

СТРОЕНИЕ ТЕТРАЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА ЦИРКОНИЯ $Zr_4O_2[(CH_3)_3CCO_2]_{12}$ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. В. Д. Махаев*, Л. А. Петрова, Г. В. Шилов,
К. В. Боженко, А. Н. Утеньшев, С. М. Алдошин

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

**E-mail: vim@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2023

После доработки 06.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура полиядерного пивалатного комплекса, полученного при взаимодействии $ZrCl_4$ с пивалевой кислотой. Соединение $C_{71}H_{124}O_{28}Zr_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нестандартной пространственной группе I2. Асимметричная часть структуры включает три атома Zr, шесть пивалатных лигандов, μ_3 -мостиковый атом кислорода, а также разупорядоченные кристаллизационные молекулы пивалевой кислоты и бензола с заселенностью 50%. Молекула циркониевого комплекса представляет собой тетраядерный кластер, который содержит три типа атомов Zr, различающихся по типам лигандного окружения. Сопоставление результатов квантовохимических расчетов модельной реакции $ZrCl_4$ с уксусной кислотой с литературными данными по реакциям $ZrCl_4$ с алифатическими кислотами показало возможность образования как моноядерного $Zr(RCO_2)_4$, так и полиядерных кластеров в этой реакции, что представляет собой новый метод получения полиядерных кластеров циркония. Строение образующихся кластеров зависит от стерических свойств карбоксилатных лигандов.

Ключевые слова: цирконий, полиядерные карбоксилаты, пивалаты, синтез, рентгеноструктурный анализ, квантовохимические расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X24040023 EDN: VFKCYU

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлы четвертой группы (Ti, Zr, Hf) способны образовывать разнообразные типы карбоксилатных комплексов – моноядерные карбоксилаты [1, 2], полиядерные кластеры [3, 4], каркасные структуры (MOFs) [5, 6], макроциклы [7]. Карбоксилаты металлов четвертой группы и их производные применяются в промышленных процессах олигомеризации олефинов [8] для создания высокотехнологичных керамических и наноматериалов [9, 10], используются как прекурсоры при получении материалов для электроники [11, 12], водородной энергетики [13], медицины [14] и во многих других отраслях промышленности [2]. Практическая важность карбоксилатов металлов четвертой группы обуславливает значительный интерес к изучению их свойств, строения и реакционной способности.

В настоящее время для синтеза тетракарбоксилатов циркония и гафния состава $M(RCO_2)_4$ исполь-

зуется взаимодействие хлоридов указанных металлов с избытком соответствующей органической кислоты [1, 2]. В то же время влияние условий синтеза на состав продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ с алифатическими кислотами исследовано недостаточно. Нами было показано, что при продолжительном кипячении $ZrCl_4$ с пивалевой или 2,2-диметилбутановой кислотами основным продуктом реакции являются не моноядерные тетракарбоксилаты $Zr(O_2CR)_4$, а полиядерные комплексы состава $Zr_2O(O_2CR)_6$ [15, 16].

Цель данной работы – проверка предположения об общем характере реакции образования полиядерных комплексов при получении тетракарбоксилатов циркония посредством взаимодействия $ZrCl_4$ с алифатическими кислотами. Для достижения цели по реакции $ZrCl_4$ с пивалевой кислотой получены монокристаллы полиядерного пивалата циркония, проведены их структурные исследования методом

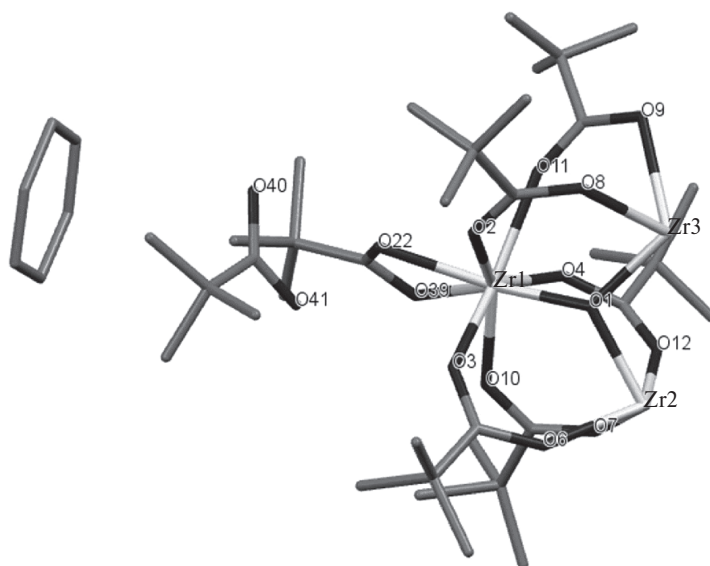


Рис. 1. Асимметричная часть структуры соединения 1. Атомы водорода не показаны. Атомы углерода не обозначены.

рентгеноструктурного анализа, квантово-химические расчеты модельной реакции $ZrCl_4$ с уксусной кислотой и сопоставление результатов расчетов с полученными структурными данными.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получали путем перекристаллизации продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ с пивалевой кислотой [15] из бензола. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD дифрактометре XCalibur производства компании Oxford Diffraction (Great Britain) с детектором EOS. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO. Экс-

перимент проводили при температуре 100 К. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в схеме “наездник”. Строение молекул сольвентов — бензола и пивалевой кислоты уточнялось с ограничением по длинам связей и тепловым параметрам. Атомы водорода разупорядоченных молекул сольвентов не локализованы. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [17]. Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для соединения 1 $C_{71}H_{124}O_{28}Zr_4$

Параметры	Значения параметров
Молекулярный вес	1783.52
Температура, К	100(1)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $I2$
a , Å	13.7385(18)
b , Å	17.6710(11)
c , Å	18.1172(10)
α , град	90
β , град	96.520(8)
γ , град	90
V , Å ³	4369.9(7)
Z (количество атомов в ячейке)	2
Расчетная плотность, г/см ³	1.355

