

(서울대학교 大學院化學工學科) (4290. 5. 受理)  
(中央工業研究所 有機化學科)

## 有機티타늄化合物에 관한 研究

成 佐 慶      崔 三 權

### Studies on the organic titanium compounds.

The organic titanium compounds,  $Ti(OR)_4$  and  $Cl_2Ti(OR)_2$ , were prepared by adding theoretical amounts of  $TiCl_4$  to ROH in the medium of  $CCl_4$ .

Among the compounds of the above two types, the former  $Ti(OR)_4$  was polymerized by refluxing them with  $R \cdot OH$  and water at ordinary temperature and the latter,  $Cl_2Ti(OR)_2$ , by adding water to them.

Organic Chemistry Section, Central

Laboratory

**Chwa-Kyung Sung**

Dept. Chem. Eng., Graduate School of S. N. U.

**Sam-Kwon Choi**

### I. 緒 論

有機化合物中の 炭素를 그同族元素인 珪素, 티타늄 등으로 置換하여 새로운 化合物을 얻으려는 試圖는 일찌기 1863年부터 始作되어 그中 珪素化合物은 이미 合成樹脂塗料 其他에 廣範圍하게 實用되고있다.

이에 筆者는 티타늄에 關하여  $Ti-C$  와  $Ti-O-C$  結合을 包含하는 一連의 有機化合物과 그 重合物의 合成을 行하였다.

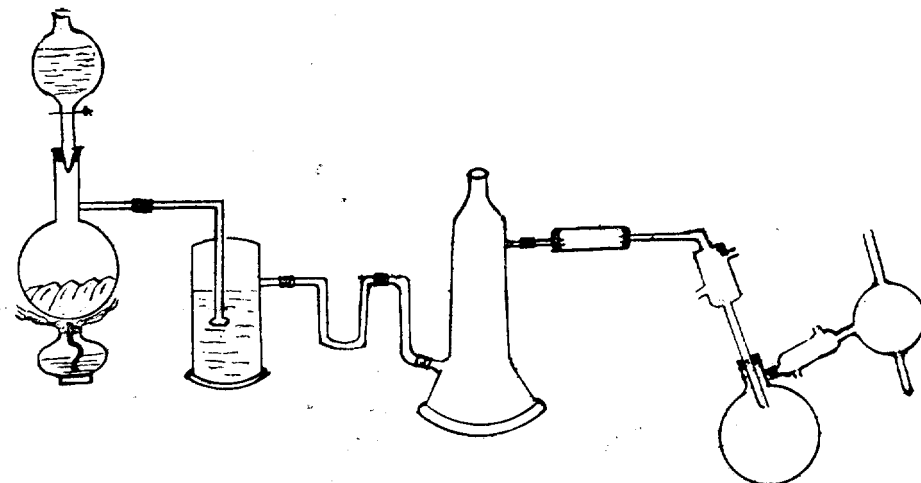
### I. 實 驗

#### 1. $TiCl_4$ 의 製造

$TiCl_4$ 는  $TiO_2$ 에 理論量의 炭素를 加한後 티타늄을 還元 시키기 위하여 加熱하면서 鹽素氣스를 通過시켜서 製造하였다. 그 實驗方法은 다음과 같다.

320 g의  $TiO_2$ 에 100 g의 炭素粉末을 加하여 均

Fig. 1



一하게 혼합한後 熱水 30 cc를 加하여 잘 개어서 直徑 3~5 mm 程度의 丸을 만들어 120°C의 乾燥器 속에 一日間 放置하여 水分을 除去한後 電氣爐에 넣어서 約 400°C로 30分間 豫熱한다. 다음에 約 900°C로 40分間 加熱한後 鹽素를 通過시킨다.

