

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 546.831.4+547.53.024+548.312.5

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2^+[\text{HfCl}_6]^{2-}$ ,  
 $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$**

© 2020 г. В. В. Шарутин<sup>а</sup>, \*, О. К. Шарутина<sup>а</sup>, Е. В. Лобанова<sup>а</sup><sup>а</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 14.11.2019 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Взаимодействием тетрахлорида гафния с хлоридами тетраорганилфосфония в растворе ацетонитрила получены и структурно охарактеризованы комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2^+[\text{HfCl}_6]^{2-}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$  (I),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$  (II),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$  (III). По данным РСА, атомы фосфора в катионах тетраорганилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы  $\text{CPC}$   $108.07(8)^\circ$ – $110.89(8)^\circ$  (I),  $105.0(3)^\circ$ – $113.8(3)^\circ$  (II),  $99.5(4)^\circ$ – $115.7(4)^\circ$  (III), длины связей  $\text{P-C}$   $1.7958(17)$ – $1.8042(19)$  Å (I),  $1.758(6)$ – $1.834(6)$  Å (II),  $1.714(8)$ – $1.930(10)$  Å (III). В центросимметричных октаэдрических анионах  $[\text{HfCl}_6]^{2-}$  комплекса I расстояния  $\text{Hf-Cl}$  составляют  $2.4549(8)$ – $2.4584(10)$  Å. В II и III октаэдрическая конфигурация анионов искажена: углы *транс*- $\text{ClHfCl}$  составляют  $177.23(13)^\circ$ – $180.00^\circ$  и  $177.73(9)^\circ$ ,  $178.07(10)^\circ$ ,  $178.84(9)^\circ$  соответственно, связи  $\text{Hf-Cl}$  равны  $2.3949(18)$ – $2.4976(17)$  Å (II) и  $2.411(2)$ – $2.527(5)$  Å (III). Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями  $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$  ( $2.75$ – $2.92$ ,  $2.63$ – $2.94$ ,  $2.75$ – $2.83$  Å) между анионами и катионами.

**Ключевые слова:** комплекс, гексахлорогафниат(V), тетраорганилфосфоний, структура, РСА

DOI: 10.31857/S0044457X20060203

### ВВЕДЕНИЕ

Последние достижения в химии хлоридных комплексов гафния описаны в литературе [1–12]. Показано, что галогениды гафния перспективны в качестве реагентов для безводного синтеза ионных продуктов присоединения в реакциях с солями аммония [4, 5], фосфония [6, 7], диалкилселеном [8], ареном [9], Si-содержащими алкенами [10]. Трифенилметилхлорид с тетраборгидридом гафния образует комплекс с органическим катионом трехкоординированного углерода и биядерным анионом [11]. Показано, что комплекс гафния, полученный из тетрахлорида гафния и производного аминокфенола, является катализатором полимеризации этилена и лактидов [12].

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы гексахлорогафниаты(V) алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2^+[\text{HfCl}_6]^{2-}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$  (I),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$  (II),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$  (III).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2^+[\text{HfCl}_6]^{2-}$  (I).** Смесь 306 мг (0.94 ммоль) хлорида трифенилэтилфосфония, 150 мг (0.47 ммоль) тетрахлорида гафния и 15 мл

ацетонитрила перемешивали в течение 1 ч. При медленном концентрировании прозрачного раствора до 3 мл произошло образование кристаллического осадка. Получили 424 мг (88%) комплекса I с  $t_{\text{разл}} = 263^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3419, 3170, 3080, 3055, 3022, 2981, 2945, 2910, 1585, 1573, 1483, 1452, 1435, 1400, 1382, 1332, 1319, 1261, 1234, 1188, 1163, 1112, 1028, 1010, 995, 754, 742, 736, 721, 690, 665, 530, 503, 491, 455, 437.

	C	H
Найдено, %:	42.21;	4.23.
Для $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{HfP}_2$		
вычислено, %:	42.29;	4.11.

Соединения II и III синтезировали аналогично.