Параметры	Значения параметров
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	0.535
$F(000)$	1854
Размер кристалла, мм	$0.2 \cdot 0.1 \cdot 0.07$
Диапазон съемки по Θ , град	от 2.905 до 26.061
Собранные отражения/независимые	9026/6987 ($R_{int} = 0.0437$)
Завершенность для $\Theta = 25.242$	99.3%
Данные/ограничения/параметры*	6987/244/507
Фактор Goof	0.977
Финальные R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1026$, $wR_2 = 0.2580$
R -факторы по всем данным (all data)	$R_1 = 0.1354$, $wR_2 = 0.3084$
Остаточная электронная плотность**, $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.127 и -1.641

* Пояснения см. в тексте (раздел “Экспериментальная часть”).

** Приводятся два значения — максимальное (пик) и минимальное (впадина).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты состава $\text{Zr}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ известны в химии карбоксилатов циркония. Их получают путем взаимодействия изопропилата циркония с избытком алифатической кислоты (например, стеариновой, пальмитиновой, лауриловой или капроновой) [18]. Для подобного производного метакриловой кислоты показано, что его молекулярная структура представляет собой тетраядерный комплекс $[\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{Mc})_{12}]$, где Mc — анион метакриловой кислоты [3]. В данной работе изучено строение кристаллов сольватированного кластера $\text{Zr}_4\text{O}_2[\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]_{12}$ (соединение **1**), имеющего более стерически загруженные пивалатные лиганды и полученного другим методом — путем взаимодействия ZrCl_4 с пивалевой кислотой.

Кристаллическая структура

Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нестандартной пространственной группе $I2$. На рис. 1 представлена асимметричная часть молекулярной структуры соединения **1**. Асимметричная часть включает три атома Zr, шесть пивалатных лигандов, μ_3 -мостиковый атом кислорода ($\mu_3\text{-O}$), а также разупорядоченную кристаллизационную молекулу пивалевой кислоты с заселенностью 50% и разупорядоченную молекулу бензола с заселенностью 50%.

На рис. 2 представлена молекулярная структура соединения **1**. Молекула представляет собой тетраядерный кластер $\text{Zr}_4\text{O}_2[\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]_{12}$, который образуется при повороте асимметричной части вокруг двойной оси, проходящей через атомы Zr2 и Zr3.

В координационном окружении Zr1 содержится восемь атомов кислорода. Пять из них принадлежат

пяти карбоксилатным группам мостиковых пивалатных лигандов, два — хелатному пивалатному лиганду и один — это атом $\mu_3\text{-O}$. Три из пяти пивалатных лигандов карбоксилатными группами связывают Zr1 с Zr2, а два — с Zr3. Таким образом, в координационном окружении Zr2 содержится шесть атомов кислорода пивалатных лигандов и два атома $\mu_3\text{-O}$. В координационном окружении Zr3, в отличие от Zr1 и Zr2, содержится шесть атомов кислорода. Четыре из них принадлежат карбоксилатным группам мостиковых пивалатных лигандов, а два являются μ_3 -мостиковыми. На четыре атома Zr приходится двенадцать пивалатных лигандов и два мостиковых кислорода O^{2-} . Исходя из принципа электронейтральности, степень окисления Zr составляет +4.

На рис. 3 показана кристаллическая упаковка соединения **1**, включающая, наряду с тетраядерным кластером, сольватирующие молекулы бензола и пивалевой кислоты. Структура стабилизируется за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В табл. 2 приведены атомные координаты (10^4) и эквивалентные тепловые смещения ($10^3 \text{\AA}^2$) для соединения **1**. В табл. 3, 4 представлены основные межатомные расстояния и углы в тетраядерном комплексе.

Квантовохимические расчеты

Поскольку сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов во многих случаях используется для изучения механизмов реакций [20], нами по программе Gaussian-09 [19] в приближении B3LYP/LANL2DZ с полной оптимизацией геометрических параметров выполнены квантово-химические расчеты тепловых

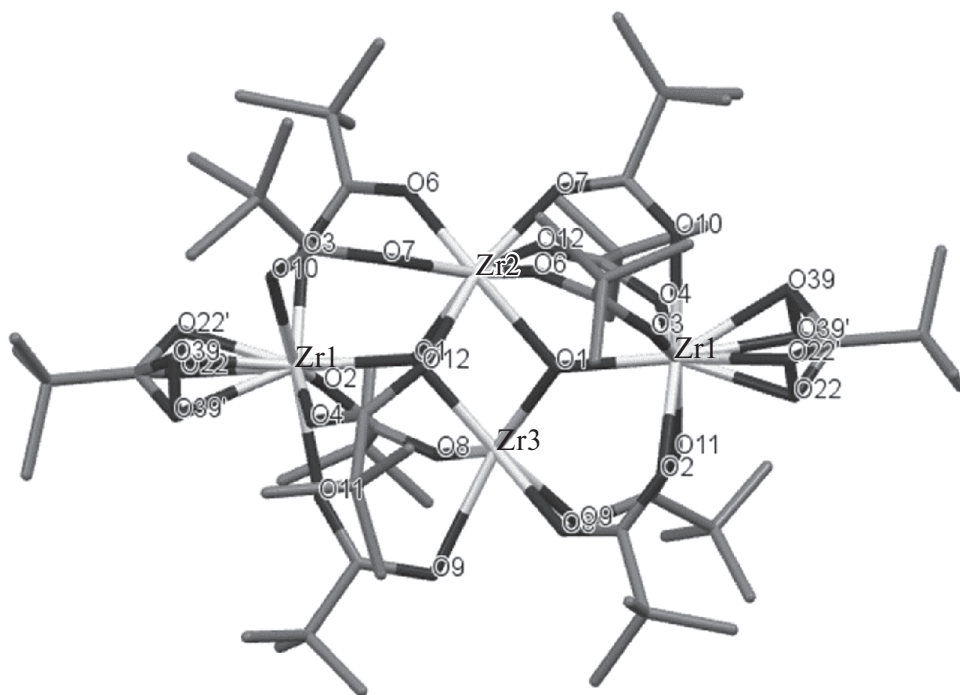


Рис. 2. Молекулярная структура **1**. Атомы углерода не обозначены.

