

NEW TANNING COORDINATION COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV)
PART I – COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV) WITH N-HYDROXYSUCCINIMIDE AS LIGAND

NOI COMPUȘI DE COORDINAȚIE CU CARACTER TANANT AI Ti(IV) ȘI Zr(IV)
PARTEA I – COMPUȘI DE Ti(IV) ȘI Zr(IV) AVÂND CA LIGAND N-HIDROXISUCCINIMIDĂ

Marian CRUDU^{1*}, Doina SIBIESCU², Daniel SUTIMAN², Adrian CAILEAN², Aurelia IOANID³, Nicolae BOCA⁴, Andra CRUDU¹

¹INCDDP – Division ICPI Bucharest, 93 Ion Minulescu st.

²“Gh.Asachi” Technical University, Iasi, 59 D. Mangeron Bd.

³“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, 41 A Al. Gr. Ghica Voda st.

⁴SC Zirom SA Giurgiu, Sloboziei Rd., km 4

NEW TANNING COORDINATION COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV)

PART I – COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV) WITH N-HYDROXYSUCCINIMIDE AS LIGAND

ABSTRACT. This paper presents the study of new solid complexes of Ti(IV) and Zr(IV) derived from the interaction of $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ with $C_4H_5NO_3$ (n-hydroxysuccinimide) in central atom:ligand combination ratio of 1:1 and 1:2. To characterize the new compounds in solid state, specific methods have been used: infrared spectrometry, X-ray diffraction, thermodynamic analysis to establish the structure and possibilities of use in leather processing. It has been established that Ti(IV) complexes make up structures by hexacoordination and Zr(IV) makes up dodecahedral structures.

KEY WORDS: Ti(IV) complexes, Zr(IV) complexes, n-hydroxysuccinimide, X-ray diffraction, TG/TGA

NOI COMPUȘI DE COORDINAȚIE CU CARACTER TANANT AI Ti(IV) ȘI Zr(IV)

PARTEA I – COMPUȘI DE Ti(IV) ȘI Zr(IV) AVÂND CA LIGAND N-HIDROXISUCCINIMIDĂ

REZUMAT. Această lucrare prezintă studiul în stare solidă a unor noi complecși de Ti(IV) și Zr(IV) proveniți din interacțiunea $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ și $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ cu $C_4H_5NO_3$ (n-hidroxisuccinimidă) în raport de combinare atom central:ligand 1:1 și 1:2. Pentru caracterizare în stare solidă a noilor compuși s-au utilizat metode specifice: spectrometrie în infraroșu, difracție de raze X, analiză termodinamică, în vederea stabilirii structurii și posibilității de utilizare la prelucrarea pieilor. S-a stabilit că complecșii de Ti(IV) formează structuri prin hexacoordinare iar Zr(IV) formează structuri dodecaedrice.

CUVINTE CHEIE: complecși ai Ti(IV), complecși ai Zr(IV), n-hidroxisuccinimidă, difracție de raze X, TG/TGA.

NOUVEAUX COMPOSÉS DE COORDINATION TANNANTS DE Ti(IV) ET Zr(IV)

PARTIE I – COMPOSÉS DE Ti(IV) ET Zr(IV) AYANT COMME LIGAND N-HYDROXYSUCCINIMIDE

RÉSUMÉ. Cet article présente l'étude de nouveaux complexes solides de Ti(IV) et Zr(IV) dérivés de l'interaction $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ et $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ avec $C_4H_5NO_3$ (n-hydroxysuccinimide) en rapport de combinaison atome central:ligand 1:1 et 1:2. Pour la caractérisation de nouveaux composés solides ont été utilisées des méthodes spécifiques: la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X, l'analyse thermodynamique, pour en déterminer la structure et les possibilités d'utilisation dans le traitement du cuir. Il a été établi que les complexes de Ti (IV) forment des structures par hexacoordination et ceux de Zr(IV) forment une structure dodécaèdre.

MOTS CLÉS: complexes de Ti(IV), complexes de Zr(IV), n-hydroxysuccinimide, diffraction des rayons X, TG/TGA.

INTRODUCTION

Integration of environmental protection in the concept of quality is a priority objective for research in the field of natural leather processing, especially in the new economic context created by the crisis in financial and material resources, limited and fluctuating in many productive units, but also because of the growing pressure of environmental legislation, as well as increasing demands of consumers, who want to know where and how the products they buy are obtained.

Leather and leather products have a higher

INTRODUCERE

Integrarea protecției mediului în conceptul de calitate reprezintă un obiectiv prioritar pentru cercetarea în domeniul prelucrării pieilor naturale, mai ales în noul context economic generat de criza de resurse financiare și materiale limitate și fluctuante la nivelul multor unități productive, dar și datorită presiunii crescânde a legislației de mediu, precum și a creșterii pretențiilor consumatorilor, aceștia dorind tot mai mult să cunoască locul și modalitatea de obținere a produselor pe care le cumpără.

