

Chlorokomplexy titanité (II)

Priebeh reakcie chloridu titanitého s pyridínom za tvorby komplexu [TiCl₃(py)₃]

M. ZIKMUND, A. VALENT, M. BLAŽEKOVÁ, E. ŠTEPNIČKOVÁ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

*Venované prof. RNDr. PhMr. Stanislavovi Škramovskému, DrSc.,
k 65. narodeninám*

Sledoval sa priebeh reakcie α -formy chloridu titanitého s roztokom pyridínu v hexáne alebo v benzéne v otáčavom guľovom reaktore. Na základe štúdia difúzných reflexných spektier a chemických vlastností získaných produktov sa usudzuje, že reakcia prebieha za tvorby nestechiometrických zlúčenín s postupne stúpajúcim obsahom chemicky viazaného pyridínu, ktoré sa v ďalšom priebehu reakcie rozpadávajú až na molekuly [TiCl₃(py)₃].

Z komplexov vznikajúcich reakciou chloridu titanitého s pyridínom sa v literatúre [1—4] uvádza len zeleno sfarbený adukt TiCl₃ · 3py. Keďže pracovné postupy pri jeho príprave boli nedostatočne charakterizované, uviedli sme v našej predchádzajúcej práci [5] spôsob jeho syntézy reakciou α -TiCl₃ s roztokom pyridínu v indiferentnom rozpúšťadle (napríklad v *n*-hexáne), ktoré nerozpúšťa vznikajúce produkty, ani s nimi nereaguje. V tejto práci sledujeme priebeh reakcie α -TiCl₃ s roztokom pyridínu v uhľovodíkových rozpúšťadlách (*n*-hexáne a benzéne) v sklenom otáčavom guľovom reaktore [6] na základe štúdia ich difúzných reflexných spektier a chemických vlastností.

Experimentálna časť

Syntéza a analýza sa uskutočnila obdobným postupom ako v práci [5], s tým rozdielom že sa v priebehu syntézy neodoberali vzorky kvapaliny nad zrazeninou na analýzu, ale sa po určitej vopred zvolenej reakčnej dobe suspenzia tuhého reakčného produktu v roztoku nezreagovaného pyridínu v uhľovodíkovom rozpúšťadle premiestila do skleného zariadenia na filtráciu v ochrannej dusíkovej atmosfére, kde sa odsala, premyla na sklenej frite *n*-hexánom a vysušila prúdom dusíka. Suchý produkt sa potom v ochrannej dusíkovej atmosfére dávkoval do sklenených baničiek na analýzu, prípadne do iných zariadení na ďalšie štúdium (difúzne reflexné spektrá, magnetická susceptibilita, rozpustnosť).

Absorpčné spektrá roztokov a difúzne reflexné spektrá práškových vzoriek sa merali na spektrálnom fotometri CF-4 fy *Optica Milano* na zariadeniach adaptovaných na prácu v inertnej atmosfére [7, 8]. Skúmané tuhé vzorky sa riedili práškovým uhlíčitánom horečnatým, ktorý sa použil aj ako referenčný materiál.

Výsledky a diskusia

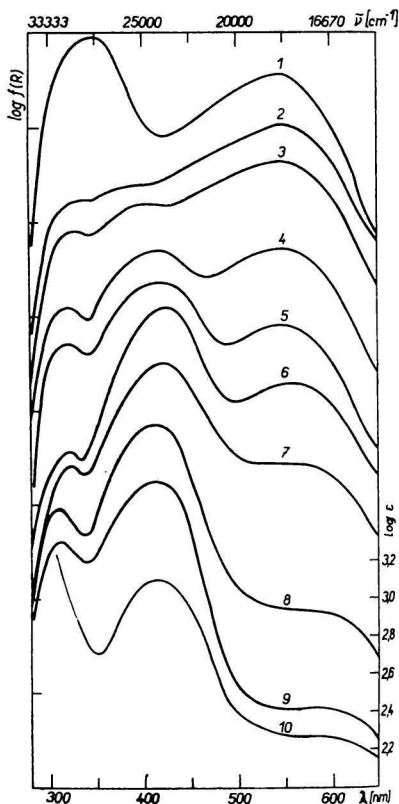
Ak tuhý chlorid titanitý reaguje za tvorby tuhých produktov nerozpustných v kvapalnom disperznom prostredí, reakcia prebieha spravidla veľmi pomaly (napríklad až 20

