



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

---

# Химия титанорганических соединений

Проект выполнили  
студенты группы ХЕМО-01-18:

Мандрова Н.

Алексеев К.

Чичева П.

Чушков Д.

# Историческая справка



Уильям Грегор

Открытие диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) сделали практически одновременно и независимо друг от друга англичанин У. Грегор и немецкий химик М. Г. Клапрот.



Мартин Генрих Клапрот



Л. Воклен

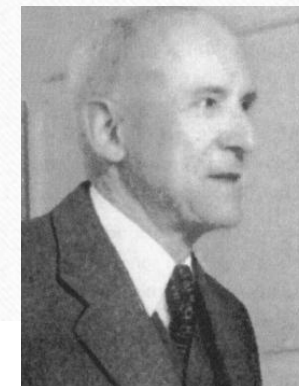
Обнаружил титан в анатазе и доказал, что рутил и анатаз — идентичные оксиды титана.



Первый образец металлического титана получил в 1825 г. швед Й.Я. Берцелиус.



Чистый образец  $\text{Ti}$  получили голландцы А. ван Аркел и И. де Бур в 1925 году термическим разложением паров иодида титана  $\text{TiI}_4$ .



Г. Кролл в 1940 г. запатентовал простой магниетермический метод восстановления металлического титана из тетрахлорида

22

Ti

ТИТАН  
47,88 $3d^2 4s^2$ 2  
10  
8  
2

## СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

П П П Э Л Е М Е Н Т О В

WWW.SKOLNIKI.NAROD.RU

Д.И. Менделеев  
1834–1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР

Rb 37  
РУБИДИЙ  
85,468

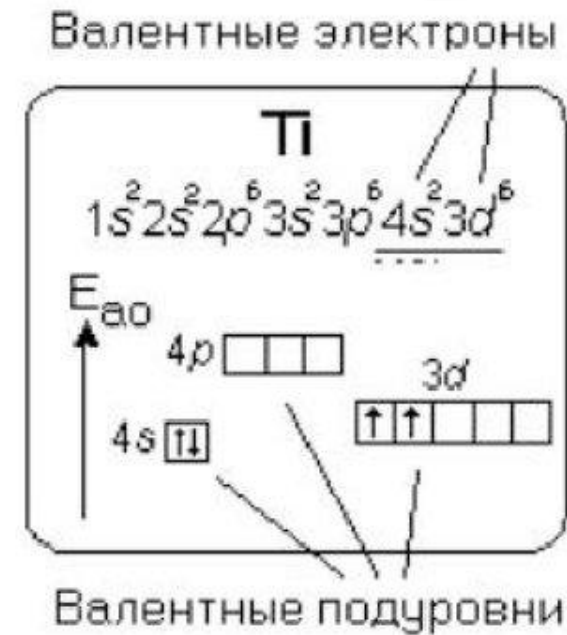
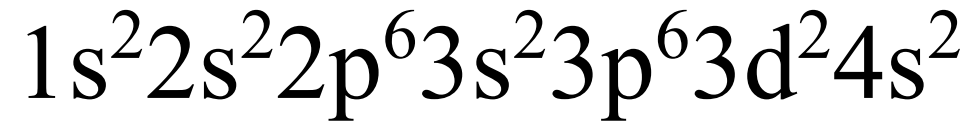
НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ  
s-элементы  
p-элементы  
d-элементы  
f-элементы

- Порядковый номер: 22
- IV Б – группа
- Период 4
- Элемент d — семейства
- Относительная атомная масса ~47,88 а.е.м.
- Плотность ~4,5 г/см<sup>3</sup>
- Электроотрицательность: 1,54
- Характерные степени окисления: +3 +4

Энергетические уровни	СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА																		
	IV				V				VI				VII				VIII		
а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б		
1																			
2																			
3																			
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
6	55	56	57–71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
7	87	88	89–103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
Высшие оксиды	R <sub>2</sub> O		RO		R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		RO <sub>2</sub>		R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		RO <sub>3</sub>		R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		RO <sub>4</sub>				
Летучие водородные соединения					RH <sub>4</sub>		RH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> R		HR								
ЛАНТАНОИДЫ																			
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
ЛАНТАН	ЦЕРИЙ	ПРАЗЕОДИМ	НЕОДИМ	ПРОМЕТИЙ	САМАРИЙ	ЕВРОПИЙ	ГАДОЛИНИЙ	ТЕРБИЙ	ДИСПРОЗИЙ	ГОЛЬМИЙ	ЭРБИЙ	ТУЛИЙ	ИТТЕРБИЙ	ЛУТЕЦИЙ					
АКТИНОИДЫ																			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
АКТИНИЙ	ТОРИЙ	ПРОТАКТИНИЙ	УРАН	НЕПТУНИЙ	ПЛУТОНИЙ	АМЕРИЦИЙ	КЮРИЙ	БЕРКЛИЙ	КАЛИБОРНИЙ	ЭЙНШТЕЙНИЙ	ФЕРМИЙ	МЕНДЕЛЕВИЙ	НОБЕЛИЙ	ЛОУРЕНСИЙ					

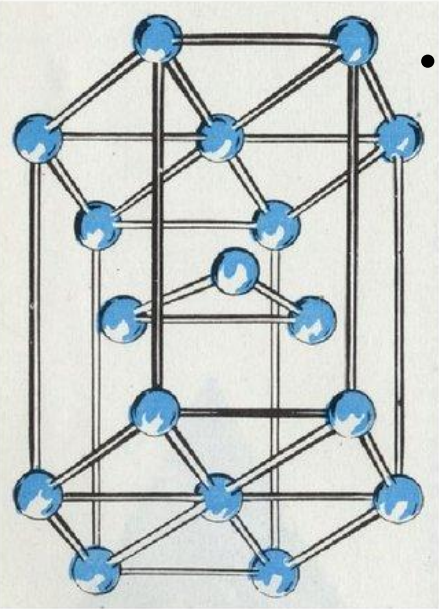
# Строение электронной оболочки атома титана





