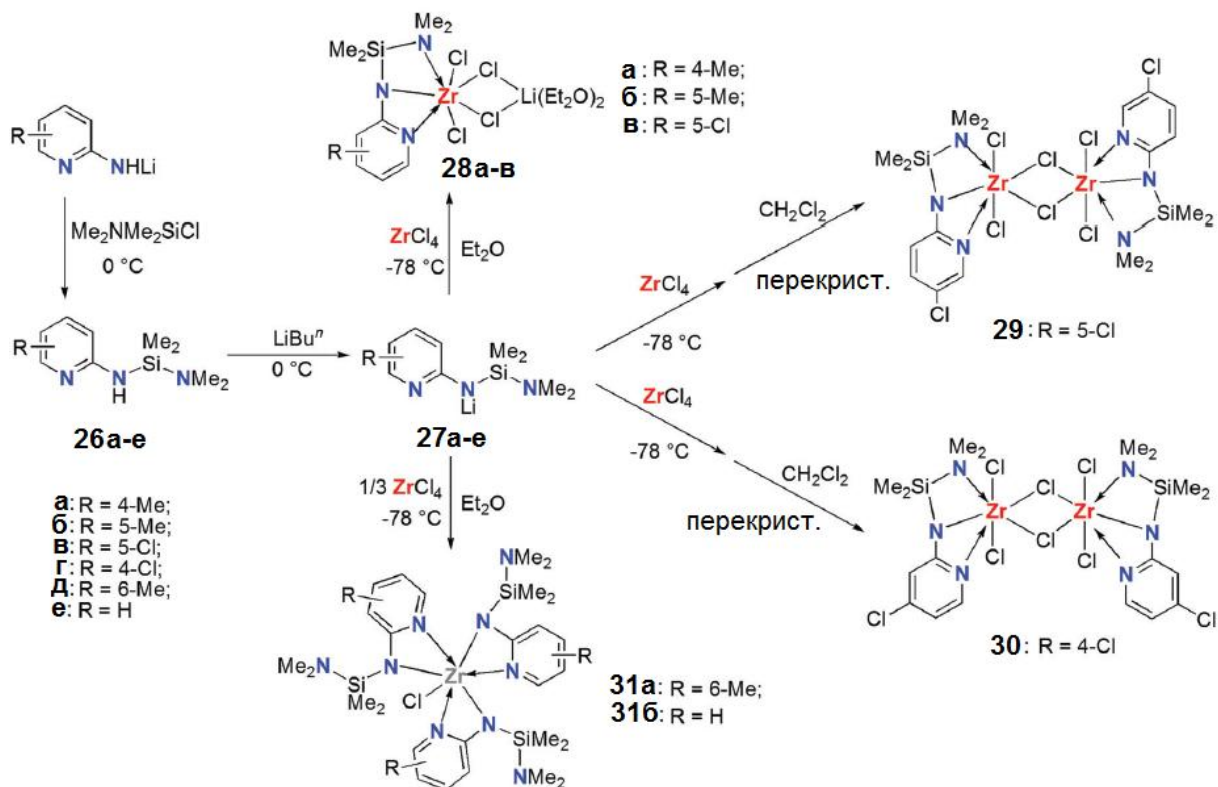
Комплекс представляет собой стабильную форму активированного реагента L. Показано, что полученный комплекс можно использовать для трифторметилирования *para*-толуолсульфоната в апротонных условиях.

Получен и охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа комплекс циркония с диазотистым мостиком, содержащий анионные пиррольные лиганды (**25**) [53]:



Кроме того, исследована его каталитическая активность в отношении восстановления газообразного азота до аммиака и гидразина в мягких условиях реакции.

