

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

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ [(БУТОКСИ)(АКРИЛАТАЦИЛОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНІВ

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

Синтезовані нові бортитанорганічні сполуки, які містять у своїй структурі одночасно бутоксильні та акрилатні групи. Одержані продукти є рідкими або твердими (за кімнатних умов) речовинами, добре розчинними у аліфатичних, ароматичних і хлорованих вуглеводнях, нижчих аліфатичних спиртах і кетонах. Такі сполуки містять одночасно два атоми-комплексоутворювачі (бор і титан) і реакційноздатні бутоксигрупи та ненасичені зв'язки залишків акрилової кислоти, що дає підставу рекомендувати такі сполуки до використання у якості активних компонентів – модифікаторів полімерних композицій.

Ключові слова: ацидоліз, [(алкокси)титанокси]боран, акрилова кислота, бутокси-група, олігомер.

З літературних джерел відомо про використання (алкокси)(ацилокси)титанів у якості зв'язуючого агента енергетичних композицій, який одночасно покращує характеристики їх горіння [1]; апрету для неорганічних наповнювачів у складі полімерних композицій (в комбінації з фосфоровмісними сполуками) [2]; покриттів з покращеною стійкістю до обростання [3]; добавки до змащуючих складів у двигунах внутрішнього згорання, яка захищає каталізатор очищення вихлопних газів від передчасного старіння [4]; у золь-гель процесі [5] тощо. Найбільш перспективним способом одержання таких сполук, зважаючи на простоту апаратурного оформлення технологічного процесу, є ацидоліз алкоксидів титану [6,7]. Враховуючи можливу практичну цінність таких речовин становило інтерес здійснити синтез олігомерних [(бутокси)-(акрилатацилокси)титанокси]боранів (ОБАТБ) – нових сполук, які містять одночасно два атоми-комплексоутворювачі (бор і титан), реакційноздатні бутоксигрупи та ненасичені зв'язки залишків акрилової кислоти. Передбачалось, що одержані сполуки зможуть вступати у взаємодію з функціональними групами інших сполук та речовин за рахунок: реакцій переестерифікації за участю алкоксильних груп; реакцій полімеризації за участю ненасичених зв'язків; утворення координаційних зв'язків між атомом титану (або бору) та електронегативними атомами (наприклад, Оксигену або галогенів).

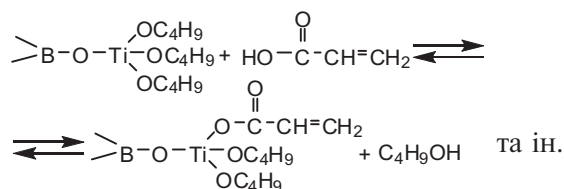
Експериментальна частина

В якості вихідних сполук використовували:
– трис[три(бутокси)титанокси]боран

(ТТБТБ), $V[OTi(OC_4H_9)_3]_3$, синтезований за методикою [8], з характеристиками $n_D^{20}=1,5112$; $d_4^{20}=1100$ кг/м³; мас.% (–OC₄H₉): знайдено – 76,1, розраховано – 76,47; молекулярною масою (ММ): знайдено – 840, розраховано – 859,88; г-екв.: знайдено – 96,1, розраховано – 95,61;
– акрилову кислоту (АК), CH₂=CH–COOH, ТУ 6-09-4131-83, $n_D^{20}=1,4224$, $d_4^{20}=1051$ кг/м³, $T_{кип}=141^\circ C$, кислотне число(КЧ): розраховано – 778,48 мг КОН/г; знайдено – 782 мг КОН/г, йодне число (ЙЧ): розраховано – 352,20 г I₂/100 г; знайдено – 345 г I₂/100 г.

Перед використанням АК спочатку виморожували, а потім сушили з використанням безводного сульфату магнію з наступним відділенням агента сушіння шляхом фільтрування і перегонкою фільтрату при пониженому тиску. В якості стабілізатора до перегнаної АК додавали 0,05 мас.% гідроксінону.

