

РЕАКЦИЈА НА ТИТАН (IV) ЛОРИДОТ СО НЕКОИ ТИОДЕРИВАТИ НА α , β , γ -ПИРИДИНКАРБОНСКИТЕ КИСЕЛИНИ

В. Присаѓанец-Алексиќ, К. Ристеска и М. Јанчевска-Николовска

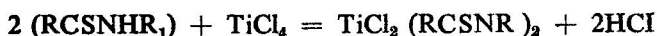
Хемиски факултет Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

Уште Johnson, Welcher, Ray и др. 1 — 5 покажаа дека катјоните на многу метали реагираат со тиаамидите образувајќи комплексни соединенија. Имајќи го тоа во вид, а во прилог на нашите испитувања на реакционо способноста на тиаамидите 6 — 8, пристапиме кон испитување на реакцијата на некои α односно β односно γ -тиопиридиноил-анилиди со титан (IV) хлоридот.

Различните реакции во кои учествуваат тиаамидите, а посебно способноста за образување на метални комплекси е условена од нивната способност да реагираат во две таутомерни форми, односно во тион и тиол форма.

Во пуфериран раствор од 0,4 Мол α односно β односно γ -тиопиридиноил анилиди во тетраhydroфуран докапуван е раствор од 0,2 Мол титан (IV) хлорид. После шестчасовна рефлукција на температура од 80°C се декантира од оладената реакциона смеса бистриот раствор, а растворуваот се отстранува на вакуум.

При овие услови, користејќи ја реакцијата меѓу титан (IV) хлоридот и α односно β односно γ -тиопиридиноил анилинот во моларен однос 1 : 2, успеавме да изолираме скоро со квантитативно искористување повеќе жолтопортокалово до темнокафеаво обоени кристални супстанции. Со мерење на нивната молекулска тежина утврдивме дека се мономерни. Од тоа, а и од резултатите на елементарната анализа, може да се заклучи дека реакцијата тече по равенката:



За идентификација, како и за определување на структурата на овие соединенија снимени се нивните инфрацрвени спектри. Во нивните инфрацрвени спектри CS валентната лента покажува мало поместување. Меѓутоа, во нив не фигурира валентната вибрација на NH групата. На подрачјето од 390 — 395 cm^{-1} се јавува лента на Ti — Cl вибрацијата.

Присуството на хлорните атоми во соединенијата е докажано и со квалитативна анализа.

Добиените соединенија се растворливи во диметилформаид, бензол и смеса од хлороводородна киселина и алкохол со концентрација 1 : 1. Не се стабилни во базни раствори.

Обидите да изолираме титанови соединенија од реакционата смеса на титан (IV) хлорид и α односно β односно γ -тиопиридиноил-п-нитротолуидин при опишаните реакциски услови или при нивни промени не дадоа задоволувачки резултати.

Експериментален дел
(Точките на топење (т.т) не се корегирани)

Титан (IV)-бис (N- α -тиопиридиноил анилин) хлорид

Смеса од 0,852 гр (0,004 Мол) N — α -тиопиридиноил анилин во 10 мл тетраhydroфуран се рефлуksiра во текот на 6 саати на температура од 80°C. Со ладење на реакционата смеса кристализира продукт, кој се филтрира, мие, суши и пречистува со соодветен растворувач. Чистиот продукт претставува портокалови плочки со т.т. 56 — 57°C.

Анализа $C_{24}H_{18}N_4S_2TiCl_2$
мол. тежина: пресметана 545,362
добиена 538,012

Пресм. C 52,89 H 3,33 N 10,28%
добиев. C 52,93 H 3,38 N 10,26%

Титан (IV)-бис (N- β -тиопиридиноил анилин) хлорид

Синтезата е извршена на веќе опишатиот начин. Чистиот продукт претставува портокалово обоени иглички со т.т. 113—114°C.

Анализа $C_{24}H_{18}N_4S_2TiCl_2$
мол. тежина: пресметана 545,352
добиена 550,432

Пресм. C 52,98 H 3,33 N 10,28%
добиев. C 52,85 H 3,31 N 10,32%

Титан (IV)-бис (N- γ -тиопиридиноил анилин) хлорид

Чистиот продукт претставува темнопортокалови иглички со т.т. 153—159°C.

Анализа $C_{24}H_{18}N_4S_2TiCl_2$
мол. тежина: пресметана 545,362
добиена 553,018

Пресм. C 52,89 H 3,33 N 10,28%
доб. C 52,84 H 3,35 N 10,25%

Титан(IV)-бис(N-β-тиопиридинил-ј-хлоранилин)хлорид

Чистиот продукт претставува жолтопортокалови кристали со т.т. 179—180°C.

Анализа $C_{24}H_{17}N_4S_2TiCl_3$

мол. тежина : пресметана 579,811

добиена 590,11

пресм. С 49,70 Н 2,95 N 9,66%

доб. С 49,76 Н 2,98 N 9,63%

Титан(IV)-бис(N-β-тиопиридиноил-р-броманилин)хлорид

Претставува ирвенокафеави иглички со т.т. 135—136°C.

Анализа $C_{24}H_{17}N_4S_2BrTiCl_2$

мол. тежина : пресметана 624,270 до

добиена 613,55

пресм. С 46,19 Н 2,74 N 8,99%

доб. С 46,22 Н 2,70 N 8,96%

Титан(IV)-бис(N-β-тиопиридиноил-р-јоданилин)хлорид

Чистиот продукт е темнокафеави иглички со т.т. ;115—116°C.

Анализа $C_{24}H_{17}N_4S_2JTiCl_2$

мол. тежина: пресметана 671,264

добиена 695,09

пресм. С 42,96 Н 2,56 N 8,35

доб. С 43,00 Н 2,52 N 8,33

Титан(IV)-бис(N-β-тиопиридиноил-р-толуидин)хлорид

Претставува портокалови кристали со т.т. 166—167°C

Анализа $C_{26}H_{20}N_4S_2TiCl_2$

мол. тежина: пресметана 571,398

добиена 589,11

пресм. С 54,69 Н 3,53 N 9,81%

доб. С 54,65 Н 3,55 N 9,84К

LITERATURA

- 1 W. C. Johnson, *Organic Reagents for Metals*, p. 153. Chemical Publishing Company, New York (1955)
- 2 F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Vol. V, p. 148.
- 3 P. Py, *Z. anal. Chem.* 79 (1929) 94.
- 4 A. Lemoine, *Anal. Chem. Acta* 6 (1952) 528.
- 5 P. W. West, *Ing. Eng. Chem. Anal. Ed.* 17 (1945) 740
- 6 M. Jančevska, B. Prisačanec, *Croat. Chem. Acta* 44 ((1977) 295
- 7 M. Jančevska, B. Prisačanec, *Прилози на МАНУ III*, 2 (1972) 15.
- 8 M. Jančevska, B. Prisačanec, *Гласник хем. друштва Београд* 38 (1972) 503.

DER REACTION VON EINIGER THIOAMIDE VON α , β , γ -PJRIDIN-CARBONSAURE MIT TITAN (IV) CHLORIDE

V. Prisaganec-Aleksić, K. Risteska und M. Jančevska-Nikolovska

Chemisches Fakultat Universitat „Kiril i Metodij“ — Skopje

REZIME

Mit Titan (IV) chloride bilden Thioamide von α , β , γ — Pjridin — carbonsäure Metalkomplexe.