hodín za ustavičného miešania [4, 5, 9] alebo za zvýšenej teploty v zatavených trubiciach [10], prípadne 50 hodín za varu pod spätným chladičom [11], alebo dokonca niekoľko dní pri ponechaní reakčnej zmesi v klude [12]). Za takýchto podmienok možno len veľmi obťažne sledovať priebeh reakcie, keďže v tuhej reakčnej sústave sú spravidla v jednotlivých časových intervaloch vedľa seba východiskové zložky, medziprodukty i konečné produkty v málo reprodukovateľných vzájomných pomeroch v závislosti od vonkajšej a vnútornej difúzie, ako aj od kryštalochemickej premeny, ktoré sú ovplyvnené rozmanitými faktormi (hrúbka, zrnitosť a veľkosť povrchu tuhých zložiek, koncentrácia, spôsob miešania a teplota roztoku a i.). Okrem toho bývajú ťažkosti s dlhodobým udržiavaním ochrannej atmosféry nad reagujúcou sústavou.

Uvedené komplikácie sa do značnej miery odstránia, ak sa reakcia uskutoční v sklenom otáčavom guľovom reaktore [6], kde sa mlecím účinkom sklenených guľôčok kontinuálne mechanicky odstraňuje vrstvička tuhého reakčného produktu z povrchu nezreagovaného chloridu titanitého, čím sa reakčná doba v závislosti od podmienok skrúti až na 1–2 hodiny [5] a získa sa podstatne rovnomernejšie zreagovaný produkt. S ohľadom na to sa v tejto práci postupovalo analogickým spôsobom, pričom sa použil 0,5 M roztok pyridínu v hexáne v trojnásobnom nadbytku (porov. [5] obr. 1).

Difúzne reflexné spektrá tuhých produktov, izolovaných vo zvolených časových intervaloch (po 10 minútach až po 4 hodinách reagovania), sú na obr. 1 s uvedením analyticky stanoveného stechiometrického zloženia produktu.

Difúzne reflexné spektrum kryštalického $\alpha\text{-TiCl}_3$ (obr. 1, krivka 1) má vo viditeľnej oblasti dva intenzívne pásy s maximami pri $18\,300\text{ cm}^{-1}$ (čo je v súhlase s [13], zatiaľ čo v [14] sa udáva $19\,000\text{ cm}^{-1}$) a pri $29\,000\text{ cm}^{-1}$ (podľa [14] pri $27\,500\text{ cm}^{-1}$, zatiaľ čo v [13] sa toto maximum neuvádza). Maximum pri $18\,300\text{ cm}^{-1}$ možno charakterizovať ako pás prenosu π -elektrónu z elektrónodonorného liganda do jednotlivých vakantných d -orbitalov titánu: $\text{Ti}^{\text{III}}(d) \leftarrow \text{Cl}^-(\pi)$ v súhlase s [13], avšak v rozpore s [14], kde sa tento pás charakterizuje ako prechod ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$, čo nie je v súlade s jeho veľkou intenzitou. Takémuto $d-d$ prechodu zodpovedá málo intenzívny asymetrický pás pri $13\,800\text{ cm}^{-1}$ [13] (podľa



Obr. 1. Difúzne reflexné spektrá tuhých produktov v sústave $\alpha\text{-TiCl}_3$ –pyridín.

