



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 (TiO_2) сделали практически одновременно и независимо друг от друга англичанин У. Грегор и немецкий химик М. Г. Клапрот.



Мартин Генрих Клапрот

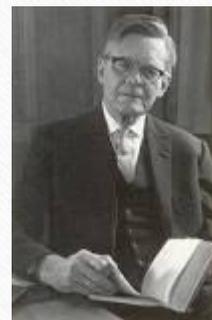


Л. Воклен

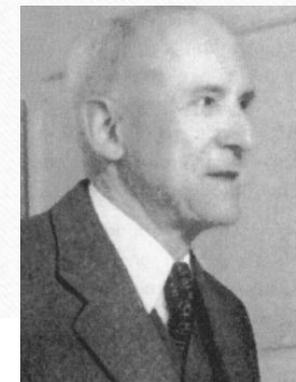
Обнаружил титан в анатазе и доказал, что рутил и анатаз — идентичные оксиды титана.



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



Чистый образец Ti получили голландцы А. ван Аркел и И. де Бур в 1925 году термическим разложением паров иодида титана TiI_4 .



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

22

Ti

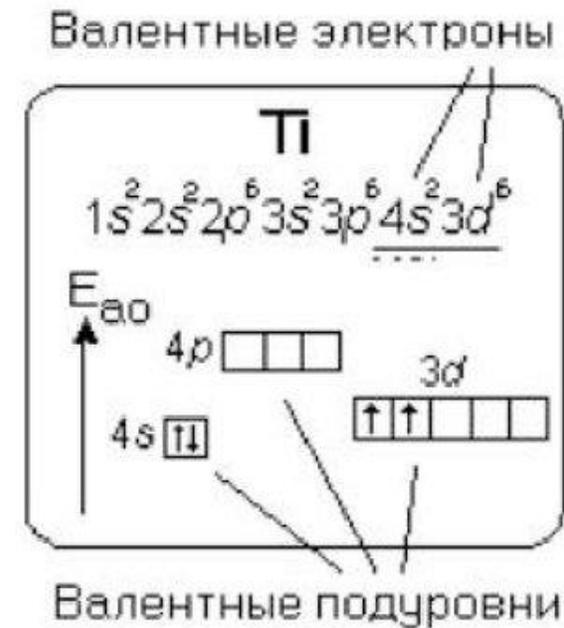
ТИТАН
47,88 $3d^2 4s^2$ 2
10
8
2

СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

П П П Э Л Е М Е Н Т О В

Энергетические уровни	IV		V		VI		VII		VIII		a
	а	б	а	б	а	б	а	б	б		
1											He ГЕЛИЙ 4,003
2											Ne НЕОН 20,179
3											Ar АРГОН 39,945
4											Kr КРИПТОН 83,8
5											Xe КСЕНОН 131,3
6											Rn РАДОН [222]
7											
8											
9											
10											
11											
12											
13											
14											
15											
16											
17											
18											
19											
20											
21											
22											
23											
24											
25											
26											
27											
28											
29											
30											
31											
32											
33											
34											
35											
36											
37											
38											
39											
40											
41											
42											
43											
44											
45											
46											
47											
48											
49											
50											
51											
52											
53											
54											
55											
56											
57											
58											
59											
60											
61											
62											
63											
64											
65											
66											
67											
68											
69											
70											
71											
72											
73											
74											
75											
76											
77											
78											
79											
80											
81											
82											
83											
84											
85											
86											
87											
88											
89											
90											
91											
92											
93											
94											
95											
96											
97											
98											
99											
100											
101											
102											
103											
104											
105											
106											
107											
108											
109											
110											
111											
112											
113											
114											
115											
116											
117											
118											
119											
120											
121											
122											
123											
124											
125											
126											
127											
128											
129											
130											
131											
132											
133											
134											
135											
136											
137											
138											
139											
140											
141											
142											
143											
144											
145											
146											
147											
148											
149											
150											
151											
152											
153											
154											
155											
156											
157											
158											
159											
160											
161											
162											
163											
164											
165											
166											
167											
168											
169											
170											
171											
172											
173											
174											
175											
176											
177											
178											
179											
180											
181											
182											
183											
184											
185											
186											
187											
188											
189											
190											
191											
192											
193											
194											
195											
196											
197											
198											
199											
200											
201											
202											
203											
204											
205											
206											
207											
208											
209											
210											
211											
212											
213											
214											
215											
216											
217											
218											
219											
220											
221											
222											
223											
224											
225											
226											
227											
228											
229											
230											
231											
232											
233											
234											
235											
236											
237											
238											
239											
240											
241											
242											
243											
244											
245											
246											
247											
248											
249											
250											
251											
252											
253											
254											
255											
256											
257											
258											
259											
260											
261											
262											
263											
264											
265											
266											
267											
268											
269											
270											
271											
272											
273											
274											
275											
276											
277											
278											
279											
280											
281											
282											
283											
284											
285											
286											
287											
288											
289											
290											
291											
292											
293											
294											
295											
296											
297											
298											
299											
300											
301											
302											
303											
304											
305											
306											
307											
308											
309											
310											
311											
312											
313											
314											
315											
316											
317											
318											
319											
320											
321											
322											
323											
324											
325											
326											
327											
328											
329											
330											
331											
332											
333											
334											
335											
336											
337											
338											
339											
340											
341											
342											
343											
344											
345											
346											
347											
348											
349											
350											
351											
352											
353											
354											
355											
356											
357											
358											
359											
360											
361											
362											
363											
364											
365											
366											
367											
368											
369											
370											
371											
372											
373											
374											
375											
376											
377											
378											
379											
380											
381											
382											
383											
384											
385											
386											
387											
388											
389											
390											
391											
392											
393											
394											
395											
396											
397											
398											

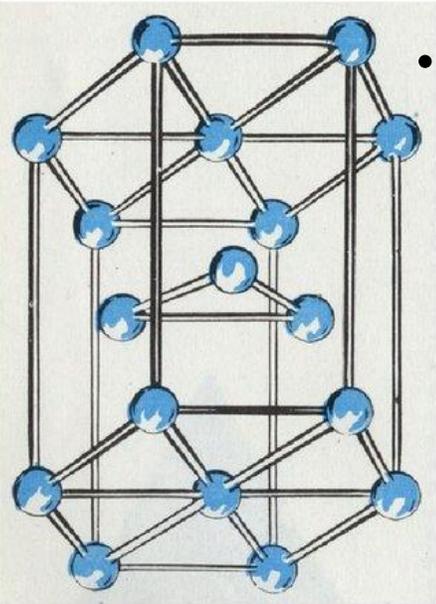
Строение электронной оболочки атома титана