Pielea și produsele din piele au o mare

* Correspondence to: Marian CRUDU, National R&D Institute for Textile and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro.

“visibility” in the public perception. It seems that these are among the first to receive a greater demand for accountability from the social point of view and towards the environment.

Transparency, tracking ability, product insurance, innovation, environmental and social performance may determine key features, which should be promoted and strengthened in the “culture” of the leather sector.

The leather sector is now facing serious environmental problems due to polluting technological processes; a current World Bank report places the leather industry on the ninth position in a ranking of the negative impact on the environment.

From the wide range of chemical products known for their harmfulness and used in leather processing, those containing heavy metals should be given special attention regarding environmental protection due to problems they may cause over time through accumulation. The main source of heavy metals is the mineral tanning operation due to extensively used basic chromium salts (over 80% of world production of soft leather).

The chromium salt tanning system is lately under continuous pressure from environmental groups and international regulation due to pollution and toxicology.

Thus, the development of new tanning agents intended to partially or completely replace chromium salts is more than necessary, especially because lately, the international demand of chromium-free leather (FOC) is constantly increasing due to the advantages granted: lack of Cr(VI) formation risk, chromium-free sludge and waste water, very low formaldehyde content, increased assortment and color diversity, total recycling of leather wastes, etc.

In this sense, the authors have proposed a synthesis and study of new tanning coordination compounds of Ti(IV) and Zr(IV) to be used in natural leather processing technologies to prevent environmental pollution.

MATERIALS AND METHODS

Materials used for experiments:

- $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.4% Fulka)

„vizibilitate” în percepția publicului. Se pare că acestea sunt printre primele la care s-a observat o cerere de responsabilizare mai mare din punct de vedere social și față de mediu.

Transparența, capacitatea de urmărire, asigurarea produselor, inovațiile, performanțele de mediu și sociale pot să determine înșușiri cheie, care trebuie să fie promovate și consolidate în „cultura” sectorului de pielărie.

Sectorul de pielărie se confruntă astăzi cu serioase probleme de mediu datorită proceselor tehnologice considerate poluante, un raport al Băncii Mondiale plasând azi industria de pielărie pe poziția a noua într-un clasament în funcție de impactul negativ asupra mediului.

Din larga gamă de produse chimice recunoscute pentru nocivitatea lor, utilizate la prelucrarea pieilor, celor cu conținut de metale grele trebuie să li se acorde o atenție specială privind protecția mediului datorită problemelor ce le pot produce în timp prin acumulare. Principala sursă de metale grele este operația de tăbăcire minerală datorită sărurilor bazice de crom utilizate pe scară largă (la peste 80% din producția mondială de piei moi).

Sistemul de tăbăcire cu săruri de crom este în ultima vreme sub o continuă presiune a grupărilor ecologice și a reglementărilor internaționale, din considerente de poluare și toxicologice.

Astfel, dezvoltarea de noi agenți tananți meniți să înlocuiască total sau parțial sărurile de crom, este mai mult decât necesară, mai ales pentru că în ultimul timp, cererea pe piața internațională de piei fără conținut de crom (FOC – free of chrome) este în continuă creștere datorită avantajelor pe care le prezintă: lipsa riscului de formare a Cr(VI), nămoluri și ape reziduale fără crom, conținut foarte mic de formaldehidă, diversitate sortimentală și coloristică sporită, reciclarea totală a deșeurilor de piele tăbăcită, etc.

În acest spirit, autorii lucrării și-au propus sintetizarea și studierea unor noi compuși de coordinație ai Ti(IV) și Zr(IV) cu caracter tanant, utilizabili în tehnologiile de prelucrare a pieilor naturale în vederea prevenirii poluării mediului.

MATERIALE ȘI METODE

Materiale folosite pentru experimentări:

- $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.4% Fulka)

- $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ (99.4% Aldrich)
- $C_4H_5NO_3$ (n-hydroxysuccinimide) (99.8% Fulka)

Equipment used for experiments:

- Hoch pH-meter (Germany);
- FT/IR 660 Plus spectrophotometer (Japan);
- Bruker D8Adnan CE X-ray diffractometer (Germany);
- Diamond thermogravimetric analyzer, Perkin Elmer (USA).

- $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ (99,4% Aldrich)
- $C_4H_5NO_3$ (n-hidroxisuccinimidă) (99,8% Fulka)

Aparatura utilizată în cadrul experimentărilor:

- pH-metru Hoch (Germania);
- Spectrofotometru FT/IR 660 Plus (Japonia);
- Difractometru raze X Bruker D8Adnan CE (Germania);
- Analizor termogravimetric Diamond, Perkin Elmer (SUA).

EXPERIMENTAL

Coordination compounds of Ti(IV) and Zr(IV) with ligands derived from N-hydroxysuccinimide were obtained by dissolving $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ and $C_4H_5NO_3$ salts in distilled water, putting them together, under stoichiometric conditions, reactions arising quickly (in a few minutes) as presented in Figure 1.

