

УДК 547.1×1824×26; 547.1×1824 231.1

М.Я. Кузьменко, С.М. Кузьменко, О.В. Скриннік

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ [БУТОКСИ][2-(ДИМЕТИЛАМІНО)ЕТОКСИ]ТИТАНІВ ТА [БУТОКСИ][2-(ДИМЕТИЛАМІНО)ЕТОКСИ]ТИТАНОКСАНІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Наведені дані з синтезу і властивостей олігомерних [бутокси][2-(диметиламіно)-етокси]титанів та [бутокси][2-(диметиламіно)етокси]титаноксанів з різною молекулярною масою і кількістю 2-(диметиламіно)етоксильних груп в молекулі. Їх структура підтверджена елементним аналізом, визначенням молекулярних мас, ІЧ-спектроскопією.

Алкокисполуки титану широко застосовують у якості домішок до керамічних композицій, що суттєво знижує в'язкість композицій та спрощує виготовлення деталей з них [1]; при модифікації полімерів, наприклад, полівінілхлориду, для підвищення міцності та еластичності плівок або листів на його основі [2]; в складі композиційних полімерних матеріалів для збільшення міцності та зниження коефіцієнта тертя [3]; як добавку до консистентних змащуючих матеріалів, що дає можливість працювати їм під значно більшим тиском [4] та ін.

Не менш цікавими і корисними можуть бути сполуки, які у своїй структурі поряд з алкоксигрупами, сполученими з атомом титану, можуть мати також і 2-(діалкіламіно)алкоксигрупи, причому в різному, завчасно регульованому співвідношенні. З використанням таких сполук титану або титаноксанів з'являється можливість перейти до етапу одержання нових полімерних матеріалів з більш високими корисними властивостями як за рахунок реакційноздатних алкоксигруп, сполучених з атомом титану, так і за рахунок (діалкіламіно)алкоксильних груп.

Для реалізації цієї задачі був розроблений метод синтезу, виділені і вивчені властивості олігомерних продуктів, які одночасно мають у

структурі як алкокси-, так і (діалкіламіно)алкоксильні групи, що з'єднані з атомом титану.

У якості вихідної сировини використовували:

– тетрабутоксититан (ТБТ)  $Ti(OC_4H_9)_4$ , ТУ 6-09-2738-89,  $n_D^{20}=1,4924$ ,  $d_4^{20}=998$  кг/м<sup>3</sup>; мас.% (– $OC_4H_9$ ): розраховано 85,93, знайдено – 85,40 (країна-виробник Росія);

– 2-(диметиламіно)етанол (ДМАЕ)  $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ , ТУ 2423-004-78722668-2010, вміст основної речовини не менше – 99,3 мас.%,  $n_D^{20}=1,4297$ ,  $d_4^{20}=890$  кг/м<sup>3</sup>, вміст нітрогену: розраховано – 15,71 мас.%, знайдено – 15,50 мас.% (країна-виробник Росія).

У якості вихідних титаноксанів використовували продукти часткової гідролітичної конденсації ТБТ водою, які одержували згідно з методикою, наданою в [5]. Сумарну загальну формулу кожної з таких вихідних олігомерних сполук (табл. 1) розраховували згідно з методикою [6].

Синтезовані цільові продукти характеризували за допомогою елементного складу; визначення молекулярних мас з використанням прецизійного ебуліометра ЕП-68; ІЧ-спектрів, знятих на спектрометрі Spесord 80; густини, визначеної пікнометричним способом; коефіцієнт рефракції встановлювали за допомогою рефрак-

Таблиця 1

**Фізико-хімічні константи тетра(бутокс)титану та (бутокс)титаноксанів формули  $\left[ \frac{(H_9C_4O) - TiO_{3-x} - (OC_4H_9)_x}{2} \right]_n$**