1. $\alpha\text{-TiCl}_3$; 2. $\text{TiCl}_3 \cdot 0,7\text{py}$; 3. $\text{TiCl}_3 \cdot 0,9\text{py}$; 4. $\text{TiCl}_3 \cdot 1,3\text{py}$; 5. $\text{TiCl}_3 \cdot 1,7\text{py}$; 6. $\text{TiCl}_3 \cdot 2,1\text{py}$; 7. $\text{TiCl}_3 \cdot 2,3\text{py}$; 8. $\text{TiCl}_3 \cdot 2,9\text{py}$;
9. $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$; 10. absorpčné spektrum roztoku $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$ v benzéne.

[14] pri $14\,300\text{ cm}^{-1}$ (na obr. 1 nie je zobrazený), ktorého prehyb pri ca $12\,000\text{ cm}^{-1}$ poukazuje na rozštiepenie termu 2E_g zložkami ligandového poľa o nižšej symetrii v kryštálovej štruktúre alebo v dôsledku Jahnovho—Tellerovho efektu. Keďže z hľadiska sily ligandového poľa je medzi koncovými a mostíkovými chloridovými atómami len veľmi malý rozdiel [13], reflexné spektrum $\alpha\text{-TiCl}_3$ sa takmer nelíši od absorpčného spektra iónov TiCl_3^{3-} , vznikajúcich rozpustením TiCl_3 v eutektiku LiCl—KCl pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ (maximum pásu pri $13\,000\text{ cm}^{-1}$) [20]. Táto interpretácia je v súhlase aj s prácou [15], kde sa pre ión TiCl_3^{3-} uvádza hodnota parametra rozštiepenia ligandového poľa $Dq = 1370\text{ cm}^{-1}$.

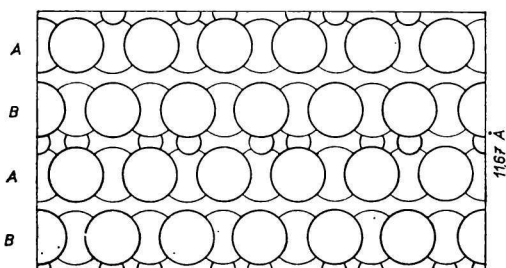
So vzrastajúcim obsahom chemicky viazaného pyridínu možno na difúznych reflexných spektrách vznikajúcich produktov pozorovať výrazné zmeny. Asi po 10 minútach sa na 1 mól TiCl_3 viaže približne 0,7 mólu pyridínu, pričom pôvodné fialové sfarbenie $\alpha\text{-TiCl}_3$ nadobudne hnedastý odtieň. Táto nepatrná vizuálna zmena sa prenikavo prejaví na difúznom reflexnom spektre produktu (obr. 1, krivka 2), kde sa zníži intenzita pásu pri $18\,300\text{ cm}^{-1}$ a poklesne intenzívny pás s maximom pri $29\,000\text{ cm}^{-1}$. Namiesto neho sa začínajú tvoriť dva nové pásy, jeden v oblasti minima krivky zodpovedajúcej $\alpha\text{-TiCl}_3$ pri $23\,800\text{ cm}^{-1}$, druhý v oblasti $31\,250\text{ cm}^{-1}$. So vzrastajúcim obsahom chemicky viazaného pyridínu (t. j. so vzrastajúcou reakčnou dobou) sa sfarbenie produktu postupne mení na hnedé (pri látkach so stechiometrickým zložením približne $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{py}$), zelenohnedé, žltozelené a napokon hráškovozelené, zodpovedajúce konečnému produktu $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$. (Jasnožltý produkt zloženia $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{py}$, spomínaný v práci [4], sme pri našich pokusoch nepozorovali.) Na difúznych reflexných spektrách (obr. 1, krivky 2—9) sa tieto zmeny prejavujú ďalším pozvoľným poklesom intenzity pásu pri $18\,300\text{ cm}^{-1}$, ktorý napokon pri $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$ celkom zanikne, a prudkým rastom pásu pri $23\,800\text{ cm}^{-1}$, ako aj zvýrazňovaním pásu pri $31\,250\text{ cm}^{-1}$, ktorý sa mierne posúva k väčším vlnočtom (s maximom $32\,200\text{ cm}^{-1}$ pri $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$).

