

Titan(III)-chlorokomplexe (III) Der Reaktionsverlauf des Titan(III)-chlorids mit Alkylderivaten des Pyridins

M. ZIKMUND, A. VALENT, E. ŠTEPNIČKOVÁ

*Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava*

*Herrn Prof. Dr. Ing. Mikuláš Gregor, korrespondierendes Mitglied
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 65. Geburtstag gewidmet*

Der Reaktionsverlauf der α -Form des Titan(III)-chlorids mit Lösungen von Alkylderivaten des Pyridins in Hexan wurde in einem drehbaren Kugelreaktor untersucht. Das Studium der diffusen Reflexionsspektren und der chemischen Eigenschaften läßt darauf schließen, daß die Reaktion ähnlich wie im Falle von Pyridin verläuft, wobei Verbindungen von veränderlicher Zusammensetzung mit allmählich steigendem Inhalt an chemisch gebundenen Alkylderivat des Pyridins entstehen. Die Endprodukte der Reaktion sind grün gefärbte Komplexe des Typs $[\text{TiCl}_3\text{L}_3]$, die in Benzol aufgelöst, grüne Lösungen bilden. Bei Alkylderivaten des Pyridins, die in der Stellung 2 substituiert wurden, hatten die festen Produkte die Zusammensetzung TiCl_3L_n , wo $n < 2$. In diffusen Reflexionsspektren dieser Verbindungen ist die Elektronenübergangsbande mit dem Maximum bei $18\,300\text{ cm}^{-1}$ das Maß der Chloridbrückenanzahl und die Elektronenübergangsbande mit dem Maximum bei $23\,800\text{ cm}^{-1}$ das Maß der Zahl von Molekülen der Alkylderivate des Pyridins (mit Ausnahme dieser, die in der Stellung 2 substituiert und zum Atom Ti(III) koordiniert sind).

In der Literatur [1] führt man von den Reaktionsprodukten des Titan(III)-chlorids mit den Alkylderivaten des Pyridins, folgende an: das grüne feste Addukt mit γ -Picolin (4-Methylpyridin) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\gamma\text{-pic}$, das grünblaue Addukt mit α -Picolin (2-Methylpyridin) $\text{TiCl}_3 \cdot 2\alpha\text{-pic}$ und das braune Addukt mit 2,6-Lutidin (2,6-Dimethylpyridin) $\text{TiCl}_3 \cdot (2,6\text{-lut})$. Da wir in unserer vorhergehenden Arbeit feststellten, daß während des Reaktionsverlaufes von $\alpha\text{-TiCl}_3$ mit einer Pyridinlösung in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. *n*-Hexan), welche weder die entstandenen Produkte auflösten, noch mit ihnen reagierten, feste Produkte mit allmählich steigendem Inhalt des chemisch gebundenen Pyridins in Glaskugelreaktor entstanden, hielten wir es für notwendig den Reaktionsverlauf des $\alpha\text{-TiCl}_3$ mit 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 4-Ethylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin und 2,4,6-Trimethylpyridin zu verfolgen.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Wasserfreies Titan(III)-chlorid (α -Form), Erzeugnis des Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie in Brno.

n-Hexan und Alkylderivate des Pyridins wurden laut [5, 6] gereinigt, mit Natriumhydrid ausgetrocknet und nach der Destillation unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

Arbeitsverfahren

Die Synthese erfolgte in einem gläsernen Laboratoriumskugelreaktor eigener Konstruktion [3] in schützender Stickstoffatmosphäre. Eine bekannte Menge von Titan(III)-chlorid, dem vorher das sorbierte Titan-tetrachlorid entzogen wurde, ließ man im gläsernen Reaktor mit einer Hexanlösung des Alkylderivats des Pyridins von bekannter Konzentration (0,5—1 M) in beiläufig dreifachem Überschuß reagieren. Während der Reaktion drehte sich der Reaktor ständig, wodurch nicht nur ein intensives Mischen des Systems gesichert wurde, sondern gleichzeitig die festen Teile gemahlt wurden, wodurch mechanisch stetig die Reaktionsproduktschicht von der Oberfläche der festen Ausgangsstoffe entfernt wurde. Bei diesem Verfahren wird die Reaktionszeit beträchtlich herabgesetzt (bis auf 1—2 Stunden) und ein gleichmäßig reagiertes Produkt erhalten. Um die im Verlauf der Reaktion eintretenden Veränderungen der Zusammensetzung und der Eigenschaften des festen Reaktionsproduktes feststellen zu können, wurde seine Suspension in der Hexanlösung des nichtreagierten Pyridins in bestimmten Intervallen (meistens nach 10, 20 usw. -minutenlangem Reagieren) in eine gläserne, zum Filtrieren in der Stickstoffschutzatmosphäre dienende Apparatur gebracht. Hier wurde die Suspension abgesaugt, über der Glasfritte mit Hexan gewaschen und in der Stickstoffatmosphäre in Ampullen für Analysenzwecke dosiert, bzw. es wurde zu weiteren Untersuchungen verwendet (diffuse Reflexionsspektren, magnetische Suszeptibilität, Löslichkeit).