№	Усереднена сумарна формула олігомеру	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , мас. %		Грам-еквівалент		Молекулярна маса		Ti, мас. %		Коефіцієнти	
				обчислено	знайдено	обчислено	знайдено	обчислено	знайдено	обчислено	знайдено	x	n
1	(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) - Ti - (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,4924	998	85,93	85,80	85,08	85,22	340,34	346,4	14,07	14,05	3	1
2	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) - TiO <sub>0,532</sub> - (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>1,937</sub> ] <sub>2,545</sub>	1,5095	1062	79,20	79,18	92,32	92,34	690,02	690,0	17,66	14,63	1,937	2,545
3	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) - TiO <sub>0,953</sub> - (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>1,094</sub> ] <sub>3,631</sub>	1,5250	1084	70,81	70,80	103,26	103,27	785,13	785,1	22,14	22,12	1,094	3,631
4	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) - TiO <sub>1,026</sub> - (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>0,948</sub> ] <sub>4,136</sub>	1,5382	1125	68,90	68,88	106,12	106,15	855,00	855,0	23,16	23,10	0,948	4,136
5	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) - TiO <sub>1,222</sub> - (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>0,756</sub> ] <sub>5,432</sub>	1,5515	1140	66,11	66,10	110,60	110,61	1055,01	1055,0	24,65	24,61	0,756	5,432

Таблиця 2

**Фізико-хімічні константи одержаних [бутокс][2-(диметиламіно)етокс]титанів формули (H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>O)<sub>4-m</sub> - Ti - (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>m</sub> і [бутокс][2-(диметиламіно)етокс]титаноксанів формули  $\left[ \frac{(OC_4H_9)_x + 1 - TiO_{3-x} - (OCH_2CH_2N(CH_3)_2)_{x+1}}{2} \right]_n$**

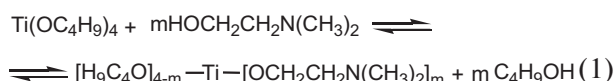
№	Формула сполуки	Вихід, мас. %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	Ti, мас. %		N, мас. %	Молекулярна маса		Г-екв за -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Коефіцієнти		
					0	3		0	3		0	m	x
1	(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> - Ti - OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	96,7	1,4976	1030	13,49	13,47	3,94	355,35	364,0	118,45	1	-	-
2	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> Ti - (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	97,5	1,5124	1040	12,94	12,90	7,56	370,37	378,0	185,18	2	-	-
3	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O Ti - (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	97,1	1,5165	1049	12,47	12,45	10,90	385,38	394,0	385,38	3	-	-
4	Ti - (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	98,3	1,5195	1059	11,97	11,94	13,99	400,40	410,0	0	4	-	-
5	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) <sub>1,4685</sub> - TiO <sub>0,532</sub> - (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1,4685</sub> ] <sub>2,545</sub>	95,7	1,5190	1073	16,33	16,28	7,02	746,14	746,0	199,64	-	1,937	2,545
6	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) <sub>1,047</sub> - TiO <sub>0,953</sub> - (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1,047</sub> ] <sub>3,361</sub>	94,9	1,5210	1103	20,64	20,58	6,32	779,58	780,0	221,54	-	1,094	3,361
7	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) <sub>0,974</sub> - TiO <sub>1,026</sub> - (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>0,974</sub> ] <sub>4,136</sub>	95,3	$n_D^{50} = 1,5290$	-	21,52	21,45	6,13	920,21	920,0	228,43	-	0,948	4,136
8	[(H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O) <sub>0,878</sub> - TiO <sub>1,222</sub> - (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>0,878</sub> ] <sub>5,432</sub>	92,4	$n_D^{50} = 1,5540$	-	22,91	22,84	5,88	1135,31	1135,0	238,04	-	0,756	5,432

Примітка: \* «0» - обчислені значення, «3» - знайдені значення

тометра ИРФ-22, вміст нітрогену – за методом Кьельдаля [7].

Ідентифікацію смуг поглинання ІЧ-спектрів виконували згідно з [8–11]. Перед використанням ДМАЕ обов'язково сушили від залишків вологи методом азеотропної відгонки з бензолом.