上記反應에서 生成하는  $TiCl_4$ 는 冷却器를 通하여 내려와 受器에서 받게된다. 受器는  $CaCl_2$ 를 채운管에 連結되어 있어 外部의 濕氣侵入을 防止한다. 이때 未反應의 鹽素를 追出하기 위하여 受器에 連結한 乾燥管의 一端에 水流펌프를 連結하여 吸引하였다. 이때의 反應溫度, 時間 및 收率은 表 I과 같았다.

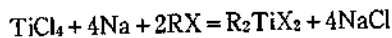
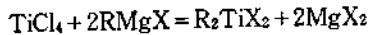
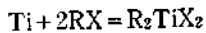
Table I

TiO <sub>2</sub> (g)	Temp.(°C)	Time	Yield(g)	%
320	900	8	415	68.0
80	800	7	101	58.3
80	600	6	97	50.8
80	500	6	74	38.7

## 2. 有機티타늄化合物의 製造

### (1) Ti-C 型化合物의 製造

有機티타늄化合物中 Ti-C 結合을 包含하는 化合物은 有機珪素化合物의 合成法을 應用하였는데 그 方法에는 主로 直接法, Grignard 氏의 反應法 및 Wurtz-Fittig 氏의 反應法이 있다.



(但 X는 Cl, Br 或은 I)

그러나 直接法은 金屬티타늄의 入手가 困難하기 때문에 本實驗에서는 Grignard 氏의 反應法과 Wurtz-Fittig 氏의 反應法을 利用하였다.

#### (a) Grignard 氏의 反應에 依한 製法

##### (가) Grignard 試藥의 製造

8g의 Mg를三口플라스크에 넣고 30g의 에테르로서 表面을 덮은後 2g의 沃素를 觸媒로서 添加한다. 다음에 逆流冷却器를 달고 攪拌하면서 分液濾斗에 넣은 에테르混液을 滴下시켜 反應을 進行시켰다. 이때 反應의 進行은 逆流冷却器로부터 떨어지는 에테르의 滴下速度를 보고 알수

있다. 全部 滴下시킨後 다시 水浴上에서 2 내지 3時間 에테르를 끓여서 (Mg가 完全히 消耗되었을 때를 反應完結點으로 認定한다) Mg가 完全히 消耗되었을때 反應을 中止시켰다. 이때에 反應生成物인  $C_2H_5MgBr$ 의 量은 理論量인 42g을 얻을수 있었다.

#### (나) Grignard 氏의 反應

三口플라스크에 30g의  $TiCl_4$ 와 60g의 Grignard 試藥을 넣은後 40°C에서 2時間 50分동안 水浴上에서 還流시켜 褐色의 粘稠液을 얻었다. 이것을  $Cl_2Ti(C_2H_5)_2$ 라고 假定하고 물 10g와 피리딘 30g의 混液을 滴下하여 加水分解시킨後 生成物을 濾過시켰다. 여기서 생긴 沈澱物을 여러物質에 溶解시켜본 結果 表 II를 얻었다.

Table II

Solvent	Solubility
water	decompose(White $TiO_2$ precipitate)
ethanol	insoluble
butanol	slightly soluble
acetone	insoluble
ether	insoluble
chloroform	insoluble
pyridine	solidify

上記 實驗에서 加水分解의 程度와 粘稠性으로 보아 어떤 反應이 일어났다고 生覺할 수는 있었으나 生成物이 目的物인지의 與否는 確認치 못하였다.

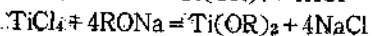
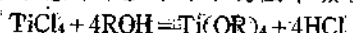
#### (b) Wurtz-Fittig 氏의 反應에 依한 製法

80g의 에테르를 溶媒로하여 30g의  $TiCl_4$ 와 17g의  $C_2H_5Br$ 의 混液을 만들어三口플라스크에 넣은後 22g의 Na를 細分하여 또 넣는다. 여기에 逆流冷却器를 달고 攪拌하면서 40°C에서 6時間 反應시켰으나 아무 變化도 볼수 없었다. 上記 實驗 (a) (b)와 같이 本實驗에서는 Ti-C 結合을 包含하는 化合物의 合成은 成功을 見우지 못했다.

