УДК 546.8:543.5

В. В. Биктагиров, Е. В. Биктагирова

КОМПЛЕКСЫ Ti(III) И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В СИСТЕМЕ $TiCl_4$+ ТИБА

Ключевые слова: трехвалентный титан, алкилированные ионы титана, ЭПР, пиперилен, изопрен.

Методом спектроскопии ЭПР обнаружены и смоделированы квантово- химическими расчетами комплексы ионов трехвалентного титана в системе $TiCl_4$+ ТИБА. Обнаружено взаимодействие моноалкилированных ионов Ti(III) с изопреном.

Keywords: three- valence titanium, alkylated ions of titanium, ESR, piperylene ,isoprene.

Complexes of Ti(III) ions in the $TiCl_4$+ TIBA system was observed by ESR spectroscopy method and u was simulated of quantum chemical calculation. The interaction between monoalkylated Ti(III) ions, isoprene was observed.

Процесс формирования титансодержащих каталитических систем в инертных растворителях сопровождается образованием промежуточных комплексов (интермедиатов). Так, например, для каталитической системы $TiCl_4$ + Al(i- $C_4H_9)_3$ на начальных стадиях формирования методом спектроскопии ЭПР нами обнаружены интермедиаты титана промежуточной валентности Ti_2^{7+} (Ti_2Cl_7) [1]. Предполагалось, что в данных димерах ионы титана связаны через один мостиковых хлор и делокализация неспаренного электрона осуществляется посредством косвенного обмена через хлорный лиганд. Для проверки экспериментальных данных, полученных методом ЭПР, квантово- химическим моделированием получена структура интермедиата Ti_2Cl_7, оптимизированная методом функционала плотности B3LYP с использованием атомного базиса 6-31G (рис. 1).

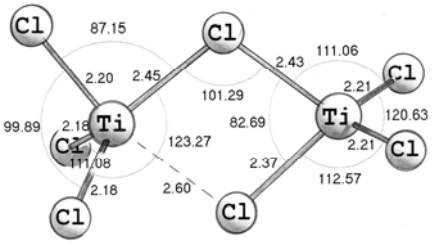


Рис. 1 - Структура интермедиата Ti_2Cl_7

Здесь расстояния приведены в ангстремах, углы – в градусах, заряды – в атомных единицах заряда. Из рисунка 1 следует нелинейность димера, что подтверждает наблюдение в спектре ЭПР замороженного раствора катализатора сигнала с ромбической анизотропией g- фактора. Следует отметить, что комплексы титана в димере Ti_2^{7+} имеют хлорное лигандное окружение и вполне логичным является тот факт, что методом ЭПР-спектроскопии не обнаружено взаимодействие Ti_2Cl_7 с диеновыми соединениями, такими как изопрен и пиперилен. Хорошо известно, что взаимодействие диенов с комплексами титана возможно только при наличии в соединении связи Ti- C [2].

Методом ЭПР комплексы титана со связями Ti- C обнаружены нами при избытке алюминий органического соединения (АОС) [3]. При соотношении компонентов (Ti/ Al~ 1/15) в катализаторе $TiCl_4$ + Al(i- $C_4H_9)_3$ в замороженном растворе методом ЭПР обнаружены алкилированные димерные комплексы Ti_2^{7+} (Ti_2Cl_5R), в которых ионы титана связаны через косвенный обмен. Хотя наличие связи Ti- C методом ЭПР доказана [3], однако оставался открытым вопрос места координации углерода в интермедиате. Для решения данной проблемы квантово- химическим моделированием построена структура интермедиата Ti_2Cl_5R, где R- изобутил (рис. 2). Расчеты показали, что углерод изобутильной группы координирован в мостичном положении и сам интермедиат имеет симметричную структуру, в котором все соответствующие углы и длины связей равны.

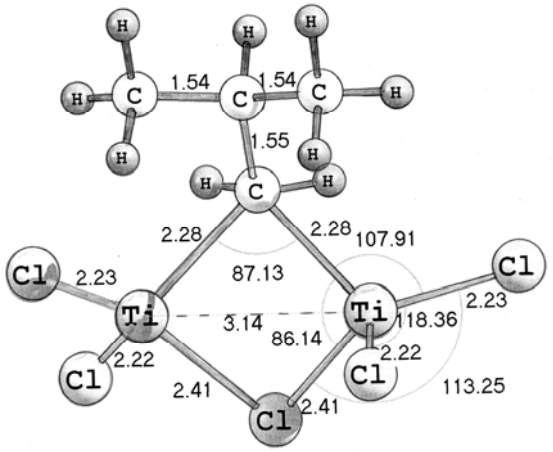


Рис. 2 - Структура интермедиата Ti_2Cl_5R (R-изобутил)

