**Координационные соединения титана с краун-эфирами как компоненты каталитических систем полимеризации олефинов**

***Вихров А.О.,*** *1,2* ***Гагиева С.Ч.,****1****Магомедов К.Ф.****1*

*1Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.*

*2Московский физико-технический институт, физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики, Долгопрудный, Россия,* *vihrov00@list.ru*

Получены каталитические системы, состоящие из ионных гомо- и гетерометаллических комплексов титана и щелочных металлов и Al/Mg активаторов. Синтез катионных комплексов титана+3 осуществлен либо в результате восстановления молекулярных соединений титана+4 в присутствии сильных оснований Льюиса с последующем комплексообразованием, либо при прямом взаимодействием комплексов солей титана+3 с подходящим лигандом и предшественником аниона (в нашем случае – с AlCl3). Катионный комплекс состава [TiCl2•15-Crown-5]+ [AlCl4]- был получен обоими методами: восстановлением TiCl4 диэтилалюминийхлоридом (Et2AlCl) в присутствии краун-эфира и взаимодействием комплекса TiCl3∙3TГФ с 15-краун-5 и безводным AlCl3. Неожиданным в рассматриваемом случае является состав аниона: вместо ожидаемых [TiCl4]− или [TiCl6]2− комплекс кристаллизуется с тетраэдрическим анионом [AlCl4]−, который, видимо, образуется в качестве побочного продукта в ходе реакции восстановления Ti+4/Ti+3. Также для выяснения более полной картины каталитических свойств подобных соединений путем предварительного восстановления TiCl4·2ТГФ диэтилалюминийхлоридом или этилалюминийдихлоридом в толуоле в присутствии 15-краун-5 и при различных соотношениях реагентов был получен ряд смесей, содержащих избыточное количество алюминийорганики. Для этой же цели нами синтезированы ионные комплексы хлорида титана 3+ с диметоксиэтаном состава [TiCl2·2DME]+ [TiCl4·DME]-.

Ионные комплексы состава [М•Crown]+ [TiCl5]-, где M - Li, Na, K; Crown - дибензо-18-краун-6, бензо-15-краун-5, дибензо-24-краун-8, были синтезированы взаимодействием хлорида щелочного металла, тетрахлорида титана и краун-эфира в безводном толуоле. Продукты реакций представляют собой высокодисперсные рентгеноаморфные порошки, состав которых определен методами элементного анализа, ЯМР и МАЛДИ масс-спектрометрии. Проведение этих же синтезов в среде безводного ацетонитрила позволило получить сольватированные комплексы в кристаллическом состоянии и определить их структуру методом РСА. При длительной выдержке реакционной смеси, содержащей дибензо-18-краун-6, хлорид калия и тетрахлорид титана, получен комплекс состава [4 Crown K4(TiCl6)]2+ [Cl4TiOTiCl4 2CH3CN]2-, строение которого также установлено методом РСА.

Изучение каталитической активности синтезированных соединений проводилось на модельной реакции полимеризации этилена в условиях, способствующих получению полимера с низкой степенью переплетения макромолекул. Активности комплексов титана с краун-эфирами, варьирующиеся в диапазоне 1920 – 4650 кг/моль час атм., существенно превышают активность диметоксиэтанового комплекса, что подтверждает наше предположение о способности макроциклических лигандов – краун-эфиров эффективно стабилизировать каталитически активные частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00699. ЯМР анализ соединений проводили в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".