

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА {[БУТОКСИ]- [2-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТОКСИ]ТИТАНОКСИ]БОРАНОВ

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

Описан синтез, приведены физико-химические свойства олигомерных продуктов, полученных переэтерификацией трис[три(бутокси)титанокси]борана 2-(диметиламино)этанолом при разном их мольном соотношении. Выделенные продукты представляют собой вязкие, прозрачные жидкости красно-коричневого оттенка, хорошо растворимые в низших спиртах, ароматических и хлорированных углеводородах; малорастворимые в простых и сложных эфирах, а также алифатических углеводородах. Их структура подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК- и ¹H ЯМР-спектрами. Показано, что процесс образования таких соединений является равновесным, а получение продуктов со степенью замещения бутоксильных групп трис[три(бутокси)титанокси]борана на 2-(диметиламино)этоксильные более 6 сопряжено с пространственными трудностями. Наличие в выделенных продуктах 2-(диметиламино)этоксильных групп, соединенных с атомом титана, которые, придают полимерным материалам антисептические и антистатические свойства, позволяет рассчитывать на широкое использование таких соединений для модификации тканей, полимерных, композиционных материалов, бумаги, древесины и пр.

Ключевые слова: трис[три(бутокси)титанокси]боран, 2-(диметиламино)этанол, переэтерификация, степень замещения, азеотропная смесь.

Введение

Алкоксипроизводные ортотитановой кислоты эффективно применяют в различных отраслях промышленности: для получения на их основе защитных покрытий [1], в качестве исходных компонентов для синтеза карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов [2], катализаторов реакции этерификации и переэтерификации [3,4], для повышения прочностных характеристик композиционных полимерных материалов [5,6], как модификаторы поверхности наполнителей с целью облегчения процесса их гомогенизации в полимерной матрице [7,8] и в других направлениях. Не менее интересными как с химической, так и с прикладной точек зрения могут быть продукты взаимодействия трис[три(бутокси)титанокси]борана с 2-(диметиламино)этанолом. Такие соединения, содержащие в своей структуре, наряду с реакционноспособными бутокси-, 2-(диметиламино)этоксигруппы, соединенные с атомом титана, и дополнительно атом бора, могут быть эффективно использованы как в реакциях последующего синтеза за счет алкоксигрупп, так и в реакциях структурирования каучуков, герметиков, олигомерных смол, полимерных материалов разнотипной природы.

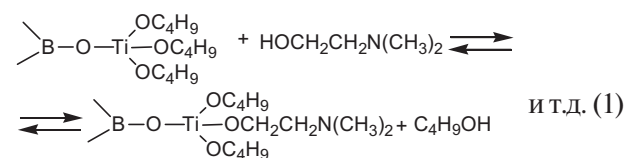
Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали:

– трис[три(бутокси)титанокси]боран (ТТБТБ), синтезированный по методике [9], с характеристиками: $n_D^{20}=1,5112$; $d_4^{20}=1100$ кг/м³; мас.% (-OC₄H₉): найдено – 76,10, рассчитано – 76,47;

– 2-(диметиламино)этанол (ДМАЭ), ТУ 2423-004-78722668-2010, с содержанием основного вещества, не менее – 99,3 мас.%, $n_D^{20}=1,4297$, $d_4^{20}=890$ кг/м³, содержанием азота: найдено – 15,50 мас.%, рассчитано – 15,71 мас.%.
Реакцию переэтерификации осуществляли по схеме:

по схеме:



Соотношение ТТБТБ : ДМАЭ варьировали в диапазоне 1: (1–9) в молях или 9: (1–9) в г-экв.

Целевые продукты – олигомерные {[буток-

дибутоксиддибутоксидтитанооксибораны (БДЭТБ) характеризовали с помощью элементного анализа, выполненного согласно методике [10]; показателя рефракции, измеряемого на рефрактометре ИРФ-22; плотности, определяемой пикнометрически; содержания азота – по методу Кьельдаля [10]; молекулярных масс – эбуллиоскопическим методом с использованием прецезионного эбулиметра ЭП-68; ИК-спектров, снятых на спектрофотометре Specord M80; ^1H ЯМР-спектров, полученных с использованием спектрометра Gemini 2000 (резонансная частота спектров 400 МГц, растворитель DMSO- d_6 , в качестве внутреннего стандарта был использован тетраметилсилан). Идентификацию ИК-спектров проводили с использованием данных представленных в [11–13]; ЯМР-спектров – представленных в [13].

Синтез дибутоксиддибутоксидтитанооксиборана (соединение № 1 табл. 1) осуществляли по описанной ниже методике.