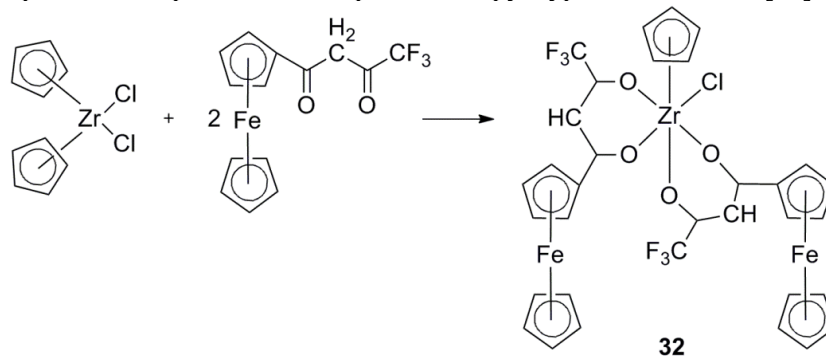
Ряд хлорциркониевых N-[(N,N-диметиламино)диметилсилил]-2-пиридиламинатов (**28–31**) были получены из тетрахлорида циркония и соответствующих литиевых солей [54]:



При активации метилалюмоксаном комплексы циркония проявляют умеренную или хорошую активность в отношении полимеризации этилена и дают полиэтилены с высокой молекулярной массой и широкой дисперсностью.

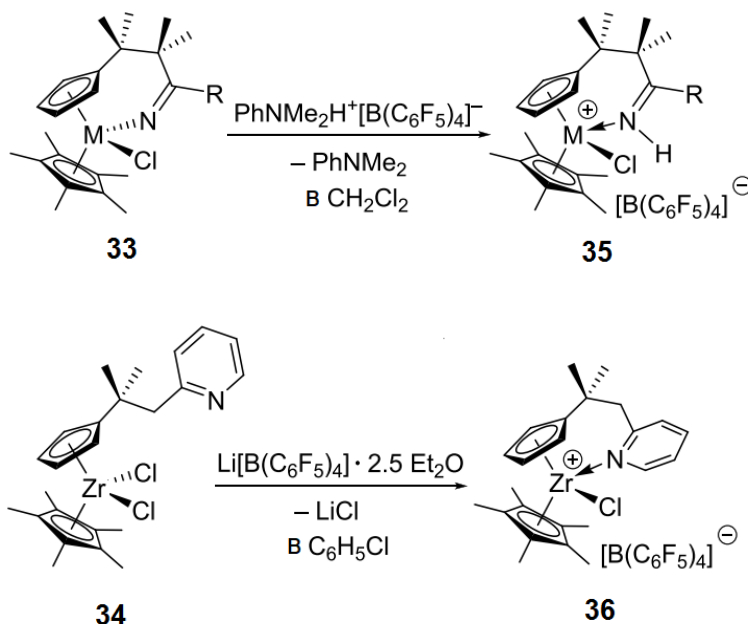
Среди комплексов циркония особое место занимают циклопентадиенильные производные, причем наиболее полно представлены бис(циклопентадиенильные) соединения циркония, а наименее – комплексы циркония с одним циклопентадиенильным кольцом. Так, из дихлорида циклопентадиенильного α,α,α -трифторацетиламинового (CPAMCF₃) комплекса циркония $\text{Cp}^*[\text{N}(\text{Et})\text{C}(\text{CF}_3)\text{N}(\text{tBu})]\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) получено диметильное производное $\text{Cp}^*[\text{N}(\text{Et})\text{C}(\text{CF}_3)\text{N}(\text{tBu})]\text{Zr}(\text{Me})_2$, которое является инициатором стереоселективной (изотактической) живой координационной полимеризации α -олефинов при «активации» in situ с использованием одного эквивалента боратного соинициатора – $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ [55].

Взаимодействием дихлорида цирконоцена с ферроценоилтрифторацетилацетоном в растворе бензола синтезирован *транс*-изомер хлорида циклопентадиенилдиферроценоилацетонатоциркония (**32**), строение которого доказано рентгеноструктурным анализом [56]:



По данным РСА, атомы циркония в *транс*-изомере имеют искаженную октаэдрическую конфигурацию. Отметим, что подобное соединение шестикоординированного циркония, содержащее одновременно клешнеобразную группу и циклопентадиенильное кольцо, было ранее получено из дихлорида цирконоцена и ацетилацетона с выходом 95 % [57].