#### (2) Ti-O-C 型化合物의 製造

Ti-O-C 結合을 包含하는 化合物의 合成은 有機珪素化合物의 合成의 例로서는 過剩의 알콜을

溶媒로해서 直接  $TiCl_4$ 와 反應시키거나 或은 Na를 加하여 알콜을  $RONa$ 로 만든後  $TiCl_4$ 를 加하여 反應시키는 두가지 方法이 있는데



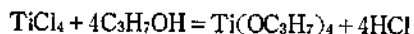
溶媒로서 過剩의 부타놀을 쓰면 부타놀의 沸點이 높기때문에 分離時에 生成物을 着色시키므로 匹鹽化炭素를 溶媒로서 使用했다. 그리고 알콜을  $RONa$ 로 만든後  $TiCl_4$ 와 反應시킬때 沈澱되는  $NaCl$ 의 分離를 略하기 爲하여 直接 알콜을 作用시키는 方法을 取하였다.

(a) Tetrabutyl titanate ( $Ti(OC_4H_9)_4$ )의 製造

150 g의 匹鹽化炭素와 32.2 g의 부타놀을 三口플라스크에 넣고 氷水로서 冷却시키면서 21 g의  $TiCl_4$ 를 滴下시켰다. 이것을 40分間 攪拌한後 匹鹽化炭素를 蒸發시켜버린 結果 35.3 g(93.95%)의  $Ti(OC_4H_9)_4$ 를 얻었다.  $TiCl_4 + 4C_4H_9OH = Ti(OC_4H_9)_4 + 4HCl$  이때 發生하는  $HCl$  개스는 鹽素의 定量을 하기 爲하여 300 cc의 蒸溜水에 完全히 吸收시켰다.

(b) Tetrapropyl titanate ( $Ti(OC_3H_7)_4$ )의 製造

150 g의 匹鹽化炭素와 32.2 g의 프로필알콜을 三口플라스크에 넣고 氷水로서 冷却시키면서 34 g의  $TiCl_4$ 를 滴下시켰다. 이것을 40分間 攪拌한後 匹鹽化炭素를 蒸發시켜버린 結果 45.7 g(89.96%)의  $Ti(OC_3H_7)_4$ 를 얻었다. 이때에 溶媒로서는 過剩의 프로필알콜을 使用하였으나 收率에는 差異가 없었다.



이때 發生하는  $HCl$  개스는 鹽素의 定量을 하기 爲하여 300 cc의 蒸溜水에 完全히 吸收시켰다.

(c) Tetraphenyl titanate ( $Ti(OC_6H_5)_4$ )의 製造

150 g의 匹鹽化炭素에 42.5 g의  $C_6H_5OH$ 를 溶解시켜 三口플라스크에 넣은後 冷却시키면서  $TiCl_4$  21 g를 滴下시켰다. 이것을 40分間 攪拌한後 匹鹽化炭素를 蒸溜除去하니 42.3 g(91.12%)의 黃色固體  $Ti(OC_6H_5)_4$ 를 얻었다.

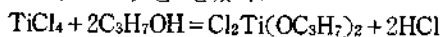
이때에 溶媒로서 過剩의  $C_6H_5OH$ 를 使用하였으나 濾過하기 困難하기 爲하여 匹鹽化炭素를 使用하였다.  $TiCl_4 + 4C_6H_5OH = Ti(OC_6H_5)_4 + 4HCl$  이때 發生하는  $HCl$  개스는 鹽素를 定量하기 爲하여 300 cc의 蒸溜水에 吸收시켰다.