Die Analyse wurde ähnlich, wie in den Arbeiten [1, 4] beschrieben ist, durchgeführt. Die diffusen Reflexionsspektren der pulverigen Proben wurden mit dem Spektralphotometer CF-4 Optica Milano und mit einer Apparatur, die zur Arbeit in der inerten Atmosphäre adaptiert wurde, aufgenommen [7]. Beim Füllen der Küvetten hat man anstatt der Glove-box die Arbeit in geschlossenen Apparaturen gewählt, die bei der Synthese der Komplexverbindungen in der inerten Atmosphäre üblich ist. Bei Messungen diente das Magnesiumkarbonat als Verdünnungsmaterial, bzw. als Standard.

Ergebnisse und Diskussion

Im allgemeinen war der Reaktionsablauf des Titan(III)-chlorids mit dem 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin und 4-Ethylpyridin ähnlich wie bei der Reaktion mit dem Pyridin [2], wobei man als Endprodukt einen lichtgrünen festen Stoff der Zusammensetzung $TiCl_3L_3$ erhielt. Bei den Reaktionen des Titan(III)-chlorids mit 2-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin und 2,4,6-Trimethylpyridin sind violettbraune bis violettgraue feste Produkte der Zusammensetzung $TiCl_3L_n$ entstanden, in denen $n < 2$.

An der Oberfläche der festen Phasen veränderlicher Zusammensetzung können im Verlauf der Reaktionen auch mehrkernige, eventuell einkernige Komplexe, wie z. B. $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6\text{L}_4]$ u. a. entstehen, wodurch ihre Löslichkeit in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln begründet ist.

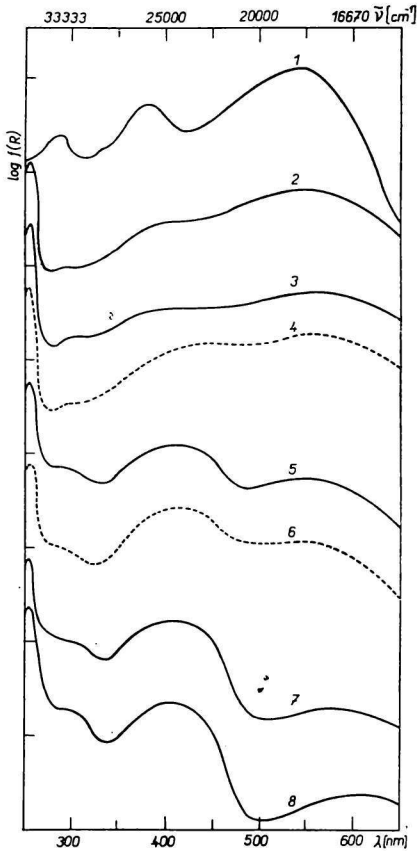


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren fester Produkte der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot \text{L}_n$ im System $\alpha\text{-TiCl}_3\text{—L}$.

1. $n = 0$; 2. $\text{L} = 4\text{-Mepy}$, $n = 0,5$; 3. $\text{L} = 4\text{-Mepy}$, $n = 0,8$; 4. $\text{L} = 4\text{-Etpy}$, $n = 1,0$; 5. $\text{L} = 4\text{-Mepy}$, $n = 1,5$; 6. $\text{L} = 4\text{-Etpy}$, $n = 1,5$; 7. $\text{L} = 4\text{-Mepy}$, $n = 2,7$; 8. $\text{L} = 4\text{-Mepy}$, $n = 3,0$.