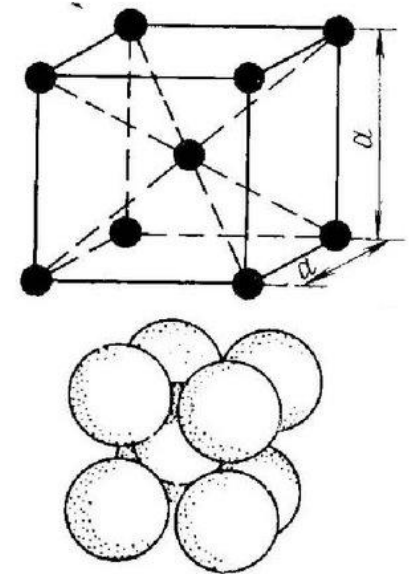
# Физические свойства

$\alpha$ -Ti - с гексагональной плотноупакованной решёткой



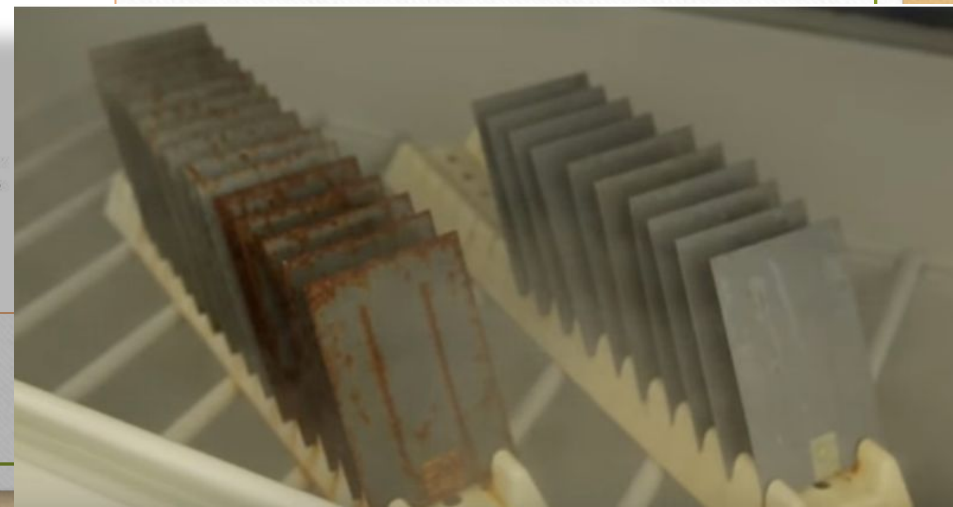
- Лёгкий прочный металл серебристо-белого цвета;
- Существует в виде двух аллотропических модификаций: ниже температуры  $882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  устойчива  $\alpha$ -форма с гексагональной плотноупакованной решёткой, а выше этой температуры —  $\beta$ -форма с кубической объёмно-центрированной решёткой;
  - $T_{\text{пл.}} = 1668\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}} = 3287\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
  - Обладает высокой коррозионной стойкостью;
- По сравнению с другими металлами обладает малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, пластичностью и прочностью.

$\beta$ -Ti с кубической объёмно-центрированной упаковкой



# Коррозионные свойства

При комнатной температуре покрывается пассивирующей пленкой оксида **TiO<sub>2</sub>**, благодаря этому имеет **стойкость к коррозии** в большинстве агрессивных сред, кроме щелочей. Небольшие добавки металлов платиновой группы, а также легирование молибденом повышают коррозионную стойкость титана и расширяют возможности его использования как коррозионностойкого материала.



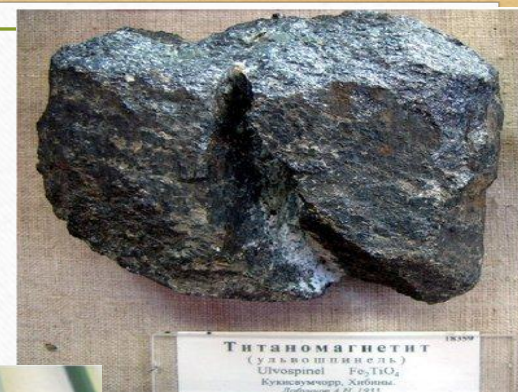
# Нахождение в природе

Титан по относительному содержанию в земной коре стоит на 10-м месте, а среди d-элементов оказывается на 2-м месте после железа.

Важнейшими минералами титана являются:

- титаномагнетиты  $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
- ильменит  $\text{FeTiO}_3$ ;
- сфен  $\text{CaTiSiO}_5$ ;
- рутил  $\text{TiO}_2$

Титановые руды распространены относительно широко, но содержание в них титана небольшое.



# Ti образует органические производные 2ух основных типов:

---

**1-тип** производных, в которых атом титана непосредственно связан с углеродом обычной  $\sigma$ -связью или в  $\pi$ -комплексах;

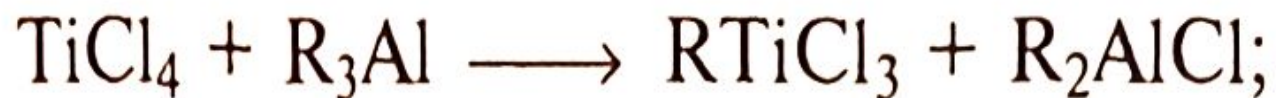
**2-тип** производных, в которых атом титана связан с углеродом через атомы кислорода, азота и некоторых других элементов.



# Алкилгалогениды титана(IV)



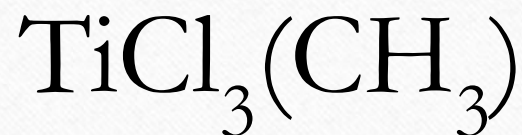
R – метил, этил, бутил  
X – Cl, Br, I



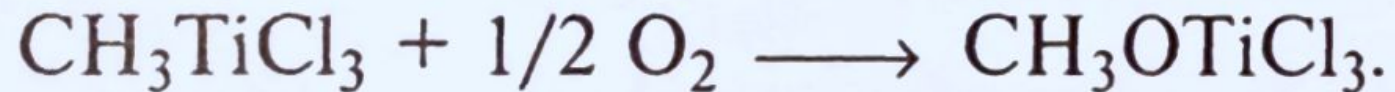
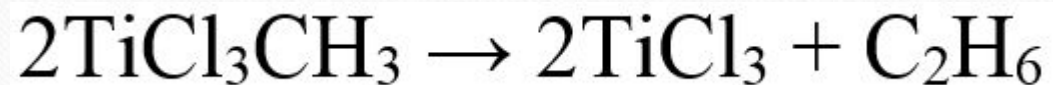
Также могут быть алкильные производные лития, цинка, свинца и других металлов

- Температура от 0 до -80 °С
- Алифатические или ароматические растворители
- Соотношением исходных компонентов регулируют степень замещения образующихся органотитанов

# Метилтрихлорид титана

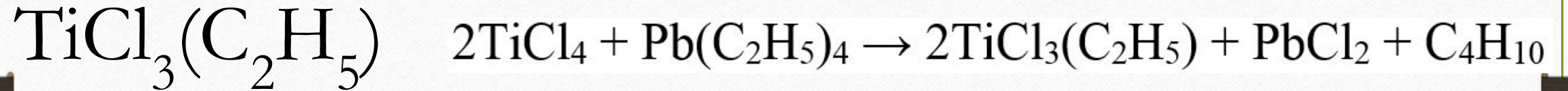


- темно-фиолетовые кристаллы
- растворим в углеводородах и их галогенпроизводных
- устойчив в отсутствии влаги и воздуха при 20 °С



# Этилтрихлорид титана

---



- красноватая жидкость
- распадающаяся за 24 ч при 20 °С

Пропилтрихлорид титана  $\text{TiCl}_3(\text{C}_3\text{H}_7)$  и изобутилтрихлорид  $\text{TiCl}_3(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)$  образуются аналогично метилтрихлориду, но только при более низкой температуре.

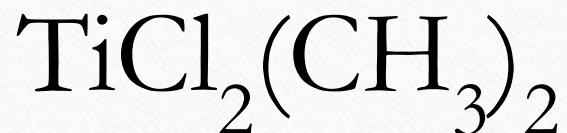
## Диалкилдигалогениды титана

---

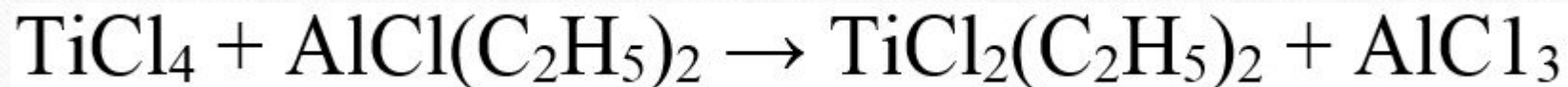
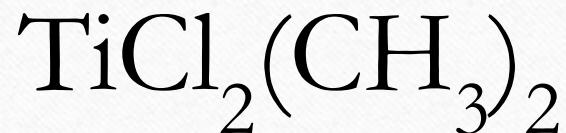


