Доклады Академии наук СССР
1976. Том 229, № 2

УДК 542.957.1

ХИМИЯ

С. И. БЕЙЛИН, С. Б. ГОЛЬШТЕЙН, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА ПРИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА

Ранее ([1]) была показана возможность получения стабильного соединения TiR_4 при взаимодействии $TiCl_4$ с триметилсилилметиллитием (LiR) или RMgCl. В работе ([2]) эта реакция была использована для получения стабильных органогалопроизводных четырехвалентного титана общей формулы $RnTiHal_{4-n}$. Представлялось важным изучить возможность синтеза металлоорганических соединений трехвалентного титана при взаимодействии LiR с треххлористым титаном. Реакцию проводили в реакторе с магнитной мешалкой, вводя гексановый раствор LiR в суспензию $TiCl_3$ в толуоле; LiR получали по методу ([3]), $TiCl_3$ — восстановлением $TiCl_4$ литийалкилом. Все операции проводили в условиях, исключавших попадание в систему кислорода и влаги.

При соотношении $LiR/TiCl_3<3$ следовало ожидать образования смешанных металлоорганических производных трехвалентного титана, содержащих один и два атома хлора, а при избытке LiR — образования TiR_3. Однако исследование состава образующихся продуктов показало, что в обоих случаях образуются только соединения TiR_4 и TiR_2. При недостатке LiR в раствор переходит только TiR_4, а TiR_2 остается в осадке. При избытке LiR TiR_2 также переходит в раствор, по-видимому, вследствие образования комплексов TiR_2 с LiR.

В табл. 1 приведены данные по изучению состава образующихся соединений при мольном соотношении $LiR/TiCl_3=1{,}5$. В этом случае реагировал весь LiR. Ионы хлора в растворе отсутствовали. Состав продуктов определяли раздельно в растворе и в осадке. Титан определяли трилонометрически ([4]).

Для количественного определения соотношения R/Ti после удаления растворителя испарением в вакууме вводили обескислороженный 5% водный раствор серной кислоты. Хроматографически показано, что выделяющийся при этом газ содержит только тетраметилсилан (ТМС). Полученное соотношение ТМС/Ti (см. табл. 1) свидетельствует об образовании TiR_4. Это подтверждается спектрами я.м.р., которые идентичны ранее полученным ([1]) для TiR_4. При разложении осадка разбавленной серной кислотой выделяется смесь газов, которая, по данным масс-спектрометрии, состоит из ТМС и H_2. Количество ТМС определяли хроматографически. Количество H_2 определяли волюмометрически после конденсации ТМС. Количество двухвалентного титана определяли по содержанию водорода. Из полученных данных следует, что в осадке находится TiR_2. В осадке содержатся также LiCl и непрореагировавший $TiCl_3$, количество которых рассчитывали из данных по общему содержанию титана и хлора и по выходу водорода.

При соотношении $LiR/TiCl_3=10$ почти весь титан переходит в раствор (табл. 2). При этом в растворе остается непрореагировавший LiR, содержание которого определяли титрованием кислотой; ионы хлора в растворе отсутствуют. После удаления в вакууме при комнатной температуре рас-

Таблица 1

Состав продуктов реакции при исходном соотношении $LiR/TiCl_3=1,5$

t, °C	Продолжительность реакции, час.	Исходное количество Ti, ммол.	TiR_4 в растворе, ммол.	Состав продуктов после разложения, ммол.				
				раствора ТМС/Ti	осадка			
					H_2	Ti(II)	ТМС/Ti(II)	$TiCl_3$
20	2	1,0	0,26	3,9	0,14	0,28	2,1	0,45
20	2	0,8	0,18	4,05	0,1	0,20	2,2	0,40
20	2	0,8	0,20	–	0,09	0,18	2,0	0,40
–30	4	2,0	0,51	–	–	–	–	–

Таблица 2

Состав (в ммол.) продуктов реакции при исходном соотношении $LiR/TiCl_3=10$ и 20° С

Исходное количество Ti	$Ti_{общ}$ (раствор)	LiR (раствор)	Ti^{2+} (раствор)	Выделившийся H_2	Ti (осадок)
0,5	0,47	3,3	0,22	0,11	0,04
0,6	0,6	3,9	–	–	0,02

творителя (из профильтрованного раствора) остаток разлагали разбавленной серной кислотой. Количество TiR_2, рассчитанное по количеству выделившегося водорода, составляет 47% от общего содержания титана; остальное, по данным я.м.р., составляет TiR_4.

Авторам работы ([5]) при использовании в качестве комплексообразователя триэтиламина и более объемного лиганда $R'-CH[Si(CH_3)_3]_2$ удалось получить соединение TiR_3' с выходом 5%. Нами установлено, что при использовании в качестве растворителя тетрагидрофурана реакция $TiCl_3$ с $LiCH_2Si(CH_3)_3$ протекает так же, как в углеводородной среде, и не приводит к образованию металлоорганических соединений трехвалентного титана. Нами был синтезирован $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_3$, минуя стадию образования органотитанхлоридов. Это соединение оказалось стабильным в углеводородных растворителях при обычной температуре. Этот факт, а также приведенные данные свидетельствуют о том, что диспропорционирование трехвалентного титана происходит, по-видимому, на стадии образования галоорганопроизводных.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *M. R. Collier, M. F. Lappert, R. Pearce,* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 445. [2] *С. И. Бейлин, Г. Н. Бондаренко и др.,* ДАН, т. 218, 1347 (1974). [3] *H. L. Liwis, T. L. Brown,* J. Am. Chem. Soc., v. 92, 4664 (1970). [4] *Р. Пршибл,* Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, 1960. [5] *G. K. Barker, M. F. Lappert,* J. Organomet. Chem., v. 76, 45 (1974).