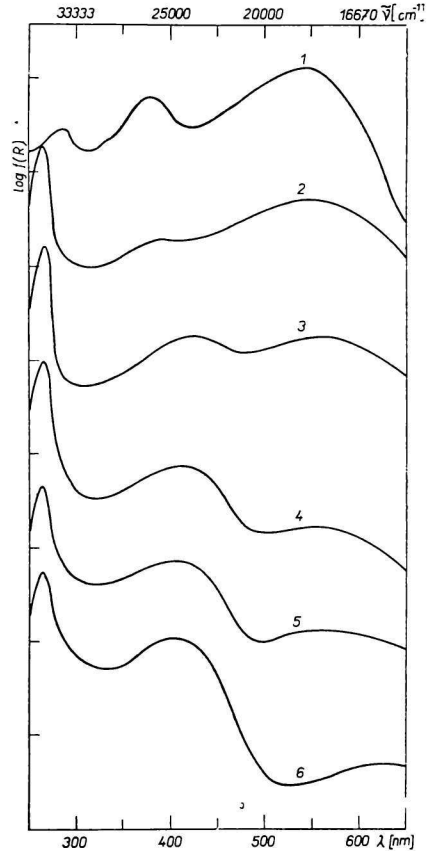


Abb. 2. Diffuse Reflexionsspektren fester Produkte der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot \text{L}_n$ im System $\alpha\text{-TiCl}_3\text{—3-Mepy}$.

1. $n = 0$; 2. $n = 0,2$; 3. $n = 1,4$; 4. $n = 2,0$; 5. $n = 2,5$; 6. $n = 3,0$.

*Reaktionsprodukte des Titan(III)-chlorids mit 3-Methylpyridin,
4-Methylpyridin und 4-Ethylpyridin*

TiCl_3L_n	Färbung des festen Produkts	Färbung der Benzollösung
$n \sim 0,2$	dunkelviolet	braungrün
$n \sim 0,5$	braunviolet	braungrün
$n \sim 1,0$	dunkelbraun	grasgrün
$n \sim 2,0$	grünbraun	grasgrün
$n \sim 2,5$	braungrün	grasgrün
$n = 3,0$	lichtgrün	gelbgrün

Der Verlauf der diffusen Reflexionsspektren der Reaktionsprodukte des Titan(III)-chlorids mit 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin und 4-Ethylpyridin (Abb. 1, 2) ist teils gegenseitig, teils zu dem Verlauf der diffusen Reflexionskurven der Reaktionsprodukte des Titan(III)-chlorids mit Pyridin [2] analog. Das weist auf ihre analoge Struktur hin. Weder die Lokalisierung des Substituenten in der Lage 3 und 4, noch der Austausch der Methylgruppe für eine Ethylgruppe kommt in den diffusen Reflexionsspektren deutlich zum Ausdruck.

Das koordinierte Pyridin und seine Alkylderivate ermöglichen die Entstehung der Elektronenübergangsspektren des Typs $L \leftarrow M$, da diese zum Unterschied von den gesättigten Amininen das Stickstoffatom in das zyklische System eingliedert haben und können folglich teils als σ -Elektronendonore, teils als π -Elektronenakzeptore wirken. Im Bezug auf die π -Akzeptorenkapazität können Pyridin und seine Derivate in die Reihe [8] eingereiht werden: Pyridin \geq 4-Alkylpyridine $>$ 3-Alkylpyridine \geq 3,4-Lutidin $>$ 3,5-Lutidin.

In diffusen Reflexionsspektren der untersuchten Produkte (Abb. 1, 2) kann man die Elektronenübergangsbande bei $18\,300\text{ cm}^{-1}$ in Zusammenhang mit dem Übergang des π -Elektrons aus dem Chloratom als Brückenelektronendonorligand in vakante d -Orbitale des Titanatoms bringen. Da $\alpha\text{-TiCl}_3$ ein Schichtkoordinationspolymer ist, in welchem das Atom Ti(III) oktaedrisch mit den Atomen Cl(-I), die Brücken mit dem Atom Ti(III) in der Umgebung bilden, koordiniert ist [9], ist diese Bande am intensivsten gerade in $\alpha\text{-TiCl}_3$.