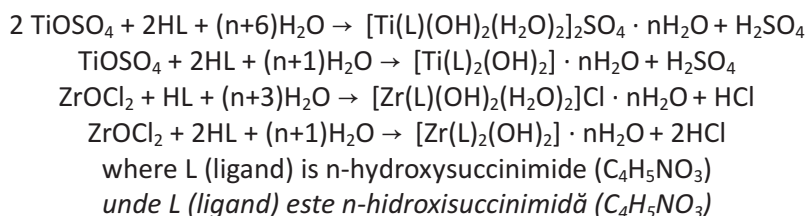


Figure 1. Chemical reactions of combining Ti(IV) and Zr(IV) salts with N-hydroxysuccinimide (L)
Figura 1. Reacțiile chimice de combinare a sărurilor de Ti(IV) și Zr(IV) cu N-hidroxisuccinimidă (L)

Reactions presented in Figure 1 are in accordance with Ti(IV) and Zr(IV): N-hydroxysuccinimide combination ratio of 1:1 and 1:2 respectively, also confirmed by the elemental chemical analysis (C, N, H, Zr, Ti) of compounds in solid state obtained by the classic method of recrystallization.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The new products have been analyzed to determine the chemical composition, by thermal dynamic analysis, IR spectroscopy, microscopy, X-ray diffraction.

1. The elemental chemical composition of the studied coordination compounds is presented in Table 1.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Compușii coordinativi ai Ti(IV) și Zr(IV) cu liganzi proveniți de la N-hidroxisuccinimidă s-au obținut prin dizolvarea în apă distilată a sărurilor $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ și $C_4H_5NO_3$, punerea lor în comun, în condiții stoichiometrice, reacțiile decurgând rapid (în câteva minute), după cum sunt prezentate în Figura 1.

Reacțiile prezentate în Figura 1 sunt în acord cu raportul de combinare Ti(IV) și Zr(IV) : N-hidroxisuccinimidă 1:1, respectiv 1:2, fapt confirmat și de analiza chimică elementală (C, N, H, Zr, Ti) a compușilor în stare solidă obținuți prin metoda clasică a recristalizării.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Noile produse au fost analizate pentru determinarea compoziției chimice, prin analiza termică dinamică, spectroscopie IR, microscopie, difracție de raze X.

1. Compoziția chimică elementală a compușilor de coordinație studiați este prezentată în Tabelul 1.

Table 1: Elemental chemical composition of Zr(IV) and Ti(IV) compounds with N-hydroxysuccinimide in a ratio of 1:1 and 1:2
 Tabelul 1: Compoziția chimică elementală a compușilor de Zr(IV) și Ti(IV) cu N-hidroxisuccinimidă în raport de 1:1 și 1:2

No.	Ti and Zr complexes <i>Complecși de Ti și Zr</i>	C %		H %		N %		Metals %	
		Value <i>Valoare</i>	Value <i>Valoare</i>	Value <i>Valoare</i>	Value <i>Valoare</i>	Value <i>Valoare</i>	Value <i>Valoare</i>	Value <i>Valoare</i>	Value <i>Valoare</i>
		Calculated	Exp.	Calculated	Exp.	Calculated	Exp.	Calculated	Exp.
1	Ti-L (1:1)	15.38	15.08	3.20	3.38	4.48	4.59	15.38	15.50
2	Ti-L (1:2)	30.96	30.88	3.22	3.36	9.03	9.15	15.48	15.31
3	Zr-L (1:1)	13.84	13.70	4.04	4.15	4.04	4.20	26.31	26.40
4	Zr-L (1:2)	24.92	24.80	3.64	3.50	7.26	7.13	23.68	23.49

2. The thermal dynamic analysis of obtained complexes has been carried out to determine reaction rates, but also to obtain information regarding the reaction mechanism at the same time with determination of kinetic parameter values.

The equipment used for the study of chemical reaction kinetics in dynamic temperature conditions (multifunctional thermobalance) was Perkin Elmer's Diamond TG/DTA thermogravimetric analyzer (USA).

In the case of studied Zr and Ti complexes, the recorded thermograms are presented in Figures 2-7.

2. Analiza termică dinamică a complexelor obținuți s-a efectuat pentru a determina vitezele de reacție, dar și pentru a obține informații despre mecanismul reacției concomitent cu determinarea valorilor parametrilor cinetici.

Aparatul utilizat pentru studiul cineticii reacțiilor chimice în condiții dinamice de temperatură (termobalanță multifuncțională) a fost analizorul termogravimetric Diamond TG/DTA Perkin Elmer (SUA).

În cazul complexelor de Zr și Ti studiate, termogramele înregistrate sunt prezentate în Figurile 2-7.

