

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

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА [(БУТОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНОВ

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

Описан синтез [(бутоксид)титаноксид]боранов реакцией переэтерификации тетрабутоксититана борным спиртом. Выделенные олигомерные продукты представляют собой от жидких подвижных до твердых при комнатной температуре вещества, хорошо растворимые в низших спиртах, ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах, кетонах, эфирах, апротонных растворителях. Их структура подтверждена элементным и функциональным анализами, определением молекулярных масс, ИК-спектроскопией.

Алкоксисоединения ортотитановой кислоты нашли применение в качестве:

– исходных для синтеза на их основе полностью или частично замещенных производных монокарбоновых кислот для поверхностной обработки ими наполнителей [1–4];

– реагентов для получения карбофункциональных титансодержащих олигоэфирспиртов и полиуретановых пленочных покрытий на их основе [5–7];

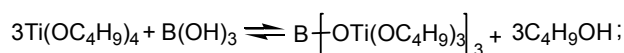
– основы для эпоксититановых клеев [8], огне- и термостойких лакокрасочных покрытий [9] и в ряде других направлений.

Причем, во всех случаях отмечается, что получаемые с их использованием полимерные материалы отличаются повышенной термостабильностью, более высокими характеристиками.

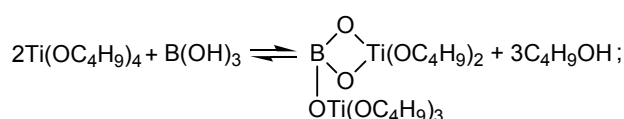
Представляло интерес осуществить синтез, выделить и описать аналогичные эфирам ортотитановой кислоты алкоксипроизводные титана с одновременным присутствием в структуре молекулы атома бора.

Такие олигомерные продукты были получены переэтерификацией тетрабутоксититана (ТБТ) борным спиртом (БС) при разных мольных соотношениях исходных компонентов, от 3:1 до 1:1 соответственно, по схемам:

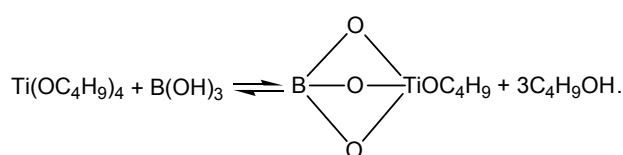
– при соотношении ТБТ:БС=3:1 (в молях):



– при соотношении ТБТ:БС=2:1 (в молях):



– при соотношении ТБТ:БС=1:1 (в молях):



Наличие в молекуле выделенных алкоксипроизводных одновременно атомов титана и бора должно сказаться как на свойствах самих соединений, так и на свойствах полимерных материалов при последующем использовании.

Кроме того, одновременное присутствие в их структуре реакционноспособных бутоксигрупп у атома титана обуславливает возможность участия в реакциях гидролиза и переэтерификации со спиртами, кислотами и другими соединениями.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования использовали:

– тетрабутоксититан  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  по ТУ 6-09-2738.89 производства ООО «Ангара Реактив» с характеристиками:  $n_D^{20}=1,4924$ ;  $d_4^{20}=\text{=}998 \text{ кг/м}^3$ , мас.% (– $\text{OC}_4\text{H}_9$ ): вычислено – 85,91; найдено – 85,56;

– борный спирт  $\text{B}(\text{OH})_3$  по ГОСТ 9656-8 производства «Бор», Приморского края, Россия. Содержание основного вещества 99,6 мас.%.

Перед применением в реакциях синтеза борный спирт сушили от адсорбированной влаги в вакуумтермошкафу при  $60^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $0,05 \text{ кг/см}^2$ , в течение 10 час, до прекращения изменения массы навески.

Реакцию переэтерификации осуществляли при разных мольных соотношениях в лабораторном реакторе, снабженном мешалкой, трубкой для подвода инертного газа (азота), термометром, прямым холодильником, в температурном диапазоне реакционной смеси от  $115$  до  $130^\circ\text{C}$ , до прекращения отгона побочного низ-

комолекулярного продукта реакции (бутанола). На заключительной стадии смесь вакуумировали при 120°C и давлении 1–3 мм рт.ст. до прекращения изменения массы продукта в реакторе (или коэффициента его рефракции).