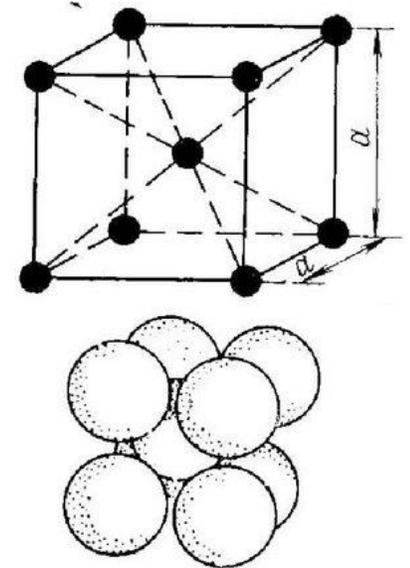
Физические свойства

α -Ti - с гексагональной плотноупакованной решёткой



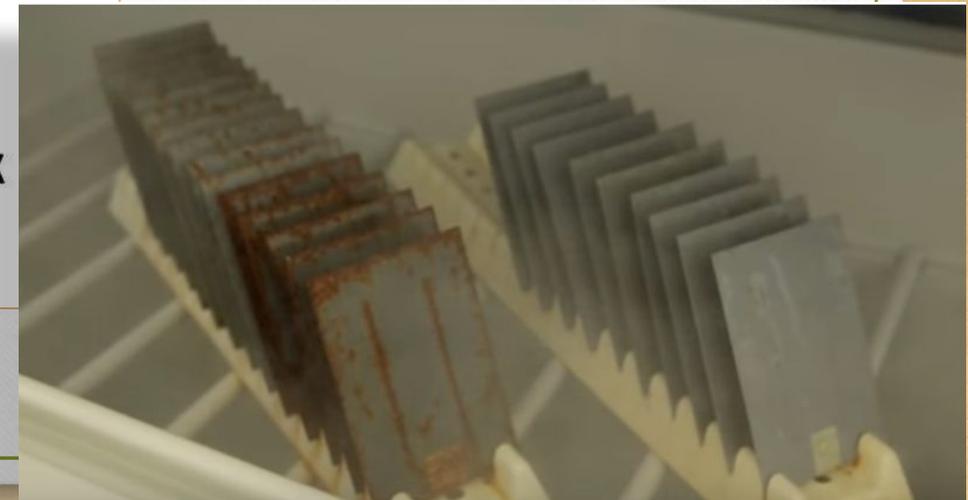
- Лёгкий прочный металл серебристо-белого цвета;
- Существует в виде двух аллотропических модификаций: ниже температуры 882,5 °С устойчива α -форма с гексагональной плотноупакованной решёткой, а выше этой температуры — β -форма с кубической объёмно-центрированной решёткой;
 - $T_{пл.} = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$,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

β -Ti с кубической объёмно-центрированной упаковкой



Коррозионные свойства

При комнатной температуре покрывается пассивирующей пленкой оксида **TiO₂**, 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 FeTiO_3 ;
- сфен CaTiSiO_5 ;
- рутил TiO_2

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



Тi образует органические производные 2ух основных типов:

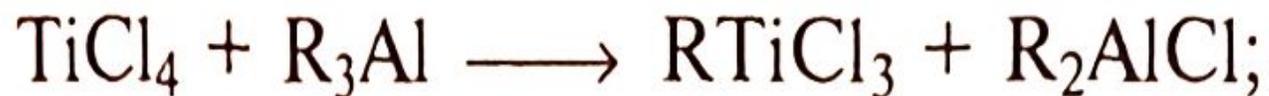
1-тип производных, в которых атом титана непосредственно связан с углеродом обычной σ -связью или в π -комплексах;

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

Алкилгалогениды титана(IV)



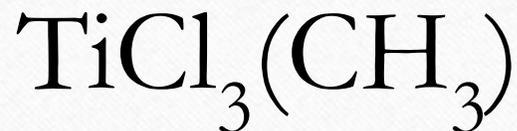
R – метил, этил, бутил
X – Cl, Br, I



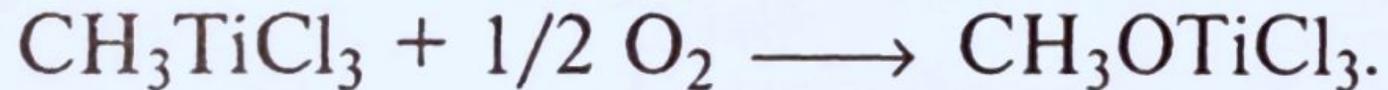
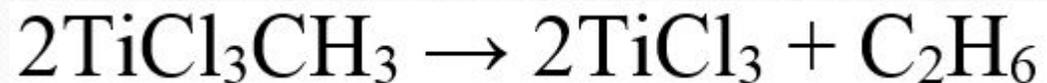
Также могут быть алкильные производные лития, цинка, свинца и других металлов

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

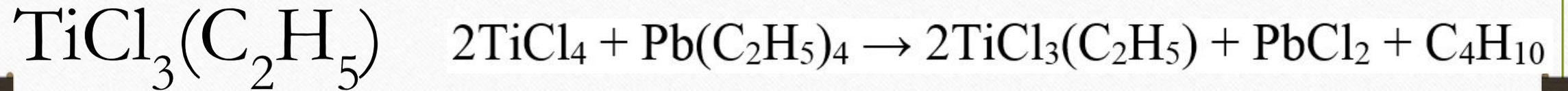
Метилтрихлорид титана



- 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

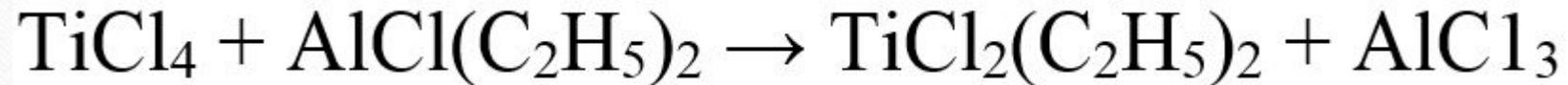
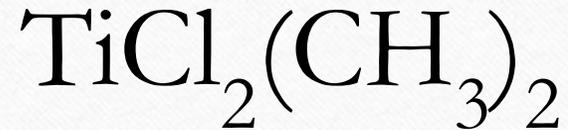