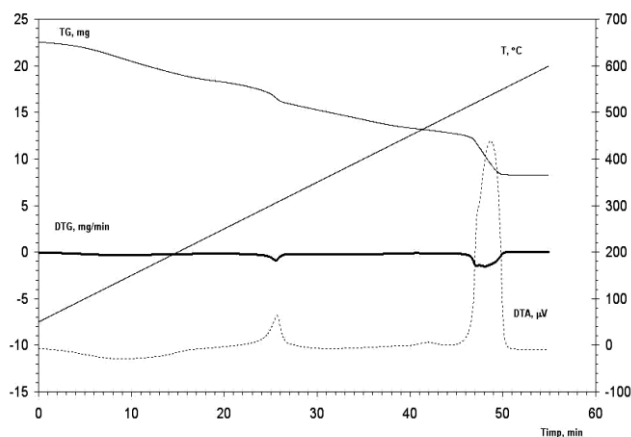


Figure 2. Thermogram of the $[Zr(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]Cl_2H_2O$ complex
 Figura 2. Termograma complexului $[Zr(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]Cl_2H_2O$

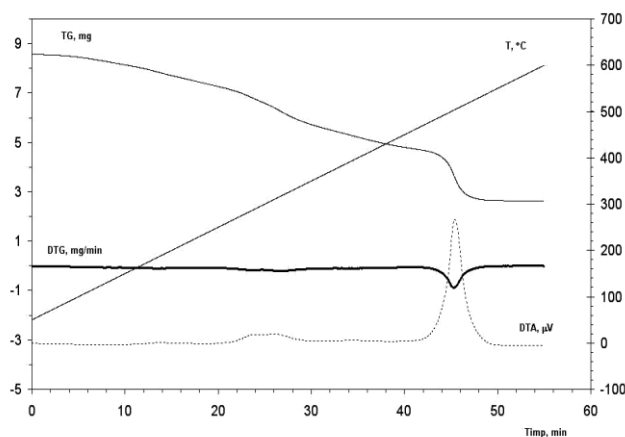


Figure 3. Thermogram of the $[Zr(C_4H_4NO_3)_2(OH)_2(H_2O)_2]$ complex
 Figura 3. Termograma complexului $[Zr(C_4H_4NO_3)_2(OH)_2(H_2O)_2]$

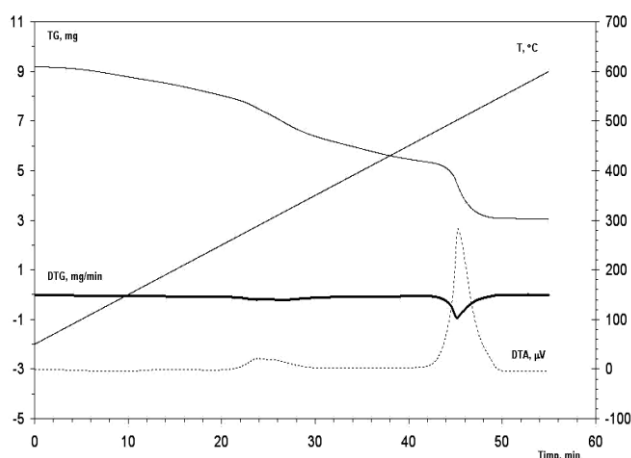


Figure 4. Thermogram of the $[\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex
 Figura 4. Termograma complexului $[\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

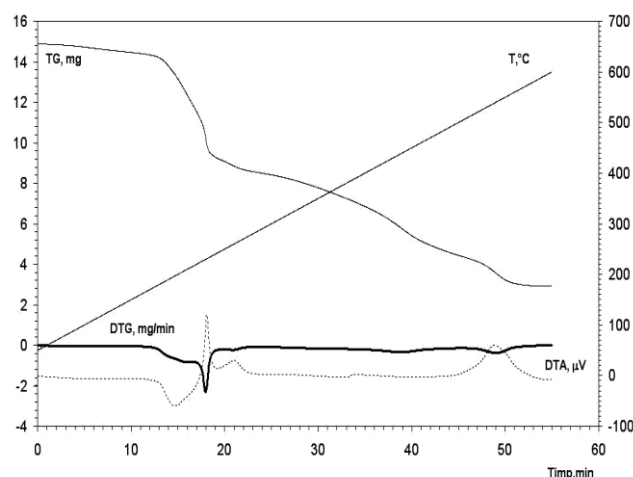


Figure 5. Thermogram of the $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$ complex
 Figura 5. Termograma complexului $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Of the studied titanium and zirconium complexes, the most thermally stable are complexes $[\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, which requires a maximum activation energy of 270 KJ/mol (54.6 Kcal/mol) and $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$ which requires an activation energy of 70 Kcal/mol.

3. Infrared absorption spectra of coordination compounds studied and of ligands have been recorded for solid samples in the $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ range by the KBr tablet forming method, using a FT/IR-660 Plus Jasco spectrophotometer – Japan.