Анализ выделенных олигомеров осуществляли с использованием следующих методик и приборов:

- содержание бутоксигрупп по [10];
- определение молекулярных масс с использованием прецизионного эбулиметра марки ЭП-68, в среде бутанола, согласно инструкции к прибору;
- коэффициент рефракции – на приборе ИРФ-22;
- плотность – пикнометрическим методом;
- ИК-спектры снимали на приборе Specord-80, их расшифровку осуществляли с использованием [11–14].

Физико-химические характеристики синтезированных олигомерных продуктов приведены в табл. 1. В качестве аналога для сравнения, под номером 1, приведены свойства ТБТ.

Выделенные олигомерные продукты представляют собой слегка окрашенные в светло-желтый оттенок, от жидких и прозрачных до твердых при комнатной температуре, вещества, хорошо растворимые в алифатических спиртах ряда C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, ароматических и хлорированных углеводородах, эфирах, кетонах, апротонных растворителях.

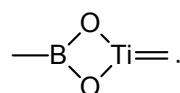
#### Результаты и их обсуждение

Как видно из данных табл. 1, при переходе от соединения 1 – тетрабутоксититана к продукту 2 – трис[три(бутоксититанокси)борану и далее к продукту 3 – [ди(бутоксититанокси)][три(бутоксититанокси)борану и, наконец,

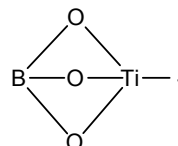
к продукту 4 – [(бутоксититан(три)окси)борану показатель рефракции возрастает с n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,4820 для ТБТ до n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,5112 (соединение 2) и, далее, до n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,5259 (продукт 3). И этот факт наблюдается, несмотря на снижение молекулярной массы соединений, что свидетельствует о росте внутри- и межмолекулярных взаимодействий и повышении упорядоченности:

– с появлением в молекуле продукта 2 группировки =B–O–Ti≡;

– с усилением влияния таких взаимодействий с появлением в продукте 3 еще более напряженной циклической группировки типа:



Такие взаимодействия возрастают еще в большей степени с появлением в молекуле продукта 4 более напряженной группировки типа:



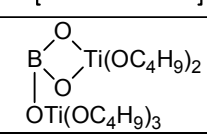
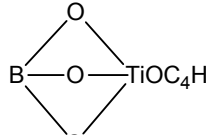
В последнем случае, несмотря на снижение молекулярной массы продукта 4 до 173 единиц, он по физическому состоянию представляет собой уже твердое кристаллическое вещество с T<sub>пл.</sub>=53°C.

Структура выделенных олигомерных продуктов подтверждена и ИК-спектральными исследованиями (табл. 2).

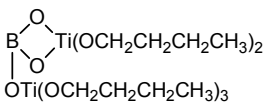
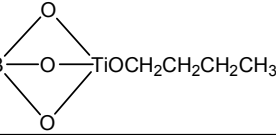
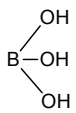
В ИК-спектрах выделенных олигомеров:

Таблица 1

Физико-химические константы выделенных бутоксипроизводных титана с атомом бора в структуре

№ п/п	Структурная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , кг/м <sup>3</sup>	–OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , мас. %		Ti, мас. %		Молекулярная масса		Г-экв. по –OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> группам (теоретический)
				найдено.	вычислено	найдено.	вычислено	найдено.	вычислено	
1	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1,4924	998	85,6	85,90	14,15	14,08	341	340,00	85,00
2	B[OTi(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	1,5112	1100	76,1	76,42	16,80	16,71	840	859,88	95,54
3		1,5380	1251	69,6	70,25	18,50	18,43	532	519,88	103,96
4		T <sub>пл.</sub> =53°C		40,1	40,63	26,30	26,65	173	179,76	179,76

Полосы поглощения (см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах выделенных [(бутокси)титанокси]боранах

