

УДК 546.8:543.5

Е.В. Биктагирова, В.К.Половняк, В.В.Биктагиров

ДИАЛКИЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИОНОВ Ti(III) В СИСТЕМЕ TiCl₄+ ТИБА ПО ДАННЫМ ЭПР

Ключевые слова: трехвалентный титан, алкилированные ионы титана, ЭПР, орбитальное упорядочение

Методом спектроскопии ЭПР обнаружены изолированные и обменносвязанные комплексы диалкилированных ионов Ti(III) в системе TiCl₄+ ТИБА. Обнаружено орбитальное упорядочение обменносвязанных ионов в ассоциаты.

Keywords: three- valence titanium, alkylated ions of titanium, ESR, orbital ordered

Isolated and exchange coupled dialkylated Ti(III) ions in the TiCl₄ + TIBA system was observed by ESR spectroscopy method. The orbital ordered of exchange coupled Ti(III) ions in associates was observed.

Введение

Формирование алкилированных комплексов трехвалентного титана является важным во многих химических процессах. Например, в процессе полимеризации диеновых соединений на титансодержащих катализаторах взаимодействие мономера с активным центром происходит только при наличии связи Ti- C [1].

С химической точки зрения связь Ti- C носит ковалентный характер. Учет ковалентности связи металл-лиганд осуществляется в модели молекулярных орбиталей - линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) [2]. В этом случае атомные d -орбитали входят в молекулярные орбитали с соответствующими орбиталями лигандов в виде:

$$\Psi_{\text{MO}} = \alpha \cdot \Psi_{\text{Me}} \pm \sum_i \alpha_i' \Psi_i',$$

где α - коэффициент ковалентности. Ясно, что в случае $\alpha^2 = 1$ связь ионная (делокализации нет), в то время как $\alpha^2 < 1$, соответствует описанию ковалентной связи, α_i' -коэффициент ковалентности лиганда. Например, для g -факторов d -ионов в октаэдрическом окружении с тетрагональным сжатием, для которых основной является d_{xy} -орбиталь, необходимо ввести параметр ковалентности связи: $\alpha^2 = 1$, если связь ионная, $\alpha^2 = 0,5$, если связь "чисто" ковалентная [3]. Тогда $g_{\parallel} = g_e - \alpha^2 8\lambda/\Delta$; $g_{\perp} = g_e - \alpha^2 2\lambda/\delta$, где λ -константа спин-орбитального взаимодействия, $\Delta = E_{xy} - E_x^2 - y^2$; $\delta = E_{xy,yz} - E_x^2 - y^2$.

Ранее нами были обнаружены и исследованы методом ЭПР [4] комплексы моноалкилированных ионов Ti(III) в системе TiCl₄ + ТИБА (ТИБА- триизобутилалюминий). В данной работе [4] нами предложена модель обменносвязанного орбитального упорядочения ионов титана в димеры и ассоциаты $[\text{Ti}_2^{6+}]_n$ с чередующимися электронными состояниями d_{xy} и d_{z^2} . Однако открытым оставался вопрос о наличии в системе TiCl₄ + ТИБА комплексов Ti(III) с двумя связями Ti- C (диалкилированные комплексы титана). Предполагалось [5], что взаимодействие

триизобутилалюминия с ассоциатами $[\text{Ti}_2^{6+}]_n$ сопровождается образованием осадка в виде кристаллической модификации TiCl₃. Однако данное утверждение требует более детального изучения, поскольку образование TiCl₃ при увеличении алюминийорганического соединения (АОС) в системе TiCl₄ + ТИБА не совсем корректно с химической точки зрения. Наиболее вероятным в данном случае является образование диалкилированных комплексов Ti(III), обнаружению методом ЭПР и исследованию которых посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Приготовление каталитической системы TiCl₄ + ТИБА в растворе изопентана проводилось постепенным добавлением ТИБА в раствор TiCl₄ в атмосфере очищенного азота при температуре 203К. При этом соблюдались рекомендации, приведенные в работах [6, 7]. Молярная концентрация TiCl₄ в растворе выдерживалась равной 0.58М, ТИБА – 0.53М. Предварительная подготовка и анализ компонентов каталитической системы проводились по методикам, описанным в работах [6, 7]. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре "Bruker ER 220D" с рабочей длиной волны 3 см. Значения g- факторов определялись относительно положения сигнала ЭПР стандартного вещества ДФПГ с $g_{\text{ст}} = 2.0036$.