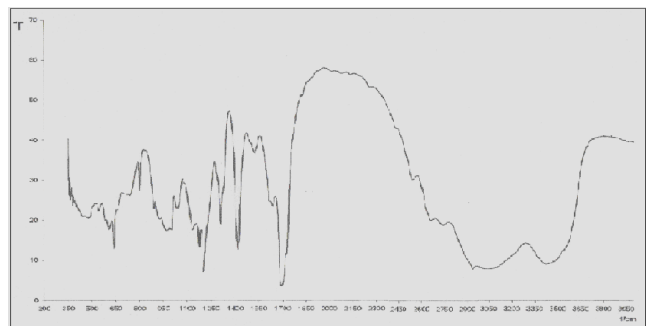
In the low frequency area of the IR spectrum ($400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) both bands corresponding to valence vibrations of simple C-C, C-O, C-N links and bands corresponding to deformation vibrations of various links. It results that in the mentioned area, a large number of bands occur in the IR spectrum. Simple links such as C-C, C-O, C-N that usually occur in most organic molecules, are vibrationally coupled, issuing a multitude of bands, the so-called vibrations of frame of the entire molecule.

Dintre complexii de titan și zirconiu studiați, cei mai stabili din punct de vedere termic sunt complexii $[\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, care necesită o energie de activare maximă de 270 KJ/mol (54,6 Kcal/mol), respectiv $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{SO}_4$ ce necesită o energie de activare de 70 Kcal/mol.

3. Spectrele de absorbție în domeniul infraroșu ale compușilor de coordinație studiați și ale liganzilor au fost înregistrate pentru probe solide în domeniul $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ prin metoda pastilării cu KBr, utilizând un spectofotometru FT/IR-660 Plus Jasco – Japonia.

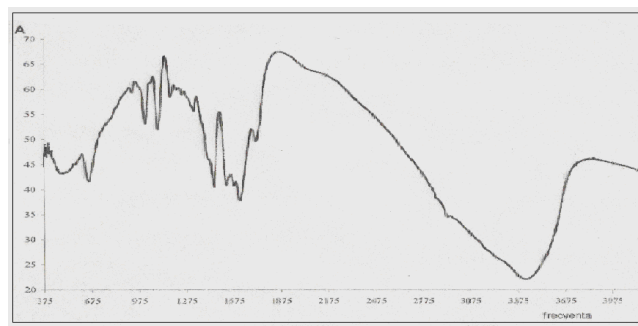
În zona frecvențelor mici ale spectrului IR ($400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) apar atât benzi corespunzătoare vibrațiilor de valență ale legăturilor simple C-C, C-O, C-N, cât și benzile corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale diferitelor legături. Rezultă că în zona menționată apar în spectrul IR un număr mare de benzi. Legăturile simple de tip C-C, C-O, C-N care apar de regulă în cele mai multe molecule organice, se cuplează puternic vibrațional între ele, dând naștere unei multitudini de benzi, așa numitele vibrații de schelet ale întregii molecule.

Ti and Zr complexes present very intense absorption bands in the ranges of 1130-1080 cm^{-1} and weak bands at 680-610 cm^{-1} due to SO_4^{2-} .



(a)

Complecții Ti și Zr prezintă benzi de absorbție în intervalele 1130 – 1080 cm^{-1} foarte intense și 680 – 610 cm^{-1} slabe datorată SO_4^{2-} .



(b)

Figure 6. IR absorption spectra of Ti and Zr complexes ; (a) Ti-N-hydroxysuccinimide complex (1:1) ; (b) Zr-N-hydroxysuccinimide complex (1:1)

Figura 6. Spectre de absorbție în domeniul infraroșu a complecșilor de Ti și Zr ; (a) complex Ti-N-hidroxisuccinimidă (1:1) ; (b) complex Zr-N-hidroxisuccinimidă (1:1)

4. Characterization of studied compounds, by X-ray diffraction, has been carried out for solid samples on a Bruker D8 ADVAN CE diffractometer (Germany), using a nickel filter, Cu anode, radiation Cu-K α ($\lambda=1.5\text{\AA}$), anodic tension 36 KV and current of 30 mA. Diffractograms have been recorded in the range of $2\theta=2-60^\circ$, at room temperature.

Indexing diffractograms and experimental data processing have been carried out with the DIFRAC PLUS EVA software according to indications in the literature.

Following the processing of diffractograms it can be concluded that complexes with very high degree of crystallinity have been obtained only in the case of Ti-L (1:1) and Zr-L (1:1) compounds (Figure 7) [1].

4. Caracterizarea compușilor studiați, prin difracție de raze X, s-a efectuat pentru probe solide la un difractometru Bruker D8 ADVAN CE (Germania), utilizând un filtru de nichel, anod de Cu, radiație Cu-K α ($\lambda=1,5\text{\AA}$), tensiunea anodică 36 KV și curent de 30 mA. Difractogramele au fost înregistrate în intervalul de $2\theta=2-60^\circ$, la temperatura camerei.