Протонированием внутримолекулярно связанного кетимидного фрагмента в нейтральных комплексах (**33**) или отрывом хлоридного лиганда из соответствующего дихлорида (**34**) получены цирконоценовые комплексы с боковыми иминными (**35**) и пиридиновыми (**36**) донорными группами в виде стабильных кристаллических солей $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ [58]:



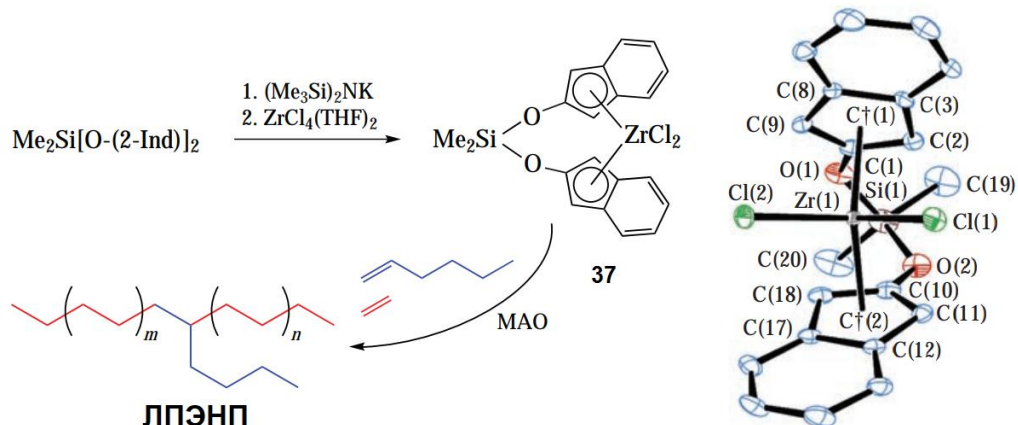
Твердофазное строение соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа, а их электрохимическое поведение изучено методом циклической вольтамперометрии. Показано, что комплексы демонстрируют усиленную люминесценцию преимущественно из возбужденных состояний триплетного лиганда-металла (3LMCT) с временем жизни до 62 мкс и квантовыми выходами до 58 % в твердом состоянии.

Синтезировано и полностью охарактеризовано методами спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, РСА новое семейство цирконоценовых комплексов типа $(3\text{-RInd}^\#)_2\text{ZrX}_2$ (где $\text{Ind}^\# = \text{C}_6\text{Me}_3\text{H}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), которые исследовали на каталитическую активность в суспензионной полимеризации этилена при иммобилизации на твердом полиметилалюмоксане [59]. Обработка полученных дигалогенидов бензилкалием в растворе бензола приводило к образованию соответствующих дибензильных производных циркония $(3\text{-RInd}^\#)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$.

При поиске эффективных одноцентровых катализаторов сополимеризации этена/ α -олефинов синтезированы цирконоцены, содержащие 2-инденильный заместитель, обладающие каталитическими свойствами при получении линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) [60]. Модели QSAR показывают, что стерические факторы, вероятно, вносят больший вклад, чем электронные факторы, в наблюдаемые тенденции заместителей как в отношении сродства к сомономеру, так и в отношении молекулярной массы.