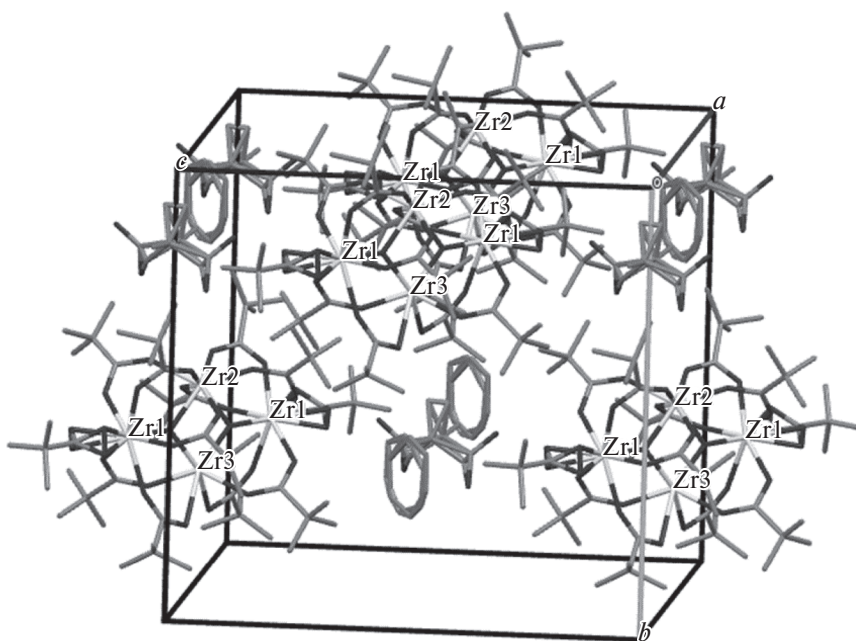


Рис. 3. Кристаллическая упаковка **1**. Атомы водорода не показаны.

эффектов реакций в системе $ZrCl_4-CH_3COOH$ и строения продуктов дальнейших превращений ацетата циркония (IV). Результаты расчетов показывают, что для всех комплексных и молекулярных структур отсутствуют отрицательные частоты. Ниже приведены рассчитанные тепловые эффекты (ΔH , ккал/моль) рассмотренных в соответствии с литературными данными [2, 15, 16] следующих реакций:

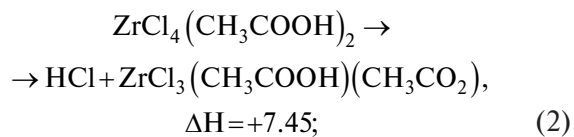
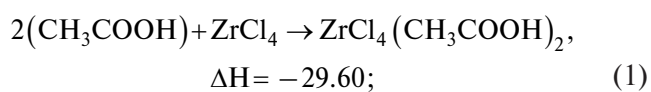


Таблица 2. Атомные координаты x, y, z (10^4) и эквивалентные тепловые смещения U_{eg} ($10^3 \text{ \AA}^2$) для соединения (1). U_{eg} определены как одна треть от следа ортогонализированного U_{ij} -тензора

Атом	x	y	z	U_{eg}
Zr(1)	1431(1)	1575(1)	3689(1)	20(1)
Zr(2)	0	638	5000	40(1)
Zr(3)	0	2511(1)	5000	43(1)
O(1)	423(4)	1593(6)	4422(3)	18(1)
O(2)	319(5)	2305(5)	3023(4)	26(2)
O(3)	440(7)	830(5)	3049(5)	34(2)
O(4)	2409(4)	1573(8)	4752(3)	29(1)
O(6)	-329(6)	187(5)	3872(4)	35(2)
O(8)	-287(7)	2969(5)	3912(5)	40(3)
C(10)	-189(7)	296(6)	3180(6)	24(3)
C(1)	-130(8)	2819(7)	3252(6)	26(3)
C(11)	-651(9)	-179(8)	2626(7)	31(3)
C(27)	3552(7)	1535(11)	2214(5)	35(2)
C(2)	-635(10)	3348(8)	2582(8)	39(3)
C(29)	3089(6)	1580(15)	1414(5)	39(3)
O(7)	1282(6)	113(6)	4946(5)	42(2)
O(10)	1871(8)	437(5)	3911(6)	49(3)
C(52)	2457(15)	-896(12)	3562(7)	84(5)
C(17)	3504(10)	-417(10)	4372(11)	67(5)
C(18)	2200(20)	-1518(10)	4688(14)	125(7)
C(15)	1786(9)	10(8)	4439(6)	56(4)
C(3)	-1343(12)	2892(10)	2113(8)	56(5)
O(11)	1702(11)	2783(6)	4090(8)	89(4)
O(9)	1015(7)	3573(6)	4891(6)	61(3)
C(19)	1693(9)	3353(7)	4500(6)	54(4)
C(20)	2480(9)	3913(7)	4423(6)	63(5)
C(22)	3502(13)	3596(16)	4545(19)	142(8)
C(23)	2586(18)	4250(13)	5193(9)	102(6)
C(48)	2152(19)	4339(14)	3718(10)	115(4)
C(4)	148(11)	3628(8)	2126(8)	49(4)