# Диметилдихлорид и диэтилдихлорид

титана

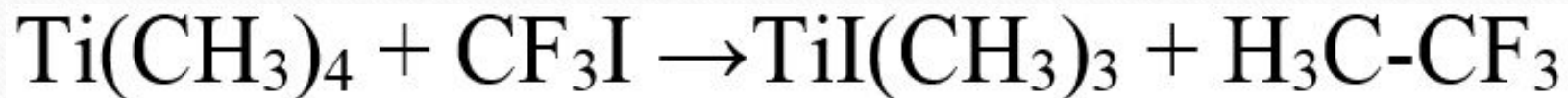
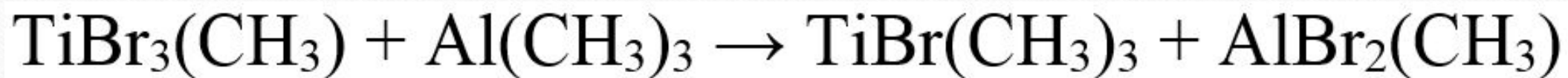
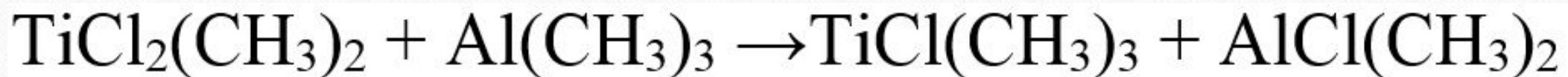


- черно-фиолетовые кристаллы
- растворимые в углеводородах (гексан)
- растворы окрашены в желтый цвет



## Триалкилмоногалогениды титана

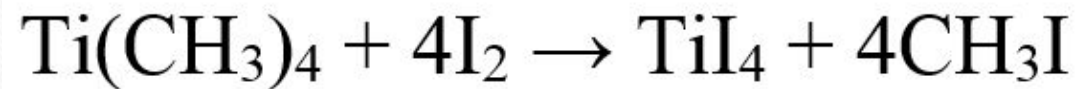
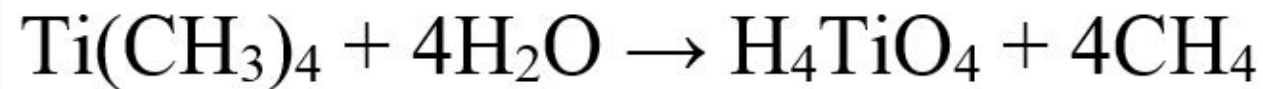
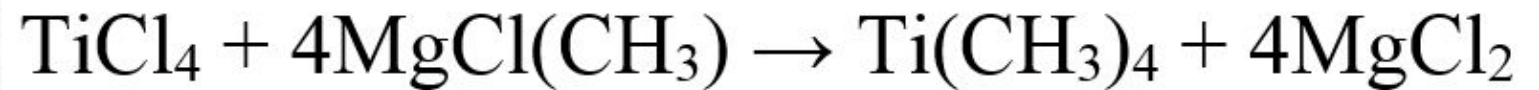
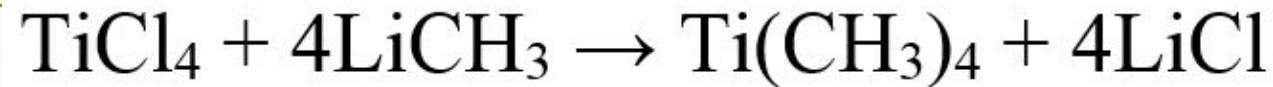
---



# Тетраметилтитан

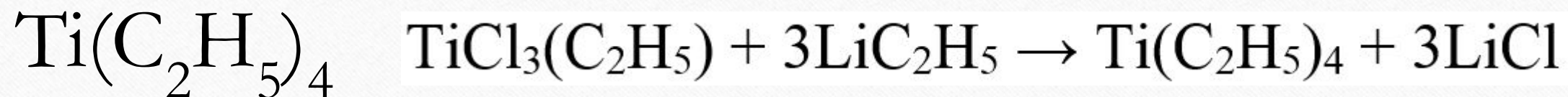


- Блестящие желтые иглообразные кристаллы
- Устойчив лишь при низких температурах
- при температуре выше  $0^\circ \text{C}$  спонтанно разлагается

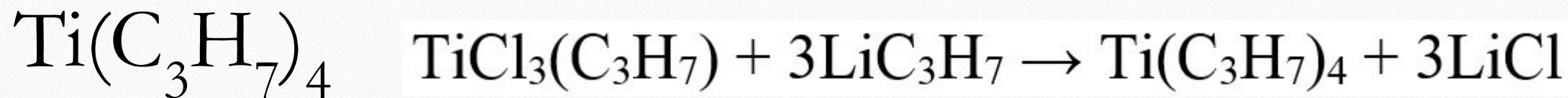


# Тетраэтилтитан и тетрапропилтитан

---

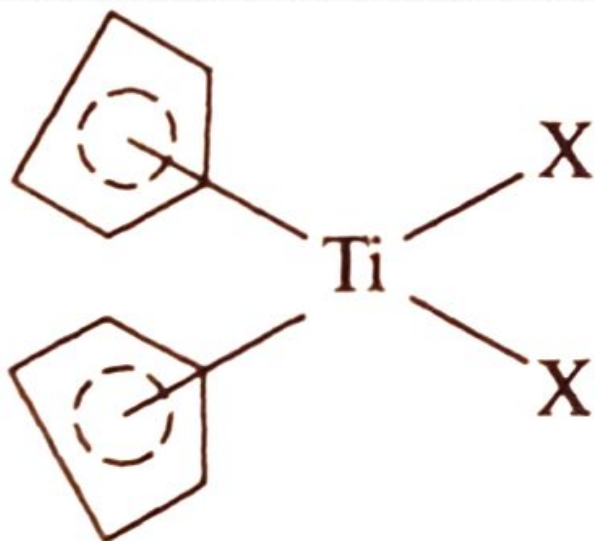


- оранжево-желтые кристаллы
- чрезвычайно неустойчив

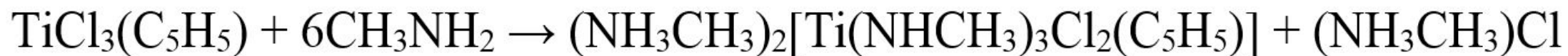
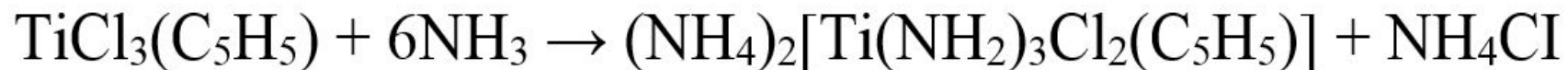
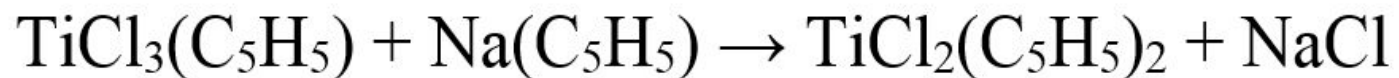
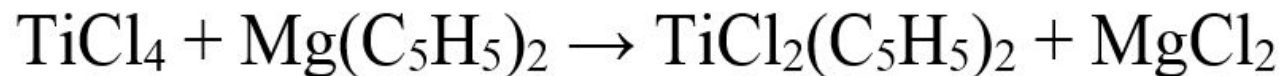