Indexarea difractogramelor și prelucrarea datelor experimentale s-au realizat cu ajutorul programului DIFRAC PLUS EVA conform indicațiilor din literatura de specialitate.

În urma prelucrării difractogramelor se poate concluziona că s-au obținut complecși cu grad foarte mare de cristalinitate numai în cazul compușilor Ti-L (1:1) și Zr-L (1:1) (Figura 7) [1].

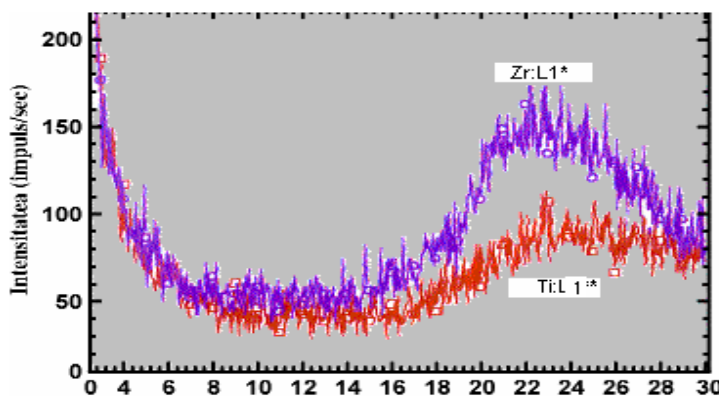


Figure 7. X-ray diffractograms of Ti-L (1:1) and Zr-L (1:1) complexes
Figura 7. Difractograme de raze X ale complecșilor Ti-L (1:1) și Zr-L (1:1)

Complexes obtained have a high degree of crystallinity, which has allowed the indexation of X-ray diffractograms and their insertion in the triclinic system. Crystals of complexes are presented in Figure 8 and parameters of crystalline networks in Table 2 [2].

Complecșii obținuți au un grad mare de cristalinitate, fapt care a permis indexarea difractogramelor de raze X și încadrarea lor în sistemul triclinic. Cristalele complecșilor sunt prezentate în Figura 8, iar parametrii rețelelor cristaline în Tabelul 2 [2].

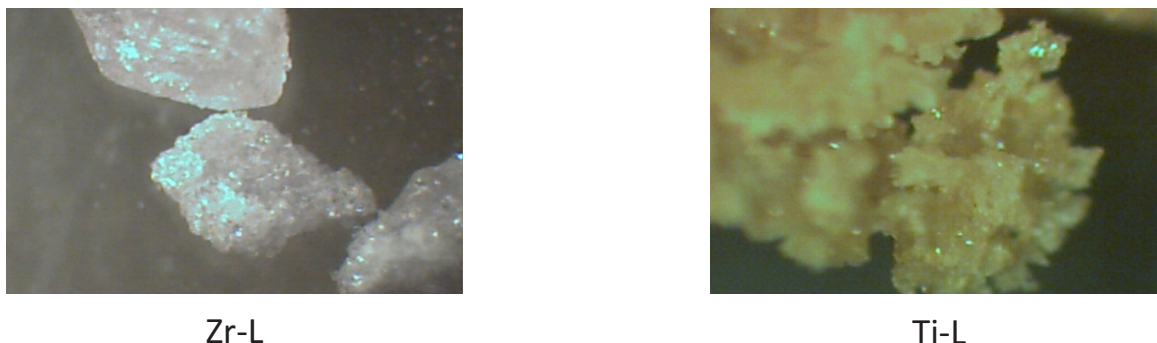


Figure 8. Crystals of Zr and Ti compounds
Figura 8. Cristale ale compușilor de Zr și Ti

Table 2: Parameters of crystalline networks of Ti and Zr complexes
Tabelul 2: Parametrii rețelelor cristaline ale complecșilor de Ti și Zr

	a(A)	b(A)	c(A)	α	β	γ
Ti-L (1:1)	16.140	22.843	21,941	79°10`	70°20`	125°
Zr-L (1:1)	19.263	26.363	25,881	80°20`	72°30`	130°

The structure of complex combinations presented in this paper has been deduced based on the correlation of experimental data regarding the elemental chemical analysis, IR absorption spectra, X-ray diffraction, thermal analysis and indications in the literature [2-10].

From the elemental chemical analysis results that the combination ratio between the ions: titanium (IV), zirconium (IV), and ligands derived from N-hydroxysuccinimide is 1:1 and 1:2.

From the chemical analysis in accordance with data regarding IR absorption spectra and processing derivatograms results that most of the studied compounds contain water molecules in their structure, and some of them contain sulphate anions (Ti-L complexes) or chloride anions (Zr-L complexes) in the outer area of complexed ions.

Structura combinațiilor complexe prezentate în această lucrare a fost dedusă pe baza corelării datelor experimentale privind analiza chimică elementală, spectrele de absorbție în domeniul infraroșu, difracție de raze X, analiza termică și indicațiile din literatura de specialitate [2-10].