**$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}]_2^+[\text{HfCl}_6]^{2-}$  (II).** Бесцветные кристаллы, выход 90%,  $t_{\text{разл}} = 290^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3317, 3082, 3047, 3030, 3007, 2989, 2972, 2920, 2868, 2850, 2765, 2582, 2513, 2424, 2281, 2229, 2009, 1978, 1928, 1822, 1600, 1587, 1500, 1487, 1481, 1436, 1421, 1411, 1338, 1319, 1288, 1265, 1197, 1176, 1166, 1112, 1031, 1018, 995, 987, 960, 881, 866,

839, 833, 752, 744, 738, 721, 692, 648, 615, 565, 528, 507, 493, 464, 449, 435, 426.

	C	H
Найдено, %:	53.29;	3.71.
Для C <sub>52</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>6</sub> HfN <sub>2</sub> P <sub>2</sub>		
вычислено, %:	53.35;	3.66.

[Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4]<sub>2</sub><sup>+</sup>[HfCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (III). Бесцветные кристаллы, выход 88%, *t*<sub>разл</sub> = 274°C. ИК-спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 3446, 3169, 3091, 3055, 2989, 2966, 2910, 2872, 2846, 2773, 2520, 2426, 2264, 1984, 1913, 1834, 1788, 1598, 1587, 1508, 1483, 1436, 1421, 1406, 1342, 1327, 1317, 1217, 1199, 1159, 1139, 1112, 1051, 1028, 1012, 997, 958, 933, 875, 856, 846, 833, 821, 779, 750, 742, 719, 704, 692, 634, 615, 555, 505, 489, 476, 447, 441, 430, 418.

	C	H
Найдено, %:	52.87;	3.62.
Для C <sub>50</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>2</sub> HfP <sub>2</sub>		
вычислено, %:	52.91;	3.53.

Для получения ИК-спектров и проведения РСА монокристаллов I–III использовали приборы Shimadzu IR Affinity-1S (4000–400 см<sup>-1</sup>, таблетирование с KBr) и Bruker D8 QUEST (MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор, программы [13–15]).

Кристаллы соединения I (C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Hf, *M* = 973.85) бесцветные, триклинные (пр. гр. *P* $\bar{1}$ ), при 293.15 К *a* = 10.268(3), *b* = 10.442(5), *c* = 10.873(3) Å, α = 79.95(2)°, β = 66.827(12)°, γ = 73.585(16)°, *V* = 1025.4(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1, ρ<sub>выч</sub> = 1.577 г/см<sup>3</sup>; μ = 3.040 мм<sup>-1</sup>, *F*(000) = 484.0. Измерено 76149 отражений, из них 11001 независимое отражение (*R*<sub>int</sub> = 0.0374) и 9243 наблюдаемых отражения [*I* ≥ 2σ(*I*)], 224 параметра уточнения: *R*<sub>1</sub> = 0.0313, *wR*<sub>2</sub> = 0.0561.

Кристаллы соединения II (C<sub>52</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Hf, *M* = 1148.01) бесцветные, моноклинные (пр. гр. *C*2), при 293.15 К *a* = 29.593(18), *b* = 9.374(4), *c* = 23.543(12) Å, α = 90.00°, β = 130.124(19)°, γ = 90.00°, *V* = 4994(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, ρ<sub>выч</sub> = 3.054 г/см<sup>3</sup>, μ = 5.022 мм<sup>-1</sup>, *F*(000) = 4576.0. Измерено 88523 отражения, из них 24247 независимых (*R*<sub>int</sub> = 0.0469) и 17788 наблюдаемых отражений [*I* ≥ 2σ(*I*)], 571 параметр уточнения: *R*<sub>1</sub> = 0.0567, *wR*<sub>2</sub> = 0.1314.

Кристаллы соединения III (C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>F<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Hf, *M* = 1133.97) бесцветные, моноклинные (пр. гр. *P*<sub>2</sub>/c), при 293.15 К *a* = 19.876(16), *b* = 12.878(7), *c* = 21.395(10) Å, α = 90.00°, β = 116.73(3)°, γ =

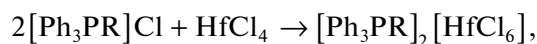
= 90.00°, *V* = 4891(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>выч</sub> = 1.540 г/см<sup>3</sup>, μ = 2.567 мм<sup>-1</sup>, *F*(000) = 2256.0. Измерено 41852 отражения, из них 13346 независимых (*R*<sub>int</sub> = 0.0583) и 9744 наблюдаемых отражения [*I* ≥ 2σ(*I*)], 550 параметров уточнения: *R*<sub>1</sub> = 0.0738, *wR*<sub>2</sub> = 0.1709.