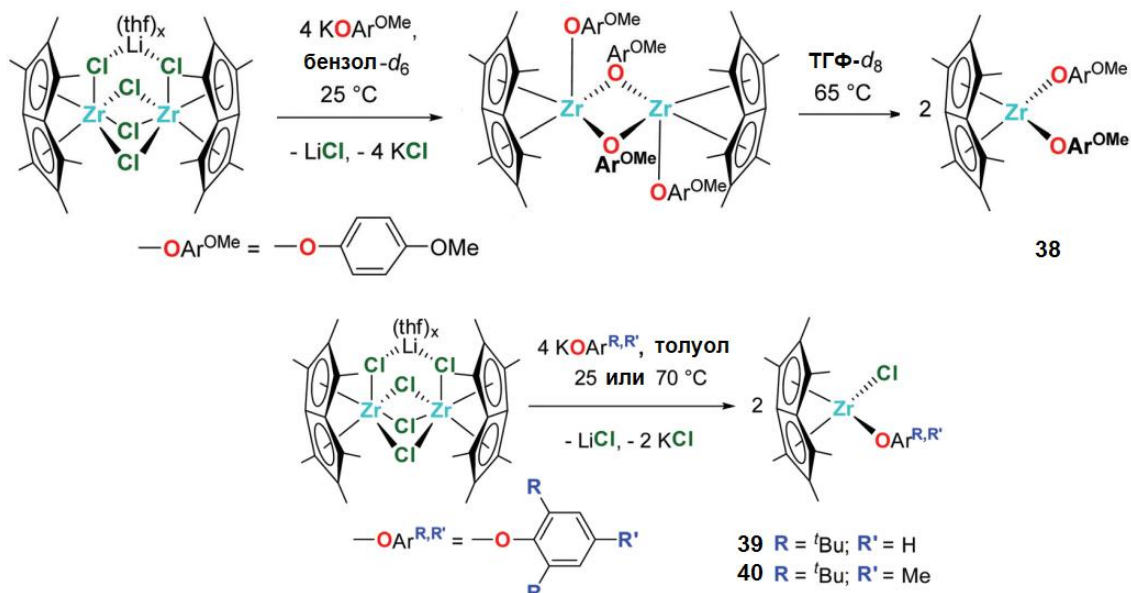
В работе [61] систематически изучено влияние модификаций заместителей на характеристики семейства изоспецифических катализаторов на основе цирконоцена $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Alk-4-(N-карбазолил)Ind})\text{ZrX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$), которые катализируют процессы высокотемпературной полимеризации пропилена. Предложен новый путь синтеза 4-(N-карбазолил)инденов посредством Pd-катализируемой циклизации 2,2'-дибромбиарилов с 4-аминоинденами, которые были синтезированы с помощью реакции Бухвальда – Хартвига или реакции аминирования 4-инденилреагентов Гриньяра триметилсилилметилазидом. Некоторые цирконоцены из 21 полученного комплекса эффективны в полимеризации пропилена при 70 и 100 °С и превосходят обычные катализаторы по молекулярной массе, регио- или стереоселективности.

Синтезирован и охарактеризован методами ЯМР-спектроскопии и РСА новый анса-цирконоцен с бис(инден-2-илокси)диметилсилановым лигандом (**37**) [62]:



Установлено, что цирконоцен является высокоактивным катализатором полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гекс-1-еном при активации метилалюмоксаном.

Несколько перметилпенталеновых (C_8Me_6 -; Pn^*) (38–40) арилоксидных и алкоксидных комплексов циркония было синтезировано и полностью охарактеризовано с помощью многоядерной ЯМР-спектроскопии и монокристаллической рентгеновской дифракции [63]:



Эти инициаторы продуцировали образование рац-лактида с полимерными цепями, состоящими из повторяющихся звеньев полимолочной кислоты с концевыми группами -OR и -OH.

Выводы

В настоящей работе систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения галогенидных комплексов циркония и примеры их возможного использования за период 2018–2021 гг.