Результаты и их обсуждение

Для каталитической системы TiCl₄ + ТИБА в растворе изопентана при соотношении Ti/Al=1/15 и температуре T= 77К в спектре ЭПР наблюдается сигнал с ромбической анизотропией g- фактора и параметрами $g_1 = 1,997$; $g_2 = 1,952$; $g_3 = 1,908$, который интерпретирован нами [4] как сигнал обменносвязанных орбитально упорядоченных ионов титана в димеры и ассоциаты $[\text{Ti}_2^{6+}]_n$ с чередующимися электронными состояниями d_{xy} и d_{z^2} . Следует отметить, что в димере Ti_2^{6+} один из ионов титана имеет одну связь Ti-C.

При дальнейшем взаимодействии компонентов в системе $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ в растворе изопентана при соотношении $\text{Ti}/\text{Al}=1/15$ в спектре ЭПР при температуре $T=77\text{K}$ наблюдается аксиальный сигнал с параметрами: $g_{\perp}=1,973$; $g_{\parallel}=1,948$ (рис. 1-а). Размораживание раствора приводит к усреднению параметров g - факторов по формуле $g_0=1/3 \cdot (2 g_{\perp} + g_{\parallel})$ и при регистрации спектра ЭПР при температуре $T=245\text{K}$ наблюдается усредненный сигнал с $g_0=1,964$ (рис. 1-б). Следует отметить, что в обоих спектрах ЭПР (рис. 1) отсутствуют линии СТС. Отсутствие линий СТС в спектрах ЭПР ионов Ti(III) дает основание предложить наличие обменных взаимодействий между ионами Ti(III) в ассоциатах.

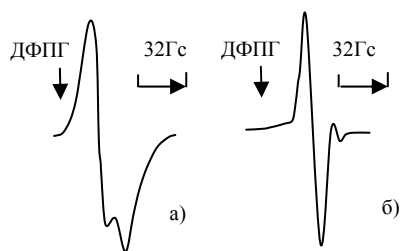


Рис. 1 – Спектры ЭПР системы $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$, прогретого при 313К и снятого при температурах: а) $T = 77\text{K}$; б) $T = 245\text{K}$. Соотношение компонентов $\text{Ti}/\text{Al} \sim 1/15$.

Значения g - факторов в спектрах ЭПР замороженного и, особенно, среднего значения для размороженного раствора (рис.1), а также отсутствие линий СТС не позволяют однозначно утверждать, что они относятся к комплексам диалкилированных ионов Ti(III) .

Анализ работ, посвященных изучению алкильных комплексов трехвалентного титана как в гомогенной фазе, так и на поверхности неорганических носителей методом ЭПР позволяет сформулировать некоторые особенности спектров ЭПР алкильных соединений трехвалентного титана:

1. Во всех случаях соотношение значений g - факторов для алкильных комплексов ионов трехвалентного титана равно $g_{\perp} > g_{\parallel}$.

2. Средние значения g - факторов ЭПР изолированных ионов трехвалентного титана с алкильными соединениями всегда не ниже значения 1,97. Поэтому наличие $g_{\text{ср}} \geq 1,97$ можно считать необходимым условием для индикации алкильных соединений изолированных ионов трехвалентного титана. Однако это условие не является достаточным.

3. Средние значения g - факторов увеличиваются с увеличением количества связей металл- углерод.

Для обнаружения спектров ЭПР изолированных алкилированных комплексов Ti(III) будет логичным разупорядочение ассоциированных структур добавлением в систему диенового соединения. В данном случае предполагается, что мономер диена образует комплекс с ионом Ti(III) в ассоциате по связи $\text{Ti}-\text{C}$, что хорошо известно для

катализаторов полимеризации изопрена [1]. Эксперименты показали, что лучшую реакционную способность при взаимодействии показал пиперилен.