Pri objasňovaní priebehu reakcie chloridu titanitého s pyridínom v prostredí hexánu a analogických rozpúšťadiel je účelné vychádzať z kryštálovej štruktúry $\alpha\text{-TiCl}_3$ [16—19], ktorý je sieťovým polymérom, skladajúcim sa z vrstiev hexagonálne stesnaných halogenidových atómov s atómami Ti(III) obsadzujúcimi dve tretiny oktaedrických dutín v každej vrstve (obr. 2). Jednotlivé atómy Ti(III) sú vo vrstve s ostatnými atómami Ti(III) viazané prostredníctvom chloridových mostíkov (obr. 3).

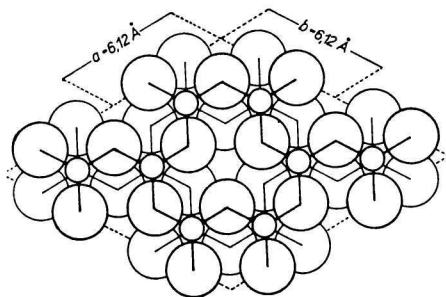
Chloridové mostíky sa účinkom molekúl obsahujúcich donorové atómy (voda, nitrily, pyridín a i.) trhajú, pričom na uvoľnené koordinačné miesta na atóme Ti(III) sa viaže atakujúca molekula prostredníctvom donorového atómu; mostíkový chloridový atóm sa pri tom mení na koncový chloridový atóm.

Zo skutočnosti, že zmeny v zložení, sfarbení i v difúznych reflexných spektrách prebiehajú plynule, pričom možno pripraviť produkty s ľubovoľným

prechodným zložením medzi TiCl_3 a $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$, možno vyvodit', že pri dostatočne nízkej koncentrácii pyridínu dochádza k postupnému trhaniu chloridových mostíkov (ktoré má štatistický charakter) a k viazaniu molekúl pyridínu na uvoľnené koordinačné miesta atómov Ti(III) ; pritom sa pôvodná vrstevnatá štruktúra do značnej miery zachováva (obr. 4). Keďže $\alpha\text{-TiCl}_3$ a tvoriaci sa koordinačný polymér sa v prvých štádiách reakcie svojou štruktúrou len málo



Obr. 2. Model kryštálovej štruktúry $\alpha\text{-TiCl}_3$ [17].

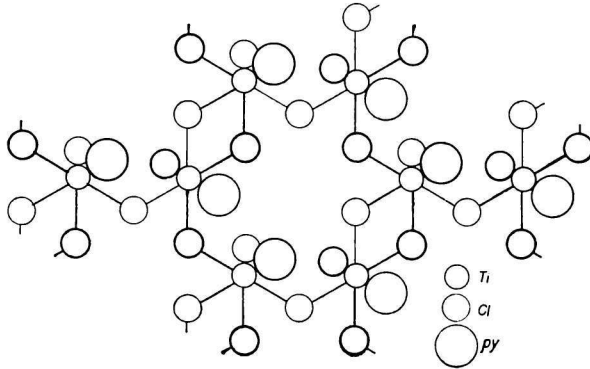


Obr. 3. Model kryštálovej štruktúry $\alpha\text{-TiCl}_3$ [17].