Список источников

1. Джемилев У.М., Вострикова О.С., Ибрагимов А.Г. Комплексы циркония в синтезе и катализе // Успехи химии. 1986. Т. 2. С. 191–224. DOI: 10.1070/RC1986v055n02ABEH003172.
2. Schwartz I., Labinger J. Hydrozirconation: A new transition metal reagent for organic synthesis // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976. Vol. 15. P. 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. P. 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. P. 9305–9306. DOI: 10.1021/ja971976n.
5. Novel zirconium complexes with constrained cyclic β -enamino-ketonato ligands: improved catalytic capability toward ethylene polymerization / K.-T. Wang, Y.-X. Wang, B. Wang et al. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 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. Vol. 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 et al. // *Organometallics*. 2016. Vol. 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. Vol. 8. P. 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. 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. Vol. 35. P. 1906–1915. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00240.
11. Kerr R.W.F., Williams Ch.K. Zr(IV) catalyst for the ring-opening copolymerization of anhydrides (A) with epoxides (B), oxetane (B), and tetrahydrofurans (C) to make ABB- and/or ABC-poly(ester-alt-ethers) // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, no. 15, P. 6882–6893. DOI: 10.1021/jacs.2c01225.
12. Cuenca T., Flores J.C., Royo P. Dicyclopentadienyl-titanium and -zirconium complexes as catalysts for hydrogenation of olefins // *J. Organomet. Chem.* 1993. Vol. 462. P. 191–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83357-2.
13. Stoichiometric Reactions and catalytic hydrogenation with a reactive intramolecular Zr⁺/amine frustrated Lewis pair / X. Xu, G. Kehr, C.G. Daniliuc et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. P. 4550–4557. DOI: 10.1021/jacs.5b01623.
14. Highly enantioselective Friedel–Crafts alkylations of indoles with simple enones catalyzed by zirconium(IV)–BINOL complexes / G. Blay, I. Fernández, J.R. Pedro et al. // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. P. 2601–2604. DOI: 10.1021/ol0710820.
15. Enantioselective zirconium-catalyzed Friedel–Crafts alkylation of pyrrole with trifluoromethyl ketones / G. Blay, I. Fernandez, A. Monleon et al. // *Org. Lett.* 2009. Vol. 11. P. 441–444. DOI: 10.1021/ol802509m.
16. Mo L.-P., Zhang Zh.-H. Recent applications of zirconium compounds as catalysts or reagents in organic synthesis // *Curr. Org. Chem.* 2011. Vol. 15. P. 3800–3823. DOI: 10.2174/138527211797884520.
17. Machine-learning-assisted synthesis of polar racemates / M.L. Nisbet, I.M. Pendleton, G.M. Nollis et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. P. 7555–7566. DOI: 10.1021/jacs.0c01239.
18. [Na-15-Krone-5]₂[ZrF₂Cl₄] und (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2CH₂Cl₂; Synthesen, IR-spektren und kristallstrukturen / [Na-15-Crown-5]₂[ZrF₂Cl₄] and (PPh₄)₂[ZrCl₆] · 2CH₂Cl₂; Syntheses, IR Spectra, and crystal structures / E. Hartmann, K. Dehnicke, D. Fenske et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1989. Vol. 44. P. 1155–1160. DOI: 10.1515/znb-1989-1001.
19. Chen L., Cotton F.A. Synthesis, structure, and reactivity of [Zr₆Cl₁₈H₅]²⁻, the first paramagnetic species of its class // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 7364–7369. DOI: 10.1021/ic960454q.
20. Chen L., Cotton F.A., Wojtczak W.F. Synthesis and structural characterization of compounds containing the [Zr₆Cl₁₈H₅]³⁻ cluster anion. Determination of the number of cluster hydrogen atoms // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. P. 4047–4054. DOI: 10.1021/ic960173i.
21. Synthesis and structure of (Ph₄P)₂MCl₆ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu) / Minasian S.G., Boland K.S., Feller R.K. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 5728–5736. DOI: 10.1021/ic300179d
22. Gauch F., Strahle J. Synthese und kristallstrukturen der mehrkernigen rhenium–nitrido-komplexe [Re₂N₂Cl₄(PMe₂Ph)₄(MeCN)] und [Re₄N₃Cl₉(PMe₂Ph)₆] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000. Vol. 626. P. 1153–1158. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5< 1153: AID-ZAAC1153>3.0.CO;2-0.