На першому етапі реакцію переетерифікації ТБТ ДМАЕ здійснювали за схемою:



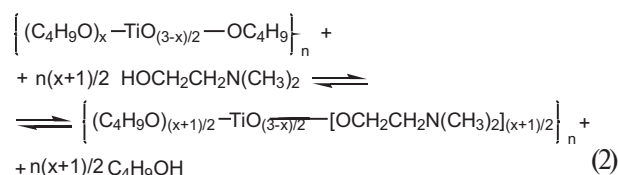
при різному їх мольному співвідношенні (від 1:1 до 1:4 моль/моль). У результаті були синтезовані і виділені відповідні [бутоксиди][2-(диметиламіно)етокси]титани з різним ступенем заміщення бутоксильних груп на 2-(диметиламіно)етоксильні. Реакція проходила відносно легко, в діапазоні температур реакційної суміші від 115 до 125°C і супроводжувалась практично кількісним виділенням побічного продукту реакції (бутанолу) на рівні не менше 90,0–95,0 мас.% від теоретичного.

Виділені [бутоксиди][2-(диметиламіно)етоксиди]титани є відносно в'язкими низькомолекулярними речовинами, які добре розчинні у ароматичних і хлорованих вуглеводнях, нижчих аліфатичних спиртах, кетонах.

Їх фізико-хімічні характеристики наведені у табл. 2.

Як бачимо з наданих даних (табл. 1 і 2), зі збільшенням в молекулі цільового продукту ступеня заміщення бутоксигруп на 2-(диметиламіно)етоксильні (сполуки № 1-4 табл. 2), незначним чином, проте монотонно і відносно рівномірно, зростає показник заломлення  $n_D^{20}$  з 1,4924 для сполуки ТБТ (сполука № 1, табл. 1), в структурі якої відсутні 2-(диметиламіно)етоксильні групи, до 1,5195 для тетра[2-(диметиламіно)етокси]титану (сполука № 4, табл. 2), в структурі якого вже повністю відсутні бутоксильні групи, які з'єднані з атомом титану. Даний факт підкреслює зростаючу упорядкованість молекул, обумовлену внутрішніми фізичними взаємодіями при заміні бутоксильного радикала на більш поляризований 2-(диметиламіно)етоксильний. Подібний висновок можна зробити, враховуючи і монотонне зростання в ряду, що розглядається, густини  $d_4^{20}$  з 998 кг/м<sup>3</sup> для ТБТ (сполука № 1, табл. 1) до 1059 кг/м<sup>3</sup> для тетра[2-(диметиламіно)етокси]титану (сполука № 4, табл. 2). Аналогічна закономірність спостерігається і при використанні в якості вихідної сировини продуктів часткової гідролітичної конденсації ТБТ водою при різному їх співвідношенні. Наприклад, якщо використати ці продукти і провести реакцію переетерифікації при заміні бутокси-

груп на 2-(диметиламіно)етоксильні в пропорції на 1 г.-екв. бутоксигруп титаноксану 0,5 г.-екв. ДМАЕ, то, як наслідок цієї реакції, одержуємо сполуки, в яких кожна друга бутоксигрупа у структурі вихідного титаноксану буде замінена на 2-(диметиламіно)етоксильну:

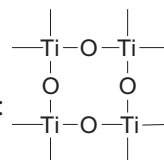
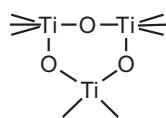


Якщо в цьому випадку розглянути фізико-хімічні властивості ряду одержаних сполук № 5–8 (табл. 2), в яких зберігається така пропорція, то можна прослідкувати вплив зростання величини титаноксанового блоку на зміну показника заломлення і густини.

Як бачимо, в порівнянні зі сполуками № 1–4 (табл. 2) в сполуках № 5–8 характеристики  $n_D^{20}$  і  $d_4^{20}$  зростають більш стрімко. Наприклад, коефіцієнт рефракції змінюється з 1,5190 (сполука № 5, табл. 2) до 1,5540 (сполука № 8 табл. 2); густина зростає з 1073 кг/м<sup>3</sup> (сполука № 5) до 1103 кг/м<sup>3</sup> (сполука № 6), сполуки № 7 та № 8, у свою чергу, швидко кристалізуються під час охолодження після синтезу, та за кімнатної температури є твердими речовинами.