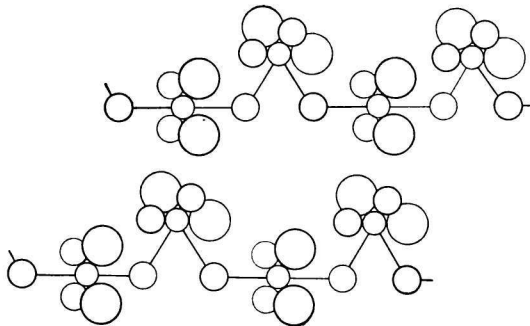
líšia, aj pôvodné fialové sfarbenie chloridu titanitého sa len veľmi pozvoľna mení na fialovohnedé. So vzrastajúcim množstvom koordinovaných molekúl pyridínu (ktoré je úmerné množstvu roztrhnutých chloridových mostíkov) dochádza napokon pri stechiometrickom zložení $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{py}$ k roztrhnutiu vrstiev za vzniku reťazcovitého polyméru (obr. 5), v dôsledku čoho sa sfarbenie produktu zmení na hnedé. V tomto štádiu reakcie sa teda tvorí plynulý rad nestechiometrických zlúčenín (fáz premenného zloženia) s postupne stúpajúcim obsahom chemicky viazaného pyridínu, ktoré sa ako vrstevnaté makromolekulové útvary vyznačujú nerozpustnosťou v benzéne a v analogických aromatických rozpúšťadlách.

Ďalším účinkom molekúl pyridínu sa reťazcovitý koordinačný polymér postupne trhá na stále kratšie fragmenty (viacjadrové komplexy, v ktorých sú atómy Ti(III) takisto navzájom viazané chloridovými mostíkmi), čo sa pre-

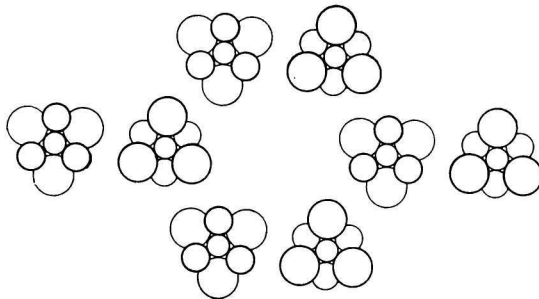
javuje zelenohnedým až žltozeleným sfarbením. Tieto fragmenty sa ľahko rozpúšťajú v benzéne na intenzívne sfarbené hnedozelené až trávovozelené roztoky. Konečným produktom je hráškovozelená práškovitá látka zloženia $TiCl_3 \cdot 3py$ (obr. 6), rozpustná v benzéne na zelený roztok. Absorpčné spektrum



Obr. 4. Schematické zobrazenie štruktúry $TiCl_3 \cdot 3py$.



Obr. 5. Schematické zobrazenie štruktúry $TiCl_3 \cdot 2py$.



Obr. 6. Schematické zobrazenie štruktúry $[TiCl_3(py)_3]$.

roztoku $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$ v benzéne (obr. 1, krivka 10) je analogické s difúznym reflexným spektrom tuhého $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$ (obr. 1, krivka 9), z čoho vyplýva, že absorbujúce častice majú v oboch prípadoch rovnakú štruktúru. Pretože $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$ v benzénovom roztoku nie je elektricky vodivý [3, 5, 21], možno ho považovať za molekulový komplexný neelektrolyt $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$.

Ak $\alpha\text{-TiCl}_3$ reaguje s roztokom pyridínu o vyšších koncentráciách, prípadne ak sa povrch reagujúcich častíc mletím dostatočne neobnovuje, prebieha okrem tvorby nestechiometrických zlúčenín paralelne aj deštrukcia vzniknutých medziproduktov na fragmenty, ktoré možno oddeliť rozpustením v benzéne. Pri reakcii $\alpha\text{-TiCl}_3$ s pyridínom rozpusteným v benzéne vznikajú rozpustné fragmenty podstatne rýchlejšie než v prípade pyridínu rozpusteného v hexáne, čo sa prejavuje zeleným sfarbením roztoku nad fialovo-hnedou zrazeninou už v začiatočnom štádiu reakcie.