(d) Dichloro butyl titanate  $Cl_2Ti(OC_4H_9)_2$ 의 製造

150 g의 匹鹽化炭素에 24.3 g의 부타놀을 溶解시켜 三口플라스크에 넣고 氷水로서 冷却하면서 30.2 g의  $TiCl_4$ 를 滴下시켰다. 이것을 30分間 攪拌한後 匹鹽化炭素를 蒸發시켜서 36.6 g(86.89%)의  $Cl_2Ti(OC_4H_9)_2$ 를 얻었다.  $TiCl_4 + 2C_4H_9OH = Cl_2Ti(OC_4H_9)_2 + 2HCl$  이때 發生하는 鹽化水素 개스는 鹽素의 定量을 하기 爲하여 300 cc의 蒸溜水에 完全히 吸收시켰다.

(e) Dichloro propyl titanate  $Cl_2Ti(OC_3H_7)_2$ 의 製造

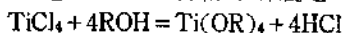
150 g의 匹鹽化炭素에 35 g의 프로필알콜을 溶解시켜 三口플라스크에 넣고 氷水로서 冷却하면서 66 g의  $TiCl_4$ 를 滴下시켰다. 이것을 30分間 攪拌한後 匹鹽化炭素를 蒸發시켜서 76.5 g(91.91%)의  $Cl_2Ti(OC_3H_7)_2$ 를 얻었다.



이때 發生하는 鹽化水素개스는 鹽素의 定量을 하기 爲하여 300 cc의 蒸溜水에 完全히 吸收시켰다.

3. 生成物의 確認

實驗(II-1)에서  $Ti-C$ 結合을 包含하는 化合物의 確認을 하지 못하였으나 實驗(II-2)에서  $Ti-O-C$ 結合을 包含하는 化合物의 確認은



에서 發生하는 鹽化水素개스를 吸收시킨 300 cc의 蒸溜水中 3 cc를 取하여 蒸溜水 20 cc로 稀釋한다음 Mohr氏의 硝酸銀法에 依하여 10%  $K_2CrO_4$ 溶液 5 cc를 加한다음  $N/10 AgNO_3$ 溶液으로 鹽素를 定量하여 表 III과 같은 結果를 얻었다.

但 1 cc  $N/10 AgNO_3 = 0.003546 gCl$

Table III

Compounds	$N/10 AgNO_3$ cc / 3cc HCl	Examined Chlorine(g)	Theoretical Chlorine(g)	Chlorine (%)	Yield (%)
$Ti(OC_2H_5)_4$	40.0	14.184	15.58	91.04	91.12
$Ti(OC_4H_9)_4$	41.2	14.625	15.58	83.87	93.95
$Ti(OC_3H_7)_4$	64.4	22.833	25.41	89.86	89.96
$Cl_2Ti(OC_4H_9)_2$	27.6	9.795	11.28	86.80	86.89
$Cl_2Ti(OC_3H_7)_2$	64.5	22.862	24.66	92.71	92.91

上記實驗에서 鹽素를 測定한 結果 生成物은 틀림없는 目的物임을 推定할수 있었다.

4. 物理的性質

티타늄化合物的 物理的性質은 主로 溶解度에 關해서 測定한 結果 表 IV와 같다.

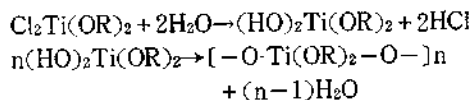
Table IV

	T.P.T*	T.B.T*	T.P.H.T*
I. Appearance	Yellow Crystal	Yellow Liquid	Yellow Solid
II. Melting Point	20°C	—	—
III. Boiling Point			
100 mm	175	—	—
760 mm	232	—	—
IV. Solubility			
Water	Decompose	Decompose	Decompose
Ethanol	Soluble	Soluble	—
Ether	Soluble	Soluble	—
Acetone	Soluble	Soluble	—
Carbon Tetra-chloride	Soluble	Soluble	Soluble
Chloroform	Soluble	Soluble	—
Benzene	Soluble	Soluble	Soluble