Диметилдихлорид и диэтилдихлорид

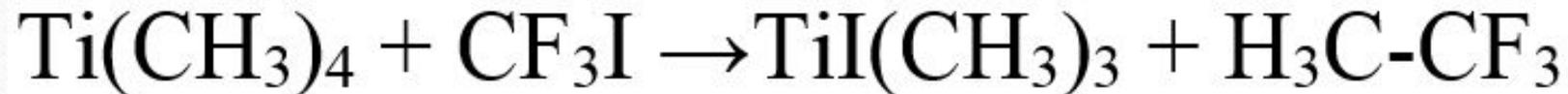
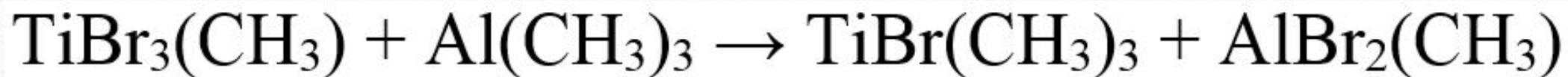
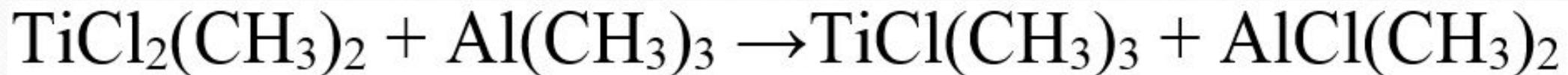
титана



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



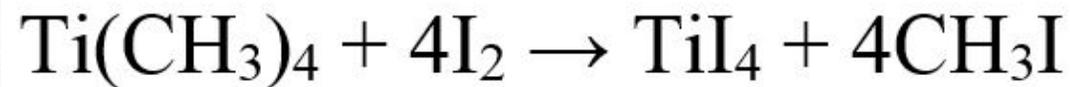
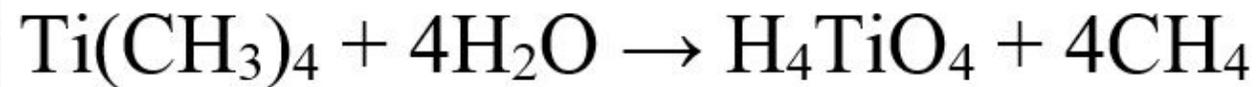
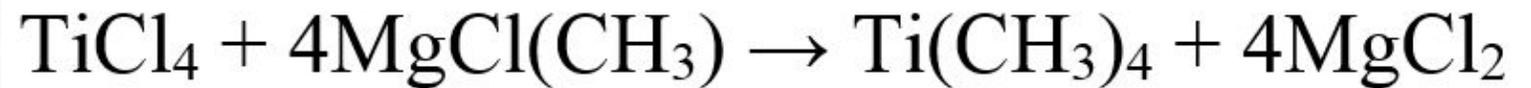
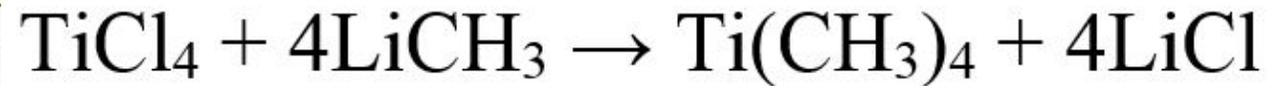
Триалкилмоногалогениды титана



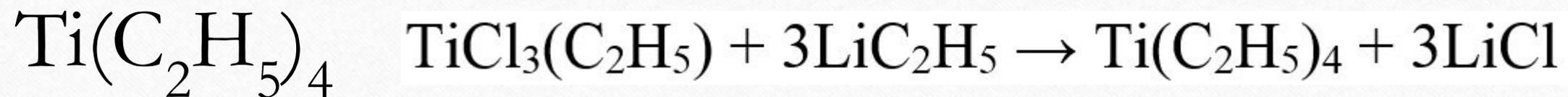
Тетраметилтитан



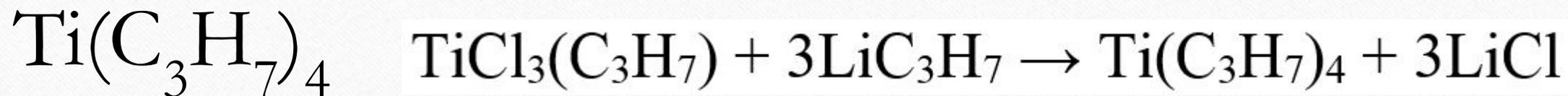
- Блестящие желтые иглообразные кристаллы
- Устойчив лишь при низких температурах
- при температуре выше 0°C спонтанно разлагается



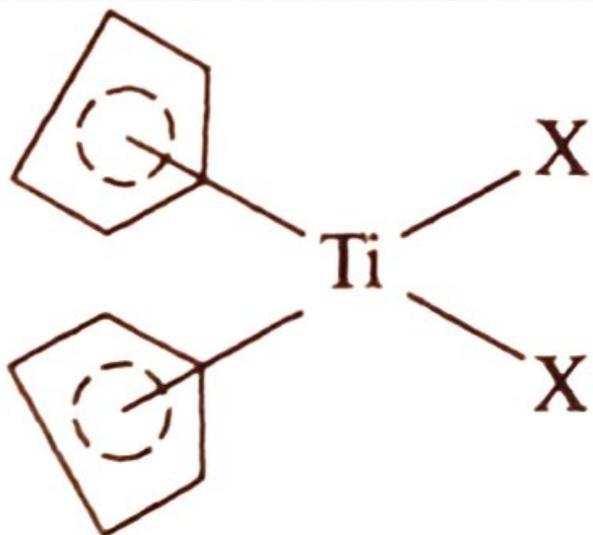
Тетраэтилтитан и тетрапропилтитан



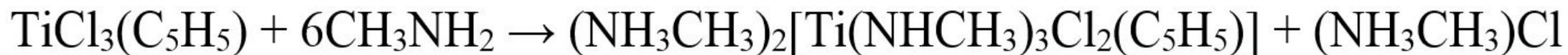
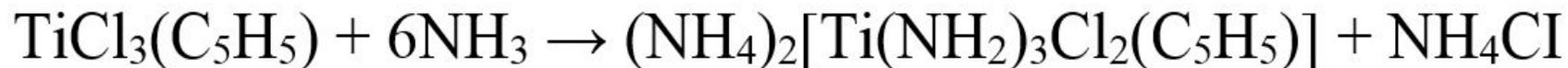
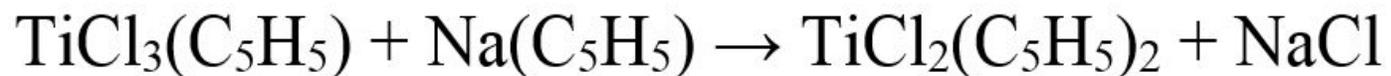
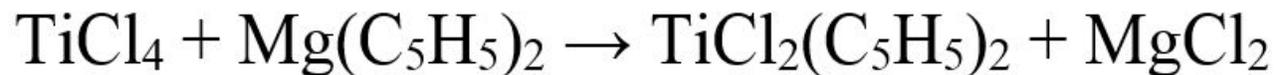
- оранжево-желтые кристаллы
- чрезвычайно неустойчив