Реакцію взаємодії ТТБТБ з АК здійснювали за загальною схемою:



Співвідношення ТТБТБ:АК змінювали від 1:1 до 1:9 моль/моль.

Одержані продукти характеризували за допомогою: елементного аналізу, виконаного згідно

Умови синтезу і фізико-хімічні константи одержаних [(бутокс)(акрилатацилокси)титанокси]боранів та продуктів відгону

№	Умови синтезу			Фізико-хімічні константи цільових продуктів						Фізико-хімічні константи продукту відгону		
	вихідні компоненти	вихід цільового продукту, мас.%	вихід продукту відгону, мас.%	ЙЧ, г _{1/2} /100 г	молекулярна маса	Ti, мас.%		-OC ₄ H ₉ , мас.%	-OCOSH=CH ₂ , мас.%	n _D ²⁰	ЙЧ, г _{1/2} /100г	КЧ, мг КОН/г
						ТТБТЬ, моль	АК, моль					
	1	2	3	р	з	р	з	р	р	з	з	з
1	1	97,4	103,6	29,57	858,42	16,73	16,7	68,14	8,28	1,4008	14	18
2	1	95,1	108,4	59,28	856,36	16,77	17,4	59,76	16,59	1,4021	18	36
3	1	93,5	109,6	89,13	854,31	16,81	18,2	51,35	24,95	1,4035	22	51
4	1	92,3	111,1	119,12	852,25	16,85	18,8	42,90	33,35	1,4050	32	116
5	1	91,0	111,3	149,27	850,19	16,90	19,5	34,40	41,79	1,4060	50	126
6	1	85,1	112,2	179,55	848,13	16,94	20,0	25,86	50,27	1,4085	67	187
7	1	84,6	114,0	209,99	846,07	16,98	20,3	17,28	58,79	1,4106	86	210
8	1	84,0	113,2	240,57	844,01	17,02	20,5	8,66	67,35	1,4110	93	246
9	1	83,7	116,6	271,31	841,95	17,06	20,9	0	75,95	1,4133	103	309

Примітка: р – розраховані (теоретичні) значення; з – знайдені (практичні) значення

з методикою [9]; показника рефракції, виміряного на рефрактометрі ИРФ-22; ЙЧ, визначеного за ГОСТ 5475-69 (метод Війса); КЧ, визначеного за ГОСТ 50457-92; молекулярних мас, визначених ебуліометричним методом за допомогою прецизійного ебуліометра ЭП-68; ІЧ-спектрів, знятих на спектрофотометрі ENSOR 37 фірми «Bruker»; ¹H ЯМР-спектрів, знятих на спектрометрі Gemini 2000 (резонансна частота 400 МГц, розчинник – хлороформ-d, стандарт – тетраметилсилан). Ідентифікацію ІЧ-спектрів здійснювали з використанням джерел [10,11]; ¹H ЯМР спектрів – за допомогою джерел [11,12].

У якості прикладу нижче наведено методику синтезу трис[ди(бутокс)(акрилатацилокси)-титанокси]борану (продукт № 3, таблиці).

У чотиригорлий реактор, оснащений мішалкою, зворотним холодильником, термометром і трубкою для підведення інертного газу (азоту) завантажували 86,05 г (0,1 моль або 0,9 г-екв.) ТТБТЬ і 21,62 г (0,3 моль або 0,3 г-екв.) АК. Суміш в реакторі при інтенсивному перемішуванні нагрівали до 100°C і витримували протягом 1 години при цій температурі. Після цього перемикали холодильник із зворотного на прямий та здійснювали відгін побічного продукту реакції, який спостерігався в діапазоні температур в реакторі 115–130°C. Кількість відігнутого побічного продукту становила 24,37 г (109,6 мас.% від розрахункової кількості). Суміш охолоджували до 50°C і додавали 21,0 г (~20 мас.% від завантаження вихідних компонентів) толуолу, гомогенізували протягом 5–10 хв і нагрівали. Відгін азеотропа толуолу із залишками побічного продукту спостерігали при температурі 110°C. На завершальній стадії реактор підключали до вакуум-насоса і витримували при цій температурі і залишковому тиску 5–7 мм.рт.ст. протягом 0,5 год до припинення зміни показника заломлення речовини в реакторі. У кубі одержали 79,88 г (93,5 мас.% від розрахункової кількості) червоно-коричневої, однорідної, відносно в'язкої рідини, яка за показниками відповідала продукту № 3, таблиця. Решту ОБАТЬ синтезували аналогічним чином при відповідному завантаженні компонентів, їх фізико-хімічні константи наведені в таблиці.