Причому, якщо розглянемо вихідну сировину, яку використовували в реакції переетерифікації (сполуки № 1–5 табл. 1), то, наприклад, сполука № 2 за молекулярною масою є приблизно димером ТБТ з молекулярною масою 690 а.о., і вона надає, в основному, сполуку типу  $\text{>Ti-O-Ti<}.$  І це, як бачимо, вже впливає на зростання внутрішньомолекулярної упорядкованості одержаних цільових продуктів (наприклад, зростання  $n_D^{20}$  від 1,5124 для сполуки № 2 до 1,5190 для сполуки № 5, табл. 2).

Якщо в реакції переетерифікації використовують в якості вихідної сировини більш високомолекулярні продукти гідролітичної конденсації ТБТ, у структурі яких поряд зі зв'язками  $\text{>Ti-O-Ti<}.$  також сформовані більш жорсткі структури типу внутрішньомолекулярноциклізованих:



або драбинчастих:

і частка яких, із збільшенням молекулярної маси, зростає, то в кінцевому цільовому продукті чітко фіксується зростання різного виду взаємодій фізичного характеру. Ці взаємодії обумовлені присутністю вищенаведених структур, що проявляється в різкому зростанні коефіцієнта заломлення цільових сполук і їх переходу від рідкого до твердого фізичного стану.

Причому, прояви зростання таких взаємодій фізичного характеру у структурі основного титаноксанового ланцюга цільових продуктів повинні проявитися і у полімерах, які будуть отримані на їх основі.

ІЧ-спектральні полоси поглинання виділених [бутокси] [2-(диметиламіно)етокси]титанів та [бутокси][2-(диметиламіно)етокси]титаноксанів, а також ТБТ, ДМЕА і бутанолу в діапазоні 3600–700  $\text{cm}^{-1}$  наведені в табл. 3, спектри деяких з них представлені на рис. 1.

Для всіх сполук (табл. 3), характерна смуга поглинання в діапазоні 3400–3300  $\text{cm}^{-1}$  з максимумом  $3335 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає водневому зв'язку [8], що утворений за участі –ОН групи, з'єднаної з аліфатичним радикалом (бутанол, ДМЕА) та безпосередньо з атомом титану (ТБТ, продукти 1–7 з табл. 2). Очевидно, що гідроксильні групи мають бути відсутні як в структурі ТБТ, так і в цільових продуктах. Проте –ОН групи можуть виникати у процесі підготовки зразків для зняття ІЧ-спектрів, адже алкоксититани, після нанесення їх тонким шаром на скляну пластинку, під дією вологи повітря зазнають гідролізу за схемою:



В свою чергу, подальше протікання реакції за схемами:



може приводити до зростання молекулярної маси за рахунок як реакції конденсації (4) так і за рахунок реакції переетерифікації (5). Це підтверджується кінетичними даними з втрати маси за рахунок випаровування продуктів гідролізу з тонкого шару плівки ТБТ, нанесеної на скляну пластинку і витриману на повітрі в ізотермічних умовах при температурі 11 $^{\circ}\text{C}$ . Як бачимо (рис. 2), такі реакції проходять, починаючи з моменту нанесення плівки, і практично закінчуються через 1–2 доби.

Слід підкреслити, що наявність в ІЧ-спектрах ТБТ широкої смуги поглинання в області 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про перебіг реакцій за схемою 3.

Смуги поглинання  $2928 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$  та  $2847 \pm$