Vo fialovohnedo až hnedo sfarbených nestechiometrických zlúčeninách je pyridín viazaný pomerne labilne, takže jeho obsah možno postupne znižovať dlhším pôsobením uhľovodíkových rozpúšťadiel, dlhším prefukovaním prúdom dusíka na frite, znížením tlaku nad tuhým produktom a pod. Preto je účelné na premývanie izolovaných produktov použiť ľahko prechavé uhľovodíkové rozpúšťadlá, aby premývanie a vysušovanie produktu trvalo čím kratšie.

Na absorpčnom i difúznom reflexnom spektre $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$ vidieť jednak málo vyvinutý pás s maximom pri $16\,670\text{ cm}^{-1}$ [3], zodpovedajúci $d-d$ prechodu, jednak intenzívny pás s maximom pri $23\,800\text{ cm}^{-1}$, ktorý možno považovať za spôsobený prenosom d -elektrónu z atómu Ti(III) do relatívne nízko položených antiväzbových molekulových π -orbitalov koordinovanej molekuly pyridínu: $\text{py}(\pi^*) \leftarrow \text{Ti(III)}(d)$. Ďalšie dva absorpčné pásy v krátkovlnnej oblasti spektra [3], zodpovedajúce $\pi^* \leftarrow \pi$ prechodom, lokalizovaným na molekulách pyridínu ako ligandoch [22—25], nie sú na obr. 1 zobrazené.

Pásy prenosu náboja v difúzných reflexných spektrách sú citlivým indikátorom spôsobu väzby chloridových atómov a molekúl pyridínu v skúmaných nestechiometrických zlúčeninách a viacjadrových komplexoch vznikajúcich v sústave $\alpha\text{-TiCl}_3$ —pyridín.

Pás s maximom pri $18\,300\text{ cm}^{-1}$ možno považovať za mieru počtu chloridových mostíkov: v $\alpha\text{-TiCl}_3$, kde každý atóm Ti(III) je koordinovaný 6 chloridovými mostíkmi, má maximálnu hodnotu, s postupným trhaním chloridových mostíkov jeho hodnota klesá, až napokon pri komplexe $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$ alebo pri komplexe TiCl_6^{3-} , kde sú iba koncové chloridové atómy, avšak nijaké chloridové mostíky, celkom zanikne.

Pás s maximom pri $23\,800\text{ cm}^{-1}$ je mierou počtu koordinovaných molekúl pyridínu na atóme Ti(III) : v $\alpha\text{-TiCl}_3$ nejestvuje, avšak s postupným zväčšovaním obsahu chemicky viazaného pyridínu postupne narastá, až v komplexe $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$, kde je najväčší počet koordinovaných molekúl pyridínu, má maximálnu hodnotu.

ХЛОРОКОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА (II)
ХОД РЕАКЦИИ ТРЁХХЛОРИСТОГО ТИТАНА С ПИРИДИНОМ
ЗА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$

М. Зикмунд, А. Валент, М. Блажекова, Л. Штепничкова

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Был изучен ход реакции α -формы трёххлористого титана с раствором пиридина в гексане или бензоле в вращательном шаровом реакторе. На основании изучения диффузионных спектров отражения и химических свойств полученных продуктов заключается, что на ходе реакции образуются нестехиометрические соединения с постепенно повышающимся содержанием химически соединенного пиридина, которые в дальнейшем ходе реакции распадаются, даже на молекулы $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$. В этих соединениях полоса переноса заряда с максимумом при $18\,300\text{ см}^{-1}$ является мерой числа хлоридовых мостиков а полоса переноса заряда с максимумом при $23\,800\text{ см}^{-1}$ является мерой числа координированных молекул пиридина на атоме Ti(III) .

