

УДК 546.171.1+546.82+547.254

ХИМИЯ

М. Е. ВОЛЬПИН, А. А. БЕЛЫЙ, В. Б. ШУР, Ю. И. ЛЯХОВЕЦКИЙ,
Р. В. КУДРЯВЦЕВ, Н. Н. БУБНОВ

ИЗУЧЕНИЕ АЗОТФИКСИРУЮЩИХ СИСТЕМ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ МАГНИЕМ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 6 III 1970)

Ранее мы показали (¹), что молекулярный азот в присутствии ряда соединений переходных металлов, например $TiCl_4$, $(C_5H_5)_2TiCl_2$, $CrCl_3$, $MoCl_3$ и т. д., способен восстанавливаться при комнатной температуре металлическим магнием, активированным иодистым магнием. Эта реакция протекает в смеси эфира и бензола и приводит к образованию соединений нитридного типа, гидролиз которых дает аммиак.

В настоящей работе мы сообщаем результаты подробного исследования одной из таких азотфиксирующих систем, а именно $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Mg + MgJ_2$. Исследование кинетики фиксации N_2 этой системой показывает, что в условиях, когда азот вводится в момент смешения $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с Mg и MgJ_2 , его поглощение начинается не сразу, а лишь через 40—80 мин. и продолжается в течение 60—90 мин. (рис. 1). Таким образом, реакция имеет индукционный период, в ходе которого, по-видимому, образуется соединение титана, ответственное за азотфиксирующую активность системы.

Количество аммиака, образующееся к концу поглощения N_2 , составляет 0,8—1 моль в расчете на 1 моль исходного $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Однако, если смесь $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с Mg и MgJ_2 предварительно выдержать в течение 6 час. в атмосфере Ar и затем ввести N_2 , то выход NH_3 резко падает (в 5—6 раз). Из этих данных следует, что активное соединение титана, образующееся в ходе индукционного периода, является неустойчивым: в результате последующих реакций оно постепенно превращается в менее активные или совсем неактивные продукты.

В связи с этим казалось интересным проследить за ходом восстановления $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в отсутствие N_2 .

Изучение этой реакции методом э.п.р.* показывает, что через 5—10 мин. после смешения реагентов в спектре появляются два сигнала (рис. 2а). Один из них (синглет с $g = 1,984 \pm 0,002$), по всей вероятности, соответствует производному $Ti(III)$ (g -фактор $(C_5H_5)_2TiCl$ 1,980 (²)). Второй сигнал меньшей интенсивности с неотчетливой сверхтонкой структурой лежит в области более слабых полей. В течение 50—70 мин. интенсивность сигналов медленно нарастает, однако новые сигналы не появляются. Затем на несколько минут спектр э.п.р. резко меняется, появляется ряд новых сигналов (рис. 2б), большая часть которых в дальнейшем постепенно исчезает и через 50—90 мин. остается только один сигнал с $g = 1,994 \pm 0,002$ (рис. 2в).

* Спектры э.п.р. снимались в вакууме на приборе РЭ-1301.

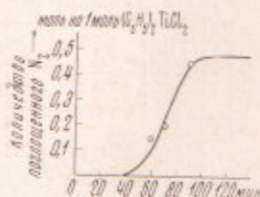


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного азота от времени в реакции N_2 со смесью $(C_5H_5)_2TiCl_2$, Mg и MgJ_2 (молярное соотношение $(C_5H_5)_2TiCl_2 : Mg : MgJ_2$ 1 : 8 : 3; концентрация MgJ_2 в смеси эфир—бензол $\approx 0,6$ мол/л; температура 20°)

Таким образом, восстановление $(C_5H_5)_2TiCl_2$ смесью Mg и MgJ_2 также характеризуется индукционным периодом, примерно совпадающим по продолжительности с индукционным периодом, наблюдаемым при поглощении азота этой системой. Из сопоставления данных э.п.р. с кинетикой поглощения N_2 следует, что с азотом взаимодействуют не соединения трехвалентного титана, ответственные за сигналы э.п.р., наблюдаемые в течение индукционного периода, а какие-то из продуктов их дальнейшего восстановления.