Окончание табл. 2

Атом	x	y	z	U_{eg}
C(12)	144(12)	-463(11)	2138(9)	64(4)
C(5)	-1143(11)	4017(8)	2896(8)	47(4)
C(13)	-1121(13)	-880(9)	2958(9)	53(5)
C(14)	-1433(12)	305(9)	2131(9)	51(4)
C(16)	2456(8)	-726(6)	4409(6)	45(4)
C(30)	4137(12)	861(10)	2381(8)	53(5)
C(31)	4177(10)	2302(9)	2367(9)	51(4)
C(26)	2760(5)	1527(6)	2741(4)	29(2)
O(22)	1936(9)	1816(9)	2577(7)	40(3)
O(39)	2868(8)	1168(8)	3361(6)	29(3)
O(22')	1876(7)	1394(7)	2539(6)	25(3)
O(39')	2981(9)	1732(10)	3406(7)	49(4)
O(12)	-1579(5)	995(5)	4405(4)	36(2)
C(9)	2325(7)	1323(8)	5411(6)	40(4)
C(21)	3177(6)	1660(8)	5984(5)	46(3)
C(24)	3318(14)	2462(9)	6331(12)	90(6)
C(25)	4147(7)	1549(17)	5652(6)	65(4)
C(61)	2992(14)	1149(10)	6608(9)	76(5)
O(41)	532(16)	1362(11)	1304(10)	73(6)
O(40)	871(17)	2494(10)	790(15)	72(6)
C(40)	538(10)	1831(8)	787(6)	53(6)
C(45)	-1255(8)	1520(20)	278(12)	58(8)
C(44)	-80(40)	804(8)	-218(13)	114(8)
C(42)	-194(8)	1598(7)	98(6)	44(7)
C(46)	-190(20)	2086(13)	-604(7)	72(7)
C(47)	4295	1768	-505	86
C(54)	4327	969	-488	86
C(49)	5096	701	67	86
C(50)	5607	1335	442	86
C(51)	5526	2134	389	86
C(53)	4769	2426	-148	86

Примечание: цифры со штрихами – разупорядоченные атомы.

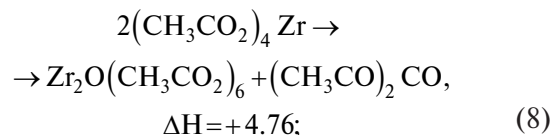
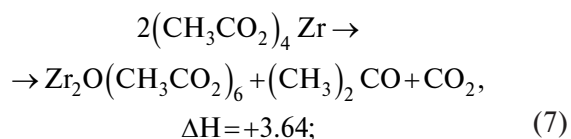
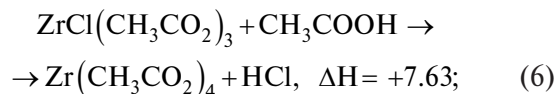
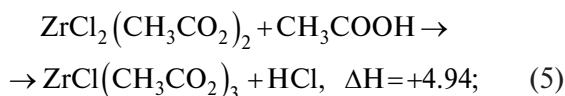
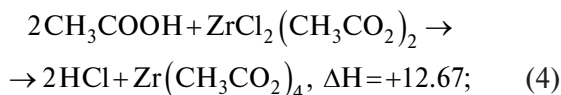
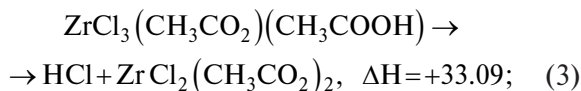
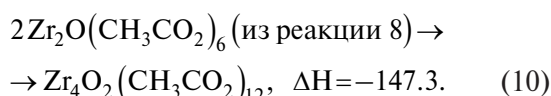
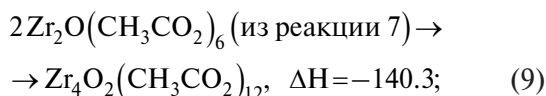