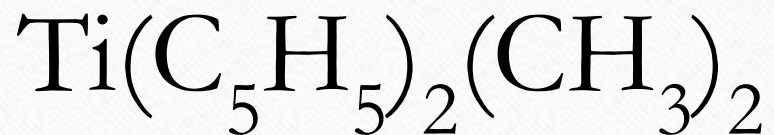
# Циклопентадиенилгалогениды титана



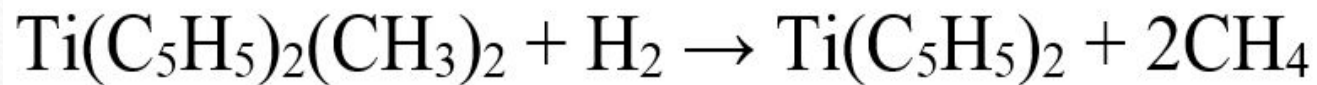
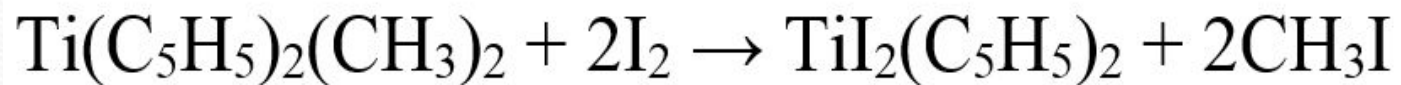
где X=Hal, OR; R=Alk,



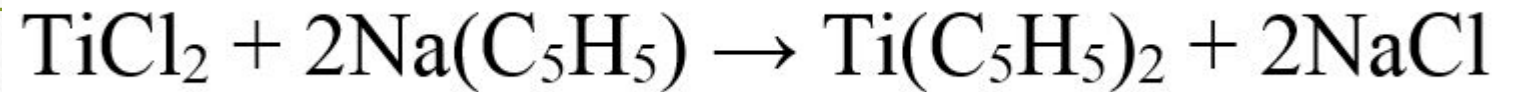
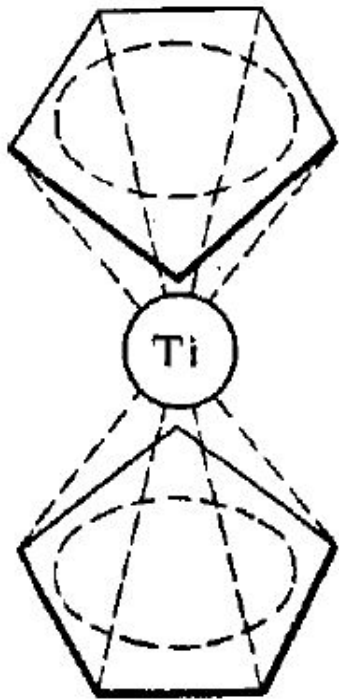
# Диметилдициклопентадиенилтитан



- Оранжевые иглообразные кристаллы
- В темноте устойчив к действию кислорода и воды
- на свету быстро разлагается
- Неустойчив к действию галогенов, даже к йоду

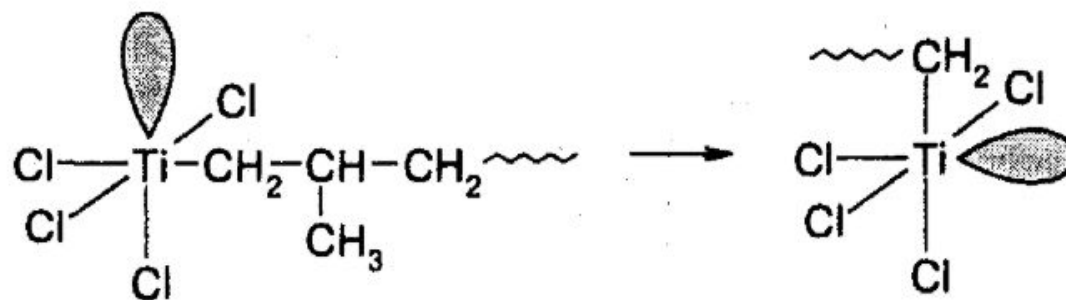
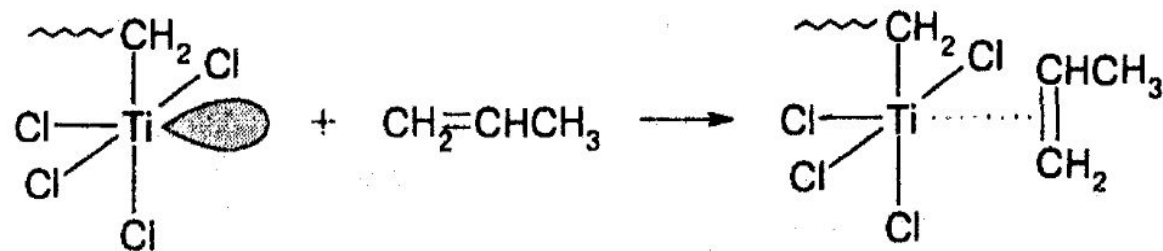


# Дициклопентадиенилтитан



- Чрезвычайно легко окисляется кислородом воздуха
- С концентрированной соляной кислотой образует дициклопентадиенилдихлорид титана
- Труднорастворим в жидких алканах, циклоалканах и тетрагидрофуране
- По свойствам дициклопентадиенилтитан сильно отличается от аналогичного ему ферроцена

# Катализаторы Циглера — Натта

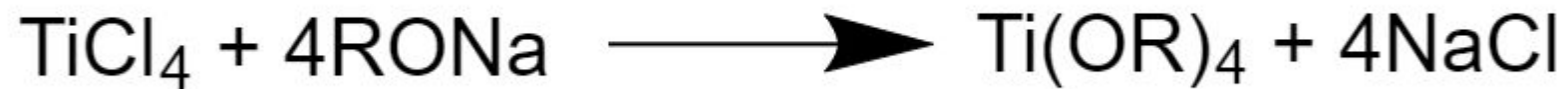


# Производные ортотитановой кислоты

В качестве производных ортотитановой кислоты выступают ее эфиры.

Взаимодействие алколюлятов спиртов с тетрахлоридом титана:

---

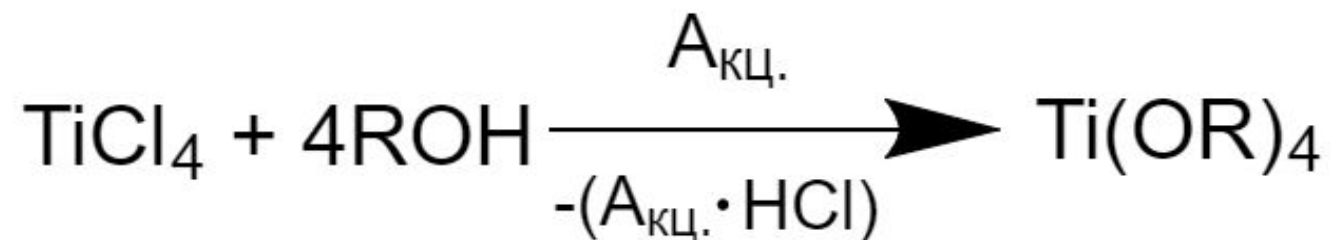


Метод имеет ряд недостатков: выходы в этой реакции небольшие, скорость реакции низкая, трудно отделять осадок хлорида натрия, используются только те спирты, которые образуют алколюляты.