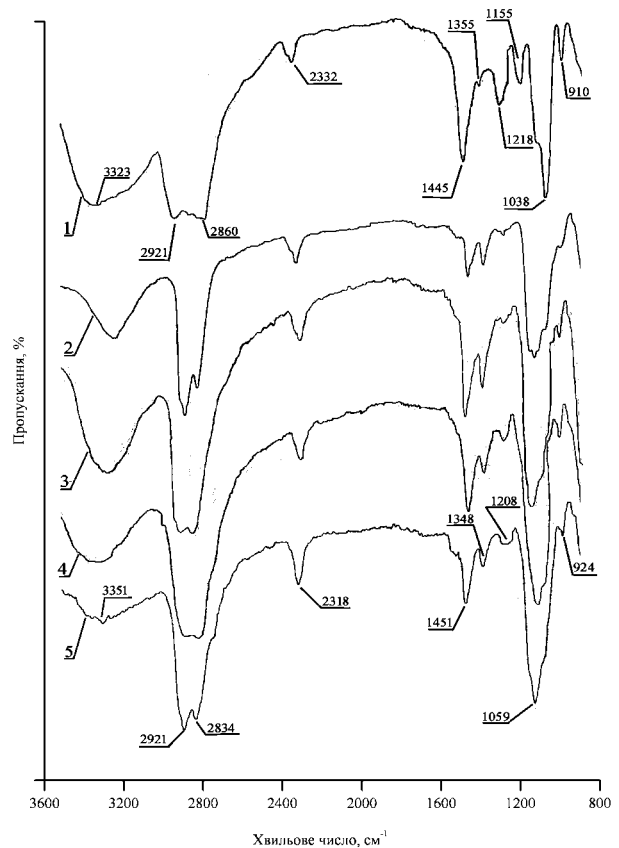


Рис. 1. ІЧ-спектри ТБТ, ДМЕА та продуктів 3, 5, 6 (табл. 2): 1 – ДМЕА; 2 – ТБТ; 3 – [(три)бутокси]-[2-(диметиламіно)етокси]титан формули  $(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_3 - \text{Ti} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; 4 – [бутокси]-[2-(диметиламіно)етокси] титаноксан формули  $(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_{1,4685} - \text{TiO}_{0,532} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_{1,4685}$ ; 5 – [бутокси][2-(диметиламіно)етокси] титаноксан формули  $(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_{1,047} - \text{TiO}_{0,953} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_{1,047}$

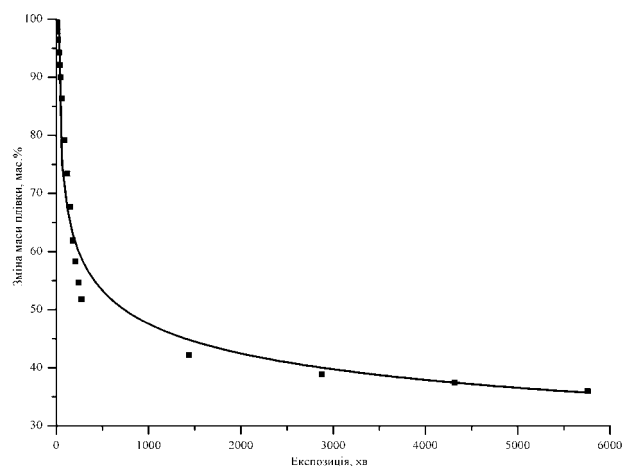


Рис. 2. Втрата маси плівки ТБТ під дією вологи повітря при температурі 11 $^{\circ}\text{C}$

20  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням – $\text{CH}_2$ – та – $\text{CH}_3$  груп [9] і мають місце як у вихідному ТБТ і ДМЕА, так і в продуктах їх вза-

Смути поглинання (см<sup>-1</sup>) в ІЧ-спектрах [бутоксиди][2-(диметиламіно)етоксиди]титанів та [бутоксиди][2-(диметиламіно)етоксиди]титаноксидів

Вихідні сполуки та продукти їх взаємодії*										Пояснення
ТБТ	ДМАЕТ	Бутанол	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	
3323	3323	3321	3326	3340	3319	3351	3333	3351	3334	водневий зв'язок
2934	2921	2934	2935	2924	2918	2941	2920	2921	2914	-CH <sub>2</sub> - група
2867	2860	2863	2834	2830	2830	2830	2827	2834	2835	-CH <sub>3</sub> , N-CH <sub>3</sub> групи
2318	2332	2328	2327	2318	2316	2339	2320	2318	2316	CO <sub>2</sub>
1448	1445	1450	1453	1450	1430	1447	1438	1451	1447	-CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub> та N-CH <sub>3</sub> групи
1362	1355	1365	1357	1349	1360	1347	1351	1348	1362	C-CH <sub>3</sub> , C-OH групи
-	1218	-	1228	1203	1217	1234	1200	1208	1220	аліфатична аміногрупа
-	1155	-	плече смуги з максимумом поглинання ~1055							аліфатична аміногрупа
1056	1038	1030	1068	1050	1037	1048	1053	1059	1055	Ti-O-C, C-O та -OH групи
-	910	-	943	946	933	931	930	924	920	аліфатична аміногрупа
775	-	-	780	770	777	771	785	770	778	Ti-O-Ti група

Примітка: \* – продукти під номерами 1–7 відповідають сполукам у табл. 2

модії.

