

Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова

*Кафедра химии и технологии
высокомолекулярных соединений
имени С.С. Медведева*

Органические производные титана со связями Ti-O-C
(производные ортотитановой кислоты и внутренние
комплексы – хелаты). Получение и свойства. Полимеры
на их основе.

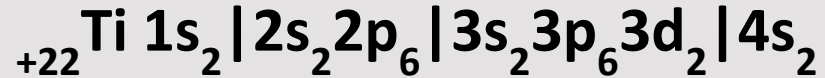
Выполнил: Смирнов А.В.
Студент группы ХЕМО-01-17

Москва, 2018

Титан

| | |
|-------------|--------|
| 22 | Титан |
| Ti | 47,867 |
| $3d^2 4s^2$ | |

Титан – элемент главной подгруппы IV группы. Его электронная формула следующая:



Электроотрицательность – 1,54 (шкала Полинга)

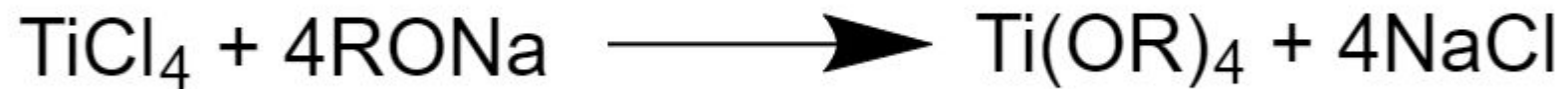
Как и у многих других d-элементов, в атоме титана Ti подвижными являются не только электроны наружного энергетического уровня, но и два электрона d-подуровня.

Поэтому титан в соединениях проявляет **степени окисления**: +2, +4, +3

Производные ортотитановой кислоты

В качестве производных ортотитановой кислоты выступают ее эфиры.

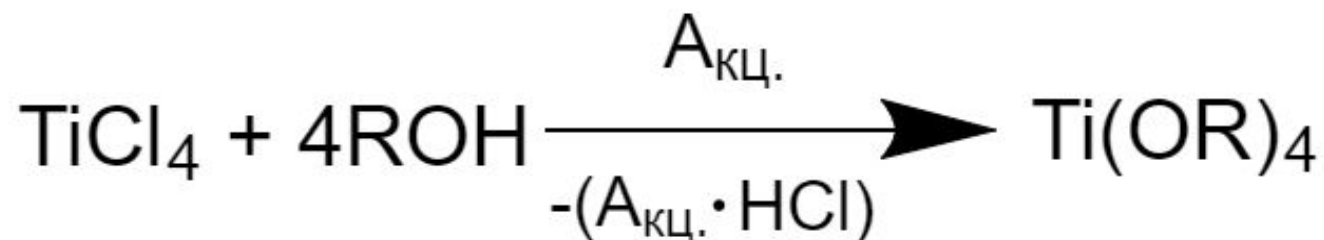
Взаимодействие алколюлятов спиртов с тетрахлоридом титана:



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

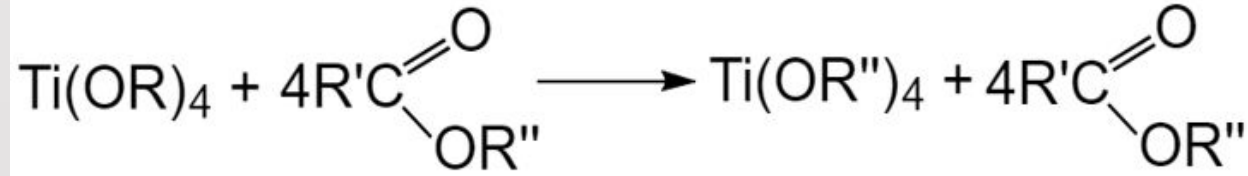
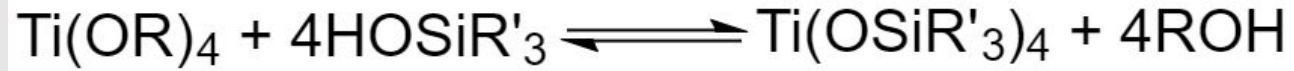
Получение в промышленности

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

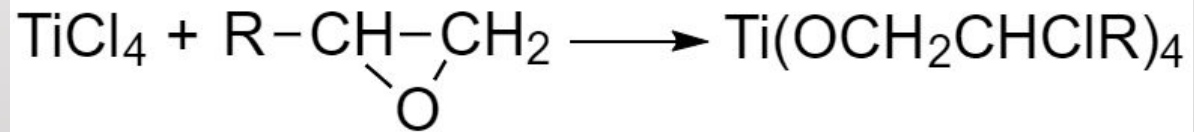


В качестве акцепторов предложено использовать жидкий или газообразный аммиак, формамид или диметилформамид, пиридин.