Несмотря на одинаковые условия кристаллизации, качество кристалла III было низким, поэтому точность РСА в этом случае была ниже, чем для других образцов.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1910538 (I), 1910536 (II), 1910537 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I–III осуществляли добавлением четыреххлористого гафния к раствору хлорида алкилтрифенилфосфония в ацетонитриле:



R = Et (I), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN-4 (II), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4 (III).

При медленном удалении растворителя наблюдали образование крупных бесцветных кристаллов целевого продукта с выходом до 90%. Отметим, что аналогичным способом ранее нами были получены комплексы циркония, выход которых достигал 96% [16–18].

Известно, что поглощение C≡N-групп в ИК-спектрах соединений, независимо от их природы (органические, неорганические, элементоорганические), наблюдается в узком интервале частот: 2200–2000 см<sup>-1</sup>, т.е. колебания связей C≡N не чувствительны к влиянию окружения [19]. В связи с этим соединения с цианогруппами легко обнаружить по поглощению в указанной области. В ИК-спектре комплекса II колебаниям C≡N-групп соответствует полоса при 2230 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 1435, 1437 и 1437 см<sup>-1</sup> в спектрах соединений I, II и III можно отнести к колебаниям связей фосфор–углерод фенильных колец в катионах, так как поглощение связей P–C<sub>Ph</sub> проявляется в интервале частот 1450–1435 см<sup>-1</sup> [19].

По данным РСА, в кристаллах I–III присутствуют тетраэдрические фосфониевые катионы и октаэдрические анионы [HfCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (рис. 1–3). Кристаллы II, III содержат по два типа кристаллографически независимых катионов [Ph<sub>3</sub>PR]<sup>+</sup>. Тетраэдрическая конфигурация катионов несколько искажена: углы СРС изменяются в интервалах 108.07(8)–110.89(8)° (I), 105.0(3)–113.8(3)° (II), 99.5(4)–115.7(4)° (III). Длины связей P–C имеют близкие значения и составляют 1.7958(17)–1.8042(19), 1.758(6)–1.834(6) и 1.714(8)–1.930(10) Å в I, II и III соответственно. Отметим, что такие же геометрические параметры имеют аналогичные

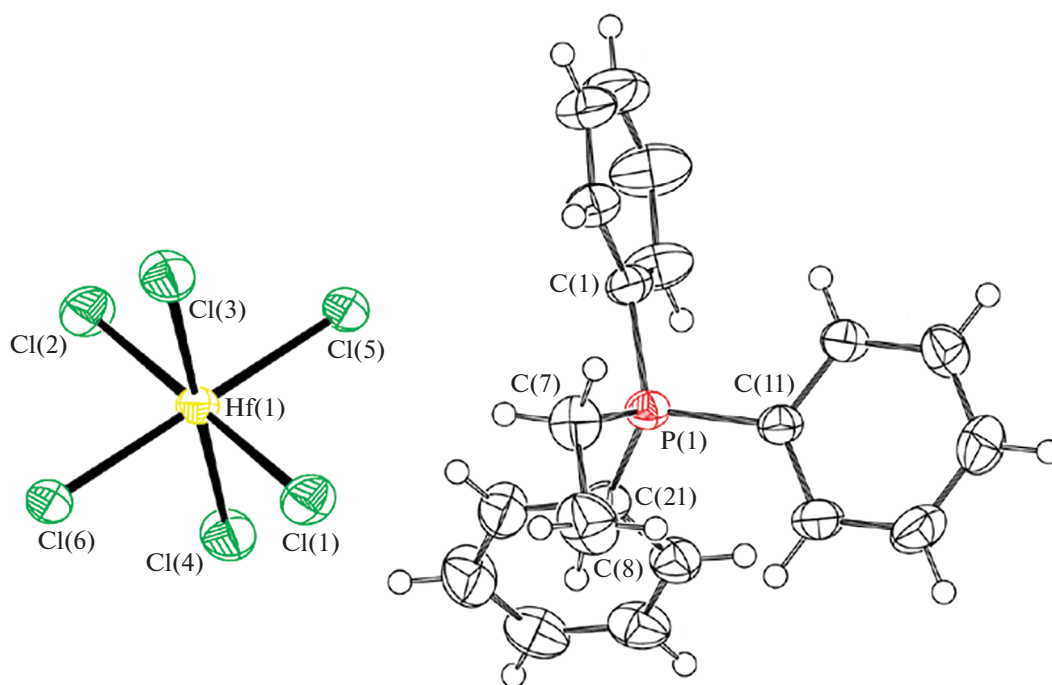


Рис. 1. Геометрия катиона и аниона комплекса I.