Результати та їх обговорення

Виділені ОБАТЬ, за кімнатних умов, являли собою в'язкі, прозорі рідини (продукти № 1 – № 3, таблиця) або тверді крихкі речовини (продукти № 4 – № 9, таблиця) червоно-коричневого кольору, добре розчинні у аліфатичних, ароматичних і хлорованих вуглеводнях, нижчих аліфатичних спиртах і кетонах.

Аналіз даних таблиці показує наступні закономірності:

– зі зміною співвідношення ТТБТЬ:АК від

1:1 до 1:9 моль зменшується вихід цільових продуктів (за відношенням до теоретичного), проте вихід побічних продуктів збільшується;

– показник ЙЧ для цільового продукту нижчий, а показники молекулярної маси та вмісту титану вищі за розрахункові значення;

– побічний продукт має показник рефракції від 1,4008 до 1,4133, в той же час, показник рефракції чистого *n*-бутанолу – 1,3995 [13];

– побічний продукт має досить високі значення ЙЧ та КЧ, які не притаманні *n*-бутанолу.

Подібні відхилення від розрахункових значень спостерігались нами під час синтезу (бутокси)(акрилатацилокси)титанів та оліго(бутокси)(акрилатацилокси)титаноксанів і були пов'язані з азеотропним відгоном частини АК разом з *n*-бутанолом, а також з перебігом побічного процесу – утворенням бутилакрилату і води [14]. Взаємодія останньої з бутоксильними групами цільових продуктів призводить до конденсаційних процесів і, як наслідок, збільшення їх молекулярної маси. Витрата АК на утворення бутилакрилату, а також її азеотропний відгін разом з *n*-бутанолом призводить також до зміни стехіометричного співвідношення вихідних сполук, і, як наслідок, до зменшення ступеня заміщення бутоксильних груп на акрилатні (у порівнянні з розрахунковим) в цільових продуктах. Про присутність, окрім *n*-бутанолу, бутилакрилату та АК у побічних продуктах свідчать також їх ¹H ЯМР-спектри. Зокрема спостерігаються сигнали протонів –O–CH₂– груп *n*-бутанолу (d=3,64 м.д, t) та бутилакрилату (d=4,15 м.д, t). Спираючись на відносні інтегральні інтенсивності цих сигналів визначено, що масове співвідношення

n-бутанол:бутилакрилат у побічному продукті синтезу № 3 (таблиця) становить 9,4:1. Вміст АК у зазначеному побічному продукті незначний (сліди).

ІЧ-спектри вихідного ТТБТБ та цільових ОБАТБ відображені на рисунку. Як видно з представлених даних, введення залишків АК у склад ТТБТБ супроводжується появою нових смуг поглинання, а також збільшенням інтенсивності смуг поглинання з максимумами в області: 1730 см⁻¹ (валентні коливання карбонільних груп); 1638 см⁻¹ та 984 см⁻¹ (коливання груп