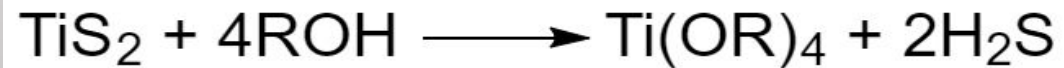
- Эфиры ортотитановой кислоты способны к реакции переэтерификации:



- Тетрахлорид титана реагирует с алкиленоксидами в среде органических растворителей:



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

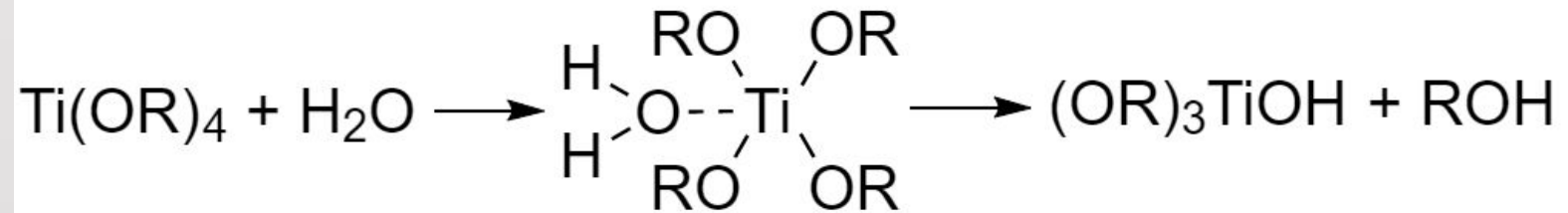


- Обработка натрий- или калийтитангексафторида алкогалятами Mg, Ca, Al :



Химические свойства

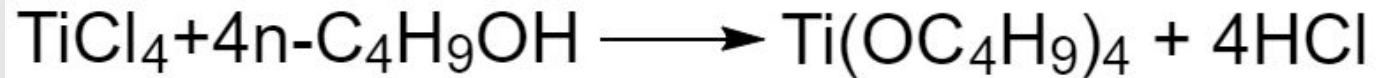
- Гидролиз эфиров ортотитановой кислоты:



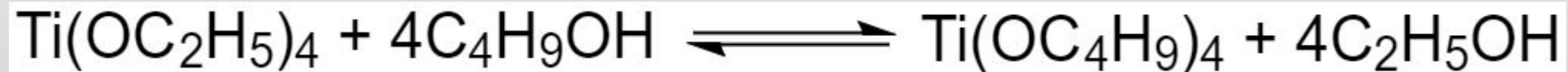
Комплекс распадается на спирт и оксиэфир, который выделить не удастся, так как он немедленно конденсируется, образуя титанооксановую связь:



- Получение олигомерных ортотитанатов при помощи термической конденсации ортотитанатов:



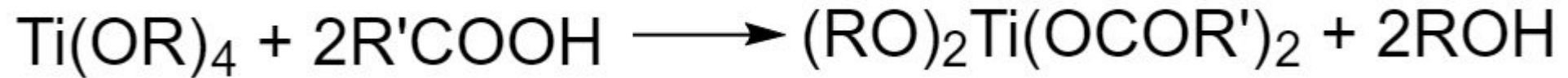
- Реакциями алкоголиза или переэтерификацией можно получать эфиры с другими эфирными группами:



- Взаимодействие ортотитанатов с галогенангидридами кислот:

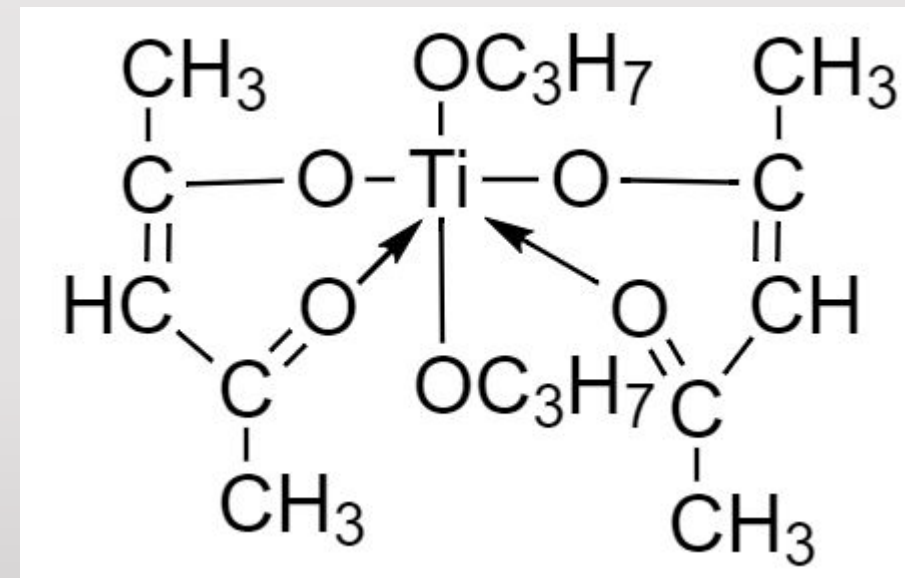
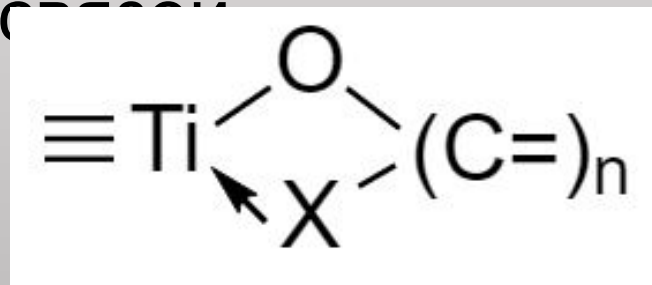


- Реакции ортотитанатов с органическими кислотами или их ангидридами приводят к получению ацильных производных. Достаточно легко происходит образование моно- и диацилатов, дальнейшее замещение осуществить трудно, так как образующиеся ацилаты неустойчивы и легко конденсируются с образованием титанооксановых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



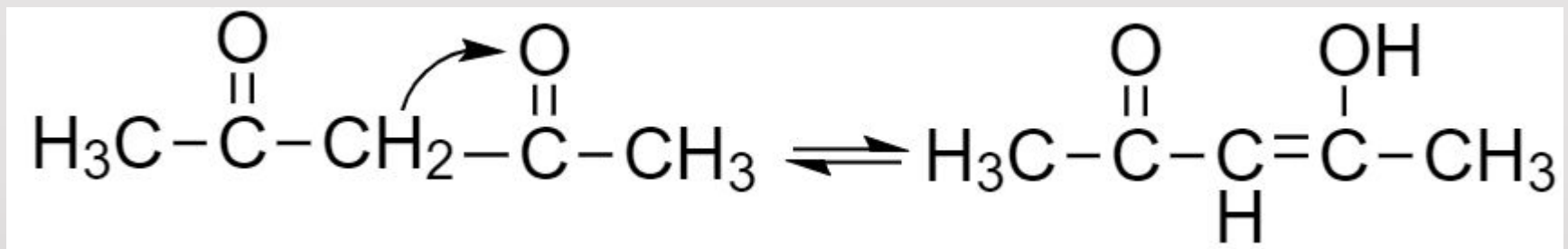
Внутренние комплексы титана (хелаты)

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 соединений.