# Получение в промышленности

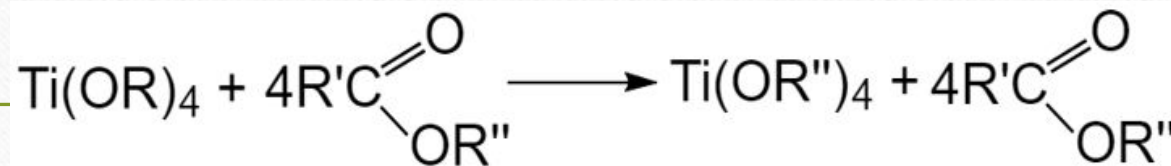
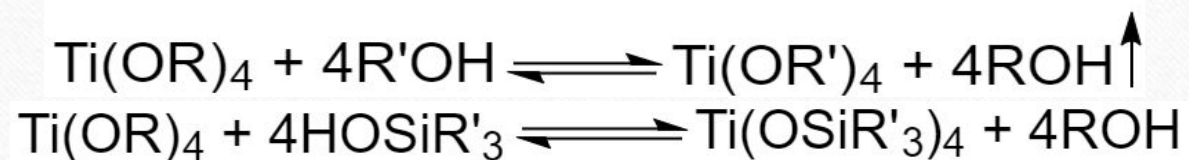
В промышленности получают при взаимодействии тетрахлорида титана с органическими спиртами в присутствии акцептора выделяющегося хлороводорода:

---

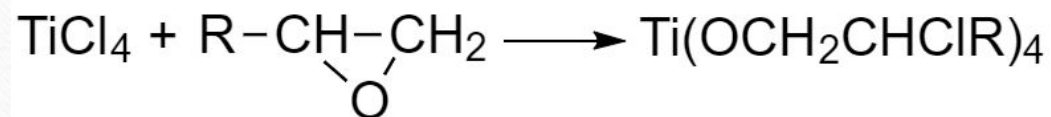


В качестве акцепторов предложено использовать жидкий или газообразный аммиак, формамид или диметилформамид, пиридин.

- Эфиры ортотитановой кислоты способны к реакции переэтерификации:



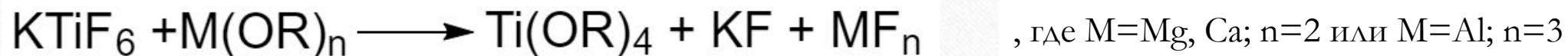
- Тетрахлорид титана реагирует с алкиленоксидами в среде органических растворителей:



- Алкокси- и арилоксититанаты могут быть получены взаимодействием сульфида титана со спиртом или фенолом:

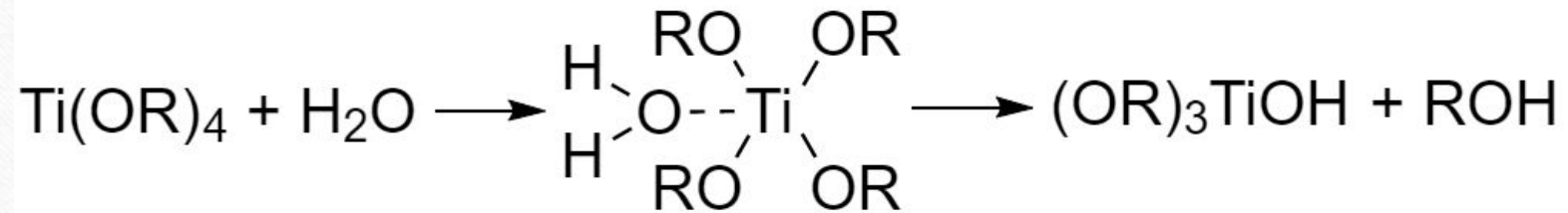


- Обработка натрий- или калийтитангексафторида алкогелятами Mg, Ca, Al :



# Химические свойства

- Гидролиз эфиров ортотитановой кислоты:



Комплекс распадается на спирт и оксиэфир, который выделить не удастся, так как он немедленно конденсируется, образуя титанооксановую связь:

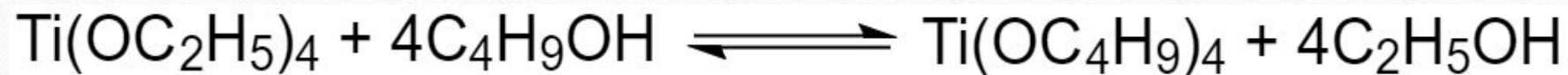




- Получение олигомерных ортотитанатов при помощи термической конденсации ортотитанатов:



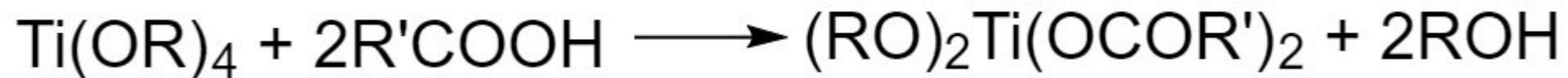
- Реакциями алкоголиза или переэтерификацией можно получать эфиры с другими эфирными группами:



- Взаимодействие ортотитанатов с галогенангидридами кислот:

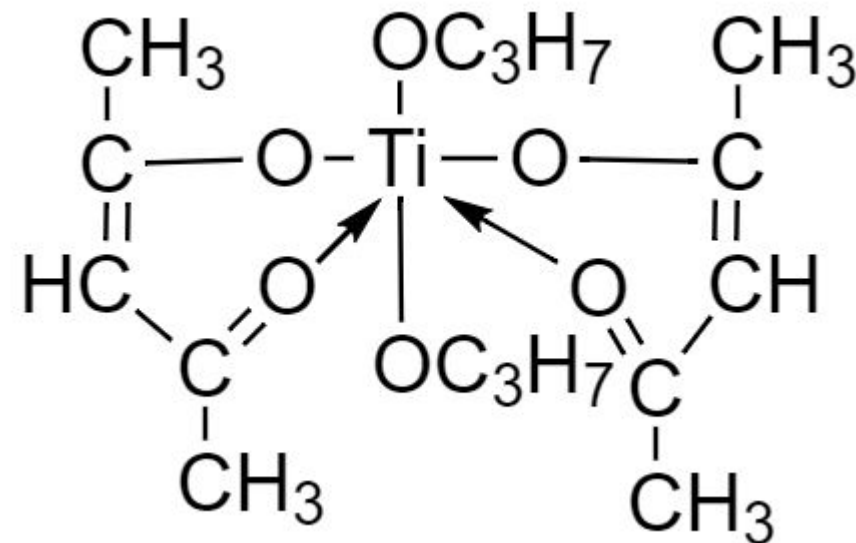


- Реакции ортотитанатов с органическими кислотами или их ангидридами приводят к получению ацильных производных. Достаточно легко происходит образование моно- и диацилатов, дальнейшее замещение осуществить трудно, так как образующиеся ацилаты неустойчивы и легко конденсируются с образованием титанооксановых связей:



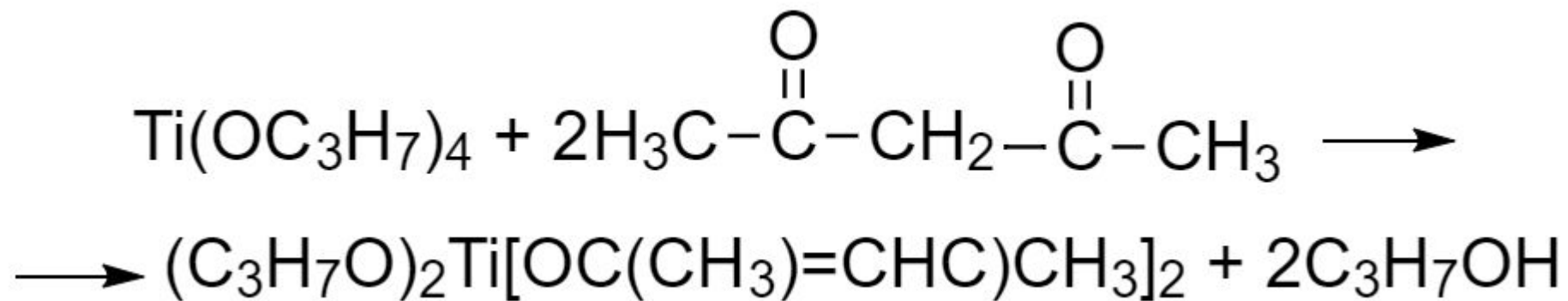
# Внутренние комплексы титана (хелаты)

