

Процесс формирования титаносодержащих 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 ( $Ti/Al \sim 1/15$ ) 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  $TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$  активна при полимеризации диеновых соединений только при соотношениях  $Ti/Al$ , близких к эквимольному. Однако, для исходной

каталитической системы в спектрах ЭПР не обнаруживаются алкилированные комплексы Ti(III). Их удалось получить только предварительным взаимодействием TiCl<sub>4</sub> с пипериленом при T=373K в течение 30 минут [4]. При восстановлении данной системы АОС в спектре ЭПР наблюдается сигнал моноалкилированных изолированных комплексов Ti(III). Комплексы TiCl<sub>4</sub> 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<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Cl)TiCl<sub>3</sub> системой Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 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<sub>4</sub> с пипериленом. Добавление в систему TiCl<sub>4</sub>/пиперилен + Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (Ti/Al~1) изопрена сопровождается значительными изменениями в спектрах ЭПР (рис. 4). Спектр ЭПР исходного каталитического комплекса TiCl<sub>4</sub>/пиперилен + Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> при T=77K 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  $g^{\wedge} = 1,94$ ,  $g_{\parallel} = 1,90$  (рис. 4-б). Значения g-факторов, а также их соотношения  $g^{\wedge} > g_{\parallel}$  позволяют отнести данный сигнал к комплексам Ti(III) в октаэдрическом хлорном окружении с тетрагональным сжатием с основной электронной орбиталью - d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> [6]. Возникновение в спектре ЭПР комплексов титана в хлорном окружении при взаимодействии с изопреном является необычным.

Рис. 4 - Спектры ЭПР взаимодействия каталитической системы TiCl<sub>4</sub> / пиперилен + Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> с изопреном. TiCl<sub>4</sub>/ пиперилен = 1/10, Ti/Al = 1, T=77K. а) исходный катализатор; б) при добавлении изопрена и выдержанный 12 часов при комнатной температуре. Для объяснения механизма взаимодействия каталитической системы TiCl<sub>4</sub> / пиперилен + Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 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<sub>4</sub> + Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> и их реакционные способности при взаимодействии с диеновыми соединениями и изобутилом.