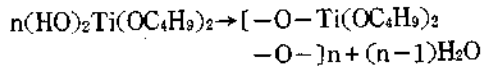
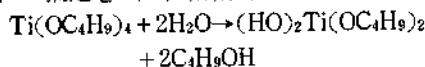
\* T.P.T—Tetra Propyl titanate  
 \* T.B.T—Tetra Butyl titanate  
 \* T.P.H.T—Tetra Phenyl titanate

5. 重合現象

Cl<sub>2</sub>Ti(OR)<sub>2</sub>型의 化合物은 물을 加하면 甚하게 加水分解하여 縮合劑를 加하지 않아도 縮合하여 粘度가 高度로 增加하는 것을 보았고 또 空氣中の 濕氣와 接觸할때도 적어도 二時間後에는 粘度가 增加하는 것으로 보아 縮合을 한다는 것을 알았다.



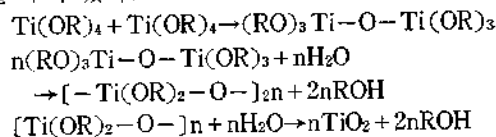
그러나 Ti(OR)<sub>4</sub>型의 化合物은 單獨으로서의 重合은 不可能하고 Ti(OR)<sub>4</sub>를 부타놀에 溶解시켜 少量의 물을 加하여 加熱하였을때 漸次的으로 粘性이 增加하므로 加水分解에 依하여 重合한다고 推定할 수가 있었다.



다음에 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>及 Cl<sub>2</sub>Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>를 에테르에 溶解시켜 유리面에 塗布하여 空氣中에 放置하였을때의 狀態의 變化를 定性的으로 보았는데 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>는 乾燥함에 따라 白色이 되고 常溫에서 2時間後에는 龜裂이 생기는 反面에 Cl<sub>2</sub>Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>는 乾燥함에 따라 樹脂狀의 皮膜이 생기는 것을 보았다.

III. 考 察

TiCl<sub>4</sub>의 製造에 있어서 그 收率은 反應溫度가 높을수록 또 反應時間이 길수록 增加한다. Ti-C 結合을 包含하는 化合物의 合成은 本實驗에서는 成功하지 못하였으나 粘稠液이 生成되는 것으로 미루워보아 Ti-C의 結合은 不可能한 反應은 아닐 것이다. 그리고 上記 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>의 重合反應에 있어서 티타늄은 四價의 原子價를 가지고 또 六價의 配位數를 가지기 때문에 티타늄의 四價의 主原子는 四個의 알콕시기와 主原子價 結合을 形成하고 二分子의 물과 副原子價結合을 하여 티타늄의 中間錯鹽을 形成한後 加水分解한다고 생각할 수 있고 또 漸次的인 粘度의 變化로 보아 다음과 같은 階段的인 加水分解를 한다고 생각할 수가 있다.



IV. 總 括

本實驗結果를 總括하면 다음과 같다.

- (1) Ti-C 結合을 包含하는 化合物의 製造는 本實驗에서는 困難하다는 것을 알았다.
- (2) Ti-O-C 結合을 包含하는 化合物은 물比로 理論量을 加함으로써 거의 定量的으로 進行된다는 것을 알았다.
- (3) 티타늄化合物은 有機溶媒에 잘 溶解하고 그 確證은 TiCl<sub>4</sub> + 4ROH = Ti(OR)<sub>4</sub> + 4HCl, TiCl<sub>4</sub> + 2ROH = Cl<sub>2</sub>Ti(OR)<sub>2</sub> + 2HCl. 에서 發生하는 鹽化水素를 蒸溜水에 吸收시켜 鹽素를, 定量하여 理論值와 比較함으로써 大略 推定 하였다.
- (4) Cl<sub>2</sub>Ti(OR)<sub>2</sub>型 化合物은 물을 加하거나 或은 加하지 않아도 縮合을 이르기는데 Ti(OR)<sub>4</sub>型 化合物은 單獨으로서의 縮合하지 않고 부타놀과 물의 混液中에서 加溫함으로써 縮合한다는 것을 알았다.