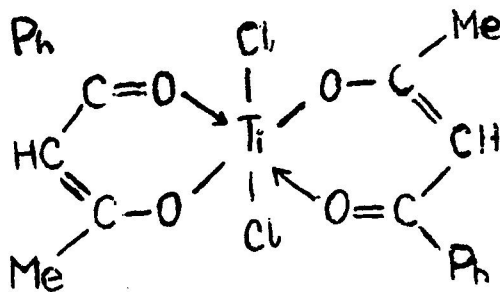


В. Б. Јордановска, М. Р. Корупоски, Д. Н. Тошев, Б. Д. Подолешов

СИНТЕЗА НА НЕКОИ Тi (IV) КОМПЛЕКСИ*

Реакцијата меѓу титантетрахлоридот или титаналкоксидите и β -кетосоединенија е испитувана од многу автори. Rosenheim и соработниците (1), Dilthey (2), и Mehrotra и соработниците (3—5) ја испитувале реакцијата меѓу титантетрахлоридот и ацетилацетонот при која се добива соединение со емпириска формула $TiCl_2/AcAc/2$. Puri и Mehrotra (6) ја испитувале реакцијата меѓу бензоилацетонот и титантетрахлоридот, а исто така и со некои титаналкоксиди. Тие докажеле дека, при таа реакција, добиените диалкокси титан комплекси се мономерни и дека соединението титат дихлорид дибензоилацетон може да ја има следната структура:



Овие заклучоци се потврдени од Cox, Lewis и Nyholm (7) кои испитувале повеќе дихлоро бис (β -дикетонато) метал комплекси.

Титанови комплекси од ваков вид се исто така добиени при реакција на β -дикетони со други титантетрахалогениди (8—16).

Стереохемијата на дихало бис (ацетилацетонато) и соодветните комплекси, кои титанот ги гради со други β -дикарбонилни лиганди е предмет на голем број понови трудови. Во врска со ова, сите податоци (НМР, ИЦ, Раман и диполни момент) потврдуваат дека овие комплекси имаат цис октаедарна структура (8, 9, 11, 12, 14, 15, 17, 18).

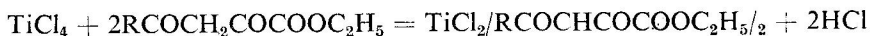
*) Оваа работа е финансирана од Републичкиот фонд за научно-истражувачка работа на СР Македонија.

Мерењата на молекулските тежини и електричната спроводливост покажале дека ваквите комплекси се мономерни (6, 7, 9, 11, 12, 15, 19) односно неелектролити (9, 11, 12, 15, 16).

Schmidt (20) прв ја испитувал реакцијата меѓу тетраалкокси титанатите и етил естерот на ацетоцетната киселина во моларен однос 1 : 2, но не успеал да изолира чист продукт, а сепак претпоставил хексакоординатна структура за реакциониот производ. Покасно Yamamoto и Kambara (19) ја испитувале реакцијата меѓу истото хелатизирачко соединение со некои тетраалкокси титанати во еквимоларен однос и утврдиле дека во реакциониот продукт (OR)₃Ti/EtAc/ титанот е во пентакоординатна состојба. Истите автори ја испитувале и реакцијата меѓу два еквиваленти од етил естерот на ацетоцетната киселина и еден еквивалент од тетраалкокси титанатите. При ова утврдиле дека титановиот атом во добиеното соединение /OR)₂Ti/EtAc)₂ е хексакординатен. Овие наоди се потврдени покасно и од Puri и Mehrotra (21) при нивното испитување на реакцијата меѓу различни титаналкоксиди и метил естерот на ацетоцетната киселина.