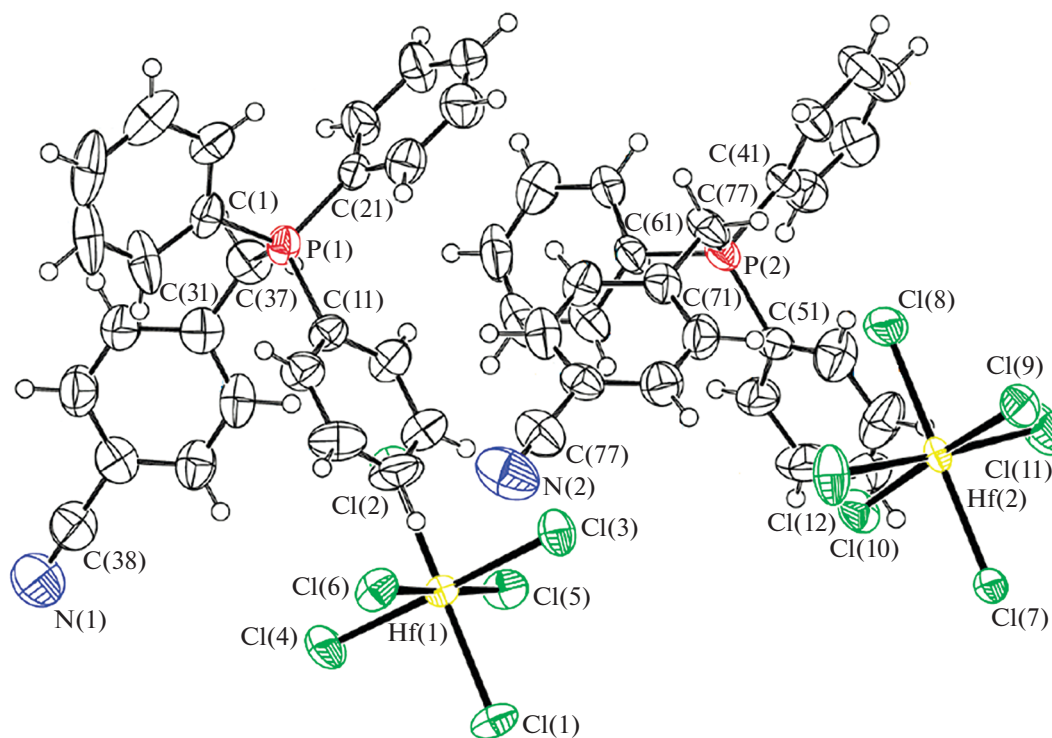


Рис. 2. Геометрия катионов и анионов комплекса II.

фосфониевые катионы в комплексах циркония [20]. В октаэдрических анионах  $[\text{HfCl}_6]^{2-}$  комплекса I расстояния Hf–Cl составляют 2.4549(8)–2.4584(10) Å, что близко к сумме ковалентных ра-

диусов гафния и хлора (2.45 Å [21]). В II и III октаэдрическая конфигурация анионов искажена: *транс*-углы ClHfCl составляют 177.23(13)°–180.00° и 177.73(9)°, 178.07(10)°, 178.84(9)° соответствен-