Im Verlauf der Reaktion kommt es zum allmählichen Unterbrechen der einzelnen Brücken Ti—Cl—Ti durch die Pyridinmoleküle, resp. seine Alkylderivate, während seiner gleichzeitigen Koordination bei Erhaltung der Schichtenordnung solange die genügende Anzahl der geeignet angeordneten Brücken existiert. Daher entstehen feste Phasen von veränderlicher Zusammensetzung mit allmählich steigendem Inhalt koordinierter Pyridinmoleküle, was sich durch die Entstehung und den allmählichen Wuchs der Elektronenübergangsbande bei $23\,800\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar macht. Es kann angenommen werden, daß dadurch der Übergang des d -Elektrons aus dem Atom Ti(III) in die relativ

niedrig gelegenen antibindende molekulare Orbitale des Pyridins, bzw. seiner Alkylderivate erfolgt ist. Im Endprodukt $[\text{TiCl}_3\text{L}_3]$ sind keine Chloridbrücken mehr, aber nur Endchloridatome und deshalb löscht sich die Bande bei $18\,300\text{ cm}^{-1}$ aus. Dagegen ist hier der Höchstinhalt der koordinierten Moleküle der Alkylderivate des Pyridins und die Bande hat bei $23\,800\text{ cm}^{-1}$ die Höchstinintensität.

Infolge der sterischen Behinderung jedoch kommt es zur erzwungenen Abneigung der aromatischen Ringe, die in den Winkelstellungen der Oktaeder koordiniert wurden, wie es sich bei den Alkylderivaten des Pyridins verhält, die in der Stellung 2 resp. 2 u. 6 [10] substituiert wurden. Meistens wird die Entstehung der entsprechenden Ladungsübergangsbande unterdrückt. In einem solchen Fall wird auch geläufigerweise keine größere Anzahl der Moleküle des Alkylderivates des Pyridins, als 2 (siehe z. B. [1, 10]) koordiniert. In Übereinstimmung damit wird bei angeführten experimentellen Bedingungen

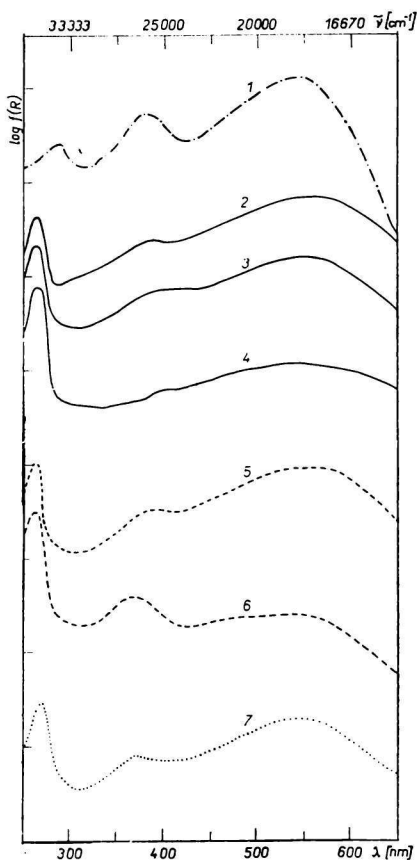


Abb. 3. Diffuse Reflexionsspektren fester Produkte der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot \text{L}_n$ im System $\alpha\text{-TiCl}_3\text{—L}$.

1. $n = 0$; 2. $\text{L} = 2\text{-Mepy}$, $n = 0,1$; 3. $\text{L} = 2\text{-Mepy}$, $n = 0,5$; 4. $\text{L} = 2\text{-Mepy}$, $n = 1,0$; 5. $\text{L} = 2,4\text{-Mepy}$, $n = 0,2$; 6. $\text{L} = 2,4\text{-Mepy}$, $n = 1,5$; 7. $\text{L} = 2,4,6\text{-Mepy}$, $n = 0,2$.

bei 2-Methylpyridin beiläufig nach fünfständigen Reagieren nur ein blaßlila festes Produkt stochiometrischer Zusammensetzung $TiCl_3 \cdot (2-Mepy)$ gewonnen, welches in Benzol teilweise zu einer graugrünen Lösung löslich ist. In diffusen Reflexionsspektrum dieses Stoffes ist die Elektronenübergangsbande nur sehr undeutlich (Abb. 3). Ebenso sind auch die analogen Elektronenübergangsbanden undeutlich, die 2,4-Dimethylpyridin und 2,4,6-Trimethylpyridin (Abb. 3) entsprechen. Der letzte dieser Stoffe reagierte mit Titan(III)-chlorid sehr schwer und das nicht nur in der Form der Hexanlösung, aber auch in reinem Zustand.

Die Ladungsübergangsbanden sind hiemit empfindliche Indikatoren der Bindungsart der Chloridatome und der Pyridinmoleküle, resp. seiner Alkylderivate in den untersuchten Verbindungen.