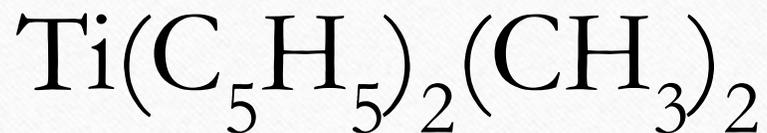
Циклопентадиенилгалогениды титана



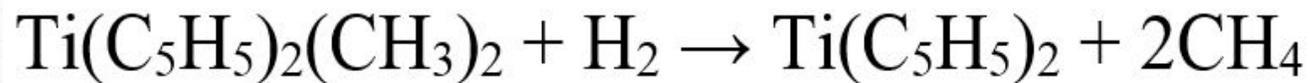
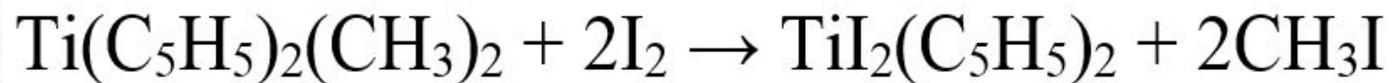
где X=Hal, OR; R=Alk,



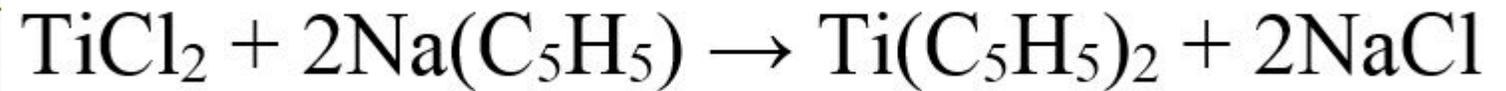
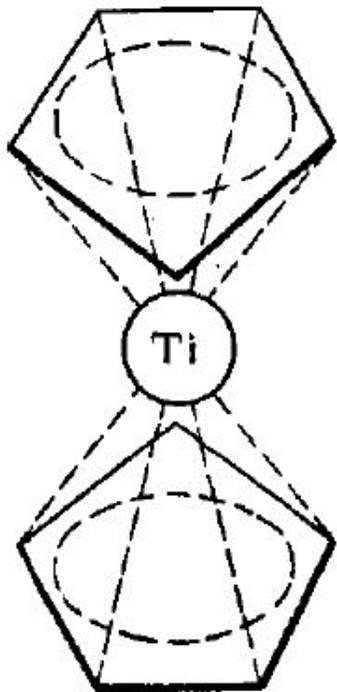
Диметилдициклопентадиенилтитан



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

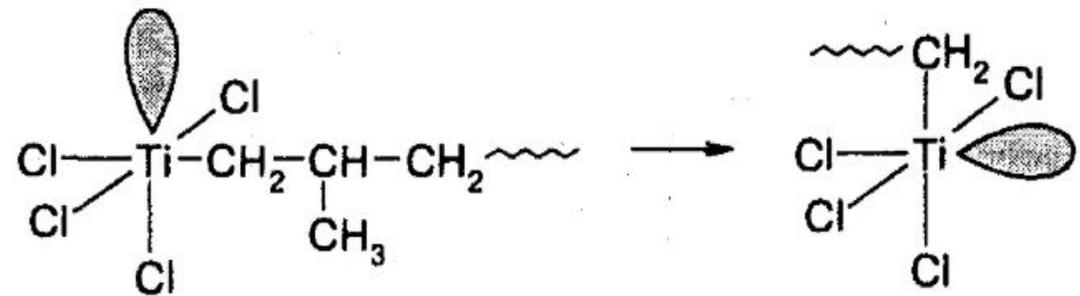
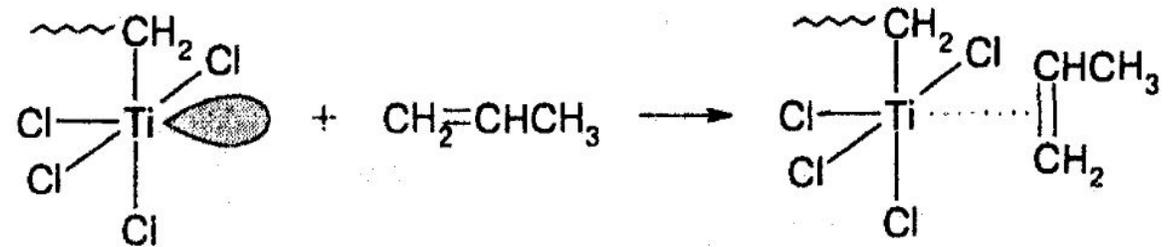


Дициклопентадиенилтитан



- 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

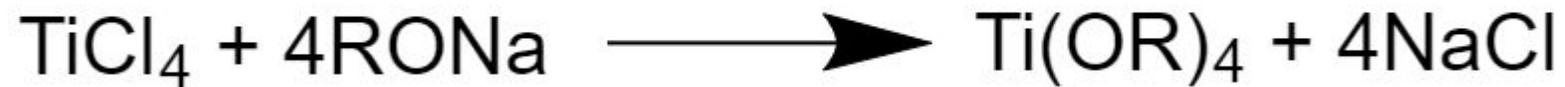
Катализаторы Циглера — Натта



Производные ортотитановой кислоты

В качестве производных ортотитановой кислоты выступают ее эфиры.