Din analiza chimică elementală rezultă că raportul de combinare între ionii: titan (IV), zirconiu (IV), și liganzii proveniți de la N-hidroxisuccinimidă este 1:1 și 1:2.

Din analiza chimică în acord cu datele privind spectrele de absorbție în domeniul infraroșu și prelucrarea derivatogramelor rezultă că marea majoritate a compușilor studiați conțin în structura lor molecule de apă, iar unii dintre ei conțin în sfera exterioară a ionilor complexați anioni sulfat (complecși de Ti-L) sau anioni clorură (complecși de Zr-L).

From IR absorption spectra results that each anion derived from the HL ligand (N-hydroxysuccinimide) manifests as bidental. In this case, the links with the central atom are made by replacing the hydrogen atom from the H-O-N group and coordination with the atom from the C=O group.

In all Ti(IV) and Zr(IV) complexes, the central atoms are linked to two OH groups, namely HO-Ti⁴⁺-OH and HO-Zr⁴⁺-OH.

Ti(IV) is hexacoordinated in all compounds studied in this paper, confirmed by experimental results regarding chemical composition, IR absorption spectra and thermal stability.

Structural formulae for Ti-L (1:1), Ti-L (1:2) complexes, in which hexacoordination of Ti(IV) is noticed, are presented below [1].

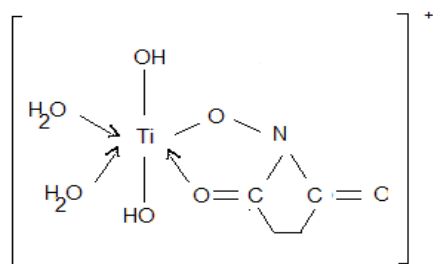


Figure 9. Structure of Ti-N-hydroxysuccinimide complexes
Figura 9. Structura complexilor de Ti-N-hidroxisuccinimidă

In the case of Zr(IV) complexes, their structure is much more difficult to deduce. In the literature there are many indications that justify the preference of Zr(IV) of octacoordinating in dodecahedral structures [11-14].

Starting from experimental data obtained and from indications in the literature, the structure of coordination compounds of octacoordinated zirconium is suggested as being the following [1]:

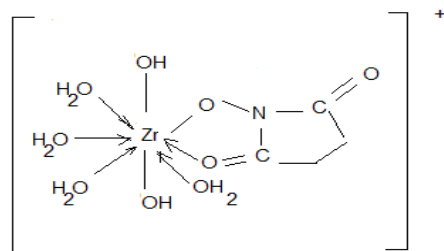


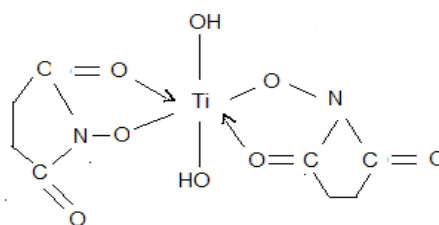
Figure 10. Structure of Zr-N-hydroxysuccinimide complexes
Figura 10. Structura complexilor de Zr-N-hidroxisuccinimidă

Din spectrele de absorbție în domeniul infraroșu rezultă că fiecare anion provenit de la ligandul HL (N-hidroxisuccinimidă) se manifestă ca bidental. În acest caz, legăturile cu atomul central se realizează prin înlocuirea atomului de hidrogen de la gruparea H-O-N și coordinarea cu atomul de oxigen de la gruparea C=O.

În toți complexii Ti(IV) și Zr(IV) atomii centrali sunt legați de două grupări OH, și anume HO-Ti⁴⁺-OH și HO-Zr⁴⁺-OH.

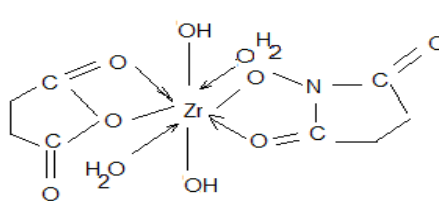
Ti(IV) este hexacoordinat în toți compușii studiați în această lucrare, fapt confirmat de rezultatele experimentale privind compoziția chimică, spectrele de absorbție în domeniul infraroșu și stabilitatea termică.

Se prezintă în continuare formulele structurale pentru complexii Ti-L (1:1), Ti-L (1:2) la care se observă hexacoordinarea Ti(IV) [1].



În cazul complexilor Zr(IV), structura acestora este mult mai dificil de dedus. În literatura de specialitate sunt numeroase indicații care justifică preferința Zr(IV) de a se octacoordina în structuri dodecaedrice [11-14].

Pornind de la datele experimentale obținute și indicațiile din literatura de specialitate, se propune structura compușilor de coordinație ai zirconului octacoordinat ca fiind următoarea [1]:



CONCLUSIONS

The paper presents research concerning achievement of new complexes of Ti(IV) and Zr(IV) with N-hydroxysuccinimide as ligand.