При взаимодействии пиперилена с системой $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ в растворе изопентана при соотношении $\text{Ti}/\text{Al}=1/15$ в спектре ЭПР при температуре $T=77\text{K}$ наблюдается суперпозиция двух аксиальных сигналов с параметрами: $g_{\perp}=1,992$; $g_{\parallel}=1,942$ и $g_{\perp}=1,992$; $g_{\parallel}=1,966$ (рис. 2-а). Усредненные значения $g_{01}=1,975$ и $g_{02}=1,984$ при $T=293\text{K}$ (рис. 2-б), хорошо согласуются с вычисленными по формуле $g_0=1/3 \cdot (2 g_{\perp} + g_{\parallel})$. Наличие в спектре ЭПР размороженного раствора (рис. 2-б) линий СТС с константой $a_0=18\text{ Гс}$ свидетельствует о том, что комплексы Ti(III) изолированные.

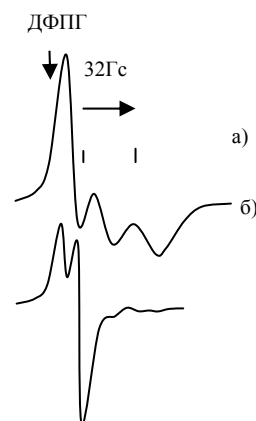


Рис. 2 – Спектры ЭПР системы $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ с пипериленом. Соотношение $\text{Ti}/\text{Al} \sim 1/15$. а) $T = 77\text{K}$; б) $T = 293\text{K}$

Значения параметров g - факторов замороженного раствора (рис. 2-а) близки параметрам спектров ЭПР катализаторов Ti(Bz)_4 , нанесенных на MgCl_2 и восстановленных АОС [8, 9], которые интерпретированы как сигналы изолированных моно- и диалкилированных комплексов Ti(III) . Значения параметров g - факторов и соотношение компонентов $g_{\perp} > g_{\parallel}$ позволяют утверждать [10, 11], что алкилированные ионы Ti(III) в комплексах имеют искаженное октаэдрическое окружение с тетрагональным сжатием и d_{xy} основную электронную орбиталь.

Для объяснения природы сигнала на рисунке 1 предположим, что ионы титана образуют некоторую упорядоченную структуру, то есть возникает кооперативный эффект.

Возникновение кооперативных эффектов сопровождается появлением обменного взаимодействия между ионами и приводит к тому, что точечная симметрия кооператива может не совпадать с симметрией изолированного иона кооператива. Это может приводить формально к аномальным значениям параметров спектров ЭПР кооперативных систем по сравнению со спектрами ЭПР изолированных ионов (без упорядочения). Хорошо известно, что при орбитальном упорядочении парамагнитных ионов параметры g - факторов усредняются по формуле [12]:

$$g^{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 g_i^{\text{is}} \quad (1).$$

Здесь g^{ex} - экспериментальное значение g- фактора, g^{is} - значение g- фактора в спектре ЭПР изолированного парамагнитного иона, с основным электронным состоянием, аналогичным иону, участвующего в обменном взаимодействии. В работе [12], в частности, показано, что для ионов Cu^{2+} в $\text{K}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_4$, находящихся в чередующейся $d_{x^2-y^2}$ -основными состояниями, охваченных обменным взаимодействием с $\hbar\omega > J > a$, усреднение спектра приводит к аномальным g- факторам: $g_{\parallel}^{\text{ex}} = g_{\perp}^{\text{is}}$, $g_{\perp}^{\text{ex}} = \frac{1}{2}(g_{\perp}^{\text{is}} + g_{\parallel}^{\text{is}})$.

Расчет усредненных значений по формуле (1) и сравнение их с экспериментальными параметрами спектра на рисунке 1 показали, что наиболее вероятным будет орбитальное упорядочение ионов Ti(III) - с d_{xy} и d_z^2 основными орбиталями. Ионы Ti(III) с d_{xy} - орбиталью имеют октаэдрическое окружение из анионов хлора и двух связей Ti-C с тетрагональным сжатием, параметры ЭПР которых имеют значения: $g_{\perp}=1,992$ и $g_{\parallel}=1,966$.

Основная, наиболее устойчивая, орбиталь d_z^2 свойственна для октаэдрического окружения с тригональным искажением [10]. Для расчетов воспользуемся теоретическими данными по спектрам ЭПР для d_z^2 - орбитали [10]. Для октаэдрического окружения d^1 - иона с тригональным искажением и d_z^2 - орбитали параметры g-факторов: $g \approx 2$; $g_{\perp} = 1,90$.