23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. Синтез и строение комплексов циркония $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ (R = Et, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$) // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 12. С. 1549–1554. DOI: 10.1134/S0044457X1812019X
24. Синтез и строение комплексов циркония $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]^+[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]^+[\text{ZrCl}_6]^{2-}\cdot\text{MeCN}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4(\text{CHPh}_2-4)]^+[\text{ZrCl}_6]^{2-}\cdot 2\text{MeCN}$ и $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ // В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 24–31.
25. Синтез и строение гексахлорцирконатов трифенилбут-2-енил и трифенилметоксиметилфосфония. В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, № 6. С. 36–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5885
26. Синтез и строение гексахлорцирконата (4-фторбензил)трифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4][\text{ZrCl}_6]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 90–97. DOI: 10.14529/chem220210.
27. Андреев П.В., Лобанова Е.В., Дрожилкин П.Д. Синтез и строение комплексов циркония $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]_2[\text{ZrCl}_6]$ и гафния $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_2[\text{HfCl}_6]$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 26. С. 26–33. DOI: 10.14529/chem190403.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В. Синтез и строение комплексов гафния $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{HfCl}_6]^{2-}$, R = Et, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}-4$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4$ // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 6. С. 804–808. DOI: 10.31857/S0044457X2006020329.
29. Mixed transition metal(oxy)fluoride paramagnet chains: synthesis, structure, and characterization / B.A. Ahmed, H. Jo, S.W. Yoon et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 2019. P. 3112–3118. DOI: 10.1002/ejic.201900509
30. Separation of Xe from Kr with record selectivity and productivity in anion-pillared ultramicroporous materials by inverse size-sieving / Q. Wang, T. Ke, Z. Zhang et al. // Angew. Chem., Int. Ed., 2020. Vol. 59. P. 3423–3428. DOI: 10.1002/anie.201913245.
31. Enhancing easy-plane anisotropy in bespoke Ni(II) quantum magnets / J.L. Manson, Z.E. Manson, A. Sargent et al. // Polyhedron. 2020. Vol. 180. P. 114379. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114379
32. Ahmed B., Jo H., Ok K.M. Variable chains found in mixed transition metal oxyfluorides with heterocyclic ligands // Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19, no. 6. P. 3435–3444. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00307.
33. Efficient Sr-90 removal from highly alkaline solution by an ultrastable crystalline zirconium phosphate / J. Zhang, L. Chen, X. Dai et al. // Chem. Commun. 2021. Vol. 57, no. 68. P. 8452–8455. DOI: 10.1039/D1CC02446A.
34. Oxyphosphoranes as precursors to bridging phosphate-catecholate ligands / X. Yang, R. Wei, Y. Shi et al. // Chem. Commun. 2021. Vol. 57. P. 1194–1197. DOI: 10.1039/d0cc07736d
35. Cooperative metal–ligand hydroamination catalysis supported by C–H activation in cyclam Zr(IV) complexes / L.G. Alves, F. Madeira, R.F. Munhá et al. // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. P. 13034–13045. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02396.
36. Rahimi N., Herbert D.E., Budzelaar H.M. Formation and rearrangement of reduced diiminepyridine complexes of Zr and Hf // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 45. P. 4856–4866. DOI: 10.1002/ejic.201800918.
37. Photochemical synthesis of a zirconium cyclobutadienyl complex / P.M.N. Do, N.G. Akhmedov, J.L. Petersen et al. // Chem. Commun. 2020. Vol. 56. P. 5397–5400. DOI: 10.1039/D0CC01104E.
38. Arrested disproportionation in trivalent, mononuclear, and non-metallocene complexes of Zr(III) and Hf(III) / L.N. Grant, M.E. Miehlich, K. Meyer et al. // Chem. Commun. 2018. Vol. 54. P. 2052–2055. DOI: 10.1039/C7CC08815A.
39. Chen X., Gamer M.T., Roesky P.W. Synthesis and structural characterization of arsinoamides – early transition metal (Zr and Hf) and main group metal (Al, In, Sn, and Pb) complexes // Dalton Trans. 2019. Vol. 48, no. 40. P. 15207–15211. DOI: 10.1039/C9DT03472B.
40. Synthesis and structural characterization of zirconium complexes supported by tridentate pyrrolide-imino ligands with pendant N-, O- and S-donor groups and their application in ethylene polymerization / A.C. Pinheiro, S.M. da Silva, T. Roisnel et al. // New J. Chem. 2018. Vol. 42. P. 1477–1483. DOI: 10.1039/C7NJ04074A.