Preložil M. Fedoroňko

TITAN(III)-CHLOROKOMPLEXE (II)

VERLAUF DER REAKTION DES TITANTRICHLORIDS
MIT DEM PYRIDIN BEI KOMPLEXBILDUNG VON $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$

M. Zikmund, A. Valent, M. Blažeková, E. Štepiňková

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Wir haben den Verlauf der Reaktion der α -Form des Titan(III)-Chlorids mit dem in Hexan oder Benzol gelösten Pyridin in einem drehbaren gläsernen Kugelreaktor verfolgt. Auf Grund der Auswertung der diffusen Reflexionsspektren und mit Bezug auf die chemischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte ist man zum Beschluß gekommen, daß im Verlaufe der Reaktion die nichtstöchiometrischen Verbindungen mit steigendem Anteil des chemisch gebundenen Pyridins entstehen, welche sich im weiteren Reaktionsverlauf bis auf die Molekeln $[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$ zerlegen. In diesen Verbindungen ist das Elektronenübergangsband mit Maximum bei $18\,300\text{ cm}^{-1}$ für die Zahl der Chloridbrücken, und das Elektronenübergangsband mit Maximum bei $23\,800\text{ cm}^{-1}$ für die Zahl der Pyridinmolekeln die mit dem Ti(III) -Atom koordiniert sind, kennzeichnend.

Preložila V. Šašková

LITERATÚRA

1. „Montecatini” Società Generale per l’Industria Mineraria e Chimica, Brit. pat. 901 035 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 1552 (1963).
2. „Montecatini” Società Generale per l’Industria Mineraria e Chimica, Ital. pat. 631 619 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 4664 (1963).
3. Fowles G. W. A., Hoodless R. A., *J. Chem. Soc.* **1963**, 33.
4. Pirogov O. N., Čirkov N. M., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **7**, 491 (1965).

5. Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 854 (1965).
6. Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 723 (1965).
7. Zikmund M., Obert T., Blažeková M., *Chem. zvesti* (v tlači).
8. König E., Schläfer H. L., *Z. Chem.* **4**, 95 (1964).
9. Aleya E. C., Torrible E. G., *Canad. J. Chem.* **43**, 3468 (1965).
10. Fowles G. W. A., Hoodless R. A., Walton R. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 391 (1965).
11. Fowles G. W. A., Hoodless R. A., Walton R. A., *J. Chem. Soc.* **1963**, 5873.
12. Edwards D. A., Fowles G. W. A., Walton R. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1999 (1965).
13. Clark R. J. H., *J. Chem. Soc.* **1964**, 417.
14. Dijkgraaf C., *Nature* **201**, 1121 (1964).
15. Clark R. J. H., Lewis J., Machin D. J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1963**, 379.
16. Klemm W., Krose E., *Z. anorg. Chem.* **253**, 218 (1947).
17. Natta G., Corradini P., Bassi I. W., Porri L., *Atti Accad. Nazionale dei Lincei, Ser. 8, Rendiconti* **24**, 121 (1958).
18. Natta G., Corradini P., Allegra G., *J. Polymer Sci.* **51**, 399 (1961).
19. Allegra G., *Nuovo Cimento* **23**, 503 (1962).
20. Gruen D. M., McBeth R. L., *Coordination Chemistry. Plenary Lectures presented at the Seventh International Conference on Coordination Chemistry*, 23. Butterworths, London 1963.
21. Zikmund M., Blažeková M., Štepničková L., Valent A., *Chem. zvesti* (v tlači).
22. Schläfer H. L., *Z. phys. Chem., N. F.* **8**, 373 (1956).
23. Schläfer H. L., König E., *Z. phys. Chem., N. F.* **19**, 265 (1959).
24. König E., Schläfer H. L., *Z. phys. Chem., N. F.* **26**, 37 (1960).
25. Schläfer H. L., König E., *Z. phys. Chem., N. F.* **30**, 145 (1961).

Do redakcie došlo 25. 6. 1966

Adresa autorov:

Inž. Miroslav Zikmund, CSc., prom. chem. Aladár Valent, prom. chem. Marta Blažeková, inž. Ludmila Štepničková, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.