

Н.Я. Кузьменко, С.Н. Кузьменко, О.В. Скринник

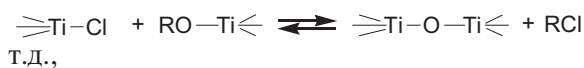
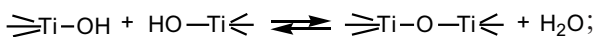
МЕТОД РАСЧЕТА УСРЕДНЕННОЙ СУММАРНОЙ ФОРМУЛЫ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ АЛКОКСИСОЕДИНЕНИЙ ОРТОТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск

Приведена методика расчета усредненной суммарной формулы олигомерных продуктов, образующихся при гидролитической конденсации индивидуальных эфиров ортотитановой кислоты. Возможность расчета по экспериментальным данным усредненной суммарной формулы олигомерного продукта существенно облегчает как использование таких соединений в дальнейших реакциях синтеза, так и трактовку получаемых свойств полимерных материалов на их основе.

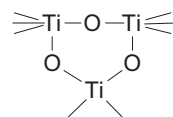
Индивидуальные соединения ортотитановой кислоты (хлор-, алкоксипроизводные) широко используют в реакциях этерификации или переэтерификации с целью получения как самих эфиров ортотитановой кислоты, так и продуктов полного или частичного замещения в них алкоксигрупп на другие функциональные группы [1–4].

Причем, поскольку в исходных соединениях (в галоидах-, алкоксипроизводных ортотитановой кислоты) связи Ti-Hal и Ti-O сильно поляризованы [3,5], то как на стадии синтеза исходных эфиров, так и при фильтрации полученного «сырца» алкоксипроизводного ортотитановой кислоты от солянокислой соли, а также при последующей вакуумдистилляции целевого продукта, при его фасовке в тару и хранении, при контакте с влагой воздуха могут протекать одновременно и параллельно реакции гидролиза и конденсации по схемам:

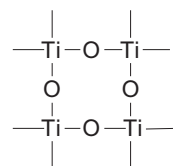


приводящие к олигомеризации и снижению выхода индивидуального целевого продукта алкоксипроизводного ортотитановой кислоты. С увеличением количества влаги, поступающей в зону контакта как с исходными и промежуточными, так и целевыми продуктами, доля и молекулярная масса образующихся олигомерных продуктов возрастают. Как показано в работе [6], при этом

меняется, как в количественном, так и в качественном соотношении структура элементарного звена олигомера: от линейного типа Ti-O-Ti (в начале поликонденсационных процессов) до внутримолекулярноциклизованных структур типа:



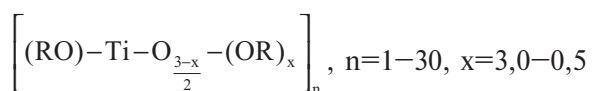
а на более глубоких стадиях поликонденсации — лестничных:



Доля структур последнего типа с углублением процесса поликонденсации достигает максимума.

Именно тот факт, что в процессе гидролитической поликонденсации образуются макромолекулы олигомерных продуктов с одновременным присутствием в них в разном количественном соотношении, в зависимости от глубины протекающего процесса поликонденсации, участков линейной структуры, внутримолекулярноциклизованных и лестничных структур, вызывает затруднения в описании таких продуктов единой формулой, которая бы хорошо согласовывалась с экспериментальными данными.

Наиболее близким может оказаться аналог усредненной формулы для олигомерных продуктов гидролитической конденсации фенилтриэтоксисилана или винилтриэтоксисилана, использованной в работах [7,8]:



где RO – остаток алкоксирадикала на основе алифатических насыщенных спиртов ряда C₁–C₄; x – коэффициент при остатке алкоксирадикала в элементарном звене; n – степень поликонденсации олигомерной макромолекулы; $\frac{3-x}{2}$ – коэффициент при атоме кислорода, учитывающий степень формирования в такой макромолекуле циклических структур.

Учитывая, что образующиеся олигомерные продукты при последующем применении сами по себе представляют не меньший интерес, наряду с индивидуальными целевыми эфирами ортотитановой кислоты, актуальной является разработка метода расчета коэффициентов «x» и «n» для данных продуктов с целью возможности как управляемого использования таких продуктов в дальнейших синтезах, так и для грамотной трактовки свойств полимерных материалов с их использованием.

Рассмотрим предлагаемый метод расчета на примере гидролитической конденсации полного бутилового эфира ортотитановой кислоты Ti(OR)₄ (тетрабутоксититана или сокращенно ТБТ).

Условия гидролитической конденсации (соотношение ТБТ:вода в молях, температура и продолжительность гидролиза, условия выделения конечного продукта реакции и его характеристики) приведены в работе [6].

При значениях x=3 и n=1 приведенная выше формула принимает вид Ti(OR)₄, т.е. исходного соединения, взятого в качестве базового для решения поставленной задачи.