41. Asymmetric bis-PNP pincer complexes of zirconium and hafnium – a measure of hemilability / C. Idelson, L. Webster, T. Krämer et al. // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 16653–16656. DOI: 10.1039/D0DT03544K.
42. Nelsen M.J., Girolami G.S. Zirconium alkyls with ancillary cyclooctatetraenyl ligands. X-ray crystal structures of $[\text{Li}(\text{tmed})][(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Zr}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}_2]$ and $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Zr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ // Polyhedron. 2020. Vol. 187. P. 114581. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114581.
43. Unexpected precatalyst σ -ligand effects in phenoxyimine Zr-catalyzed ethylene/1-octene copolymerizations / Y. Gao, M.D. Christianson, Y. Wang et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 7822–7830. DOI: 10.1021/jacs.9b01445.
44. Group 4 organometallics supported by sterically hindered β -diketonates / E.J. Hopkins, S.M. Krajewski, A.S. Crossman et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 1951–1959. DOI: 10.1002/ejic.202000135.
45. Titanium and zirconium complexes bearing new tridentate [OSO] bisphenolato-based ligands: synthesis, characterization and catalytic properties for alkene polymerization / T. Song, J. He, L. Liang et al. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 13719–13731. DOI: 10.1039/C9DT03225H.
46. Cooperative H_2 activation across a metal–metal multiple bond and hydrogenation reactions catalyzed by a Zr/Co heterobimetallic complex / K.M. Gramigna, D.A. Dickie, B.M. Foxman et al. // ACD Catalysis. 2019. Vol. 9. P. 3153–3164. DOI: 10.1021/acscatal.8b04390.
47. Avisar S., Bogoslavsky B., Bino A. Fusion of ferric citrate and zirconium hexafluoride: Synthesis, structure and magnetic properties of $[\text{Fe}_6\text{O}_2\text{Zr}_2\text{F}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ // Inorg Chim. Acta. 2018. Vol. 479. P. 161–164. DOI: 10.1016/j.ica.2018.04.012.
48. Neutral and anionic monomeric zirconium imides prepared via selective C=N bond cleavage of a multidentate and sterically demanding β -diketiminato ligand / T. Kurogi, J. Chu, Y. Chen et al. // Chem. Asian J. 2019. Vol. 14. P. 2629–2638. DOI: 10.1002/asia.201900451.
49. Early metal di(piridyl) pyrrolide complexes with second coordination sphere Aren- π interaction: ligand binding and ethylene polymerization / J. Sampson, G. Choi, M.N. Akhtar et al. // ACD Omega. 2019. Vol. 4. P. 15879–15892. DOI: 10.1021/acsomega.9b01788.
50. Reappraising Schmidpeter's bis(iminophosphoranyl)phosphides: coordination to transition metals and bonding analysis / A.T. Normand, E.D.S. Carrizo, C. Magnoux et al. // Chem. Sci. 2021. Vol. 12. P. 253–269. DOI: 10.1039/D0SC04736H.
51. Alkyl substituents triggered an unexpected formation of mono- and dinuclear zirconium hydrazonate complexes: synthesis, characterization and their catalytic behavior toward ethylene polymerization / X.-E. Duan, B. Yuan, R. Li et al. // Appl. Organomet. Chem. 2020. Vol. 34. P. e5586. DOI: 10.1002/aoc.5586.
52. A tunable trifluoromethylidonium reagent / P. Liebing, J. Kalim, N. Arefyeva et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2019. Vol. 58. P. 8585–8588. DOI: 10.1002/anie.201903623.
53. Synthesis and reactivity of titanium- and zirconium-dinitrogen complexes bearing anionic pyrrole-based PNP-type pincer ligands / Y. Sekiguchi, F. Meng, H. Tanaka et al. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. P. 11322–11326. DOI: 10.1039/C8DT02739K.
54. Structural diversity in substituted aminosilyl-aminopyridinate metal (Zr or Fe) complexes: Synthesis, structures, and ethylene polymerization / X.-E. Duan, X.-X. Zhang, T. Liu et al. // Appl. Organomet. Chem. 2021. Vol. 35. P. e6240. DOI: 10.1002/aoc.6240.
55. Thompson R.R., Zavalij P.Y., Sita L.R. Electronic effect rate enhancement in the stereoselective living coordinative polymerization of α -olefins by α,α,α -trifluoroacetamidate-modified group 4 metal CPAMCF₃ initiators // Organometallics. 2018. Vol. 38. P. 213–217. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00839.
56. Рыбакова А.В. Синтез и строение хлорида циклопентадиенилдиферроцеаноацетонатоциркония $\text{C}_5\text{H}_5[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{ZrCl}$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 39–48. DOI: 10.14529/chem210204.
57. Синтез смешанных клешнеобразных циклопентадиенильных соединений циркония / Р.Х. Фрейдлина, Э.М. Брайнина и др. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. С. 1369–1373.