Атом титана обладает способностью образовывать координационные связи с увеличением координационного числа до шести. Если в органическом радикале, связанном с атомом титана эфирной связью, имеются атомы X с неподеленной парой электронов, то возможно образование внутренних комплексных связей:

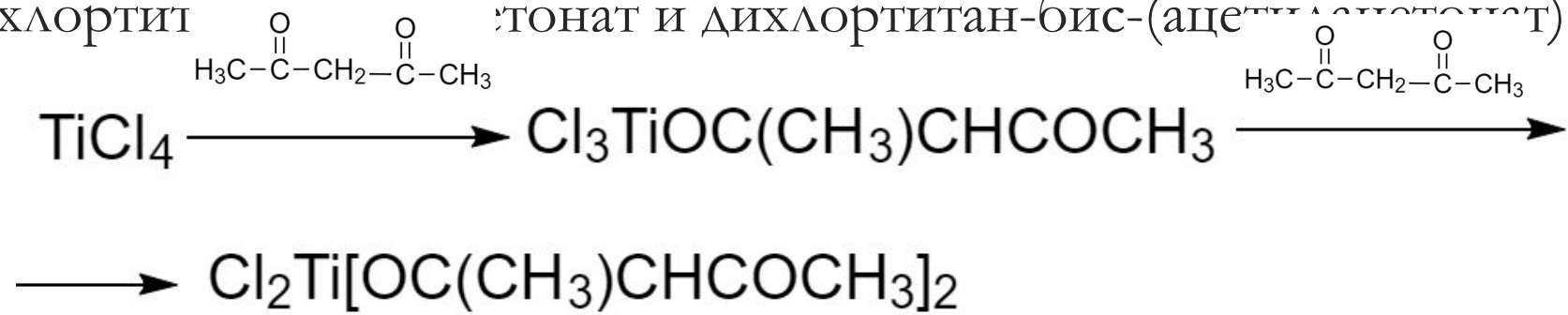


# Получение и химические свойства

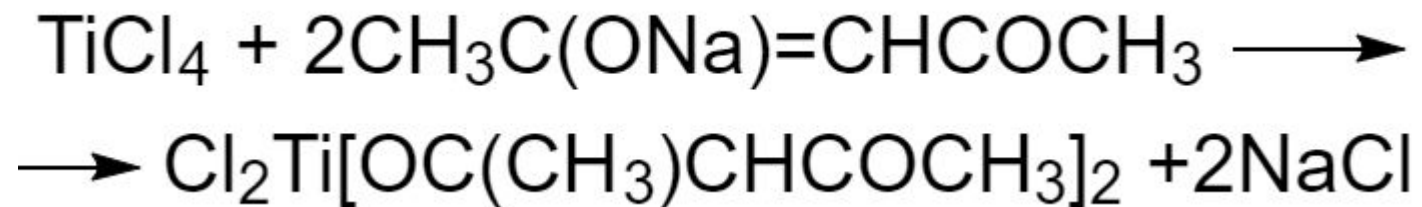
Ацетилацетон легко взаимодействует с ортоэфирами титана, образуя моно- и дизамещенные ацетилацетонатные производные:



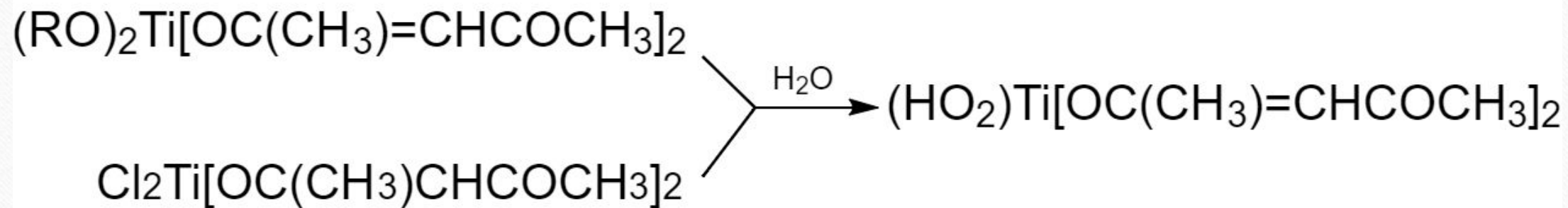
- Реакция между ацетилацетоном и тетрахлоридом титана дает трихлортитонат и дихлортитан-бис-(ацетилацетонат):



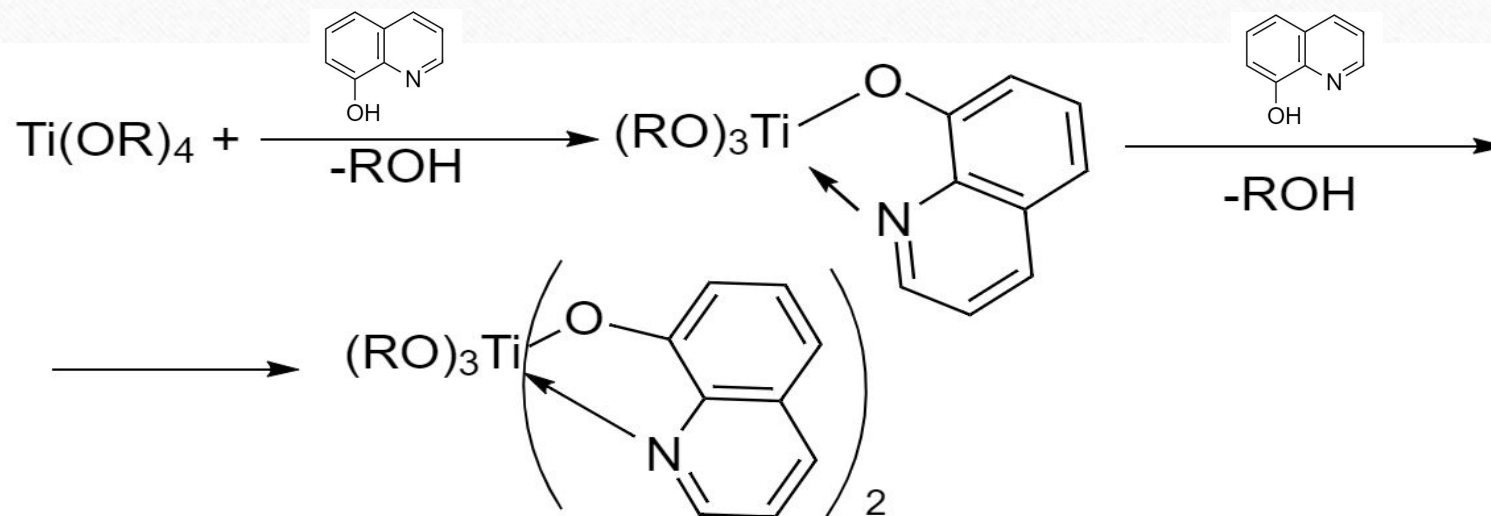
- Эти же соединения могут быть получены из натрийацетилацетона:



- Гидролиз без затрагивания ацетилацетонатной группировки:



- Другим хелатирующим агентом является 8-оксихинолин, который взаимодействует с алкилортотитанатами:



# Применение

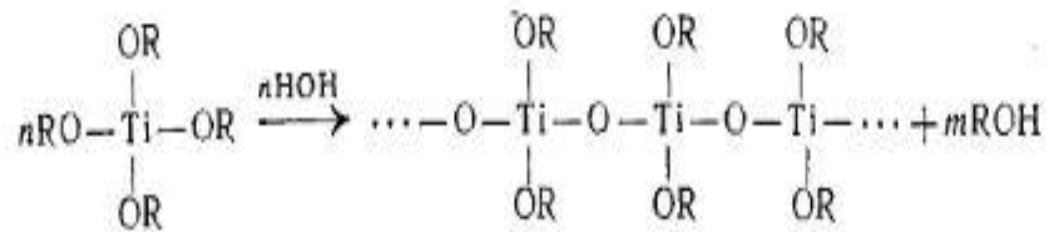
- Эфиры ортотитановой кислоты могут катализировать полимеризацию некоторых непредельных органических соединений, а также реакции переэтерификации эфиров ортокремневой кислоты
- Эфиры ортотитановой кислоты используются в качестве отверждения полиэпоксидов
- Продукт частичного гидролиза бутилтитанат с наполнителями цинковой пылью и алюминиевой пудрой является термостойкой краской на рабочие температуры до 650 °С
- Введение атомов титана в полимерные цепи, осуществляемое взаимодействием эфиров ортотитановой кислоты с олигосилоксанами с концевыми силанольными группами, позволяет получать полтитаноорганосилоксаны, обладающие повышенной термостойкостью. Термостойкие полимеры были получены и на основе триметилсилоксипроизводных титана.

# Элементоорганические титансодержащие полимеры

## Полититаноорганооксаны

В качестве исходных продуктов для получения титанорганических полимеров применяют соединения четырехвалентного титана.

Например, если на *n*-бутилортотитанат действовать водой в соотношении 1:1, то он переходит в линейный полимер (R=*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>):



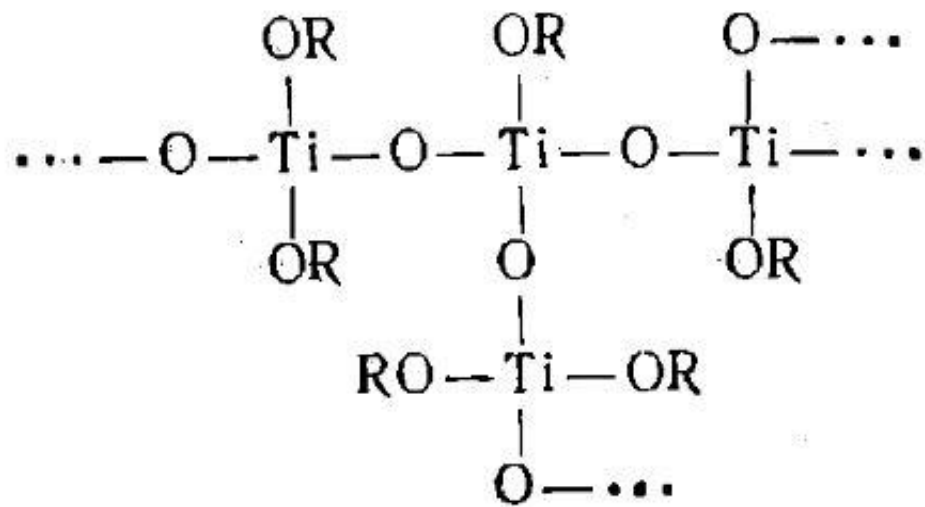
***n*-бутилортотитанат**

**полититаноорганооксан**

Кислородная связь между атомами титана и углеводородными остатками придает полимерам этого типа высокую стабильность.



При введении большего количества воды или при нагреве продуктов реакции происходит дальнейшее отщепление бутоксигрупп и поликонденсация протекает с образованием пространственного полимера



## Свойства полимерных титанорганических соединений:

---

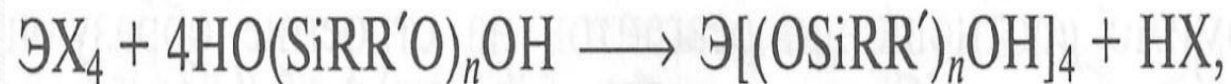
- Высокая химическая устойчивость
- Теплостойкость
- Хорошая адгезия к металлу и стеклу.

# Полититаноорганосилоксаны

---

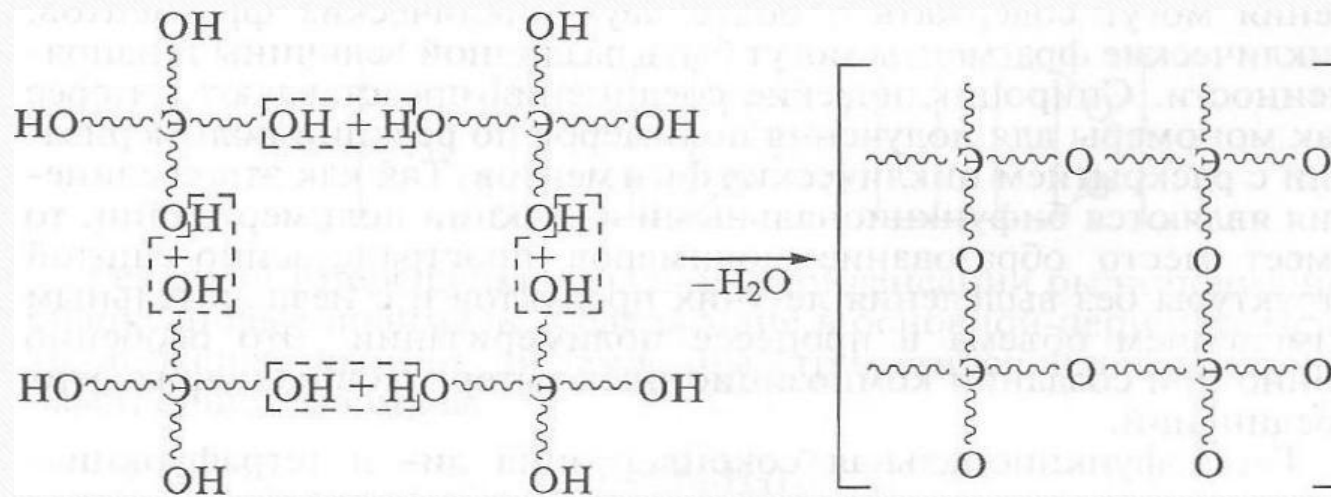
## Реакция гетерофункциональной конденсации

При соконденсации  $\alpha, \omega$ -диорганодигидроксисилоксанов с такими тетрафункциональными соединениями, как тетрахлориды или тетраалкоксиды кремния, титана, олова и т. д., в мольном соотношении 4:1 могут быть получены олигомеры крестообразного строения:



