

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.8+543.5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРБИТАЛЬНО УПОРЯДОЧЕННЫХ ИОНОВ  $Ti^{3+}$   
С ПИПЕРИЛЕНОМ В КАТАЛИЗАТОРАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2019 г. В. В. Биктагиров<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Нижнекамский химико-технологический институт ФГБОУ ВО «КНИТУ», Нижнекамск, Россия

\* e-mail: vbiktagirov@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.10.2018 г.

После доработки 12.10.2018 г.

Принята к публикации 20.11.2018 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса в каталитической системе  $TiCl_4$  + ТИБА в растворе изопентана при избытке алюминий-органического соединения обнаружен эффект снятия орбитального упорядочения при взаимодействии с пипериленом. При данном взаимодействии обнаружены спектры ЭПР алкилированных изолированных ионов  $Ti^{3+}$  основных состояний  $3d^1$ -ионов ( $d_{xy}$ ).

**Ключевые слова:** ЭПР, трехвалентный титан, пиперилен

**DOI:** 10.1134/S0044453719080041

Для каталитических систем Циглера–Натта в инертных растворителях исследование процессов ассоциирования ионов титана является весьма актуальной, так же как и для большинства гетерогенных катализаторов. Для каталитической системы  $TiCl_4$  + ТИБА (ТИБА – триизобутилалюминий) в растворе, в частности, нами, по данным спектроскопии ЭПР, предложено [1] формирование алкилированных димерных структур  $Ti_2^{6+}$ , ассоциированных в виде  $[Ti_2^{6+}]_n$ . Для данных каталитических систем, методом усреднения  $g$ -факторов изолированных ионов  $Ti(III)$ , недавно нами обнаружено [2] орбитальное упорядочение ионов титана в димеры и ассоциаты  $[Ti_2^{6+}]_n$  с чередующимися электронными состояниями  $d_{xy}$  и  $d_{z^2}$ . Причем указывается [2], что ионы с электронными состояниями  $d_{xy}$  являются алкилированными, т.е. имеют связь  $Ti-C$ .

Наличие обменносвязанного орбитально упорядоченного ассоциирования ионов  $Ti(III)$  предполагает возможности снятия данного упорядочения. Решению этой задачи посвящена данная работа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление каталитической системы  $TiCl_4$  + ТИБА (ТИБА – триизобутилалюминий) в растворе изопентана проводилось постепенным до-

бавлением ТИБА в раствор  $TiCl_4$  в атмосфере очищенного азота при температуре 203 К. Мольная концентрация  $TiCl_4$  в растворе выдерживалась равной 0.58 М, ТИБА – 0.53 М. Предварительная подготовка и анализ компонентов каталитической системы проводились по методике, описанной в работе [3]. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре “Bruker ER 220D” с рабочей длиной волны 3 см. Значения  $g$ -факторов определялись сравнением со стандартом ДФПГ с  $g_{ст} = 2.0036$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каталитической системы  $TiCl_4$  + ТИБА в растворе изопентана при соотношении  $Ti/Al = 1/15$  и температуре  $T = 77$  К наблюдается сигнал ЭПР с ромбической анизотропией  $g$ -фактора и параметрами  $g_1 = 1.997$ ,  $g_2 = 1.952$ ,  $g_3 = 1.908$  (рис. 1а). При размораживании в спектре ЭПР при  $T = 243$  К наблюдается усредненный сигнал с  $g_0 = 1.951$  (рис. 1б), хорошо согласующийся с усреднением  $g_0 = (g_1 + g_2 + g_3)/3$ . Данный сигнал ЭПР детально рассмотрен нами в работе [2] и определен как сигнал алкилированных димерных комплексов  $Ti_2^{6+}$ , ассоциированных в виде  $[Ti_2^{6+}]_n$  с чередующимися электронными состояниями  $d_{xy}$  и  $d_{z^2}$ . Отсутствие линий СТС для образцов  $TiCl_4$ , обогащенных изотопом  $^{47}Ti$  на 61% [4], предполагает наличие между ионами  $Ti(III)$  обменного взаимодействия.

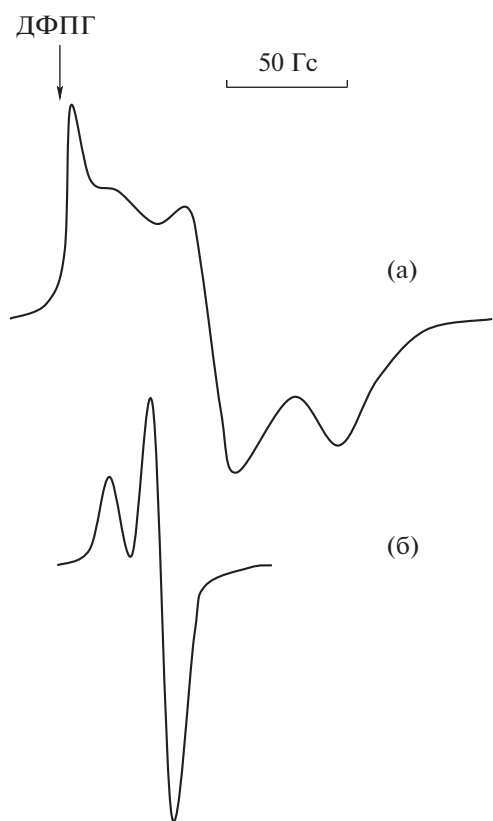


Рис. 1. Спектры ЭПР системы  $TiCl_4$  + ТИБА. Соотношение  $Ti/Al \sim 1/15$ ;  $T = 77$  (а), 243 К (б).