Таблица 3. Длины связей (Å) и углы (град) для соединения 1

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Zr(1)–O(1)	2.025(5)	Zr(2)–O(7)	2.003(9)
Zr(1)–O(10)	2.125(9)	Zr(2)–O(7)#1	2.003(9)
Zr(1)–O(3)	2.138(8)	Zr(2)–O(1)	2.101(9)
Zr(1)–O(4)	2.219(6)	Zr(2)–O(1)#1	2.101(9)
Zr(1)–O(2)	2.244(8)	Zr(2)–O(6)	2.193(8)
Zr(1)–O(22)	2.245(12)	Zr(2)–O(6)#1	2.193(8)
Zr(1)–O(39)	2.244(11)	Zr(2)–O(12)#1	2.395(7)
Zr(1)–O(22')	2.259(10)	Zr(2)–O(12)	2.395(7)
Zr(1)–O(39')	2.263(12)	Zr(2)–Zr(3)	3.3093(16)
Zr(1)–O(11)	2.272(11)	Zr(3)–O(1)#1	2.051(10)
Zr(1)–C(26)	2.646(8)	Zr(3)–O(1)	2.051(10)
Zr(1)–Zr(3)	3.6474(13)	Zr(3)–O(8)	2.127(9)
Zr(3)–O(8)#1	2.127(9)	Zr(3)–O(9)	2.360(10)
Zr(3)–O(9)#1	2.360(10)		
O(1)–Zr(1)–O(10)	95.2(4)	O(1)–Zr(2)–O(1)#1	73.3(4)
O(1)–Zr(1)–O(3)	85.7(3)	O(7)–Zr(2)–O(6)	82.9(3)
O(10)–Zr(1)–O(3)	70.7(4)	O(7)#1–Zr(2)–O(6)	77.7(3)
O(1)–Zr(1)–O(4)	79.8(2)	O(1)–Zr(2)–O(6)	82.4(3)
O(10)–Zr(1)–O(4)	72.7(5)	O(1)#1–Zr(2)–O(6)	135.8(3)
O(3)–Zr(1)–O(4)	139.0(4)	O(7)–Zr(2)–O(6)#1	77.7(3)
O(1)–Zr(1)–O(2)	82.5(3)	O(7)#1–Zr(2)–O(6)#1	82.9(3)
O(10)–Zr(1)–O(2)	143.9(3)	O(1)–Zr(2)–O(6)#1	135.8(3)
O(3)–Zr(1)–O(2)	73.2(3)	O(1)#1–Zr(2)–O(6)#1	82.4(3)
O(4)–Zr(1)–O(2)	140.8(4)	O(6)–Zr(2)–O(6)#1	137.3(5)
O(1)–Zr(1)–O(22)	152.8(4)	O(7)–Zr(2)–O(12)#1	52.2(3)
O(10)–Zr(1)–O(22)	103.9(5)	O(7)#1–Zr(2)–O(12)#1	148.9(3)
O(3)–Zr(1)–O(22)	82.7(4)	O(1)–Zr(2)–O(12)#1	74.1(2)
O(4)–Zr(1)–O(22)	124.1(4)	O(1)#1–Zr(2)–O(12)#1	81.5(3)
O(2)–Zr(1)–O(22)	70.7(4)	O(6)–Zr(2)–O(12)#1	126.6(3)
O(1)–Zr(1)–O(39)	150.1(4)	O(6)#1–Zr(2)–(12)#1	66.1(3)
O(10)–Zr(1)–(39)	60.5(4)	O(7)–Zr(2)–O(12)	148.9(3)
O(3)–Zr(1)–O(39)	100.6(4)	O(7)#1–Zr(2)–O(12)	52.2(3)
O(4)–Zr(1)–O(39)	76.4(4)	O(1)–Zr(2)–O(12)	81.5(3)
O(2)–Zr(1)–O(39)	127.4(4)	O(1)#1–Zr(2)–O(12)	74.1(2)
O(22)–Zr(1)–(39)	56.8(4)	O(6)–Zr(2)–O(12)	66.1(3)
O(1)–Zr(1)–O(11)	82.8(5)	O(6)#1–Zr(2)–O(12)	126.6(3)
O(10)–Zr(1)–(11)	142.7(4)	O(12)#1–Zr(2)–O(12)	149.5(5)
O(3)–Zr(1)–O(11)	145.4(4)	O(1)#1–Zr(3)–O(1)	75.4(4)
O(4)–Zr(1)–O(11)	70.3(5)	O(1)#1–Zr(3)–O(8)	137.8(3)
O(2)–Zr(1)–O(11)	73.0(4)	O(1)–Zr(3)–O(8)	82.0(3)
O(22)–Zr(1)–(11)	93.0(5)	O(1)#1–Zr(3)–O(8)#1	82.0(3)
O(39)–Zr(1)–(11)	105.6(5)	O(1)–Zr(3)–O(8)#1	137.8(3)
O(1)–Zr(1)–C(26)	178.9(4)	O(8)–Zr(3)–O(8)#1	135.3(5)
O(10)–Zr(1)–C(26)	83.7(4)	O(1)#1–Zr(3)–O(9)#1	112.5(3)
O(3)–Zr(1)–C(26)	94.1(3)	O(1)–Zr(3)–O(9)#1	151.2(3)

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
O(4)–Zr(1)–C(26)	99.7(2)	O(8)–Zr(3)–O(9)#1	74.1(4)
O(2)–Zr(1)–C(26)	98.5(3)	O(8)#1–Zr(3)–O(9)#1	70.7(4)
O(22)–Zr(1)–C(26)	28.0(3)	O(1)#1–Zr(3)–O(9)	151.2(3)
O(39)–Zr(1)–C(26)	29.0(3)	O(1)–Zr(3)–O(9)	112.5(3)
O(11)–Zr(1)–C(26)	97.9(5)	O(8)–Zr(3)–O(9)	70.7(4)
O(7)–Zr(2)–(7)#1	124.8(5)	O(8)#1–Zr(3)–O(9)	74.1(4)
O(7)–Zr(2)–O(1)	93.1(3)	O(9)#1–Zr(3)–O(9)	74.6(5)
O(7)#1–Zr(2)–(1)	133.7(3)	O(7)#1–Zr(2)–O(1)#1	93.1(3)
O(7)–Zr(2)–(1)#1	133.7(3)		

Примечание: # – матрица преобразования. Цифры со штрихами – разупорядоченные атомы.



Реакция 1 – комплексообразование ZrCl_4 с уксусной кислотой – является экзотермической с выделением тепла 29.60 ккал/моль, что соответствует литературным данным [2]. Реакции (2)–(6) – замещение хлора на ацетатные лиганды – являются эндотермическими и идут с поглощением тепла: 7.45, 33.09, 12.67, 4.94, 7.63 ккал/моль соответственно. Из них наименее энергетически затратной является реакция (5), а наиболее невыгодной – реакция (3).

Экспериментальные данные показали, что длительное кипячение реакционной смеси (“мягкий” термолит карбоксилатов циркония) приводит к образованию полиядерных комплексов – продуктов конденсации образующихся тетракарбоксилатов $\text{Zr}(\text{RCO}_2)_4$ [15, 16]. Известно, что карбоксилаты металлов (например, ацетат кальция) при нагревании разлагаются с образованием соответствующих кетонов [20]. Можно предположить также возможное протекание реакции термолита по пути образования ангидрида соответствующей кислоты. Нами проведены расчеты для обеих этих вариантов.