Во нашава работа, која претставува дел од нашите испитувања на реакциите на различни кетосоединенија со халогениди и алкоксиди на некои метали од четвртата група на периодниот систем, ги изнесуваме резултатите од испитувањата на реакцијата меѓу титантетрахлоридот и етил естерите на некои α, γ-дикетокиселини во моларен однос 1 : 2. При условите наведени во експерименталниот дел на оваа работа беа изведени реакции меѓу титантетрахлоридот и етил естерите на овие киселини: 4-нитробензоилпирогроздова, 4-фенилбензоилпирогроздова, 2,4-диметоксибензоилпирогроздова и 2-нафтоилпирогроздова. Во сите случаи беа добиени обоени кристални супстанции.

Мерењата на молекулските тежини на добиените соединенија покажуваат дека се тие мономерни. Од ова и од резултатите на елементарната анализа може да се заклучи дека реакцијата може да се изрази со следнава равенка:



Со цел да се одреди структурата на синтетизираните соединенија со емпириска формула TiCl₂/RCOCHCOCOOC₂H₅/₂, беа снимени нивните инфрацврвени спектри. Нивното споредување со спектрите на соодветните комплексни соединенија на титанот, а и на другите метали, со β-дикетоните, покажуваат општа сличност. Во спектрите на овие соединенија се присутни апсорпциони врвци кои се карактеристични за хелатната структура на ацетилацетонатниот лиганд (11, 12, 17, 22—26). Апсорпцијата што се должи на карбонилните вибрации на истегнување (англ. stretching) на металхелатизираните карбонилни групи е поместена на пониска фреквенција во однос на истата кај нехелатизираните лиганди. Овде исклучок прави само апсорпционата врвца што потекнува од карбонилната група на карбоксилната група. Таа е присутна како многу силна врвца на 1735—1730 см⁻¹ во спектрите на основните

соединенија, како и во спектрите на соодветните титан комплекси, што покажува дека карбонилната група од карбоксилната група не е координирана.

Карбонилните апсорпции на енолниот тавтомер од основните хелатизирачки соединенија се на $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ и тоа како многу силни и мошне широки врвци а хелатните карбонилни апсорпции се на $1600\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, исто така како многу силни, мошне широки, мултиплетни врвци.

Во областа од $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, во која според Nakamoto и соработниците (24, 27, 28), а и според други автори, се јавува врвца на речиси чистата М—О вибрација на истегнување, во спектрите на доибените комплекси е присутна врвца со променлив интензитет.

Под 400 cm^{-1} каде се наоѓаат врвците на Ti—Cl вибрациите на истегнување (10, 12, 34—41) има една силна широка врвца на околу 380 cm^{-1} . Вредноста на оваа фреквенција (околу 380 cm^{-1}) укажува дека комплексите се хексакоординирани (11, 12, 34—42).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Инфрацрвените спектри се снимени со помош на Perkin Elmer Model 521-Infrared Spectrophotometer во KBr таблети. Молекулските тежини се одредувани во бензенов раствор (при концентрации од $3\cdot 10^{-3}$ до $6\cdot 10^{-3}$ M) на 45°C користејќи Dampfdruck-Osmometer KNAUER. Инструментото беше калибриран со бензил. Точките на топење не се корегирани.

Особена грижа беше водена за време на експериментите за да се исклучи влагата бидејќи соединенијата лесно хидролизираат. Титантетрахлоридот беше дестилиран непосредно пред употребата. Употребените етил естери на α , γ -дикетокиселините беа аналитички чисти реагенси.

Титанот беше квантитативно одредуван како титандиоскид со растворување на соединенијата во воден амонијачен раствор и спалување на добиениот талог.

Хлоридите беа одредувани во филтратот по методата на Mohr.