58. Luminescent cationic group 4 metallocene complexes stabilized by pendant N-donor groups / D. Dunlop, M. Večeřa, R. Gyepes et al. // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60. P. 7315–7328. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00461.

59. Synthesis of zirconocene complexes and their use in slurry-phase polymerisation of ethylene / P. Angpanitcharoen, J.V. Lamb, J.-C. Buffet et al. // *RSC Advances*. 2021. Vol. 11. P. 11529–11535. DOI: 10.1039/D1RA01912K.

60. Multisubstituted C_2 -symmetric *ansa*-metallocenes bearing nitrogen heterocycles: influence of substituents on catalytic properties in propylene polymerization at higher temperatures / P.S. Kulyabin, V.V. Izmer, G.P. Goryunov et al. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 6170–6180. DOI: 10.1039/D1DT00645B.

61. Synthesis and olefin polymerization performance of new *ansa*-zirconocene with OSiO-bridged *bis*(2-indenyl) ligand / I.S. Borisov, D.Yu. Mladentsev, et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. P. 449–452. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.014.

62. Synthesis and olefin polymerization performance of new *ansa*-zirconocene with OSiO-bridged *bis*(2-indenyl) ligand / I.S. Borisov, D.Yu. Mladentsev et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. P. 449–452. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.014.

63. Ring-opening polymerisation of *l*- and *rac*-lactide using group 4 permethylpentalene aryloxides and alkoxides / Z.R. Turner, J.V. Lamb, T.P. Robinson et al. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 4805–4818. DOI: 10.1039/D1DT00252J.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sharutin50@mail.ru.

Тарасова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: tarasovanm@susu.ru.

Поступила в редакцию 18 ноября 2022 г.

DOI: 10.14529/chem230102

ZIRCONIUM HALIDE COMPLEXES. SYNTHESIS, STRUCTURE, PRACTICAL APPLICATION POTENTIAL

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

N.M. Tarasova, tarasovanm@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Obtaining methods, some reactions, and structural features of zirconium halide complexes, as well as examples of their possible applications have been systematized and described, based on the analysis of the literature published mainly from 2018 until 2021. In discussion of the synthetic methods the main attention is focused on the most effective approaches for preparing such compounds. Reactions of zirconium complex formation are studied. Information about biological and catalytic activity of some zirconium derivatives is given.

Keywords: synthesis, structure, zirconium halide complexes

Received 18 November 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В., Тарасова Н.М. Галогенидные комплексы циркония. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 17–30. DOI: 10.14529/chem230102

FOR CITATION

Sharutin V.V., Tarasova N.M. Zirconium halide complexes. Synthesis, structure, practical application potential. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(1):17–30. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230102