Вычисленные средние значения параметров g- факторов имеют значения: $g_{\parallel}^{\text{обм}} = \frac{1}{2}(g_{\perp}^{(d_{xy})} + g_{\perp}^{(d_z^2)}) = \frac{1}{2}(1,992 + 1,90) = 1,946$; $g_{\perp}^{\text{обм}} = \frac{1}{2}(g_{\parallel}^{(d_{xy})} + g_{\parallel}^{(d_z^2)}) = \frac{1}{2}(1,966 + 2) = 1,983$, что близко значениям параметров g- факторов спектра на рисунке 1.

Аксиальная анизотропия спектра ЭПР для обменносвязанных в ассоциаты ионов Ti(III) (рис. 1-а) дает основание предположить, что упорядочение происходит в плоскости. Объемное упорядочение, при котором оси комплексов титана ориентированы под некоторыми углами друг к другу, приводит к наблюдению в спектре ЭПР сигнала с ромбической анизотропией g- фактора, что нами было обнаружено в каталитической системе TiCl_4 + ТИБА при избытке АОС [4].

Таким образом, в данной работе для интерпретации спектра ЭПР (рис. 1) системы TiCl_4 + ТИБА в растворе при избытке АОС ($\text{Ti}/\text{Al} \sim 1/15$) предлагается модель орбитального упорядочения

обменносвязанных ионов Ti(III) . Ионы титана в упорядоченной структуре имеют чередующиеся различные основные электронные состояния и d_z^2 . Ионы Ti(III) с d_{xy} - основным состоянием имеют две связи Ti-C и октаэдрическое лигандное окружение с тетрагональным сжатием. Ионы Ti(III) с d_z^2 - основным состоянием имеют октаэдрическое окружение из анионов хлора с тригональным искажением. Предложенная модель проиллюстрирована на рисунке 3.

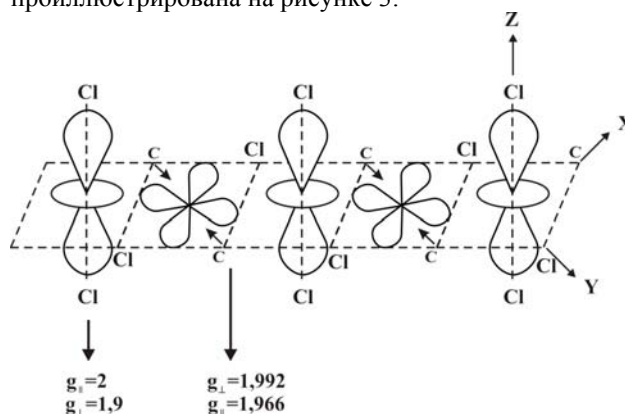


Рис. 3 – Модель упорядочения ионов Ti(III) в системе TiCl_4 + ТИБА при соотношении $\text{Ti}/\text{Al} \sim 1/15$.

Литература

1. Е. Чаушеску, *Стереоспецифическая полимеризация изопрена*. Химия, Москва, 1981. 256 с.
2. Х Куска, *ЭПР переходных металлов*. Мир, Москва, 1970. 219 с.
3. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, Москва, 1972. 672 с.
4. Е.В.Биктагирова, В.В.Биктагиров, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 11, 7- 10 (2012).
5. В.В. Захаров, В.Ф. Ануфриенко, Т.Ф. Филатова, В.С. Савельева, Р.Х. Садыков, *Докл. АН СССР*, 308, 5, 1170- 1173 (1989).
6. Н.А. Исаков, Г.А. Белова, В.С. Фихтенгольц, *Контроль производства синтетических каучуков*. Химия, Ленинград, 1980. 240 с.
7. И.В. Гармонов, *Синтетический каучук*. Химия, Ленинград, 1983. 560 с.
8. N.G. Maksimov, G.A. Nesterov, V.A. Zakharov, V.F. Anufrienko, Yu.I. Yermakov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 8, 1, 81-85 (1978).
9. N.G. Maksimov, G.A. Nesterov, V.A. Zakharov, P.V. Stchastnev, V.F. Anufrienko, Yu.I. Yermakov, *J. of Mol. Catal.*, 4, 167-179 (1978).
10. А. Керрингтон, Э. Мак- Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*. Мир, Москва, 1970. 447 с.
11. Е.В.Биктагирова, В.К.Половняк, В.В.Биктагиров, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 6, 7- 11 (2008).
12. D. Reinen, C. Friebe, *Struct. Bonding*, 37, 1-60 (1979).