На всіх спектрах присутня полоса поглинання середньої інтенсивності з максимумом  $2327 \pm 16$  см<sup>-1</sup>, яка не може бути віднесена до коливань будь-яких груп, що присутні як у вихідних сполуках, так і у продуктах їх взаємодії. Ймовірно, дана смуга виникла в результаті сорбції зразками речовин, що нанесені на скляні пластинки у вигляді плівки, вуглекислого газу з атмосфери, у процесі фіксації ІЧ-спектрів. Саме цим фактором пояснюється її поява у роботі [10]

Смуга поглинання у діапазоні  $1453$ – $1430$  см<sup>-1</sup> відповідає деформаційним коливанням -CH<sub>3</sub> груп, які присутні в структурі усіх сполук. Слід відмітити, що інтенсивність цієї смуги зростає у ряду сполук №1–4 (табл. 2) та в ряду продуктів 2, 5–7, що може бути пов'язано з наявністю у складі зазначених речовин -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> груп, які мають аналогічний діапазон поглинання [8]. На всіх спектрах присутня смуга у діапазоні  $1355 \pm 7$  см<sup>-1</sup>, що відповідає коливанням  $\text{>C-O-N}$  та  $\text{>C-CH}_3$  груп [9].

Смуга поглинання у діапазоні  $1228$ – $1200$  см<sup>-1</sup> присутня у ІЧ-спектрах ДМАЕ, [бутоксиди]-[2-(диметиламіно)етоксиди]титанів та [бутоксиди]-[2-(диметиламіно)етоксиди]титаноксидів і, вірогідно, пов'язана з наявністю аміногрупи у їх структурі [8]. ІЧ-спектр ДМЕА має максимум поглинання  $1155$  см<sup>-1</sup>, що, ймовірно, спричинений коливаннями аміногрупи [8]. Смугу поглинання у діапазоні  $1068$ – $1037$  см<sup>-1</sup> згідно [11] відносять до зв'язку  $\text{>Ti-O-C}$  і в ряду 2, 5–7 (табл. 2) інтенсивність її суттєво зростає. Наявність цієї смуги у ІЧ-спектрах ДМЕА та бутанолу пояснюється валентними коливаннями  $\text{>C-O-}$  групи та деформаційними коливаннями -OH групи [8]. Крім того, у сполук №1–7 вона дещо ширша, ніж у ТБТ, за рахунок накладання смуги у діапазоні  $1155$  см<sup>-1</sup>.

Виникнення смуги у діапазоні  $946$ – $910$ , що відсутня у вихідному ТБТ та присутня у ДМЕА, а також у продуктах № 1–7, може бути пов'язано з коливаннями аміногрупи.

ІЧ-спектри ТБТ та продуктів його взаємодії з ДМЕА містять смугу поглинання з максимумом  $778 \pm 8$  см<sup>-1</sup>, причому у титаноксанах її інтенсивність значно більша, ніж у титанатах. Згідно [11] зазначена смуга відповідає групі  $\text{>Ti-O-Ti}$ , а її виникнення може бути пояснено протіканням реакцій 4 і 5.

Таким чином, в результаті проведених досліджень:

- синтезовані і описані раніше невідомі [бутоксиди][2-(диметиламіно)етоксиди]титани та [бутоксиди][2-(диметиламіно)етоксиди]титаноксиди з різним ступенем заміщення в їх структурі бутоксильних груп на 2-(диметиламіно)етоксильні;
- їх структура підтверджена елементним аналізом, визначенням молекулярних мас, ІЧ-спектрами;

- такі сполуки, в залежності від ступеня заміщення бутоксильних груп на 2-(диметиламіно)етоксильні та кількості титаноксидних блоків, можуть змінювати свій агрегатний стан від в'язких рідин до твердих продуктів, що добре розчинні в ароматичних та хлорованих вуглеводнях, нижчих аліфатичних спиртах, кетонах.