№ п/п	Структурная формула	Виды колебаний															
		=B-O-	≡Ti-O-	=CH- деформационные	=B-O-	≡Ti-O-C-; ? C-O- асимметричные	≡C-O-; ≡Ti-O-C-	=B-O-	≡C-O- деформационные, ≡CH- ножничные.	=CH <sub>2</sub> крутильные, маятниковые	=CH <sub>2</sub> сим. вал.	=B-O- деформационные в транс-конформации	? Ti-O-	=CH <sub>2</sub> в транс-конформации	=CH <sub>2</sub> валентные в [-CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub>	-CH <sub>3</sub> валентные	-OH
1	Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	668,7 с.	733 ср.	-	1049 <sup>пл.</sup> ср.	-	1168,9 ср.	1136 с.	-	1422,6 с.	1465,8 с.	2321,8 с.	2873 с.	2931 с.	2964 с.	3212 следы
2	B{OTi(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	-	656,6 с.	727 ср.	826 ср.	1040 <sup>пл.</sup> ср.	1112 ср.	1140 ср.	1357 с.	-	-	1441 с.	2359,1 с.	2886 ср.	2938 с.	2960с.	3212 следы
3		-	657,5 с.	721,5 ср.	830 ср.	1049,5 <sup>пл.</sup> сл.	1114 ср.	1149,9 ср.	1334,1 с.	1386,9 с.	1436	1445 с.	2311,1 ср.	2862,6 с.	2929 с.	2960 ср.	3212 следы
4		-	659,2 сл.	712,9 сл.	834 ср.	1050	-	1165	1326,9 с.	1396 с.	1439,1 с.	-	2331,2 с.	2865 с.	2934 с.	2961 ср.	3212 следы
5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-	-	715,3 ср.	-	-	-	-	1325 с.	-	-	-	-	2860 с.	2986 с.	2964 с.	3600-3200 следы
6		636ср.	-	-	814 ср.	-	-	1194 с.	-	-	-	1460 с.	-	-	-	-	3212 (3000- 3600) следы

- полосы поглощения в области 1460 с., 1445 с., 1441 с., 1465 с., 1194 с., 1169 ср., 1165 ср., 1150 ср., 1140 ср., 830 ср., 826 ср., 834 ср., 636 ср. см<sup>-1</sup> характеризуют связь =B-O-;

- полосы поглощения в области 2359 с., 2331 с., 2322 с., 2311 с., 1114 ср., 1112 ср., 1049 сл., 1040 ср., 1049 ср., 669 с., 659 с., 657 с., 658 с. см<sup>-1</sup> характеризуют связь ≡Ti-O-;

- отсутствие полос поглощения в области 867-787 см<sup>-1</sup>, согласно [14], свидетельствует об отсутствии в выделенных олигомерных продуктах соединений со связью ≡Ti-O-Ti≡;

- наличие полос поглощения в области 727 ср., 723 ср., 721 ср., 713 ср. см<sup>-1</sup> характеризует присутствие во всех выделенных продуктах деформационных колебаний ≡CH группы;

- наличие полос поглощения сильной интенсивности в области 1357, 1336, 1334, 1327 см<sup>-1</sup> свидетельствует о деформационных колебаниях ≡C-O- связи, с наложением на них ножничных колебаний ≡CH группы;

- наличие полос поглощения средней интенсивности в области 1049, 1040, 1049, 1050 см<sup>-1</sup> свидетельствует о асимметрических колебаниях ≡C-O- связи;

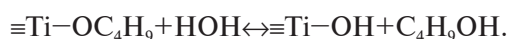
- наличие полос поглощения сильной интенсивности в области 2886, 2873, 2865, 2862 см<sup>-1</sup> характерно для колебаний -CH<sub>2</sub>- группы в транс-конформации;

- полосы поглощения сильной интенсивности в области 2938, 2931, 2929 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний -CH<sub>2</sub>- группы в (-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> радикале;

- полосы поглощения сильной и средней интенсивности в области 2964 с., 2960 с., 2960 ср., 2961 ср. см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний -CH<sub>3</sub> группы.

Практическое отсутствие в ИК-спектрах всех выделенных продуктов широкой полосы поглощения в области 3600-3000 см<sup>-1</sup>, с максимумом при 3212 см<sup>-1</sup>, свидетельствует об отсутствии как индивидуального, так и частично не

этерифицированного БС, а также и возможных продуктов гидролиза целевых продуктов за счет групп  $\equiv\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9$ , по схеме:



Тем не менее, такие реакции, по-видимому, имеют место, так как в ИК-спектрах фиксируются следы таких продуктов, доля которых невелика.

Вместе с тем следует отметить, что в ряду синтезированных олигомерных продуктов 2–4, продукт 4 уже через две недели после выделения, теряет растворимость в бутаноле. Аналогичное явление отмечается и с продуктом 3, но несколько медленнее (через 1,0–1,5 месяца). По-видимому, такое явление связано с раскрытием напряженных циклов в них под действием влаги воздуха.