Добавление пиперилена в каталитический комплекс  $TiCl_4$  + ТИБА в растворе изопентана при соотношении  $Ti/Al = 1/15$  в спектре ЭПР при температуре  $T = 77$  К приводит к обнаружению в спектре ЭПР суперпозиция двух аксиальных сигналов с параметрами:  $g_{\perp} = 1.992$ ,  $g_{\parallel} = 1.942$  и  $g_{\perp} = 1.992$ ,  $g_{\parallel} = 1.966$  (рис. 2а). Усредненные значения  $g_{01} = 1.975$  и  $g_{02} = 1.984$  при  $T = 293$  К (рис. 2б), хорошо согласуются с вычисленными по формуле  $g_o = (1/3)(2g_{\perp} + g_{\parallel})$ .

Переход сигнала ЭПР с ромбической анизотропией  $g$ -фактора при температуре жидкого азота (рис. 1а) в аксиальный (рис. 2а) явно свидетельствует о комплексообразовании ионов  $Ti(III)$  в ассоциированных димерных комплексах  $Ti_2^{6+}$  с пипериленом. Аксиальная анизотропия сигналов, соотношения  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  и большие значения перпендикулярных составляющих  $g$ -факторов позволяют утверждать, что на рис. 2а наблюдается сигнал изолированных, алкилированных комплексов  $Ti(III)$  [5, 6]. Причем сигнал ЭПР с параметрами  $g_{\perp} = 1.992$ ,  $g_{\parallel} = 1.942$  (рис. 2а) можно интерпретировать как сигнал диалкилированных комплексов  $Ti(III)$ .

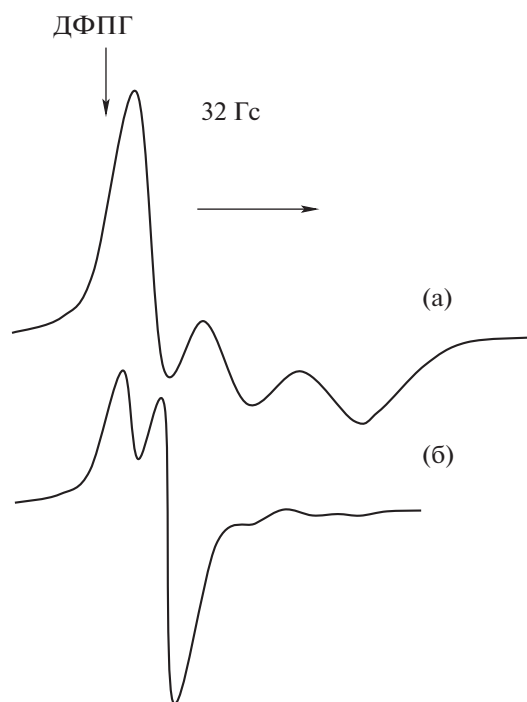


Рис. 2. Спектры ЭПР системы  $TiCl_4$  + ТИБА с пипериленом. Соотношение  $Ti/Al \sim 1/15$ ;  $T = 77$  (а), 293 К (б).

Формирование комплексов  $Ti(III)$  с пипериленом в каталитической системе  $TiCl_4$  + ТИБА в инертном растворителе наблюдается при эквимольных соотношениях  $Ti/Al$ , если предварительно пиперилен вместе с раствором  $TiCl_4$  выдерживать при температуре 373 К по методике [7]. В данном случае происходит олигомеризация пиперилена [7]. Для системы  $TiCl_4$ /пиперилен+ТИБА при соотношении  $Ti/Al = 1$  и температуре  $T = 77$  К наблюдается сигнал ЭПР с аксиальной анизотропией  $g$ -фактора с параметрами, близкими параметрам сигнала ЭПР ( $g_{\perp} = 1.992$ ,  $g_{\parallel} = 1.942$ ), приведенного на рис. 2а. Данный сигнал можно отнести к моноалкилированным комплексам  $Ti(III)$ . Соотношение компонентов  $g$ -фактора ( $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ) позволяет определить основное состояние иона  $Ti(III)$  как  $d_{xy}$  [8]. Данный ион  $Ti(III)$  находится в октаэдрическом лигандном окружении с тетрагональным сжатием. Причем связь  $Ti-C$  находится в экваториальной плоскости, обеспечивая тетрагональное сжатие.

Особого внимания заслуживает наличие в спектре замороженного раствора катализатора линий сверхтонкой структуры (СТС) с константой  $a_o = 18$  Гс (рис. 2б). Хорошо известно [8], что наличие линий СТС в спектре ЭПР свидетельствует об отсутствии обменного взаимодействия между ионами  $Ti(III)$ , т.е. ионы  $Ti(III)$  изолированные.