CHLOROKOMPLEXY TITANITÉ (III)
PRIEBEH REAKCIE CHLORIDU TITANITÉHO S ALKYLDERIVÁTI
PYRIDÍNU

M. Zikmund, A. Valent, L. Šteplíková

Ústav anorganickéj chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava

Sledoval sa priebeh reakcie α -formy chloridu titanitého s roztokmi alkylderivátov pyridínu v hexáne v otáčavom guľovom reaktore. Na základe štúdia difúzných reflexných spektier a chemických vlastností získaných produktov sa usudzuje, že reakcia prebieha obdobne ako v prípade pyridínu, pričom vznikajú nestechiometrické zlúčeniny s postupne stúpajúcim obsahom chemicky viazaného alkylderivátu pyridínu. Konečnými produktmi reakcie sú zeleno sfarbené komplexy typu $[TiCl_3L_n]$, rozpustné v benzéne na zelené roztoky. Pri alkylderivátoch pyridínu, substituovaných v polohe 2, mali tuhé produkty zloženie $TiCl_3L_n$, kde $n < 2$. V difúzných reflexných spektrách týchto zlúčenín pás prenosu náboja s maximom pri $18\ 300\ cm^{-1}$ je mierou počtu chloridových mostíkov a pás prenosu náboja s maximom pri $23\ 800\ cm^{-1}$ je mierou počtu molekúl alkylderivátov pyridínu (s výnimkou tých, ktoré sú substituované v polohe 2), koordinovaných na atóme Ti(III).

ХЛОРОКОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА (III)
РЕАКЦИЯ ХЛОРИДА ТРЁХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА С АЛКИЛПРОИЗВОДНЫМИ
ПИРИДИНА

М. Зикмунд, А. Валент, Л. Штепличкова

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Изучался ход реакции α -формы хлорида трёхвалентного титана с растворами алкилпроизводных пиридина в гексане во вращающемся шаровом реакторе. На основе изучения диффузионных рефлексных спектров и химических свойств полученных

продуктов предполагается, что реакция протекает таким же образом, как и в случае пиридина, причем образуются нестехиометрические соединения с постепенно возрастающим содержанием химически связанного алкилпроизводного пиридина. Конечные продукты реакции — зеленоокрашенные комплексы типа $[\text{TiCl}_3\text{L}_n]$, которые при растворении в бензоле дают растворы, окрашенные в зеленый цвет. Алкилпроизводные пиридина, замещенные в положении 2, дают твердые продукты состава TiCl_3L_n , где $n < 2$. В диффузионных рефлексных спектрах этих соединений полоса переноса заряда с максимумом при $18\ 300\ \text{см}^{-1}$ является мерой числа хлоридных мостиков и полоса переноса заряда с максимумом при $23\ 800\ \text{см}^{-1}$ является мерой числа молекул алкилпроизводных пиридина (за исключением тех, которые замещены в положении 2), координированных на атоме Ti(III).

Preložila T. Dillingarová

LITERATUR

1. Fowles G. W. A., Hoodless R. A., *J. Chem. Soc.* **1963**, 33.
2. Zikmund M., Valent A., Blažeková M., Štepiňková L., *Chem. zvesti* **20**, 775 (1966).
3. Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 723 (1965).
4. Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 854 (1965).
5. Keil B. (red.), *Laboratorní technika organické chemie*, 728, 753. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
6. Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R., *Purification of Laboratory Chemicals*, 194, 214, 277. Pergamon Press, Oxford 1966.
7. Zikmund M., Blažeková M., Obert T., *Chem. zvesti* **21**, 115 (1967).
8. Cabral J. de O., King H. C. A., Nelson S. M., Shepherd T. M., *J. Chem. Soc. (A), Inorg., Phys., Theor.* **1966**, 1348.
9. Natta G., Corradini G., Bassi I. W., Porri L., *Atti Accad. Nazionale dei Lincei, Ser. 8, Rendiconti* **24**, 121 (1958).
10. Brown D. H., Nuttall R. H., Sharp D. W. A., *J. Chem. Soc. (A), Inorg., Phys., Theor.* **1966**, 1031.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1967

Adresse der Autoren:

Ing. RNDr. Miroslav Zikmund, CSc., RNDr. Aladár Valent, Ing. Ludmila Štepiňková, Ústav anorganické chemie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.