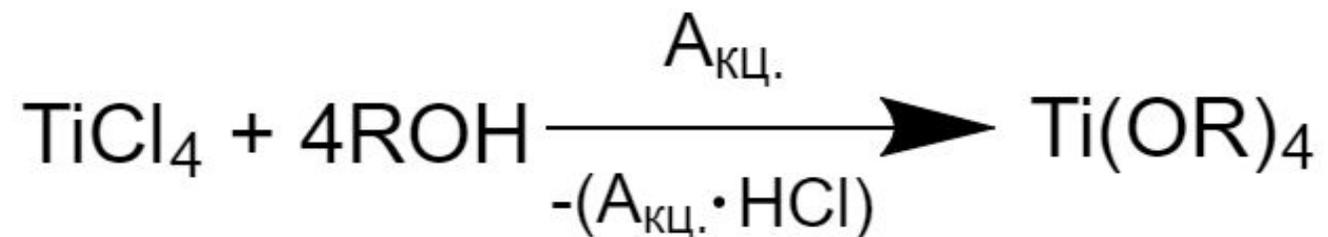
Взаимодействие алколюлятов спиртов с тетрахлоридом титана:



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

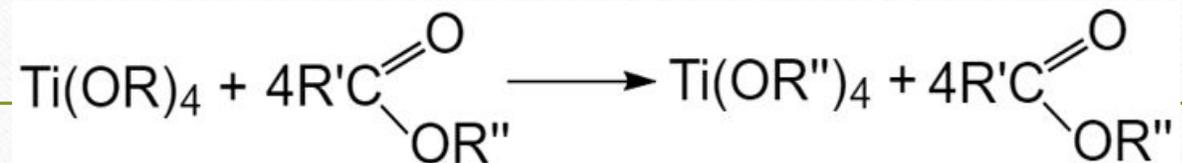
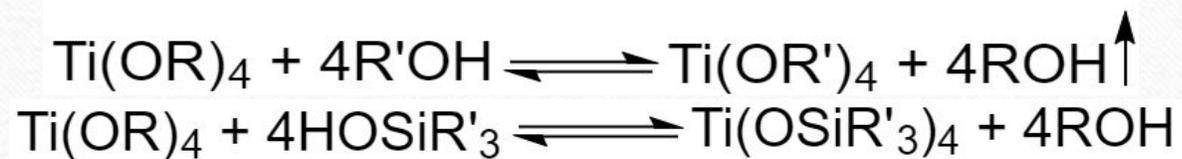
Получение в промышленности

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

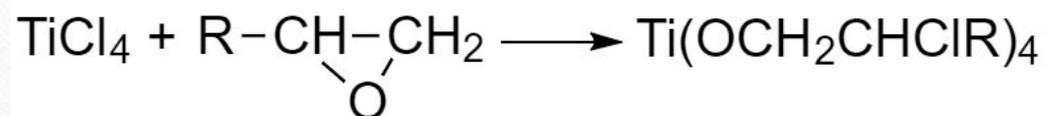


В качестве акцепторов предложено использовать жидкий или газообразный аммиак, формамид или диметилформамид, пиридин.

- Эфиры ортотитановой кислоты способны к реакции переэтерификации:



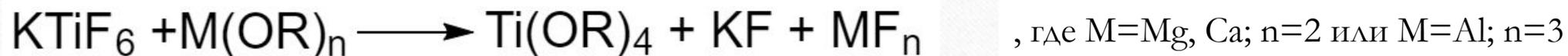
- Тетрахлорид титана реагирует с алкиленоксидами в среде органических растворителей:



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

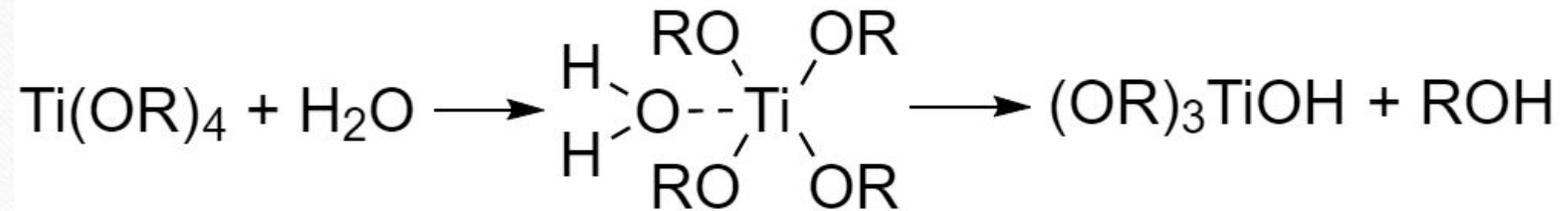


- Обработка натрий- или калийтитангексафторида алкогелятами Mg, Ca, Al :

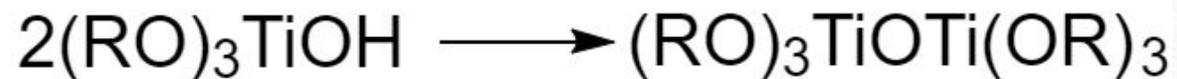


Химические свойства

- Гидролиз эфиров ортотитановой кислоты:



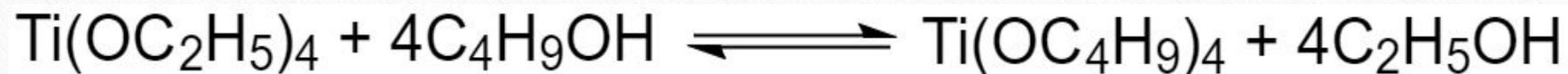
Комплекс распадается на спирт и оксиэфир, который выделить не удастся, так как он немедленно конденсируется, образуя титанооксановую связь:



- Получение олигомерных ортотитанатов при помощи термической конденсации ортотитанатов:



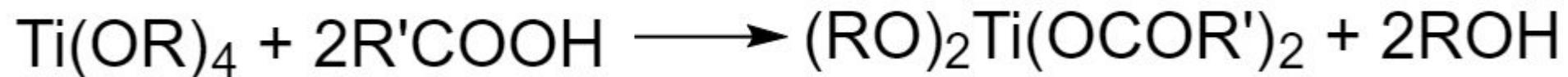
- Реакциями алкоголиза или переэтерификацией можно получать эфиры с другими эфирными группами:



- Взаимодействие ортотитанатов с галогенангидридами кислот:

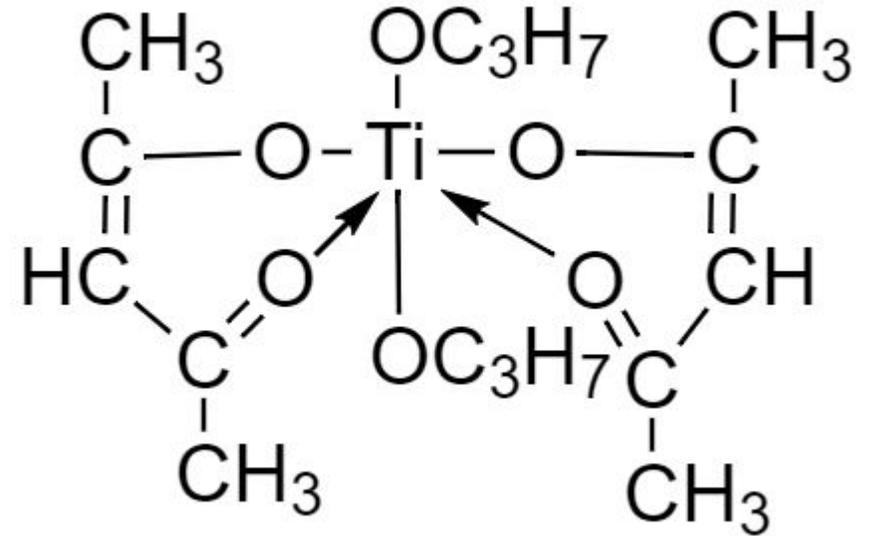
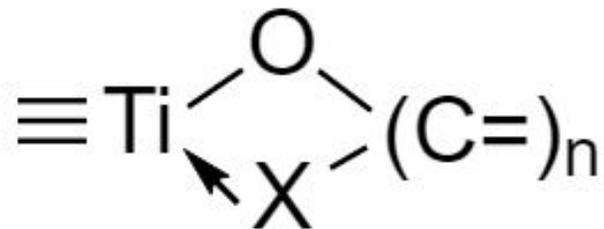