From experimental determinations results that ions of metals Ti(IV) and Zr(IV) together with N-hydroxysuccinimide ligand make up two complexes in which the combination ratio ligand:central atom is 1:1 and 2:1 [1].

The structure of these complex combinations presented in this paper has been deduced based on the correlation of experimental data regarding: chemical analysis, IR and visible absorption spectra, X-ray diffraction, thermal analysis and indications in the literature.

In all Ti (IV) and Zr(IV) complexes, the central atoms are linked to two OH groups, namely $\text{HO-Ti}^{4+}\text{-OH}$ and $\text{HO-Zr}^{4+}\text{-OH}$.

Ti(IV) makes up complexes by hexacoordination and complexes of Zr(IV) exhibit dodecahedral structure.

The new products obtained can be used as tannins in leather processing. In the second part of this paper we are going to present the results obtained in leather tanning.

Acknowledgements

This paper has been elaborated within the PNCDI II Project, entitled "Research concerning total or partial replacement of known toxicity materials used in natural leather processing, in view of preventing environmental pollution", financed by CNMP Romania, financing contract no. 71033/2007.

REFERENCES

1. Crudu, M., Study regarding the use of inorganic compounds in natural leather processing in view of preventing environmental pollution (in Romanian), PhD Thesis, **2008**, "Gh. Asachi" University, Iasi.
2. Berdan, I., Structure and reactivity of inorganic substances (in Romanian), **1992**, "Al.I.Cuza" University Publishing House, Iași.
3. Marcu, G., Chemistry of coordinative compounds (in Romanian), **1984**, Romanian Academy Publishing House, Bucharest.
4. Marcu, G., Modern chemistry of metallic elements (in Romanian), **1993**, Technical Publishing House, Bucharest.

CONCLUZII

În lucrare sunt prezentate cercetări privind obținerea noilor complecși ai Ti(IV) și Zr(IV) având ca ligand N-hidroxisuccinimidă.

Din determinările experimentale rezultă că ionii metalelor Ti(IV) și Zr(IV) formează cu ligandul N-hidroxisuccinimidă câte doi complecși în care raportul de combinare ligand : atom central este de 1:1 și 2:1 [1].

Structura acestor combinații complexe prezentate în această lucrare a fost dedusă pe baza corelării datelor experimentale privind: analiza chimică, spectrele de absorbție în domeniul infraroșu și vizibil, difracție de raze X, analiza termică și indicațiile din literatura de specialitate.

În toți complecșii Ti (IV) și Zr(IV) atomii centrali sunt legați de două grupări OH, și anume $\text{HO-Ti}^{4+}\text{-OH}$ și $\text{HO-Zr}^{4+}\text{-OH}$.

Ti(IV) formează complecși prin hexacoordinare, iar complecșii de Zr(IV) prezintă structură dodecaedrică.

Noile produse realizate au caracter tanant și pot fi utilizate la prelucrarea pieilor. În partea a doua a acestei lucrări vom prezenta rezultatele obținute la tăbăcirea pieilor.

Mulțumiri

Această lucrare a fost elaborată în cadrul Proiectului PNCDI II cu titlul „Cercetări privind înlocuirea totală sau parțială a materialelor cu toxicitate recunoscută utilizate în prelucrarea pieilor naturale, în vederea prevenirii poluării mediului”, finanțat de CNMP România, contract de finanțare: 71033/2007.

5. Pui, A., Cozma, G., Foundations of coordinative compounds chemistry (in Romanian), **2001**, Matrix Romania Publishing House, Bucharest.
6. Berdan, I., Reactivity and reaction mechanisms in inorganic chemistry (in Romanian), **2006**, "Al.I.Cuza" University Publishing House, Iași.
7. Berck, M., Nagypel, I., Chemistry of complex equilibria, **1989**, Aked Kiado, Budapest.
8. Iordan, A.R., Palamaru, M., Cecal, A., Introduction in coordinative compound chemistry (in Romanian), **1995**, "Al.I.Cuza" University Publishing House, Iași.
9. Sutiman, D., Foundations of inorganic chemistry (in Romanian), **2008**, Ecozone Publishing House, Iași.
10. Tătaru, V., Study on systems with metallic cations and ligands with carbonylic and carboxylic functions (in Romanian), PhD Thesis, **1999**, "Al.I.Cuza" University, Iași.
11. Oprea, L., Coordinative compounds of cations of metals in the 3d series (in Romanian), PhD Thesis, **2005**, "Al.I.Cuza" University, Iași.
13. Flondor, M., Coordinative compounds of cations of transitional metals (in Romanian), PhD Thesis, **2007**, "Al.I.Cuza" University, Iași.
14. Ferbințescu, M., Cimpoeșu, F., Coordinative compounds with special properties (in Romanian), **2003**, Bucharest University Publishing House.