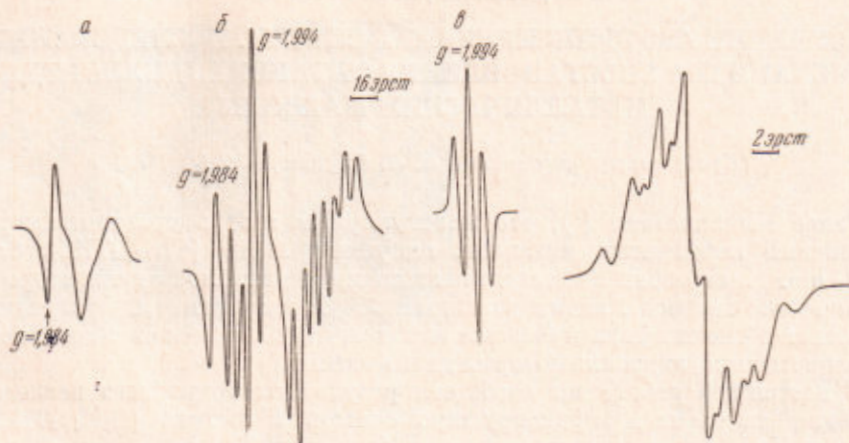
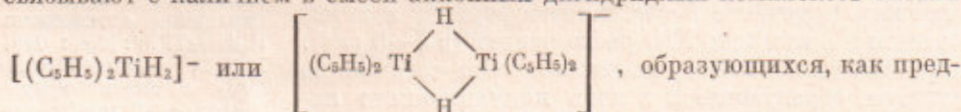


Рис. 2. Спектры э.п.р., наблюдаемые в ходе восстановления $(C_5H_5)_2TiCl_2$ магнием в присутствии MgJ_2 (соотношение $(C_5H_5)_2TiCl_2 : Mg : MgJ_2 \approx 1 : 8 : 3$; концентрация $MgJ_2 \approx 0,6$ мол/л)

Рис. 3. Конечный сигнал э.п.р., наблюдаемый при восстановлении $(C_5D_5)_2TiCl_2$ смесью магния и иодистого магния

Конечный сигнал с $g = 1,994$ представляет собой триплет с соотношением интенсивностей компонент $1 : 2 : 1$ и сверхтонким расщеплением между ними 8—9 эрст. Аналогичные спектры наблюдались при восстановлении титаноцендихлорида Li- и Mg-органическими соединениями ⁽²⁾, металлическим магнием (в присутствии активатора *изо*- C_5H_7Br или без него ⁽²⁾) и нафталин — натрием (литием) ⁽³⁾. Появление таких сигналов связывают с наличием в смеси анионных дигидридных комплексов титана



полагается, за счет отщепления атомов водорода от алкильного радикала металлоорганического соединения или от молекулы растворителя (ТГФ, эфир) ^(2, 3).

На основании этих данных казалось вероятным, что триплетный сигнал, наблюдаемый в реакции $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с Mg и MgJ_2 также соответствует дигидридному комплексу титана.

Для проверки этого предположения мы разлагали тяжелой водой реакционную смесь, в спектре э.п.р. которой имелся только один сигнал с $g = 1,994$. В результате разложения наблюдается бурное выделение газов, которое продолжается в течение 1—3 мин. и затем резко замедляется*. Масс-спектрометрический анализ порции газа, образовавшегося в ходе быстрого разложения, показывает, что он состоит из H_2 , HD и D_2 в соотно-

* Медленное выделение газа продолжается в течение нескольких часов. Масс-спектрометрический анализ этого газа показывает, что он состоит в основном из D_2 (за счет реакции Mg с D_2O), однако содержит некоторые количества H_2 и HD. Соотношение $H_2 : HD : D_2 = 1 : 8 \div 10 : 300 \div 400$.