- Реакции ортотитанатов с органическими кислотами или их ангидридами приводят к получению ацильных производных. Достаточно легко происходит образование моно- и диацилатов, дальнейшее замещение осуществить трудно, так как образующиеся ацилаты неустойчивы и легко конденсируются с образованием титанооксановых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



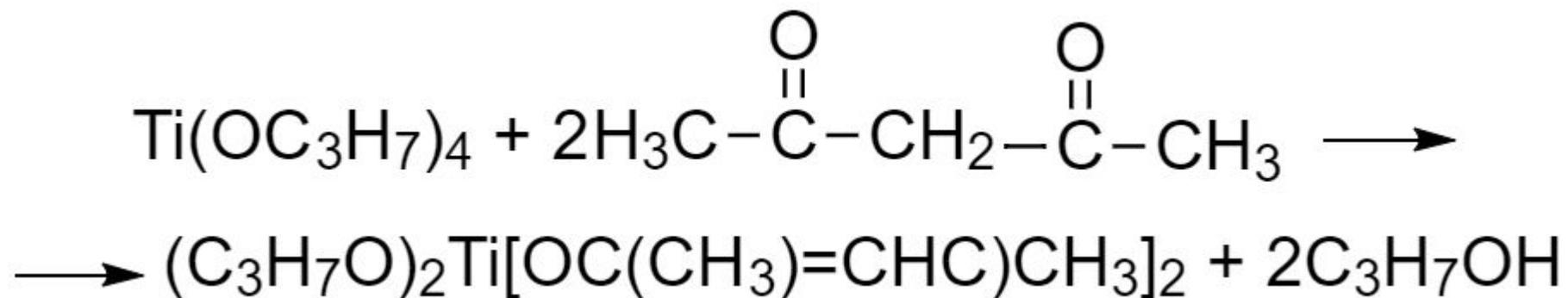
Внутренние комплексы титана (хелаты)

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:

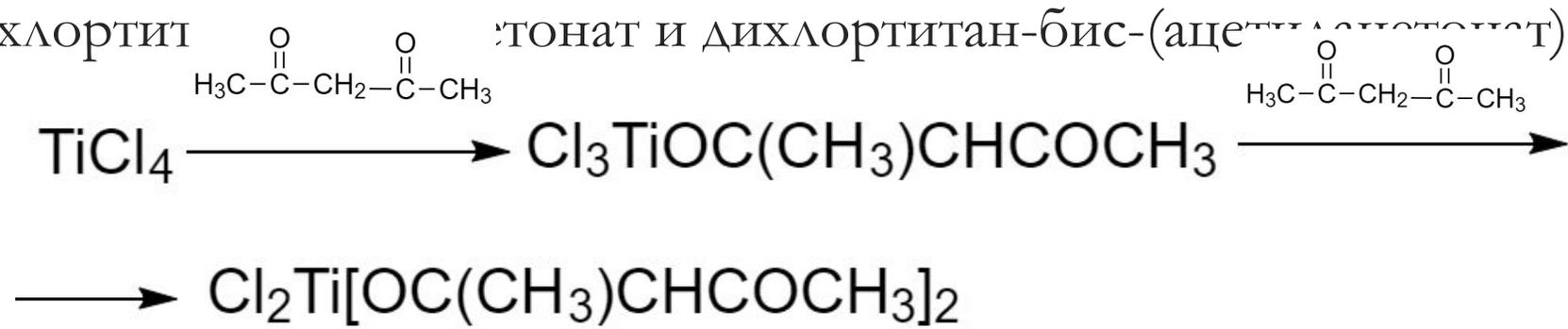


Получение и химические свойства

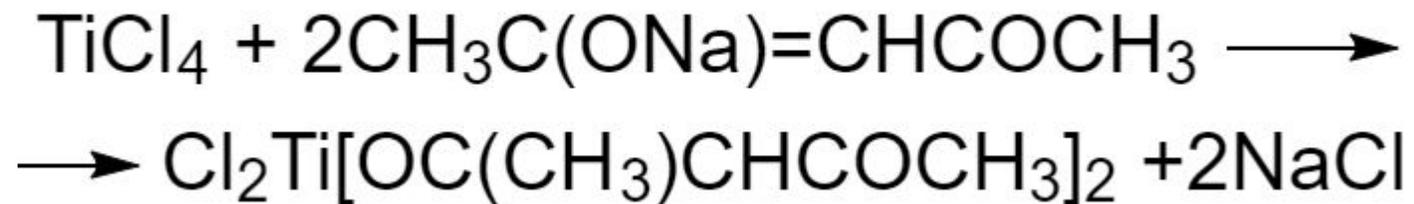
Ацетилацетон легко взаимодействует с ортоэфирами титана, образуя моно- и дизамещенные ацетилацетонатные производные:



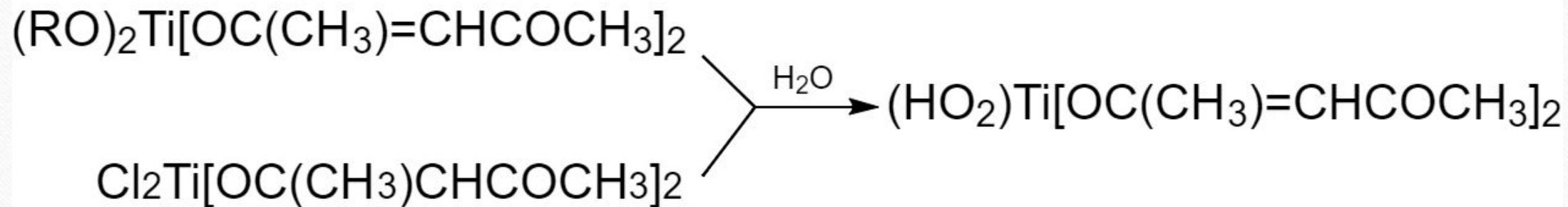
- Реакция между ацетилацетоном и тетрахлоридом титана дает трихлортитонат и дихлортитан-бис-(ацетилацетонат):