Наличие в интермедиате титан- углеродной связи предполагает возможность его взаимодействия с диеновыми соединениями. Действительно, в работах [4, 5] обнаружено взаимодействие пиперилена с данными димерными комплексами Ti_2Cl_5R, при котором в спектре ЭПР обнаруживаются линии изолированных моно- и диалкилированных комплексов ионов Ti(III). Модель предлагаемого механизма данного взаимодействия следующая:

$$Ti_2Cl_5R + R' \rightarrow TiCl_2R' + TiClR_2 + R'Cl_2 ,$$

где R' – пиперилен.

Следует отметить, что каталитическая система $TiCl_4$ + $Al(i\text{-}\ C_4H_9)_3$ активна при полимеризации диеновых соединений только при соотношениях Ti/Al , близких к эквимолярному. Однако, для исходной каталитической системы в спектрах ЭПР не обнаруживаются алкилированные комплексы Ti(III). Их удалось получить только предварительным взаимодействием $TiCl_4$ с пипериленом при Т=373К в течение 30 минут [4]. При восстановлении данной системы АОС в спектре ЭПР наблюдается сигнал моноалкилированных изолированных комплексов Ti(III). Комплексы $TiCl_4$ с пипериленом, полученные кванто- химическими расчетами, с построением структуры интермедиата показаны на рисунке 3. Как следует из рисунка, в процессе взаимодействия пиперилен внедряется по связи Ti-Cl и путем перегруппировки образуется соединение с характерным для пиперилена 1,4-присоединением.

Дальнейшее восстановление комплекса $(C_5H_8Cl)TiCl_3$ системой $Al(i\text{-}\ C_4H_9)_3$ проходит через стадию обмена лигандов с образованием промежуточного изобутильного комплекса четырехвалентного титана. Данный комплекс в последующем претерпевает распад с образованием моно- и диалкилтитанхлоридов, в которых титан является в степени окисления (3+). Образующиеся комплексы трехвалентного титана подтверждаются данными спектров ЭПР [4].

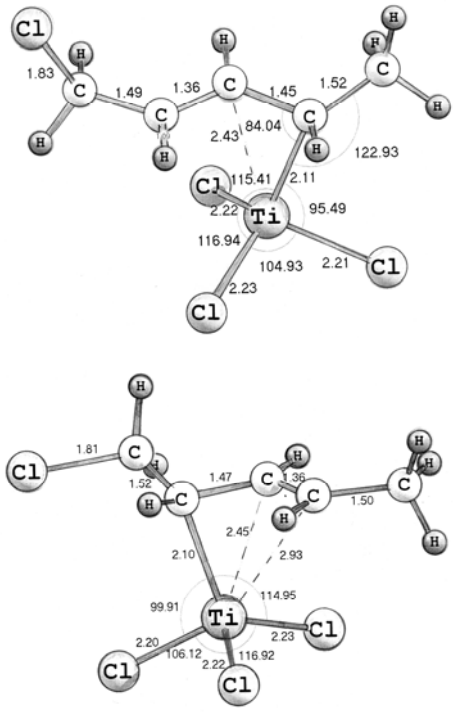


Рис. 3 - Две возможные структуры продуктов взаимодействия $TiCl_4$ с пипериленом

Добавление в систему $TiCl_4$/пиперилен + $Al(i\text{-}\ C_4H_9)_3$ (Ti/Al~1) изопрена сопровождается значительными изменениями в спектрах ЭПР (рис. 4). Спектр ЭПР исходного каталитического комплекса $TiCl_4$/пиперилен + $Al(i\text{-}\ C_4H_9)_3$ при Т=77К представляет собой сигнал с аксиальной анизотропией g- фактора ($g_\perp$= 1,992, $g_\parallel$= 1,942) (рис. 4-а) и относится к изолированным моноалкилированным комплексам Ti(III). При добавлении изопрена исходный сигнал ЭПР переходит в широкий сигнал с параметрами $g_\perp$ = 1,94, g_{II} = 1,90 (рис. 4-б). Значения g- факторов, а также их соотношения $g_\perp > g_{II}$ позволяют отнести данный сигнал к комплексам Ti(III) в октаэдрическом хлорном окружении с тетрагональным сжатием с основной электронной орбиталью – d_{xy} [6]. Возникновение в спектре ЭПР комплексов титана в хлорном окружении при взаимодействии с изопреном является необычным.