Для получения значений коэффициентов «x» и «n» в вышеуказанной усредненной формуле, которые могли бы с высокой точностью отразить аналогичные для реально выделенных олигомерных продуктов, используем следующие условные обозначения:

x – количественный коэффициент функциональных алкоксигрупп определенного типа (в данном примере бутоксильных);

(x+1) – общее количество функциональных алкоксильных групп определенного типа (бутоксильных) в повторяющемся звене молекулы олигомера;

(x+1)n – общее количество функциональных алкоксильных групп определенного типа (бутоксильных) в усредненной молекуле олигомера;

K – массовое процентное содержание функциональных алкоксильных групп (в представленном примере – бутоксильных) в молекуле олигомера, найденное экспериментально титриметрическим методом [9];

A – молекулярная масса повторяющегося

элементарного звена усредненной молекулы олигомера;

M' – молекулярная масса остатка функциональной алкоксигруппы (в представленном примере –OC₄H₉) олигомерного продукта;

M_M – усредненная молекулярная масса выделенного олигомера, определенная эбулиоскопически или криоскопически, или полученная графическим путем (из функциональных зависимостей M_M=f(n_D²⁰) или M_M=f(K), представленных в работе [6]);

n – усредненная степень поликонденсации выделенного олигомерного продукта.

Рассчитаем значение показателя «n» из формулы:

$$n = \frac{M_M}{A} \quad (1)$$

Массовое процентное содержание функциональных алкоксигрупп в олигомерном продукте можно рассчитать теоретически по формуле:

$$K = \frac{M' \cdot (x+1) \cdot n \cdot 100}{M_M}, \text{ мас. \%}, \quad (2)$$

а молекулярную массу элементарного повторяющегося звена олигомера по формуле:

$$\begin{aligned} A &= M' + M_{\text{Ti}} + M_{\text{O}} \cdot \frac{3-x}{2} + M'x = \\ &= M' + 47,88 + 16 \cdot \frac{3-x}{2} + M'x = \\ &= M' + 47,88 + 8(3-x) + M'x = \\ &= M' - x(8-M') + 71,88. \end{aligned} \quad (3)$$

где M_{Ti} – атомная масса титана (47,88 а.е.); M_O – атомная масса кислорода (16,00 а.е.); M' – молекулярная масса остатка функциональной алкоксигруппы (в представленном примере для –OC₄H₉ составляет 73,11 а.е.); Подставив «A» в формулу (1), найдем значение показателя «n»:

$$n = \frac{M_M}{M' - x \cdot (8 - M') + 71,88} \quad (4)$$

Одновременно находим значение показателя «n» из формулы (2):

$$n = \frac{K \cdot M_M}{100 \cdot M' \cdot (x+1)} \quad (5)$$

Приравняв между собой уравнения (4) и (5) имеем:

$$\frac{K \cdot M_M}{100 \cdot M' \cdot (x+1)} = \frac{M_M}{M' - x \cdot (8 - M') + 71,88} \quad (6)$$

и сократив обе его части на « M_M » получим:

$$KM_M[M' - x(8 - M') + 71,88] = M_M[100M'(x + 1)];$$

$$KM' - 8Kx + KxM' + 71,88K = 100M'x + 100M';$$

$$KM' + 71,88K - 100M' = 100M'x + 8Kx - KM'x;$$

$$x = \frac{K \cdot M' + 71,88 \cdot K - 100 \cdot M'}{100 \cdot M' + 8 \cdot K - K \cdot M'} \quad (7)$$

Таким образом, для определения коэффициентов суммарной формулы реально полученных олигомерных продуктов гидролитической конденсации необходимо из экспериментально полученных значений (K и M_M) рассчитать значения параметров « x » и « n » с помощью формул (7) и (5) соответственно, а также проверить адекватность рассчитанных, по полученной суммарной формуле, характеристик олигомерного продукта (молекулярная масса продукта и содержание буюксильных групп).

В качестве примера значения « x » и « n » для олигомерных продуктов гидролитической конденсации ТБТ с водой при их мольном соотношении в реакционной смеси 1:0,1 соответственно. Для полученного продукта экспериментальным путем определено: $K=78,7$ мас%, $M_M=690$ ед.

Используя формулу (7), рассчитаем значения параметра « x »:

$$x = \frac{78,7 \cdot 73,11 + 71,88 \cdot 78,7 - 100 \cdot 73,11}{100 \cdot 73,11 + 8 \cdot 78,7 - 78,7 \cdot 73,11} = 1,875.$$

Рассчитаем значения параметра « n » с помощью формулы (5):

$$n = \frac{78,7 \cdot 690}{100 \cdot 73,11 \cdot (1,875 + 1)} = 2,584.$$

Записываем искомую усредненную формулу для конкретного олигомерного продукта:



Проверяем соответствие рассчитанных характеристик экспериментально полученным данным.