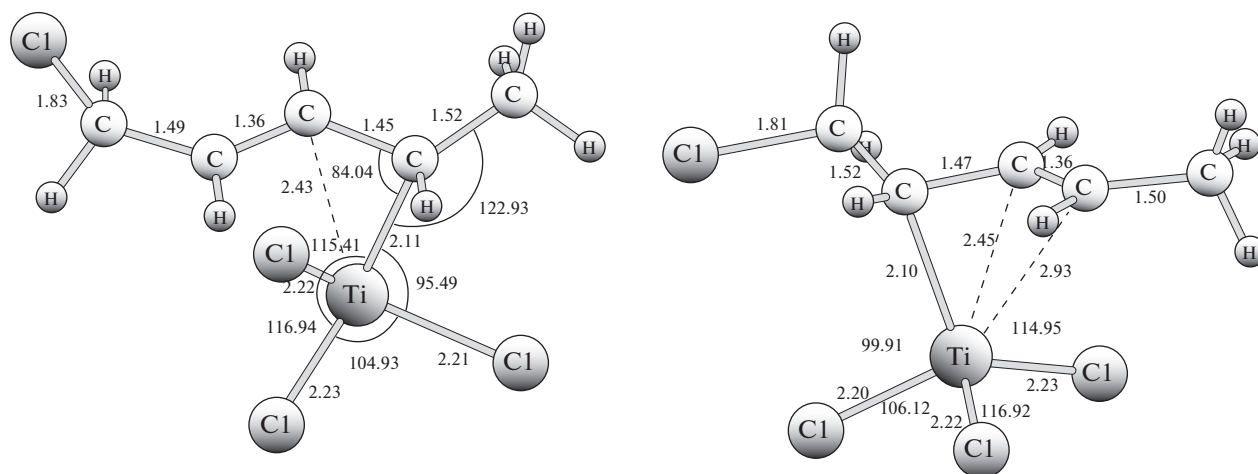


Рис. 3. Две возможные структуры продуктов взаимодействия  $\text{TiCl}_4$  с пипериленом.

Изменение спектра ЭПР при добавлении пиперилена в каталитический комплекс  $\text{TiCl}_4$  + ТИ-БА, в котором появляются линии СТС и сигнал с аксиальной анизотропией  $g$ -фактора свидетельствует о том, что пиперилен образует комплексы с ионами  $\text{Ti(III)}$  в ассоциатах  $[\text{Ti}_2^{6+}]_n$ . Данное комплексообразование приводит к разупорядочению ассоциатов  $[\text{Ti}_2^{6+}]_n$ . Взаимодействие пиперилена с ионами  $\text{Ti(III)}$ , вероятно, сопровождается замещением углерода в связи  $\text{Ti(III)}$  с триизобутилалюминием на  $\text{Ti}-\text{C}$ -связь с пипериленом.

Квантово-химическим моделированием с построением интермедиатов проверена возможность образования комплекса титан–пиперилен.

В процессе квантово-химического моделирования расчеты проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN 98 [9] методом функционала плотности в версии B3LYP (гибридный обменный функционал Бекке-3 [10], включающий нелокальный корреляционный функционал Ли, Янга и Парра [11]). Комплексы с открытой электронной оболочкой (с неспаренными электронами) рассчитывались в неограниченной по спину версии этого метода. Для всех атомов использовался стандартный базисный набор атомных орбиталей 6-31G\*. Структуры комплексов взаимодействия  $\text{TiCl}_4$  с пипериленом приведены на рис. 3. Расстояния приведены в ангстремах, углы – в градусах. Здесь приведены два варианта координации пиперилена к атому титана с

разрывом двойной связи ( $\text{C}=\text{C}$ ). Полученные структуры комплексов оказываются энергетически близкими в пределах около 2 ккал/моль.

Таким образом, методом спектроскопии ЭПР показана возможность снятия орбитального упорядочения обменносвязанных ионов  $\text{Ti(III)}$  в ассоциатах  $[\text{Ti}_2^{6+}]_n$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.В., Ануфриенко В.Ф., Филатова Т.Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1170.
2. Биктагиров В.В., Ануфриенко В.Ф., Биктагирова Е.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. В. 2. С. 178.
3. Гармонов И.В. Синтетический каучук. Л.: Химия, 1983. 560 с.
4. Anufrienko V.F., Guzman I.Sh., Zakharov V.V. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 43. № 1. P. 75.
5. Maksimov N.G., Nesterov G.A., Zakharov V.A. et al. // J. Mol. Catal. 1978. № 4. P. 167.
6. Zakharov V.A., Makhtarulin S.I., Poluboyarov V.A. et al. // Macromol. Chem. 1984. 185. P. 1781.
7. Егорычева С.А., Розеницвет В.А. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 1. С. 12.
8. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 447 с.
9. Frisch M. et al. Gaussian 98, Revision A.11.2, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1998.
10. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.