

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: $\Psi_{мо} = \alpha^* \Psi_{Me} \pm \sum_i \alpha_i' \Psi_i'$, 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 $g_{\parallel} = g_e - \alpha \frac{28\lambda}{\Delta}$; $g_{\perp} = g_e - \alpha \frac{22\lambda}{\delta}$, 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 $TiCl_4$ + ТИБА (ТИБА- триизобутилалюминий). В данной работе [4] нами предложена модель обменносвязанного орбитального упорядочения ионов титана в димеры и ассоциаты $[Ti^{2+}]_n$ с чередующимися электронными состояниями d_{xy} и d_{z^2} . Однако открытым оставался вопрос о наличии в системе $TiCl_4$ + ТИБА комплексов Ti(III) с двумя связями Ti- C (диалкилированные комплексы титана). Предполагалось [5], что взаимодействие триизобутилалюминия с ассоциатами $[Ti^{2+}]_n$ сопровождается образованием осадка в виде кристаллической модификации $TiCl_3$. Однако данное утверждение требует более детального изучения, поскольку образование $TiCl_3$ при увеличении алюминийорганического соединения (АОС) в системе $TiCl_4$ + 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 $TiCl_4$ + ТИБА в растворе изопентана проводилось постепенным добавлением ТИБА в раствор $TiCl_4$ в атмосфере очищенного азота при температуре 203K. При этом соблюдались рекомендации, приведенные в работах [6, 7]. Молярная концентрация $TiCl_4$ в растворе выдерживалась равной 0.58M, ТИБА – 0.53M. 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 $g_{ст} = 2.0036$. Результаты и их обсуждение Для

каталитической системы TiCl_4 + ТИБА в растворе изопентана при соотношении $\text{Ti}/\text{Al}=1/15$ и температуре $T=77\text{K}$ 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 обменно связанных орбитально упорядоченных ионов титана в димеры и ассоциаты $[\text{Ti}^{2+}]_n$ с чередующимися электронными состояниями d_{xy} и d_{z^2} . Следует отметить, что в димере Ti_2^{2+} один из ионов титана имеет одну связь $\text{Ti}-\text{C}$. При дальнейшем взаимодействии компонентов в системе TiCl_4 + 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 $\text{Ti}(\text{III})$ дает основание предложить наличие обменных взаимодействий между ионами $\text{Ti}(\text{III})$ в ассоциатах. Рис. 1 – Спектры ЭПР системы TiCl_4 + ТИБА, прогретого при 313K 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 $\text{Ti}(\text{III})$. 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 $\text{Ti}(\text{III})$ будет логичным разупорядочение ассоциированных структур добавлением в систему диенового соединения. В данном случае предполагается, что мономер диена образует комплекс с ионом $\text{Ti}(\text{III})$ 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 TiCl_4 + 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 $a_0 = 18$ Гс свидетельствует о том, что комплексы Ti(III) изолированные. Рис. 2 – Спектры ЭПР системы $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ с пипериленом. Соотношение $\text{Ti/Al} \sim 1/15$. 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 dx_{yz} 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]: $g_{\text{ex}} = (1)$. 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 dx^2-y^2 -основными состояниями, охваченных обменным взаимодействием с $h\nu > J > a$, 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 dx_{yz} и dz^2 основными орбиталями. Ионы Ti(III) с dx_{yz} - 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 dz^2 свойственна для октаэдрического окружения с тригональным искажением [10]. Для расчетов воспользуемся теоретическими данными по спектрам ЭПР для dz^2 - орбитали [10]. Для октаэдрического окружения d^1 - иона с тригональным искажением и dz^2 - орбитали параметры g - факторов : $g \approx 2$; $g_{\perp} = 1,90$. Вычисленные средние значения параметров g - факторов имеют значения: $g = (g_{\perp} + g_{\parallel})/2 = (1,992 + 1,90)/2 = 1,946$;

$= (+) = (1,966 + 2) = 1,983$, 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 $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ при избытке АОС [4]. Таким образом, в данной работе для интерпретации спектра ЭПР (рис. 1) системы $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ 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 $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ при соотношении $\text{Ti}/\text{Al} \sim 1/15$.