Конденсация по реакции (7) протекает с образованием ацетона и отщеплением CO_2 , а по реакции (8) – с образованием ангидрида уксусной кислоты. Реакции (7) и (8) эндотермические, идущие с затратами энергии. Реакция (7) $\Delta H = 3.64$ ккал/моль энергетически выгоднее на 1.12 ккал/моль. Сопоставление тепловых эффектов реакций (7) и (8) с таковыми для реакций (2)–(6): соответственно $\Delta H = 7.45, 33.09, 12.67, 4.94, 7.63$ ккал/моль показывает, что реакции (7), (8) менее эндотермичны и могут про-

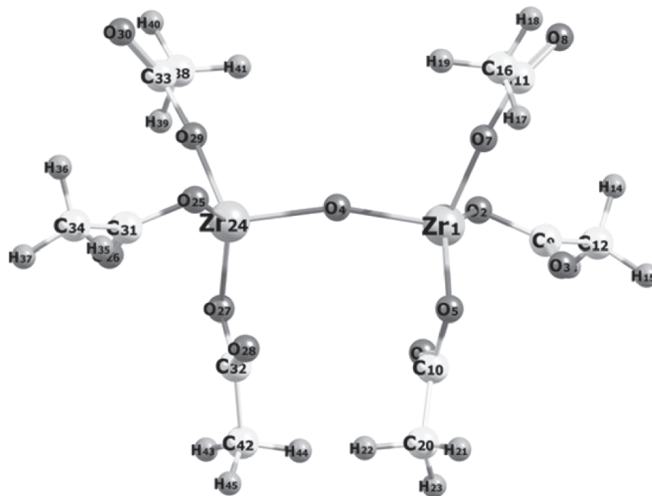


Рис. 4. Общий вид комплекса $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ с оптимизированной геометрией.

ходить в условиях протекания реакций (2)–(6). Следовательно, образование тетраацетата $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ должно сопровождаться получением продукта его конденсации состава $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$.

Общий вид комплекса $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, полученный в результате полной оптимизации, показан на рис. 4.

Из этого рисунка видно, что атом циркония в комплексе координационно ненасыщен, поскольку для циркония (IV) характерны координационные числа (КЧ) 7 и 8. Поэтому следует ожидать, что для достижения координационного насыщения такие комплексы будут вступать в реакции межмолекулярного взаимодействия. Действительно, данные термодинамических расчетов (*vide supra*) показывают, что образующиеся в результате реакции конденсации тетраацетата $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ по реакциям (7) и (8) комплексы $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ экзотермически димеризуются с образованием тетраядерных комплексов $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{12}$ – реакции (9) (10). В этих реакциях

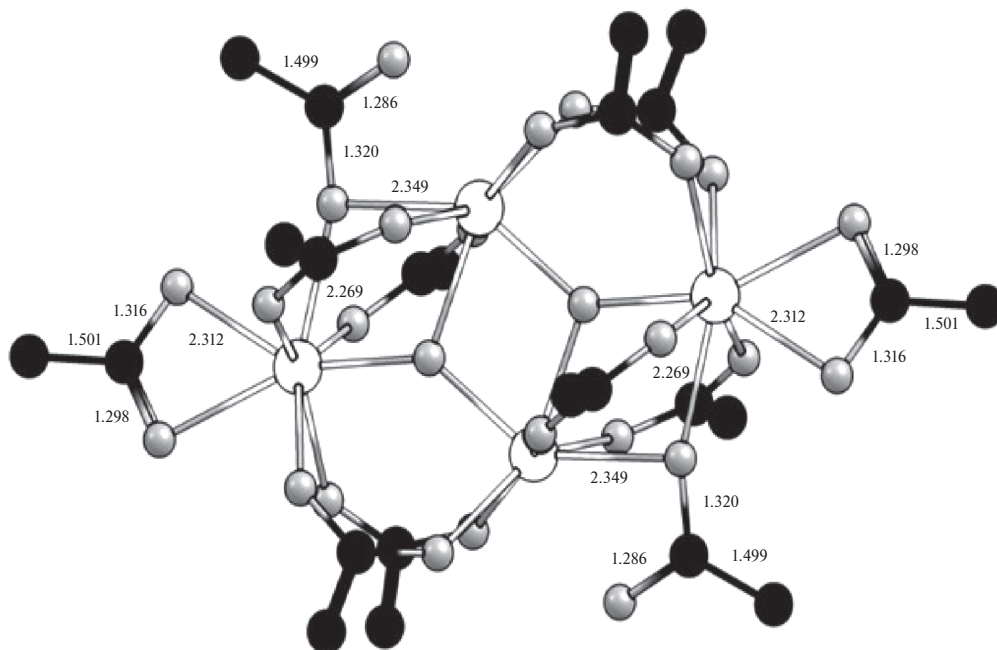


Рис. 5. Общий вид тетраядерного комплекса $Zr_4(\mu_3-O)_2(CH_3COO)_{12}$, образующегося по реакции (9). Атомы циркония — крупные белые кружки, атомы кислорода — светло-серые кружки, атомы углерода — темно-серые кружки. Атомы водорода не показаны. Числа около связей — длины связей в Å.

полная энергия продуктов лежит глубже энергии реагента. То есть обе реакции сильно экзотермические. В реакции (9) выделяется энергии больше на 7 ккал/моль. В этом смысле она предпочтительнее. Результаты квантовохимических расчетов показывают, что реакции (9) и (10) приводят к образованию тетраядерных комплексов различного строения. Обе структуры содержат два вида атомов циркония, различающихся по типу координации с ацетатными лигандами.

В структуре комплекса, образующегося по реакции (9), имеется три типа ацетатных групп (рис. 5):

1. две хелатные ацетатные группы (каждая из них связана с одним атомом Zr);
2. две ацетатные группы: C25C24O10O9 с мостиковым атомом кислорода O9, который образует связи с двумя атомами Zr1 и Zr2, и C52C51O37O36 с мостиковым атомом кислорода O36, который образует связи с другими двумя атомами — Zr28 и Zr29;
3. остальные восемь ацетатных групп являются мостиковыми.