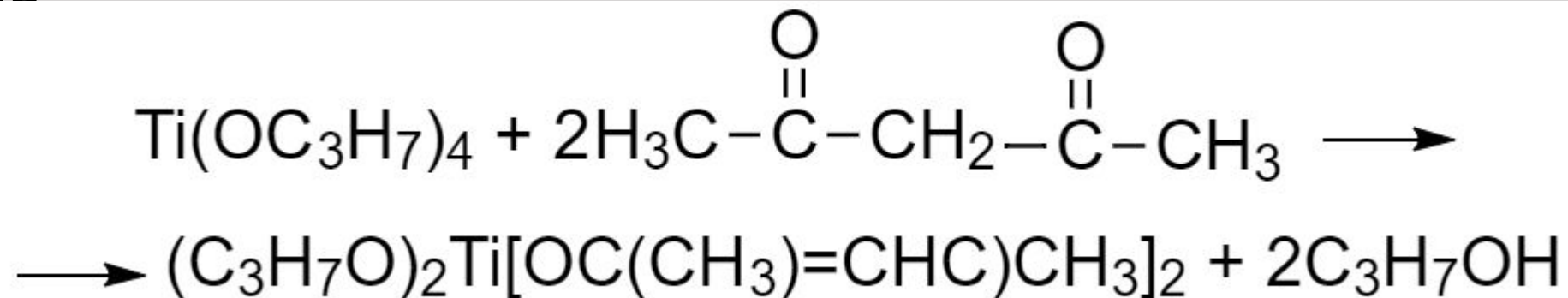


Химические свойства

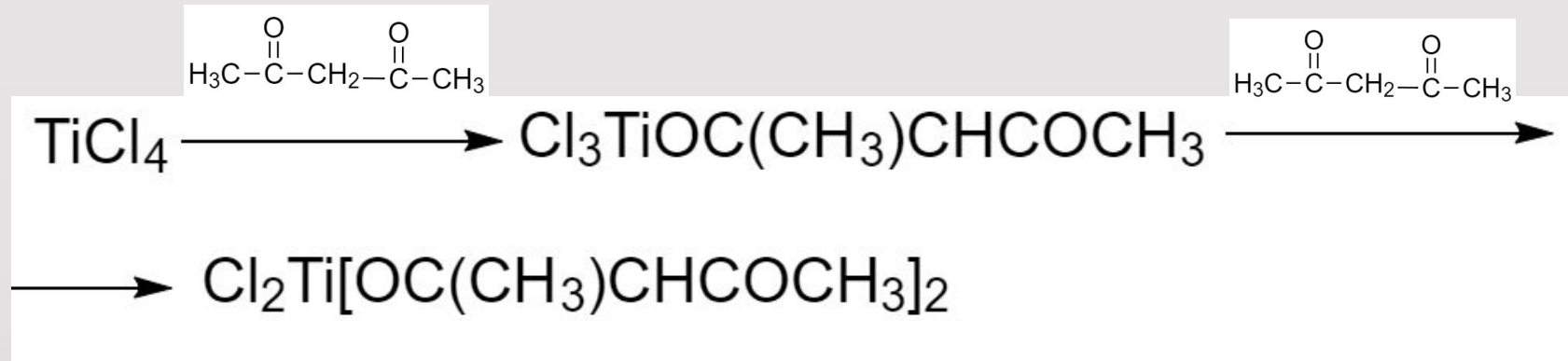
Ацетилацетон является β -дикетоном, склонным к кетоенольной таутомерии:



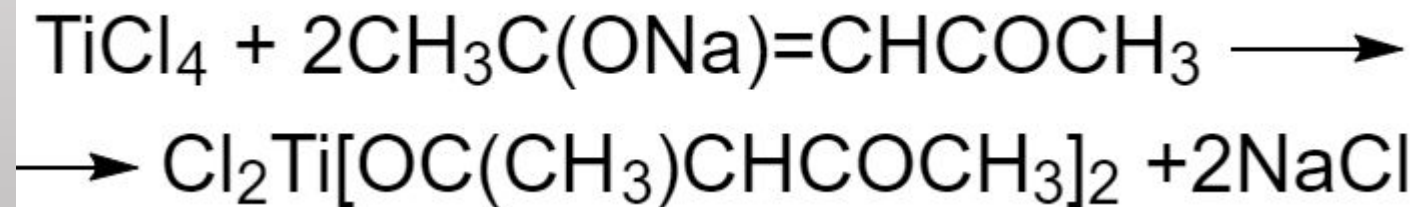
В енольной форме он взаимодействует с ортоэфирами титана:



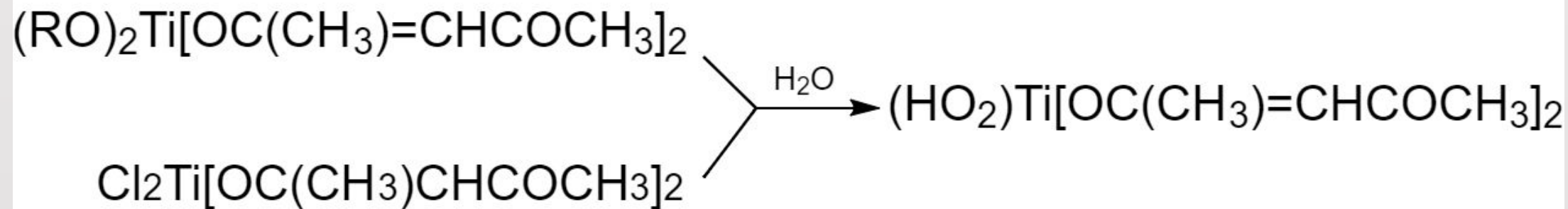
- Реакция между ацетилацетоном и тетрахлоридом титана дает трихлортитанацетилацетонат и дихлортитан-бис-(ацетилацетонат):



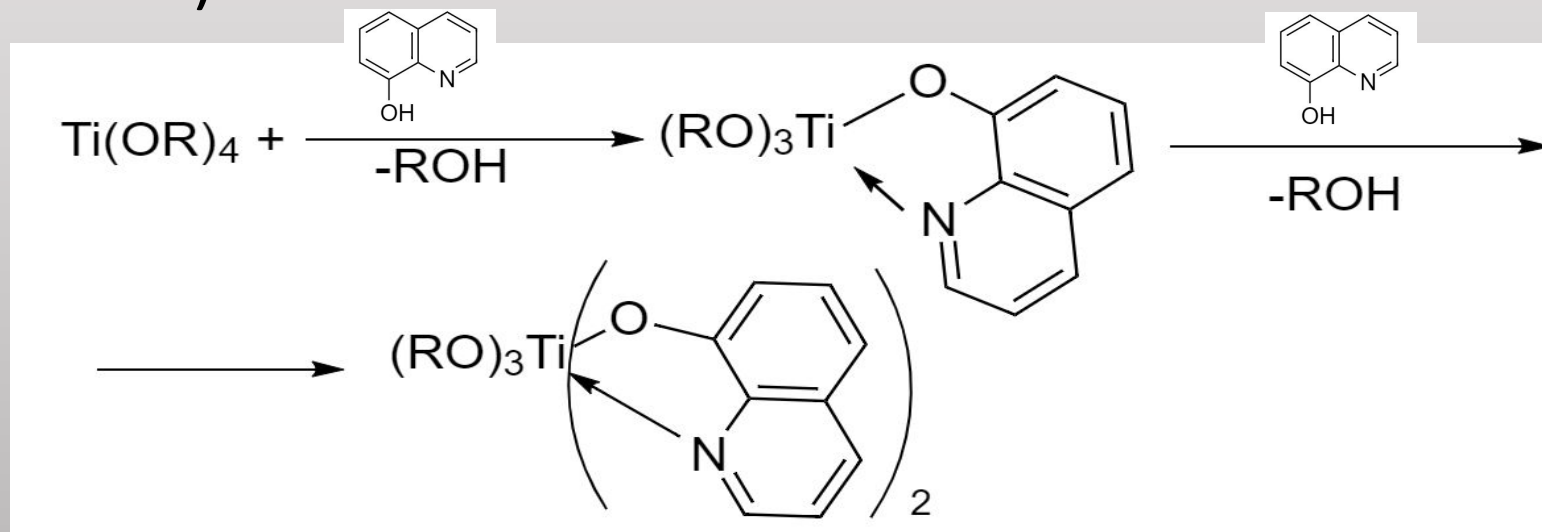
- Эти же соединения могут быть получены из натрийацетилацетона:



- Гидролиз без затрагивания ацетилацетонатной группировки:



- Другим хелатирующим агентом является 8-оксихинолин, который взаимодействует с алкилортотитанатами или тетраakis (триметилсилокси)титаном:



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 °C
- 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.