Наявність у одержаних сполуках одночасно реакційноздатних бутоксильних та 2-(диметиламіно)етоксильних груп робить їх перспективними для модифікації різноманітних полімерних матеріалів, до складу яких входять сполуки з рухомим атомом водню в структурі.

#### Експериментальна частина

Синтез ди[бутоксиди]ди[2-(диметиламіно)етоксиди]титану (сполука № 2, табл. 2)

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, прямим холодильником, крапельною воронкою, термометром та трубкою для підводу інертного газу (азоту) завантажують 340,3 г (1 моль або 4 г-екв.) ТБТ і 178,3 г (2 моль або 2 г-екв.) ДМЕА. Суміш у реакторі нагрівають при інтенсивному перемішуванні. Відгін побічного продукту реакції переетерифікації спостерігається в діапазоні від 115 до 130°C. Після завершення виділення бутанолу реакцію припиняли. Кількість відіганого бутилового спирту складала 134,90 г (тобто 92 мас.% від теоретичного).

Суміш охолоджували до 50°C і додавали 52 г (~10 мас.% вихідних сполук) толуолу, перемішували і нагрівали. При температурі 110°C спостерігався відгін азеотропу толуолу з залишками бутилового спирту. Потім реактор підключали до вакуум-насосу, та витримували при цій температурі і залишковому тиску 5–7 мм рт. ст. протягом 1 год, до припинення зміни показника заломлення.

У кубі отримували 361,1 г (97,5% від теоретичного) прозорої жовто-коричневого кольору рідини, яка за показниками відповідала сполуці 2, табл. 2.

Інші [бутоксидиметиламіно]етоксититани та [бутоксидиметиламіно]етоксититаноксани синтезували аналогічним чином.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 4207226 США, МКИ2 С 08 L 61/06. Ceramic composition suited to be injection molded and sintered / Storm Roger S.(США); The Carborundum Co. – № 930635; Заявл. 03.08.78; Опубл. 10.06.80. – 6 с.
2. Заявка № 58-160338, Япония, МКИ3 С 08 L 27/06, С 08 К 3/18 Способ модификации поливинилхлорида / Ямамура Косё (Япония). – Заявл. 18.03.82. Опубл. 22.09.83. – 8 с.
3. А.с. 1597372 СССР, МКИ5 С 08 L 61/10; С 08 К 13/06. Композиционный прессматериал / Золотников И.И., Купчинов А.Б. и др. (СССР). – № 4403413/23-05; Заявл. 04.04.88; Опубл. 07.10.90, Бюл. № 37. – 3 с.
4. Пат. 6172012 США, МПК7 С 10 М 141/00. Titanium complex grease composition including performance additives and process for preparation thereof. / Kumar Anoop, Kanta Nagar S.C. (США); Indian Oil Corp. Ltd. – № 09/188283; Заявл. 09.11.1998; Опубл. 09.01.2001. – 7 с.
5. 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.
6. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. Метод расчета усредненной суммарной формулы продуктов гидролитической конденсации алкоксисоединений ортотитановой кислоты // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С.74-77.
7. Крешков А.П. Практическое руководство по анали-

зу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений // Количественный элементарный анализ. – М.: Госхимиздат, 1962. – С.288-289.

8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963 – 591 с.

9. Казичина Л.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1971 – 264 с.

10. Преч Э., Бльманн Ф., Афгольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: Пер. с англ. – М.: Мир. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

11. Инфракрасные спектры некоторых титанорганических соединений / Семернева Г.А., Суворов А.Л., Самарина Л.А., Алексеева И.А., Спасский С.С. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1965. – Т.3. – С.555-559.