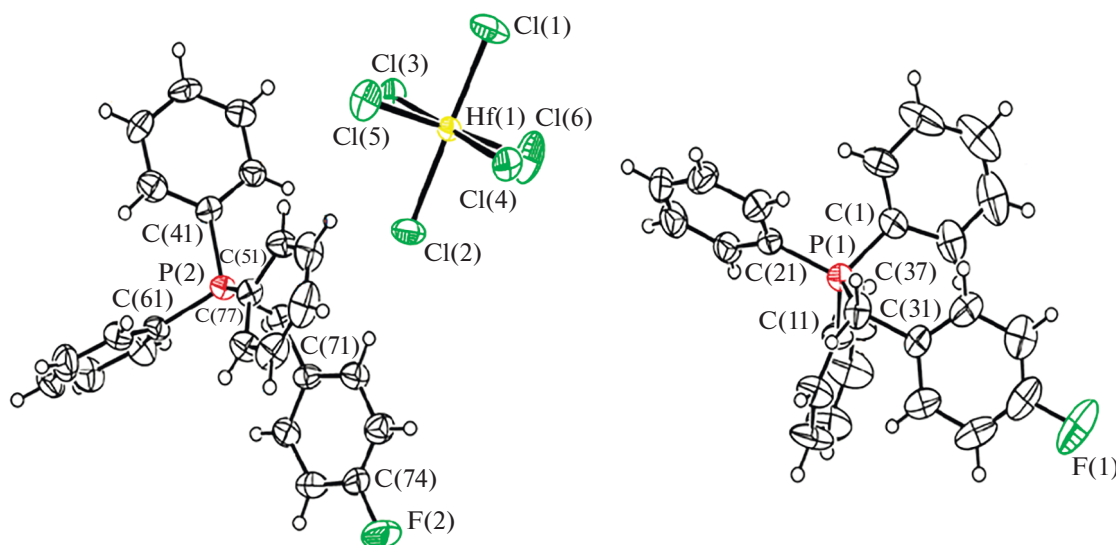


Рис. 3. Геометрия катионов и аниона комплекса III.

но, связи Hf–Cl сопоставимы по длине и изменяются в пределах 2.3949(18)–2.4976(17) Å (II) и 2.411(2)–2.527(5) Å (III).

В кристаллах I, II, III присутствуют слабые водородные связи Cl⋯H–C (2.75–2.92, 2.63–2.94, 2.75–2.83 Å) между анионами и катионами, а также Н⋯π-взаимодействия между катионами (2.75–2.85, 2.77–2.89, 2.56–2.81 Å). Кроме того, в II и III имеют место укороченные межмолекулярные контакты N⋯H–C и F⋯H–C (2.46, 2.71 и 2.34, 2.55 Å), что согласуется с данными [22].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен синтез и проведены структурные исследования трех гексахлорогафниатов тетраорганилфосфония, кристаллы которых состоят из тетраэдрических катионов органилтрифенилфосфония и октаэдрических анионов [HfCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Cif-файлы комплексов I–III.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20060203 для авторизованных пользователей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruhlandt-Senge K., Bacher A.-D., Muller U. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1990. V. 46. P. 1925. <https://doi.org/10.1107/S0108270190004243>
2. Schormann M., Garratt S., Hughes D.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 11266. <https://doi.org/10.1021/ja026443f>
3. Андреев П.В., Лобанова Е.В., Дрожилкин П.Д. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. хим. 2019. Т. 11. № 4. С. 26. <https://doi.org/10.14529/chem190403>
4. Hagfeldt C., Kessler V., Persson I. // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 850. <https://doi.org/10.1039/B210969G>
5. Dotterl M., Haas I., Alt H.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 1502. <https://doi.org/10.1002/zaac.2011002446>
6. Neumuller B., Dehnicke K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 2576. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400370>
7. Minasian S.G., Boland K.S., Feller R.K. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 5728. <https://doi.org/10.1021/ic300179d>
8. Reid S.D., Hector A.L., Levason W. et al. // Dalton Trans. 2007. P. 4769. <https://doi.org/10.1039/B708809D>
9. Calderazzo F., Ferri I., Pampaloni G., Troyanov S. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 518. P. 189. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(96\)06194-3](https://doi.org/10.1016/0022-328X(96)06194-3)
10. Schormann M., Garratt S., Bochmann M. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 1718. <https://doi.org/10.1021/om0491692>
11. Calderazzo F., Pallavicini P., Pampaloni G., Zanazzi P.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. P. 2743. <https://doi.org/10.1039/DT9900002743>
12. Roymuhury S.K., Chakraborty D., Ramkumar V. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 5218. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00486A>

13. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
14. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
15. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
16. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Lobanova E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1549. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Лобанова Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1549.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120197>
17. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Eltsov O.S.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 1. P. 24. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М., Ельцов О.С.* // Изв. РАН. Серия хим. 2019. № 1. С. 24.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2411-9>
18. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М. и др.* // Изв. высш. учебн. заведений. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 36.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196206.5885>
19. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 440 с.
20. Cambridge Crystallographic Data Center, 2018.
21. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 3015.
22. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.  
<https://doi.org/10.1070/RC1995v064n05ABEH000157>