Општа метода за синтеза на комплексите

Кон раствор од 0,004 мола од соодветен етил естер на дикетокиселините во 10 мл сув бензен се додаваат 0,002 мола од титантетрахлоридот растворен во 10 мл сув бензен. Смесата се обојува портокалово или темно црвено. Реакционата смеша се рефлуксира 8 часа за да се одстрани HCl а потоа се остава преку ноќ. Се добиваат портокалови или темноцрвени кристални талози. Се декантира растворот над талогот, а овој се исплакнува неколку пати со сув бензен и суши при мален притисок прво на собна температура а потоа и на околу 80°C . Добивката кај сите комплекси е квантитативна. Добиените соединенија се

лесно растворливи во метиленхлорид, растворливи во бензен а речиси нерастворливи во н-хексан. На овој начин се добиени следниве соединенија: Дихлоро бис (етил 4-нитрбензоилпирувато) титан (IV) $\text{TiCl}_2(\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5)_2$, кристална супстанца со портокалова боја, се топи со распаѓање на 97°C .

Анализа ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Ti}$): Ti % пресм. 7.40 најс. 7.45
Cl % пресм. 10.87 најд. 10.35

Молекулска тежина: пресметано 646.96 најдено 660.00
ИЦ спектар (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600—1500; $\nu(\text{Ti—O})$ 430;
 $\nu(\text{Ti—Cl})$ 380.

Дихлоро бис (етил 4-фенилбензоилпирувато) титан (IV) $\text{TiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5)_2$, темноцрвени кристали, се топи на 105°C со распаѓање.

Анализа ($\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ti}$): Ti % пресм. 6.75 најд. 6.73
Cl % пресм. 10.02 најд. 9.55

Молекулска тежина: пресметано 709.04 најдено 735,54
ИЦ спектар (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1580—1490; $\nu(\text{Ti—O})$ 470;
 $\nu(\text{Ti—Cl})$ 385—370.

Дихлоро бис (етил 2,4-диметоксибензоилпирувато) титан (IV) $\text{TiCl}_2((\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5)_2$, темноцрвена кристална супстанца се топи на 107°C со распаѓање.

Анализа ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}$): Ti % пресм. 7.07 најд. 6.62
Cl % пресм. 10.47 најд. 10.24

Молекулска тежина: пресметано 677.04 најдено 702.50
ИЦ спектар (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1580—1510; $\nu(\text{Ti—O})$ 465;
 $\nu(\text{Ti—Cl})$ 380—370.

Дихлоро бис (етил 2-нафтоилпирувато) титан (IV) $\text{TiCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5)_2$, кристална супстанца со темнокафејава боја, се топи на 198°C , со распаѓање.

Анализа ($\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ti}$): Ti % пресм. 7.29 најд. 6.90
Cl % пресм. 10.79 најд. 10.30

Молекулска тежина: пресметано 657.00 најдено 685.0
ИЦ спектар (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600—1480; $\nu(\text{Ti—O})$ 450;
 $\nu(\text{Ti—Cl})$ 380—350.