Надійшла до редакції 23.12.2013

## SYNTHESIS AND PROPERTIES [BUTOXY]-[2-(DIMETHYLAMINO)ETOXY]TITANIUM AND [BUTOXY][2-(DIMETHYLAMINO)ETOXY]TITANOXANES

N.Ya. Kuzmenko, S.N. Kuzmenko, O.V. Skrynnik  
Ukrainian State University of Chemical Technology,  
Dnepropetrovsk, Ukraine

*Synthesis of [butoxy][2-(dimethylamino)etoxy]titanium and [butoxy][2-(dimethylamino)etoxy]titanoxanes through re-etherification tetrabutoxy titanium and titanoxanes by 2-(dimethylamino)ethanol has been reported in this work. Their structures have been confirmed by elemental analysis, molecular mass determination, and infrared spectroscopy. These compounds are viscous liquids; they are very soluble in aromatic and chlorinated hydrocarbons, lower aliphatic alcohols, and ketones. The degree of substitution of bytoxygroups with 2-(dimethylamino)etoxygroups and content titanoxanes units effect the properties of compounds under consideration. The obtained results indicate that an increase in the degree of substitution of bytoxygroups with 2-(dimethylamino)etoxygroups leads to an increase in the molecules regularity. Similar effect on the properties of [butoxy][2-(dimethylamino)etoxy]titanoxanes was also observed when increasing the amount of water used for the synthesis of titanoxanes. The presence of butoxygroups and 2-(dimethylamino)etoxygroup in [butoxy][2-(dimethylamino)etoxy]titanium and [butoxy][2-(dimethylamino)etoxy]titanoxanes is very attractive and perspective for the modification of different composite polymers containing compounds with labile hydrogen atoms.*

**Keywords:** tetrabutoxy titanium; titanoxanes; 2-(dimethylamino)ethanol; re-etherification; synthesis.

## REFERENCE

1. Storm R.S., *Ceramic composition suited to be injection molded and sintered*. Patent US, no. 4207226, 1980.
2. Jamamuro K, Akira T.S., *Sposob modifikacii polivinilchlorida* [The method of polyvinylchloride modification]. Patent JP, no. 58-160338, 1983.
3. Zolotnikov I.I., Kupchinov A.B., Lisovskij V.V., Prityckaja T.S., Sosnovskij G.M., Stepanenko V.V., *Kompozicionnyj pressmaterial* [The composite press-material]. Patent USSR, no. 1597372, 1990.
4. Kumar A., Nagar S.C., Naithani K.P., Rai M.M., Bhatnagar A.K., *Titanium complex grease composition including performance additives and process for preparation thereof*. Patent US, no. 6172012, 2001.
5. Kuzmenko S.N., Burmistr M.V., Kuzmenko N.Ya.

Sintez i svoistva produktov gidroliticheskoi kondensatsii tetrabutoksitana [Synthesis and properties of the products of tetrabutoxy titanium hydrolytic condensation]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2007, no. 1, pp. 67-72. (in Russian).

6. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Metod rascheta usrednennoi summarnoi formuly produktov gidroliticheskoi kondensatsii alkoksisoedinenii ortotitanovoi kisloty [Calculation's method of an average summary formula of the hydrolytic condensation products of alkoxy compounds of titanic acid]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, no. 3, pp. 74-77. (in Russian).

7. Kreshkov A.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po analizu monomernykh i polimernykh kremnijorganicheskikh soedinenij* [The manual on the analysis of monomeric and polymeric organosilicic compounds]. Goskhimizdat, Moscow, 1962. 544 p. (in Russian).

8. Bellami L., *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul* [The infra-red spectra of complex molecules]. Izdatel'stvo inostrannoi literatury, Moscow, 1963. 591 p. (in Russian).

9. Kazicina L.A., Kupleckaia N.B., *Primenenie UF-, IK- i JaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii* [The application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Vysshiaia shkola, Moscow, 1971. 264 p. (in Russian).

10. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C., *Opredelenie stroeniia organicheskikh soedinenii. Tablicy spektral'nykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data]. Mir, Moscow, 2006. 438 p. (in Russian).

11. Semerneva G.A., Suvorov A.L., Samarina L.A., Alekseeva I.A., Spasskii S.S., *Infrakrasnye spektry nekotorykh titanorganicheskikh soedinenii* [The infra-red spectra of some titanooorganic compounds]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*, 1965, vol. 3, pp. 555-559. (in Russian).