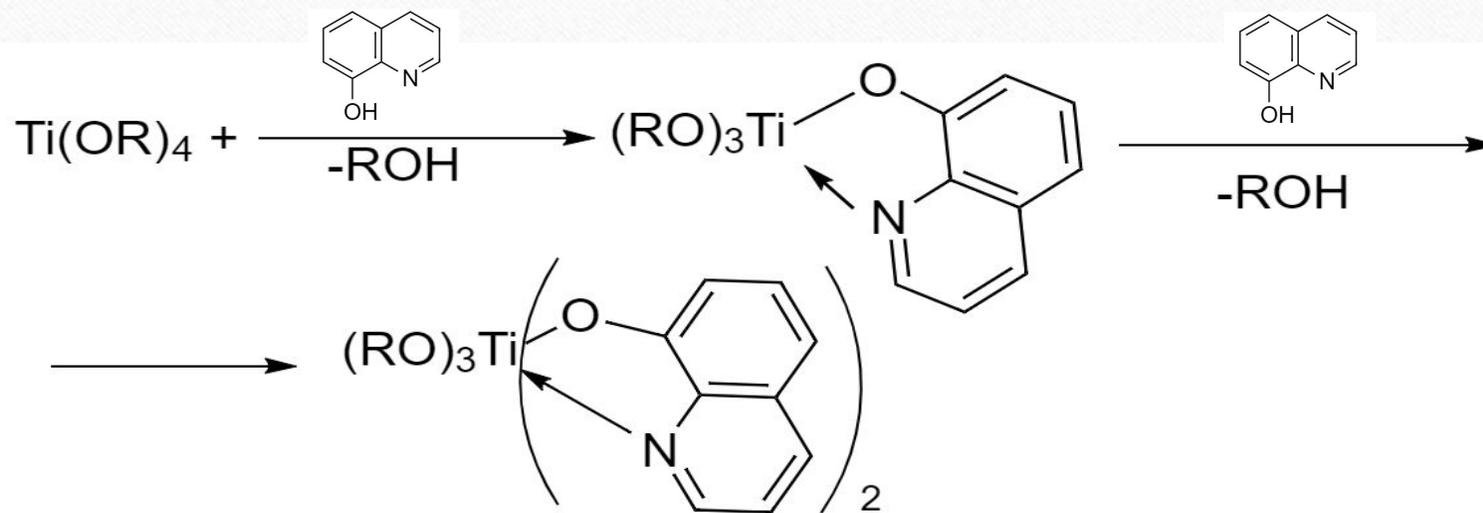
- Эти же соединения могут быть получены из натрийацетилацетона:



- Гидролиз без затрагивания ацетилацетонатной группировки:



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



Применение

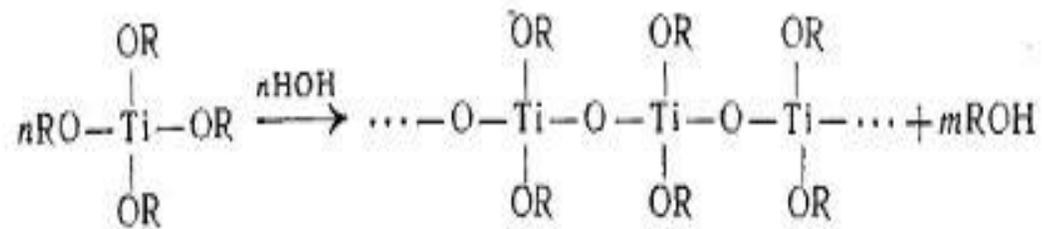
- Эфиры ортотитановой кислоты могут катализировать полимеризацию некоторых непредельных органических соединений, а также реакции переэтерификации эфиров ортокремневой кислоты
- Эфиры ортотитановой кислоты используются в качестве отверждения полиэпоксидов
- Продукт частичного гидролиза бутилтитанат с 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*-C₄H₉):

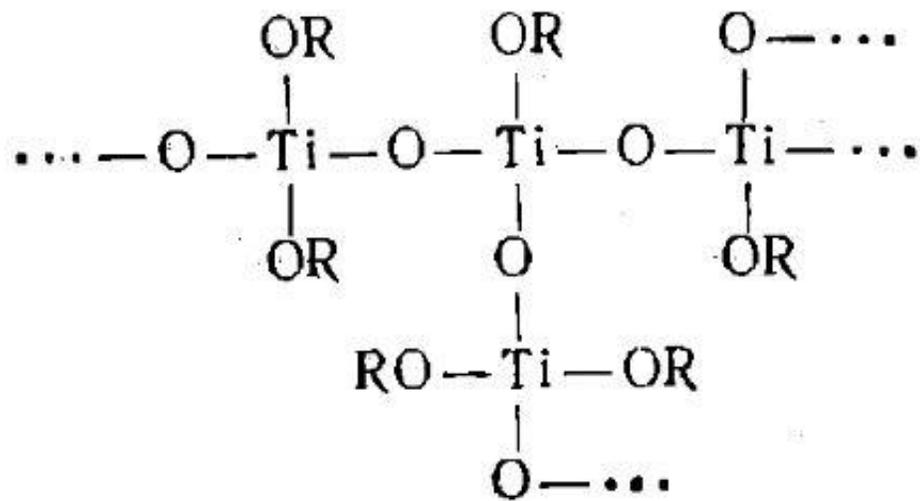


***n*-бутилортотитанат**

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



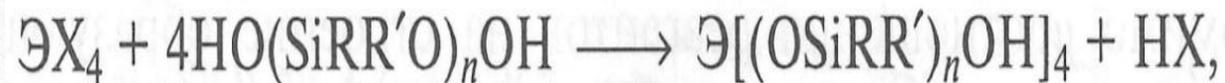
Свойства полимерных титанорганических соединений:

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

Полититаноорганосилоксаны

Реакция гетерофункциональной конденсации

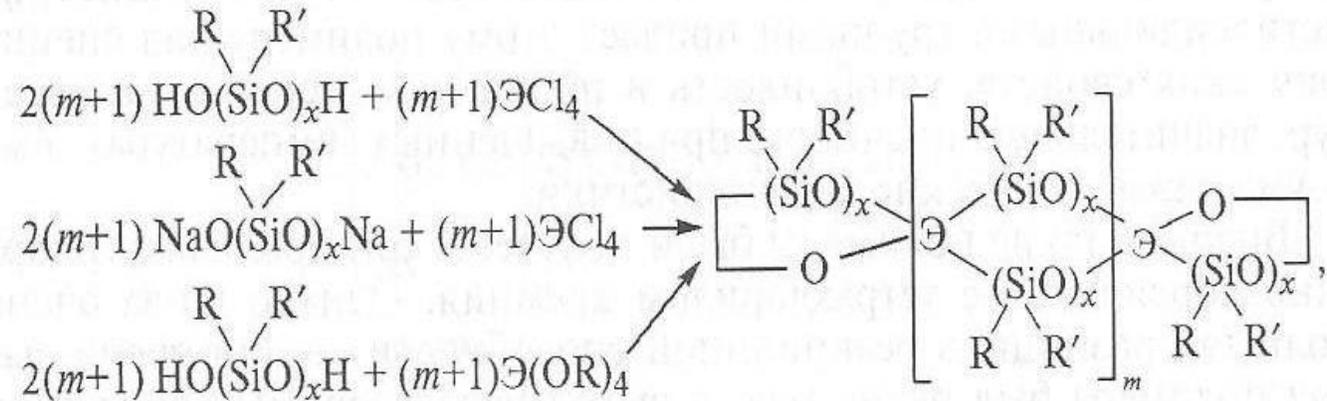
При соконденсации α,ω -диорганодигидроксисилоксанов с такими тетрафункциональными соединениями, как тетрахлориды или тетраалкоксиды кремния, титана, олова и т. д., в мольном соотношении 4:1 могут быть получены олигомеры крестообразного строения:



где $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{—Cl}, \text{—OC}_2\text{H}_5$; $\text{R} = \text{—CH}_3$; $\text{R}' = \text{—C}_6\text{H}_5$; n составляет от нескольких единиц до нескольких десятков.

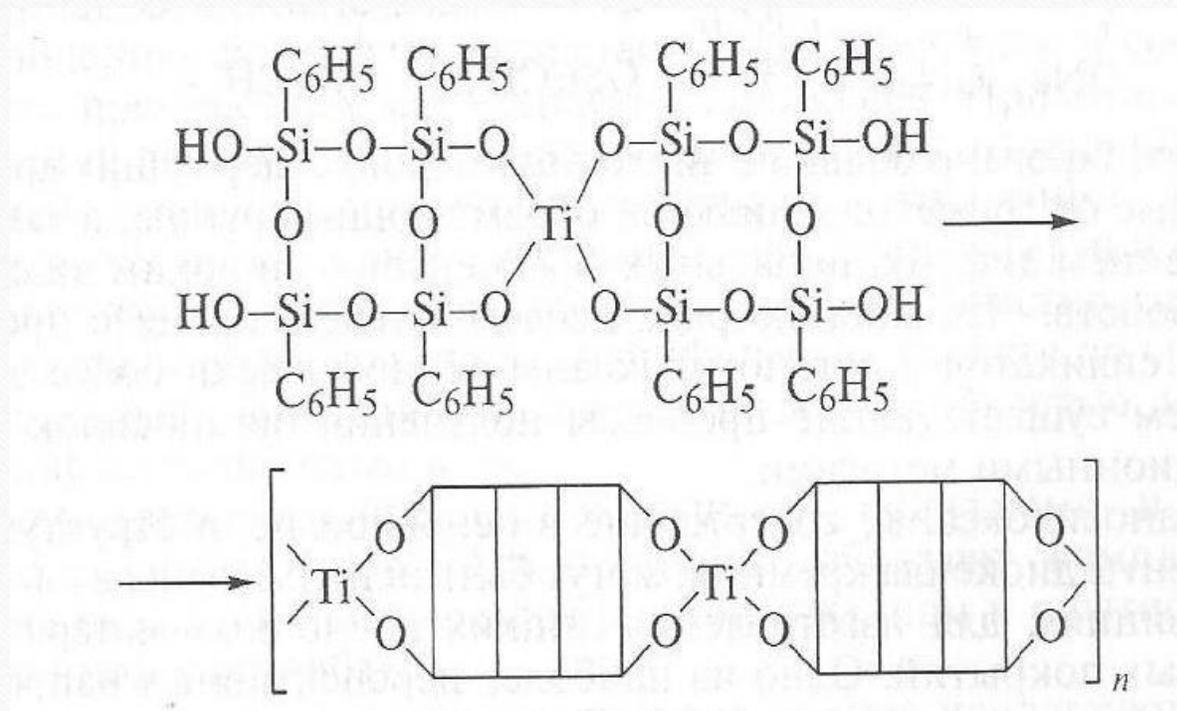
Полититаноорганосилоксаны спироциклического строения

Гетерофункциональная соконденсация ди- и тетрафункциональных мономеров может приводить и к образованию полимеров спироциклической структуры. В качестве дифункционального компонента используют α, ω -дигидрокси- или α, ω -динатрийоксиорганосилоксаны, тетрафункциональным мономером являются соединения типа ΘX_4 (где $\Theta = \text{Si, Ti}$; $X = \text{Cl}$ или алкоксигруппа OR):



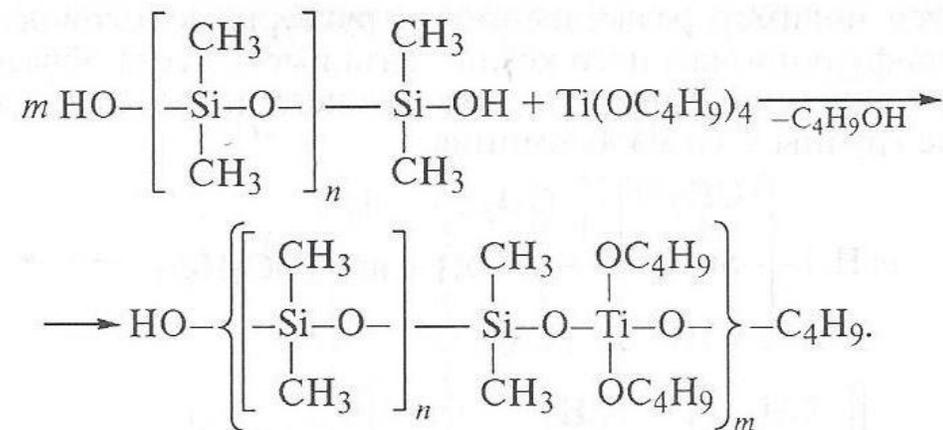
где $\Theta = \text{Si, Ti, Sn}$; $x = 1, 2$.

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 α,ω -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.