Каждая из двух группы $(\eta^2-CH_3COO)Zr$ связана мостиковым лигандом $CH_3CO(\mu_2-O)$ и двумя мостиками μ_2-CH_3COO с одним из апикальных атомов Zr, а также двумя мостиками μ_2-CH_3COO со вторым апикальным атомом Zr. Каждый из двух лигандов μ_3-O связывает два апикальных атома Zr с одной из групп $(\eta^2-CH_3COO)Zr$. Следовательно, строение

этого комплекса может быть описано формулой $[(\eta^2-CH_3COO)Zr]_2Zr_2[CH_3CO(\mu_2-O)]_2(\mu_2-CH_3COO)_8(\mu_3-O)_2$. Два экваториальных атома Zr имеют КЧ8, а два апикальных — КЧ7.

Реакция (10) приводит к другому типу координации ацетатных лигандов. В структуре кластера $Zr_4O_2(CH_3CO_2)_{12}$, образующегося по реакции (10), найдено два типа координации ацетатных групп — два монодентатных ацетатных лиганда η^1-CH_3COO и 10 мостиковых бидентатных лигандов μ_2-CH_3COO . Каждый из двух экваториальных атомов Zr имеет один монодентатный ацетатный лиганд η^1-CH_3COO и связан с двумя апикальными атомами Zr пятью мостиковыми бидентатными лигандами μ_2-CH_3COO . Каждый апикальный атом Zr связан с пятью мостиковыми бидентатными лигандами μ_2-CH_3COO и двумя кислородными лигандами μ_3-O . Каждый из лигандов μ_3-O связывает два апикальных атома Zr с одним из экваториальных атомов Zr. Следовательно, строение этого комплекса может быть описано формулой $[(\eta^1-CH_3COO)Zr]_2Zr_2(\mu_2-CH_3COO)_{10}(\mu_3-O)_2$. Все атомы Zr в комплексе имеют КЧ7, но представляют собой два типа координации ацетатных лигандов.

Результаты расчетов отличаются от литературных данных по строению аналогичного метакрилатного комплекса [3] и рассматриваемого в настоящей статье пивалатного комплекса, в структуре которых имеется три типа координации атомов циркония.

В обоих комплексах (метакрилатном и пивалатном) три атома Zr имеют КЧ8; один атом Zr в метакрилатном комплексе имеет КЧ7, а в пивалатном — КЧ6. Данное расхождение можно объяснить влиянием стерических факторов на строение комплексов: при переходе от ацетатных лигандов к метакрилатным и далее — к пивалатным наблюдается возрастание размеров углеводородных радикалов карбоксилатных лигандов, что приводит к изменению геометрии образующихся комплексов. Для проверки данного предположения нами проведены расчеты с полной оптимизацией геометрии пивалатного комплекса $Zr_4O_2[(CH_3)_3CCO_2]_{12}$, в котором для атомов Zr КЧ было равным 8. В результате оптимизации получено строение пивалатного комплекса, соответствующее экспериментальным данным (три атома Zr с КЧ8 и один атом Zr с КЧ6).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура полиядерного пивалатного комплекса, полученного при взаимодействии $ZrCl_4$ с пивалевой кислотой — соединение **1**. Полученное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нестандартной пространственной группе I2. Асимметричная часть молекулярной структуры соединения **1** включает в себя три атома Zr, шесть пивалатных лигандов, мостиковый атом кислорода μ_3 -O, а также разупорядоченную кристаллизационную молекулу пивалевой кислоты с заселенностью 50% и разупорядоченную молекулу бензола с заселенностью 50%. Молекула представляет собой тетраядерный кластер, который образуется при повороте асимметричной части вокруг двойной оси, проходящей через атомы Zr2 и Zr3. Кластер содержит три типа атомов Zr, различающихся по типам лигандного окружения и по координационному числу. Квантовохимические расчеты продуктов реакции $ZrCl_4$ с уксусной кислотой и сопоставление результатов расчета этой модельной реакции с литературными данными показали возможность образования как моноядерного тетраацетата циркония, так и полиядерных кластеров в этой реакции, что представляет собой новый метод получения полиядерных кластеров циркония. Строение образующихся кластеров зависит от стерических свойств карбоксилатных лигандов.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ПХФ и МХ РАН, темы № 124013100858-3 и № 124013000692-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mehrotra R.C., Bohra R. Metal Carboxylates. London: Academic Press, 1983.
2. Ludvig J., Schwarz D. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 3. P. 607. <https://doi.org/10.1021/ic50085a034>
3. Kickelbick G., Schubert U. // Chem. Ber. Recueil. 1997. V.130. № 4. P. 473. <https://doi.org/10.1002/cber.19971300406>
4. Piszczek P., Radtke A., Grodzicki A., Wojtczak A., Chojnacki J. // Polyhedron. 2007. V. 26. № 3. P. 679. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.08.025>
5. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 42. P. 13850. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
6. Chen Z., Hanna S.L., Redfern L.R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 386. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.017>
7. Frot T., Cochet S., Laurent G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 36. P. 5650. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000807>
8. Comyns A.E. Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology. Fourth Edition. Boca Raton, London, New York: CRC Press Inc., 2014.
9. Mishra A.K. Smart Ceramics: Preparation, Properties and Applications. Singapore. Jenny Stanford Publishing, 2018.
10. Sugimoto T. Monodispersed Particles. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2019.
11. Boyle T.J., Otley L.A.M., Rodriguez M.A. // Polyhedron. 2005. V. 24. № 13. P. 1727. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.05.005>
12. Schneider J.J., Hoffmann R.C., Issanin A., Dilfer S. // Mater. Sci. Eng., B. 2011. V. 176. № 13. P. 965. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.024>
13. Wang Xue, Sun Meng // Int. J. Electrochem. Sci. 2021. V. 16. 210530. <https://doi.org/10.20964/2021.05.42>
14. Salehipour M., Rezaei S., Rezaei M., Yazdani M., Mogharabi-Manzari M. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2021. V. 31. № 12. P. 4443. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02118-7>
15. Махеев В.Д., Петрова Л.А. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 2. С. 343. <https://doi.org/10.1134/S0036023611020185>
16. Махеев В.Д., Петрова Л.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 7. С. 1138. <https://doi.org/10.1134/S1070363218070137>
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., Wallingford, CT 06492.
19. Kapoor R.N., Mehrotra R.C. // J. Chem. Soc. 1959. № 1. P. 422. <https://doi.org/10.1039/JR9590000422>
20. Заиков Г.Е., Арцис М.И., Андреев Д.С., Игнатов А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070169>
21. Hites R.A., Biemann K. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 16. P. 5772. <https://doi.org/10.1021/ja00771a039>