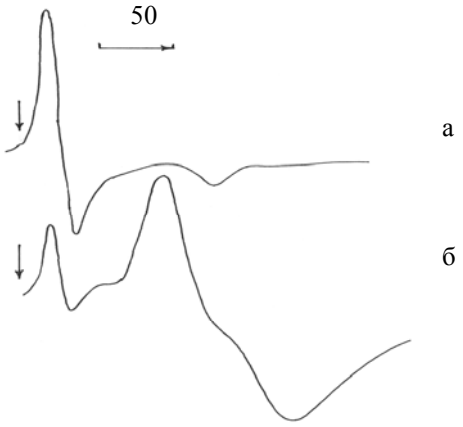
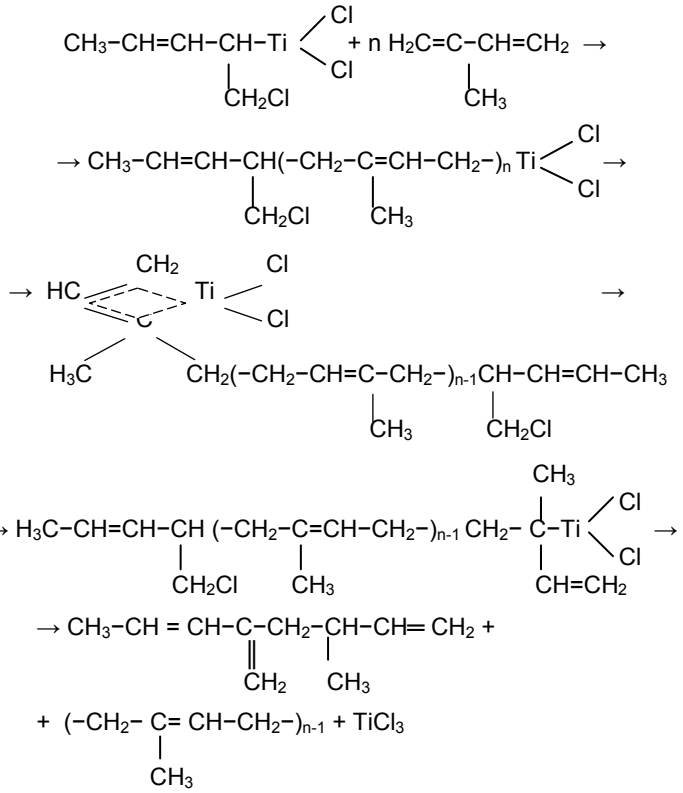


Рис. 4 - Спектры ЭПР взаимодействия каталитической системы $TiCl_4$ / пиперилен + $Al(i\text{-}\ C_4H_9)_3$ с изопреном. $TiCl_4$/ пиперилен = 1/10, Ti/Al = 1, Т=77К. а) исходный катализатор; б) при добавлении изопрена и выдержанный 12 часов при комнатной температуре

Для объяснения механизма взаимодействия каталитической системы $TiCl_4$ / пиперилен + $Al(i\text{-}\ C_4H_9)_3$ с изопреном, опираясь на данные ЭПР спектроскопии, можно предложить следующую модель, представленную схемой:



Таким образом, в данной работе рассмотрены интермедиаты титана в каталитической системе $TiCl_4$ + $Al(i\text{-}\ C_4H_9)_3$ и их реакционные способности при взаимодействии с диеновыми соединениями и изобутилом.

Литература

1. В.В.Захаров, *ДАН СССР,* **308**, 5, 1170- 1173 (1989)
2. Н.М. Чирков, П.Е. Матковский, Ф.С.Дьячковский, *Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах.* Химия, Москва, 1976. 416с.
3. V.V.Zakharov, *React.Kinet.Catal.Lett*., **42**, 1, 107-112 (1990)
4. В.В.Биктагиров, *Вестник Казан. технол. ун-та,* **1,** 29-34 (2007)
5. Е.В.Биктагирова, *Вестник Казан. технол. ун-та,* **15,** 11, **7**-10 (2012)
6. А.Керрингтон, Э.Мак- Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии.* Мир, Москва, 1970. 448 с.

© **В. В. Биктагиров** – к.х.н., доцент, зав. каф. физики Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», vbiktagirov@rambler.ru; **Е. В. Биктагирова** – инженер-технолог отдела качества ОАО «Нижнекамскшина»

© **V. V. Biktagirov** – Cand. Sc. {Chemistry}, associate professor Nizhnekamsk Institute of Chemical Technology KNRTU, holder of chair of physics, vbiktagirov@rambler.ru; **E. V. Biktagirova** – Nizhnekamskshina, JSC, Process control engineer of quality division.