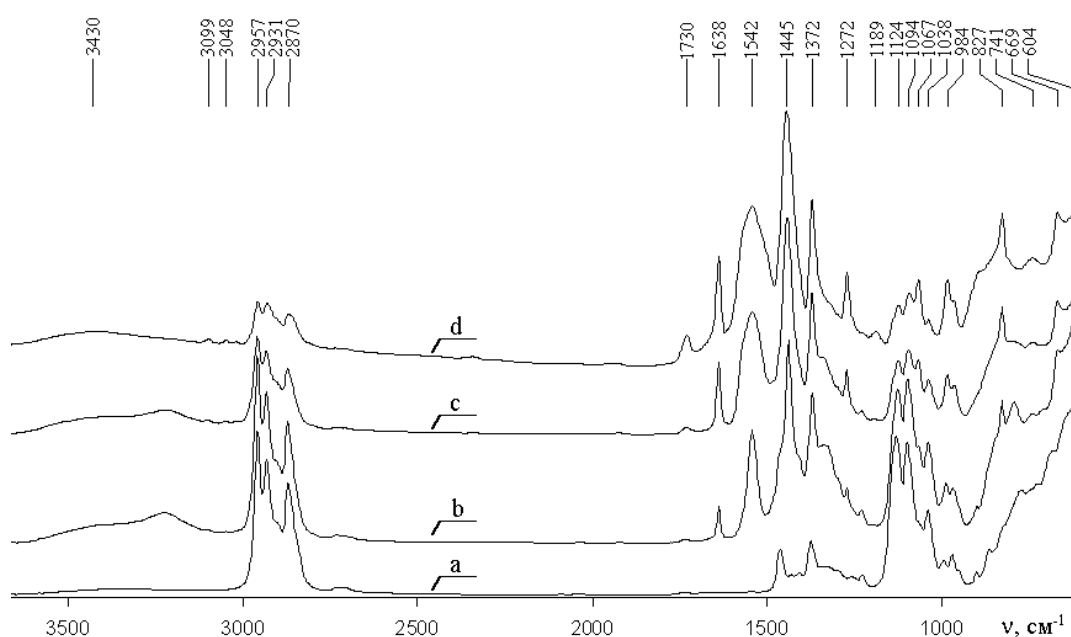
CH₂=CH–); 1542 см⁻¹ та 1445 см⁻¹ (–C(=O)–O–Ti<= групи); 1372 см⁻¹ (смуга поглинання естерних та >в-о- груп); 1272 см⁻¹ і 1189 см⁻¹ (валентні коливання >с-о- зв'язку у складі естерних груп). Закономірним є той факт, що інтенсивність зазначених смуг поглинання посилюється із збільшенням ступеня заміщення бутоксильних груп на залишки АК.

Разом з тим, збільшення співвідношення АК:ТТБТБ (моль/моль) у синтезі ОБАТБ супроводжується:

– збільшенням інтенсивності смуги поглинання з максимумом 827 см⁻¹, яка відповідає коливанням груп >Ti–O–Ti<, що свідчить про зростання частки конденсаційних процесів;

– зменшенням інтенсивності смуг поглинання, що відповідають коливанням –CH₂– та –CH₃ груп (2957 см⁻¹, 2931 см⁻¹, 2870 см⁻¹), а також груп >Ti–O–C< в алкоксильному радикалі (1124 см⁻¹).

¹H ЯМР спектри одержаних ОБАТБ, на



ІЧ-спектри: а – ТТБТБ; б, с, d – продукти №1, № 3 та № 6 (таблиця) відповідно

відміну від спектрів вихідного ТБТБ, містять сигнали протонів залишків АК, інтегральна інтенсивність яких зростає зі збільшенням кількості АК при синтезі цільових продуктів. Сигнали таких протонів в цільових ОБАТБ, у порівнянні з сигналами протонів чистої АК, дещо зміщені у область сильного поля. Так, наприклад, хімічний зсув сигналу для протона АК в *цис*-положенні становить 6,54 м.д., для ОБАТБ № 1 та № 2 (таблиця) – 6,29 м.д., 6,35 м.д. відповідно, що вірогідно пов'язано з ефектом екранування.