Таким образом:

– синтезированы, выделены и охарактеризованы продукты переэтерификации БС ТБТ при их разных мольных соотношениях;

– олигомерные продукты переэтерификации, полученные при мольном соотношении БС:ТБТ, равном 1:3 и 1:2, представляют собой жидкие продукты различной вязкости и молекулярной массы, хорошо растворимые в низших спиртах, хлорированных, ароматических углеводородах, эфирах, кетонах; продукт, полученный при мольном соотношении БС:ТБТ 1:1 – твердое вещество с  $T_{\text{пл}} = 53^\circ\text{C}$ ;

– выделенные соединения, которые имеют в структуре реакционноспособные бутокси-группы у атома титана и одновременно атомы комплексообразователи Ti и В, представляют несомненный интерес для получения на их основе различных смол и полимерных материалов с повышенным комплексом физико-механических характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка 2752573 Франция, МПК<sup>6</sup> С 07 С 57/04, С 09 D 5/00. Ненасыщенные Металлорганические производные титана и способ их получения / Riondel Alain, Camail Michel, Margailan Andre, Vernet Jean Lonis, Humbert Maril Кавасима // Elf Atochem SA. – № 9610372; Заявл. 22.08.1996; Оpubл. 27.02.1998. – 5 с.

2. Заявка 61–204278 Япония, МКИ С 09 С 3/08, С 08 К 9/04. Препарат для поверхностной обработки наполнителей / Сато Масаюки, Кобаяси Норюки, Катаока Йоситоси //

Ниппон сода. – № 60–43690; Заявл. 07.03.1985; Оpubл. 10.09.1986. – 7 с.

3. Заявка 61–57663 Япония, МКИ С 09 D 7/12, С 08 К 9/04. Титаносодержащий модификатор / Ари Мото Куино, Миямото Митио, Тоцука Ацуо, Кусиро Сёго, Окубо Тадахиро, Йосимото Хироаки // Харима касэй когё к.к. – № 59–181531; Заявл. 30.08.1984; Оpubл. 24.03.1986. – 7 с.

4. Pilcher G. Изучение органических титанатов как промоторов адгезии // J. Coat. Technol. – 1979. Vol.51. – № 655 – Р.38–43.

5. Суворов А.Л., Кочнева М.Ф. Олигоэфиртитанаты – реагенты для получения полимерных материалов // Состояние и перспективы развития ассортимента химических реактивов для важнейших отраслей народного хозяйства и научных исследований: 3 Всесоюзное совещание по химическим реактивам. – Тез. докл. – Ашхабад. – 1989. – Т.3. – С.92.

6. Суворов А.Л., Кочнева М.Ф., Алехина В.Л. Олигоэтиленгликольфталат – реагент для получения титанорганических сложных олигоэфиров // Перспективы развития малотоннажной химии: Регион, конференция Сибири и Дальнего Востока. – Тез. докл. – Красноярск. – 1989. – С.120.

7. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства карбофункциональных титаносодержащих олигоспиртов с высшими алкоксирадикалами в структуре // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 5 – С.138–142.

8. Клеи на основе эпоксидтитанэфирных композиций / Суворов А.Л., Дульцева Л.Д., Кочнева М.Ф., Ежова Н.Ю., Овчинникова Г.И. // Химия и физикохимия олигомеров: Тез. докл. 4<sup>ой</sup> Всесоюзной конф. – Нальчик–Черноголовка. – 1990. – С.270.

9. Миков А.И., Аликин В.Н., Кузьмицкий Г.Э., Федченко Н.Н. Разработка технологии производства титанорганических соединений как основы огне- и термостойких лакокрасочных материалов // Химия и физикохимия олигомеров: Тез. пленарного и стендового докладов 6<sup>ой</sup> Международной конф. – Казань–Черноголовка – 1997. – Т.1. – С.60.

10. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. – М: Госхимиздат, 1962. – 544 с.

11. Инфракрасная спектроскопия полимеров: Пер. с нем. / И. Декант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмолоне. – М: Химия, 1976. – 472 с.

12. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М: Высш. шк., 1971. – 264 с.

13. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Шурик А.Н. Получение и реакционная способность металлорганических мономеров // Изв. АН СССР. – 1985. – № 2. – С.451–456.

14. ИК-спектры некоторых титанорганических соединений / Г.А. Семернева, А.Л. Суворов, И.А. Самарина, С.С. Спасский // Журн. прикл. спектроскопии. – 1965. – Т.3. – Вып. 6. – С.555–559.

Поступила в редакцию 23.12.2013