LITERATURA

1. A. Rosenheim, W. Loewenstein and L. Singer, *Chem. Ber.*, 36 1833 (1903).
2. W. Dilthey, *Chem. Ber.*, 37 588 (1904).
3. K. C. Pande and R. C. Mehrotra, *Chem. Ind.*, (London), 1198 (1958).
4. D. M. Puri and R. C. Mehrotra, *J. Less-Common Metals*, 3 247 (1961).
5. D. M. Puri, K. C. Pande and R. C. Mehrotra, *J. Less, Common Metals*, 4 481 (1962).
6. D. M. Puri and R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, 39 499 (1962).
7. M. Cox, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 6113 (1964).
8. D. C. Bradley and C. E. Holloway, *Chem. Comm.*, 284 (1965).
9. R. C. Fay and N. Serpone, *Inorg. Chem.*, 6 1835 (1967).
10. J. Douek, M. J. Frazer, Z. Goffer, M. Goldstein, B. Rimmer and H. A. Willis, *Spectrochim. Acta*, 23(A) 373 (1967).
11. R. C. Fay and R. N. Lowry, *Inorg. Chem.*, 6 1512 (1967).
12. R. C. Fay and R. N. Lowry, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 3 117 (1967).
13. R. C. Fay and N. Serpone, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 5701 (1968).
14. N. Serpone and R. C. Fay, *Inorg. Chem.*, 8 2379 (1969).
15. D. W. Thompson, W. Somers and M. O. Workman, *Inorg. Chem.*, 9 252 (1970).
16. R. C. Fay and R. N. Lowry, *Inorg. Chem.*, 9 2048 (1970).
17. D. C. Bradley and C. E. Holloway, *J. Chem. Soc.*, A 282 (1969).
18. H. Weingarten, M. G. Miles and N. K. Edelmann, *Inorg. Chem.*, 7 879 (1968).
19. A. Yamamoto and S. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 4344 (1957).
20. F. Schmidt, *Angew. Chem.*, 64 536 (1952).
21. D. M. Puri and R. C. Mehrotra, *J. Less-Common Metals*, 3 253 (1961).
22. A. Syamal, *J. inorg. nucl. Chem.*, 1850 (1969).
23. J. J. Salzmann, *Helv. Chim. Acta*, 51 601 (1968).
24. K. Nakamoto, P. J. Mc. Carthy, A. Ruby, and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 1066 (1961).
25. K. Nakamoto „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds” J. Wiley, New York, 1963, p. 216.
26. R. C. Fay and T. J. Pinnavia, *Inorg. Chem.*, 7 508 (1968).
27. K. Nakamoto and A. E. Mortell, *J. Chem. Phys.*, 32 588 (1960).
28. K. Nakamoto, P. J. Mc. Carthy and A. E. Mortell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 1272 (1961).
29. M. M. Mikami, I. Nakagawa and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, Sekr. A 23 1037 (1967).
30. A. Forman and L. E. Orgel, *Mol. Phys.*, 2 362 (1959).
31. C. Djordjević, *Spectrochim. Acta*, 17 448 (1961).
32. R. D. Gillard, H. G. Silver and J. L. Wood, *Spectrochim. Acta*, 20 63 (1964).
33. Y. Kawasaki, T. Tanaka and R. Okawara, *Spectrochim. Acta*, 22 1571 (1966).
34. R. J. H. Clark, *Spectrochim. Acta*, 21 955 (1965).
35. R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, 5699 (1965).
36. D. M. Adams, J. Chatt, J. M. Davidson and J. Gerratt, *J. Chem. Soc.*, 2189 (1963).
37. G. W. A. Fowles and R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, 4330 (1964).
38. E. C. Alyea and E. G. Torrible, *Can. J. Chem.*, 43 3468 (1965).
39. R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1377 (1963).
40. D. Horley and E. G. Torrible, *Can. J. Chem.*, 43 3201 (1965).
41. I. R. Beattie and M. Webster, *J. Chem. Soc.*, 3507 (1964).
42. R. J. H. Clark and C. S. Williams, *Inorg. Chem.*, 4 350 (1965).

V. B. Jordanovska, M. R. Korunoski, D. N. Tošev, B. D. Podolešov

THE PREPARATION OF SOME TI (IV)-COMPLEXES

ABSTRAKT

By the reaction of titaniumtetrachloride and ethyl 4-nitrobenzoylpyruvate, ethyl 4-phenylbenzoylpyruvate, ethyl 2,4-dimethoxybenzoylpyruvate and ethyl 2-naphtholpyruvate in a molar ration 1 : 2, the following complexes were obtained: dichloro bis (4-nitrobenzoylpyruvato) titanium (IV), dichloro bis (4-phenylbenzoylpyruvato) titanium (IV), dichloro bis (2,4-dimethoxybenzoylpyruvato) titanium (IV) and dichloro bis (2-naphthoylpyruvato) titanium (IV).

The complexes have been characterized by their elemental analysis, molecular weight determination and IR-spectra.

Hemiski institut
Prirodno-matematički fakultet
Skopje