шении $1 : 2 \div 4 : 0,5 \div 2$. Количество γ -атомов H в расчете на 1 моль исходного соединения титана составляет 1,4—1,8. Таким образом, в реакционной смеси до разложения тяжелой водой действительно присутствуют гидридные комплексы титана.

Можно было ожидать, что источником водорода для образования гидрида служит растворитель. В этом случае проведение реакции в дейтерированном растворителе должно было привести к изменению конечного спектра э.п.р. Оказалось, однако, что при замене диэтилового эфира и бензола на их дейтериевые аналоги (полнота дейтерирования 93 и 98% соответственно) сигнал с $g = 1,994$ сохраняется неизменным. С другой стороны, при использовании дейтеротитаноцидхлорида $(C_5D_5)_2TiCl_2$ (полнота дейтерирования около 90%) конечный спектр меняется: образуется синглетный сигнал, частичное разрешение которого приводит к многокомпонентному спектру (рис. 3)*.

Усложнение структуры конечного сигнала может свидетельствовать

о наличии соединений, содержащих фрагменты $Ti \begin{matrix} D \\ / \\ D \end{matrix}$, $Ti \begin{matrix} D \\ / \\ H \end{matrix}$ и $Ti \begin{matrix} H \\ / \\ H \end{matrix}$.

Разложение реакционной смеси обычной водой (1—3 мин.) приводит в этом случае к образованию D_2 , HD и H_2 (соотношение $1 : 2 \div 3 : 0,4 \div 1$). Количество γ -атомов D, приходящееся на 1 моль исходного $(C_5D_5)_2TiCl_2$, близко к двум. Из этих фактов следует, что источником водорода для гидридного комплекса титана, образующегося при восстановлении $(C_5H_5)_2TiCl_2$ магнием в присутствии MgJ_2 , служат циклопентадиенильные кольца, а не растворитель.

Суммируя приведенные данные, можно полагать, что взаимодействие $(C_5H_5)_2TiCl_2$ со смесью Mg и MgJ_2 протекает по следующей схеме. Вначале исходный титаноцидхлорид восстанавливается до трехвалентного производного $(C_5H_5)_2TiX$, а затем, по-видимому, до двухвалентного соединения $(C_5H_5)_2Ti$. Образование $(C_5H_5)_2Ti$ при взаимодействии $(C_5H_5)_2TiCl_2$ со стехиометрическими количествами таких восстановителей, как Na/Hg и нафталиннатрий показано в ряде работ^(4, 5). При действии избытка магния на $(C_5H_5)_2Ti$ происходит дальнейший перенос электронов, приводящий к образованию анионных комплексов титаноцена типа $[(C_5H_5)_2Ti]^-$, которые перегруппировываются в конечный гидридный комплекс путем переноса водорода от циклопентадиенильных колец к атому титана.

Представляется маловероятным, чтобы гидридный комплекс был ответствен за реакцию с N_2 (при комнатной температуре). Как следует из кинетических данных, активное соединение должно быть неустойчивым, тогда как гидрид, согласно спектрам э.п.р., устойчив в течение длительного времени. По-видимому, с N_2 взаимодействует не гидрид, а предшествующие ему анионные комплексы титана типа $[(C_5H_5)_2Ti]^-$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Вольпин, А. А. Белый, В. Б. Шур, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2225. ² Н. Н. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 88, 4305, 4307 (1966); 89, 6371 (1967). ³ G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chem. Intern. Ed., 7, 386 (1968); 8, 650 (1969). ⁴ К. Yokogawa, K. Azuma, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 859 (1965). ⁵ G. W. Watt, L. J. Bayl, F. O. Drummond jr., J. Am. Chem. Soc., 85, № 6, 1138 (1966).

* Спектр снят на приборе MES-4001. Полного разрешения получить не удается.