Висновки

Таким чином, в результаті здійсненої роботи:

– синтезовані нові сполуки – [(бутокси)-(акрилатацилокси)титанокси]борани, які є рідкими або твердими (за кімнатних умов) речовинами, добре розчинними у аліфатичних, ароматичних і хлорованих вуглеводнях, нижчих аліфатичних спиртах і кетонах;

– структура одержаних олігомерних [(бутокси)(акрилатацилокси)титанокси]боранів підтверджена елементним і функціональним аналізом, визначенням молекулярних мас, ^1H та ^1H ЯМР-спектроскопією;

– показано, що синтез таких сполук шляхом ацидолізу трис[три(бутокси)титанокси]борану супроводжується перебігом побічних процесів, які пов'язані з утворенням відносно невеликої кількості бутилакрилату та води, реакцій конденсації за участю останньої і бутоксильних груп цільових продуктів, а також азеотропним відгоном акрилової кислоти разом з *n*-бутанолом;

– одержані сполуки містять одночасно два атоми-комплексоутворювачі (бор та титан), реакційноздатні бутоксигрупи та ненасичені зв'язки залишків акрилової кислоти, що дає підставу рекомендувати такі сполуки до використання у якості активних компонентів – модифікаторів полімерних композицій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 6197135 США, МПК⁷ С 06 В 45/10. Enhanced energetic composites / J.M. Salvatore, G. Sugerman (США); Kenrich Petrochemicals Inc. – № 06/841471; Заявл. 18.02.86; Опубл. 06.03.2001; НПК 149/19.2. – 4 с.
2. Пат. 4999442 США, МПК⁵ С 07 F 7/28. Organotitanium compounds and surface treating agent / M. Sato, N. Kobayashi, A. Fumamoto, Y. Kataoka (Японія); Nippon Soda Co. – № 369812; Заявл. 22.05.89; Опубл. 12.03.91; НПК 556/13. – 8 с.
3. New acrylic titanium polymers. Synthesis and characterization of organotitanium polymers / M. Camail, M. Hubert, A. Margaillan, J.L. Vernet // Polymer. – 1998. – Vol.39. – № 25. – P.6533-6539.
4. Пат. 2449154 Великобританія, МПК⁷ С 10 М 141/10 Additives for lubricant formulations for improved phosphorus retention properties / G. H. Guinther (США); Afton Chemical Corp. – №0807040.1; Заявл. 17.04.2008; Опубл. 12.11.2008. – 31 с.
5. Пат. 5998646 США, МПК⁶ С 07 F 7/28. Unsaturated organometallic compounds derived from titanium and process for their preparation / A. Riondel, M. Camail, A. Margaillan, J.L. Vernet, M. Humbert (Франція); Elf Atochem S.A. – 09/185499; Заявл. 04.11.98; Опубл. 07.12.99; НПК 556/55. – 6 с.
6. Изучение «золь-гель» перехода в системе тетрабутилтитанат – ацетат бария – уксусная кислота / Y.-L. Ma, Y. Wahg, Y.-J. Zhang, X.-B. Sun // Chin. J. Appl. Chem. – 2002. – Vol.19. – № 5. – С.450-454.
7. Putzig D.E., Del Pesco T.W. Organic titanium compounds // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – Fourth Edition. – New York: John Wiley&Sons, 1992-1998. – Vol.24. – P.138-173.
8. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. Синтез и свойства [(бутокси)титанокси]боранов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С.53-56.
9. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1962. – 544 с.
10. Инфракрасные спектры некоторых титанорганических соединений / Г.А. Семернева, А.Л. Суворов, Л.А. Самарина, И.А. Алексеева, С.С. Спасский // Журн. прикл. спектроскопии. – 1965. – Т.3. – С.555-559.
11. Преч Э., Бюльманн Ф., Афгольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: Пер. с англ. – М.: Мир. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
12. Richards S.A., Hollerton J.C. Essential practical NMR for organic chemistry – Chichester: John Wiley and Sons, 2011. – 216 p.
13. David R.L. CRC Handbook of Chemistry and Physics. – CRC Press: Boca Raton, 2005. – 2661 p.
14. Синтез и свойства олиго(бутокси)(акрилатокси)-титанов и поли(бутокси)(акрилатокси)титаноксанов / Н.Я. Кузьменко, С.Н. Кузьменко, О.В. Скринник, А.А. Грищенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 5. – С.35-41.