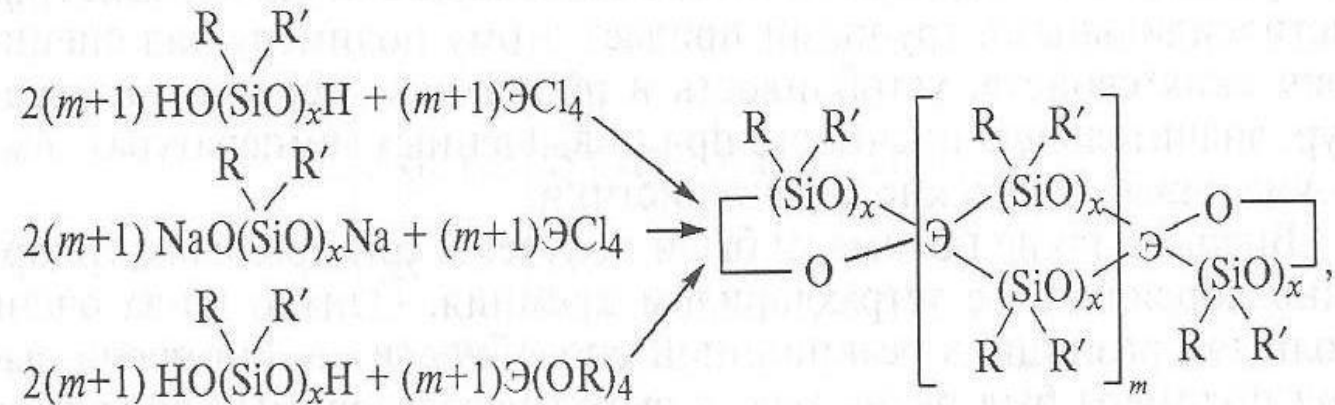
где Э = Si, Ti, Sn; X = —Cl, —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R = —CH<sub>3</sub>; R' = —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; n составляет от нескольких единиц до нескольких десятков.

Полученные тетрафункциональные крестообразные олигомеры имеют четыре равных по длине диорганосилоксановых фрагмента, содержащих концевые силанольные группы. Термической конденсацией этих крестообразных соединений были получены полимеры пространственно-сшитой структуры с регулярным распределением центров ветвления, в которых находятся атомы кремния, титана или олова (Э)



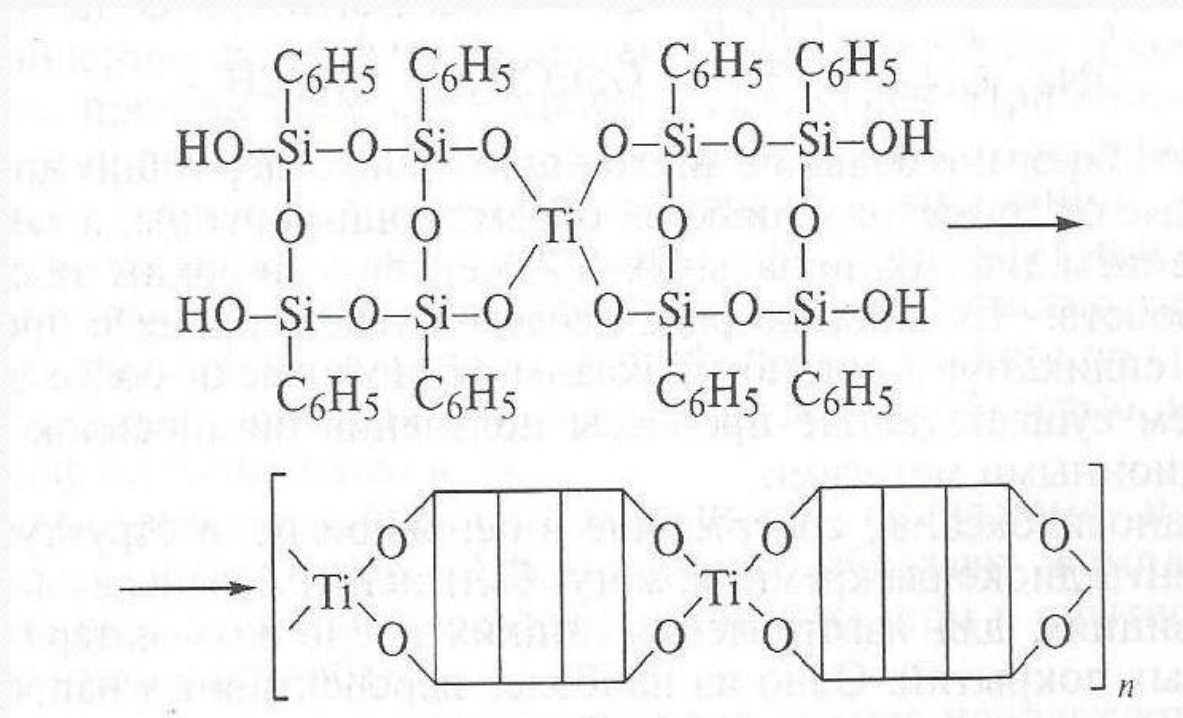
# Полититаноорганосилоксаны спироциклического строения

Гетерофункциональная соконденсация ди- и тетрафункциональных мономеров может приводить и к образованию полимеров спироциклической структуры. В качестве дифункционального компонента используют  $\alpha, \omega$ -дигидрокси- или  $\alpha, \omega$ -динатрийоксиорганосилоксаны, тетрафункциональным мономером являются соединения типа  $\Theta X_4$  (где  $\Theta = \text{Si, Ti}$ ;  $X = \text{Cl}$  или алкоксигруппа  $\text{OR}$ ):



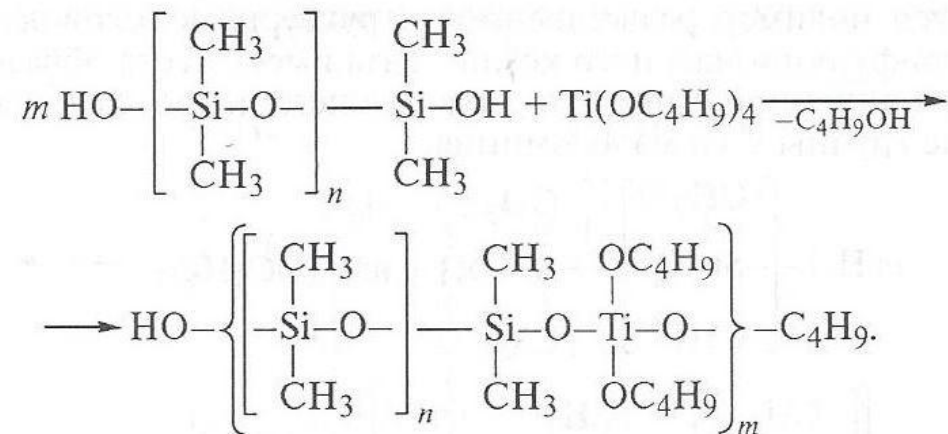
где  $\Theta = \text{Si, Ti, Sn}$ ;  $x = 1, 2$ .

При гетерофункциональной конденсации тетрагидрокситетрафенилциклотетрасилоксана с тетрабутоксититаном, взятых в соотношении 2:1, было получено и выделено соединение со спироатомом титана, содержащее силанольные функциональные группы. При дальнейшей конденсации этого соединения образуется титанофенилсилоксановый олигомер, содержащий в своем составе спироциклические фрагменты:



## Полититаноорганосилоксаны разветвленного строения

Осуществлена реакция между  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксанами и тетрабутоксититаном:



Для получения полимера линейной структуры необходимо придерживаться соотношения компонентов 2:1, при этом значение  $n$  обычно составляет от нескольких десятков до нескольких сотен атомов кремния. Длина силоксановой цепочки  $n$  определяет расстояние между атомами титана, т. е. соотношение Ti:Si. Синтезированные полимеры обладают эластическими свойствами.

## Применение полтитанорганосилоксанов

Полтитанорганосилоксаны применяются в качестве связующих для теплостойких пластических масс и слоистых пластиков, отвердителей органических и кремнийорганических полимеров, а также как модификаторы различных полимеров.

Они перспективны и для использования в качестве самостоятельных пленкообразующих.