Рассчитаем молекулярную массу продукта по усредненной формуле (I):

$$M_M = [73,11 + 47,88 + 16 \cdot 0,563 + 73,11 \cdot 1,875] \cdot 2,584 = 690,1 \quad , \text{ ед.}$$

Определяем содержание буюксильных групп в продукте с усредненной формулой (I):

$$K = \frac{(73,11 + 73,11 \cdot 1,875) \cdot 2,584}{690,1} \cdot 100 = 78,70 \quad , \text{ мас.}\%$$

Как видим, сходимость коэффициентов, полученных экспериментально и определенных расчетным путем, достаточно хорошая. Стоит отметить, что определенное влияние на точность расчета суммарной средней формулы полученного олигомера оказывает погрешность эксперимента при определении молекулярной массы продукта и массового содержания буюксильных групп в нем.

Вместе с тем, следует подчеркнуть, что результаты, полученные вышеуказанным методом, хорошо согласуются с экспериментальными на начальном этапе гидролитической конденсации (для олигомерных продуктов с молекулярной массой до 1000), когда у атомов титана в структуре олигомерного продукта присутствуют функциональные группы только одного типа (галоиды, алкоксигруппы).

С углублением процесса гидролитической конденсации, за счет увеличения количества воды, вводимой в реакционную среду, появляются функциональные группы иного вида (например, —ОН) и в расчетную формулу необходимо вводить соответствующую поправку, причем сумма введенной поправки и коэффициента « x » всегда будет величиной, не превышающей «3».

В таблице приведены результаты расчетов, коэффициентов « x » и « n » и, соответственно, усредненные формулы для олигомерных продуктов гидролитической конденсации при разных соотношениях ТБТ:вода в молях, синтезированных по методике, описанной в [6].

Несмотря на то, что сходимость расчетных и экспериментальных данных вполне удовлетворительна, необходимо отметить, что в ИК-спектрах продукта № 6, которые приведены в [6], появляется широкая полоса поглощения слабой интенсивности, в области 3600–3200 см⁻¹, характерная для появившейся гидроксильной группы у атома титана, связанной внутримолекулярной водородной связью. С увеличением количества вводимой в реакцию воды интенсивность такой полосы поглощения усиливается.

Таким образом, формула продукта № 6, приведенная без учета появившихся гидроксидов у атома титана не смотря на хорошую сходимость результатов, не отражает в полной мере реальную структуру продукта. Исходя из сказанного выше, видно, что в процессе установления реальной структуры олигомерных продуктов рассматриваемого типа необходимо обязательно использовать ряд взаимодополняющих физико-химических методов исследования, в том числе ИК-спектроскопию.

Суммируя вышеизложенное, можно отметить, что разработанная методика расчета характерис-

тик усредненной формулы продуктов гидролитической конденсации тетраалкоксититанатов позволяет с достаточной точностью установить реальную структуру продуктов гидролитической конденсации, более достоверно характеризовать полученные олигомеры по величине титаноксанового блока в пределах до появления у атома титана гидроксильных групп и управлять в дальнейшем реакциями, которые протекают с замещением в них алкоксильных групп (частично или полностью) на радикалы (с функциональными группами или без них) другой природы, а так же проводить анализ свойств полученных материалов на основе таких олигомеров или с их участием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянов А.Н. Элементоорганические соединения и периодическая система элементов // Успехи химии. — 1945. — Т.14 — № 4. — С.261-281.
2. Несмеянов А.Н., Фрейдлина Р.Х., Ногина О.В. Действие хлора и брома на алкилортотитанаты // Изв. АН СССР, ОХН. — 1951 — № 5 — С.518-523.
3. Арбузов Б.А., Шавша Т.Г. О дипольных моментах эфиров ортокремниевой и ортотитановой кислот // ДАН СССР. — 1949. —Т.68. — № 5 — С.859-860.
4. Арбузов Б.А., Исаева З.Г. Получение эфиров ортотитановой кислоты методом переэтерификации // Журн. орган. химии. — 1952. — Т.22 — № 4— С.566-567.
5. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана: Пер. с англ. — М.: Мир, 1969 — 264 с.
6. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксититана // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 1. — С.67-72.
7. Кузьменко Н.Я. Закономерности гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана и строение продуктов реакции // Журн. полимерной химии. — 1999 — Т.72 — № 3 — С.493-500.
8. Бурмистр М.В., Кузьменко А.Н., Кузьменко Н.Я. Гидролитическая этерификация винилтрихлорсилана этиловым спиртом // Вопр химии и хим. технологии. — 2002. — № 3. — С.26-30.
9. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений // Количественное определение функциональных групп. — М.: Госхимиздат, 1962. —С.315-316.

Поступила в редакцию 19.04.2013