THE STRUCTURE OF TETRANUCLEAR ZIRCONIUM PIVALATE $Zr_4O_2[(CH_3)_3CCO_2]_{12}$ ACCORDING TO X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

V. D. Makhaev*, L. A. Petrova, G. V. Shilov, K. V. Bozhenko,
A. N. Utenyshev, S. M. Aldoshin

*Federal Research Center of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy
of Sciences Chernogolovka, Russia*

**E-mail: vim@icp.ac.ru*

The crystal and molecular structure of a polynuclear pivalate complex obtained by the interaction of $ZrCl_4$ with pivalic acid was determined by X-ray diffraction analysis. The compound $C_{71}H_{124}O_{28}Zr_4$ (compound **1**) crystallizes in the monoclinic crystal system. The crystal structure was refined in the nonstandard space group I2. The asymmetric part of the structure includes three Zr atoms, six pivalate ligands, a bridging μ_3 -O oxygen atom, as well as disordered crystallization molecules of pivalic acid with an occupancy of 50% and benzene with an occupancy of 50%. The zirconium complex molecule is a tetranuclear cluster that contains three types of Zr atoms that differ in ligand environment. Comparison of the results of quantum chemical calculations of the model reaction $ZrCl_4$ with acetic acid with the literature data on reactions of $ZrCl_4$ with aliphatic acids have shown the possibility of the formation of both mononuclear $Zr(RCO_2)_4$ and polynuclear clusters in this reaction, which is a new route for obtaining polynuclear zirconium clusters. The structure of the clusters formed depends on the steric properties of carboxylate ligands.

Keywords: zirconium, polynuclear carboxylates, pivalates, synthesis, X-ray diffraction analysis, quantum chemical calculations.

REFERENCES

1. R. C. Mehrotra, R. Bohra, Metal Carboxylates. London: Academic Press, (1983).
2. J. Ludvig, D. Schwarz, Inorg. Chem. **9**, 607 (1970).
<https://doi.org/doi:10.1021/ic50085a034>
3. G. Kickelbick, U. Schubert, Chem. Ber. Recueil. **130**, 473 (1997).
<https://doi.org/doi:10.1002/cber.19971300406>
4. P. Piszczek, A. Radtke, A. Grodzicki, A. Wojtczak, J. Chojnacki, Polyhedron. **26**, 679 (2007).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.poly.2006.08.025>
5. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, 13850 (2008).
<https://doi.org/doi:10.1021/ja8057953>
6. Z. Chen, S.L. Hanna, L.R. Redfern, et al., Coord. Chem. Rev. **386**, 32 (2019).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.ccr.2019.01.017>
7. T. Frot, S. Cochet, G. Laurent, et al., Eur. J. Inorg. Chem. **36**, 5650 (2010).
<https://doi.org/doi:10.1002/ejic.201000807>
8. A. E. Comyns. Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology. Fourth Edition. Boca Raton, London, New York: CRC Press Inc. (2014).
9. A. K. Mishra. Smart Ceramics: Preparation, Properties, and Applications. Singapore: Jenny Stanford Publishing, (2018) ISBN 1351671642.
10. T. Sugimoto. Monodispersed Particles. 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier (2019). ISBN 9780444627490
11. T. J. Boyle, L. A. M. Ottley, M. A. Rodriguez. Polyhedron. **24**, 1727 (2005).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.poly.2005.05.005>
12. J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, A. Issanin, S. Dilfer. Mater. Sci. Eng.: B. **176**, 965 (2011).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.mseb.2011.05.024>
13. Xue Wang, Meng Sun. Int. J. Electrochem. Sci. **16**, 210530 (2021).
<https://doi.org/doi:10.20964/2021.05.42>
14. M. Salehipour, S. Rezaei, M. Rezaei, M. Yazdani, M. Mogharabi-Manzari, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **31**, 4443 (2021).
<https://doi.org/doi:10.1007/s10904-021-02118-7>
15. V. D. Makhaev, L. A. Petrova. Russ. J. Inorg. Chem. **56**, 304 (2011).
<https://doi.org/doi:10.1134/S0036023611020185>
16. V. D. Makhaev, L. A. Petrova. Russ. J. Gen. Chem. **88**, 1430 (2018).
<https://doi.org/doi:10.1134/S1070363218070137>
17. G. M. Sheldrick. Acta Cryst., **C71**, 3 (2015).
<https://doi.org/doi:10.1107/S2053229614024218>
18. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., Wallingford, CT 06492.
19. R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra. J. Chem. Soc. 1, 422 (1959).
20. G. E. Zaikov, M. I. Artsis, D. S. Andreev, A. V. Ignatov, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 606 (2022).
<https://doi.org/doi:10.1134/S1990793122040169>
21. R. A. Hites, K. Biemann. J. Am. Chem. Soc. **94**, 5772 (1972).
<https://doi.org/doi:10.1021/ja00771a039>