Надійшла до редакції 04.01.2016

PECULIARITIES OF SYNTHESIS AND PROPERTIES OF [(ALKOXY)(ACRYLATE)TITANATE]BORANES

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

New organotitanium compounds of boron which contain butoxy and acrylate groups have been synthesized. The obtained compounds are reddish-brown liquids or solid substances at room-temperature; they are very soluble in aliphatic, aromatic and chlorinated hydrocarbons, lower aliphatic alcohols and ketones. The structure of the oligomeric [(alkoxy)(acrylate)titanate] boranes was confirmed by elemental and functional groups analysis, molecular mass spectrometry, IR and ¹H NMR spectroscopies. The synthesis of such compounds by the acidolysis of tris[tri(butoxy)titanate] borane is accompanied by azeotropic distillation of a part of acrylic acid and n-butyl alcohol and by the side reaction of the formation of butyl acrylate and water. The interaction of water with butoxy groups of the end products results in occurring condensation processes; as a consequence, their molecule mass increases. The consumption of acrylic acid in the processes of butyl acrylate formation and its azeotropic distillation with n-butanol leads to the change of the stoichiometric ratio of the starting compounds; in addition, the degree of the substitution of butoxy groups with acrylate groups in the end products decreases compared with a computed value. The synthesized products simultaneously contain two complexing atoms (i.e. boron and titanium), reactive butoxy groups and unsaturated bonds of acrylate groups. This suggests that these compounds will be useful as active components (coupling agents) of polymer compounds to improve their properties.

Keywords: acidolysis; tris[tri(butoxy)titanate] boranes; acrylic acid; butoxy group; oligomer.

REFERENCES

1. Salvatore J.M., Sugerman G., *Enhanced energetic composites*. Patent US, no. 6197135, 2001.
2. Sato M., Kobayashi N., Fumamoto A., Kataoka Y., *Organo-titanium compounds and surface treating agent*. Patent US, no. 4999442, 1991.
3. Camail M., Hubert M., Margailan A., Vernet J.L. New acrylic titanium polymers. Synthesis and characterization of organotitanium polymers. *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 25, pp. 6533-6539.
4. Guinther G.H., *Additives for lubricant formulations for improved phosphorus retention properties*. Patent GB, no. 2449154, 2008.
5. Riondel A., Camail M., Margailan A., Vernet J.L., Humbert M., *Unsaturated organometallic compounds derived from titanium and process for their preparation*. Patent US, no. 5998646, 1999.
6. Ma Y.-L., Wahg Y., Zhang Y.-J., Sun X.-B. Study on sol-gel conversion in the tetrabutoxytitanium – barium acetate – acetic acid system. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2002, vol. 19, no. 5, pp. 450-454.
7. Putzig D.E., Del Pesco T.W., *Organic titanium compounds*. In: Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley&Sons, New York, 1992-1998, vol. 24, pp. 138-173.
8. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Sintez i svoistva [(butoksi)titanoksi] boranov [Synthesis and properties [(butoxy)titanate]boranes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 53-56. (in Russian).
9. Kreshkov A.P., *Prakticheskoe rukovodstvo po analizu monomernykh i polimernykh kremniorganicheskikh soedinenii* [The practice guide on the analysis of monomer and polymer silicon compounds]. Goshimizdat, Moscow, 1962. 544 p. (in Russian).
10. 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 organotitanium compounds]. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 1965, vol. 3, pp. 555-559. (in Russian).
11. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C., *Opređenje stroeniia organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektralnykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data]. Mir, Moscow, 2006. 438 p. (in Russian).
12. Richards S.A., Hollerton J.C., *Essential practical NMR for organic chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, 2011. 2014 p.
13. David R.L., *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 2005. 2661 p.
14. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V., Grinenko A.A. Sintez i svoistva oligo(butoksi)(akrilatoksi)titanov i poli(butoksi)(akrilatoksi)titanoksanov [Synthesis and properties of oligo(butoxy)titanium acrylates and poly(butoxy)titanoxanes acrylates]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 5, pp. 35-41. (in Russian).