В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и трубкой для подвода инертного газа (азота) загружают 86,05 г (0,1 моль или 0,9 г-экв.) ТТБТБ и 8,91 г (0,1 моль или 0,1 г-экв.) ДМАЭ. Смесь в реакторе нагревают до 100°C при интенсивном перемешивании на протяжении 1 часа. После этого переключают холодильник с обратного на прямой и производят отгон побочного продукта (бутанола), который наблюдался в диапазоне температур реакционной смеси в реакторе от 115 до 130°C. Количество выделившегося побочного продукта составляло 7,04 г (95% от теоретического). Смесь охлаждали до 50°C и добавляли 10 г (~10 мас.% от массы исходных соединений) толуола, перемешивали и нагревали. При температуре 110°C наблюдался отгон азеотропа толуола с остатками бутилового спирта. На завершающей стадии реактор подключали к вакуум-насосу, выдерживали при этой температуре и остаточном давлении 5–7 мм.рт.ст. еще на протяжении 1 ч до прекращения изменения показателя преломления. В кубе получили 83,21 г (96,7 мас.% от теоретического) прозрачной однородной жидкости красно-коричневого оттенка, которая по показателям соответствовала соединению 1 табл. 1. Остальные дибутоксиддибутоксидтитанооксибораны синтезированы аналогичным образом при соответствующей загрузке компонентов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные продукты представляют собой вязкие, прозрачные жидкости красно-коричневого оттенка, которые хорошо растворимы в низших спиртах, ароматических и хлорирован-

ных углеводородах; малорастворимые в простых и сложных эфирах, а также алифатических углеводородах. Их физико-химические константы приведены в табл. 1, а данные ИК-спектрокопии – на рис. 1 и в табл. 2. Как видно из представленных экспериментальных данных, с увеличением соотношения взятых в реакцию ТТБТБ:ДМАЭ от 1:1 до 1:9 (в молях) и, как следствие, с увеличением степени замещения бутоксильных групп на 2-(диметиламино)этоксильные наблюдается монотонное повышение абсолютной величины коэффициента рефракции целевого продукта с 1,5112 для исходного ТТБТБ до 1,5307 (соединение № 1, табл. 1 – соотношение 1:1) и далее до 1,5478 (соединение № 9, табл. 1 – соотношение 1:9). Аналогично, синхронно с ростом показателя рефракции увеличивается и плотность выделенных целевых продуктов с 1154 кг/м³ (соединение № 1, табл. 1) до 1213 кг/м³ (соединение № 9, табл. 1). Данные факты свидетельствуют об изменениях в структурной организации выделяемых продуктов, которые связаны с ростом внутримолекулярных взаимодействий с увеличением в них количества более полярных, в сравнении с бутоксигруппами, больших по объему и по массе 2-(диметиламино)этоксильных групп. Вместе с тем, в данной реакции обнаружено не полное замещение бутоксильных групп, соединенных с атомом титана, на 2-(диметиламино)этоксильные. Часть ДМАЭ не вступает в реакцию переэтерификации с ТТБТБ, а в виде азеотропной смеси с выделяющимся бутанолом покидает зону реакции, о чем свидетельствует ряд прямых и косвенных фактов (табл. 1):

- постепенное снижение выхода целевых олигомерных БДЭТБ в сравнении с теоретически рассчитанным;

- увеличение количества отгона низкомолекулярного продукта реакции выше теоретически рассчитанной величины (начиная с продукта № 3 табл. 1);

- заниженное значение (против расчетного) содержания азота в целевом продукте и, одновременно, обнаружение его в продуктах отгона;

- повышение значения коэффициента рефракции для отгона в сравнении с теоретическим значением этого показателя для чистого бутанола ($n_D^{20}=1,3993$);

- снижение величины определяемой молекулярной массы и, синхронно, рост содержания доли титана в выделенных продуктах (в сравнении с расчетными значениями), что связано с уменьшением доли замещения бутоксигрупп в ТТБТБ на 2-(диметиламино)этоксильные группы;

- присутствие полосы поглощения: 2765 см⁻¹ (CH₃-N= ст) и 1264 см⁻¹ (-OH ст) в

Таблица 1
Условия синтеза и физико-химические константы полученных {[бутокси][2-(диметиламино)этокси]титаноксид}боранов

Исходные компоненты, моль		Предполагаемая структурная формула продукта		Физико-химические свойства															
				Условия синтеза												целых продуктов – {[бутокси][2-(диметиламино)этокси]титаноксид}боранов			
№	ТТБТБДМАЭ	выход, мас. %	d_4^{20} , кг/м ³	мас. % N	мас. % Ti	ММ, а. ед.	Г-екв по (-OC ₄ H ₉)	выход, мас. %	n_D^{20}	выход, мас. %	n_D^{20}	мас. % N	мас. % Ti	ММ, а. ед.	Г-екв по (-OC ₄ H ₉)	выход, мас. %	n_D^{20}	мас. % N	
		р	р	р	р	Н	Н	р	р	Н	Н	р	р	Н	Н	р	р	Н	Н
1	1	96,7	1,5307	1,60	1,5	16,41	16,4	875,49	870	109,44	1,4065	0	1,2						
2	1	97,0	1,5357	3,15	2,8	16,13	16,1	890,51	885	127,22	1,4100	0	2,4						
3	1	93,0	1,5363	4,64	4,1	15,86	15,9	905,52	901	150,92	1,4116	0	4,0						
4	1	92,4	1,5368	6,09	5,2	15,60	15,7	920,54	914	184,11	1,4154	0	4,8						
5	1	92,6	1,5406	7,49	6,2	15,35	15,6	935,55	928	233,89	1,4157	0	5,6						
6	1	91,1	1,5429	8,84	6,1	15,11	15,5	950,57	939	316,86	1,4162	0	6,7						
7	1	86,1	1,5443	10,15	5,7	14,88	15,5	965,58	942	482,79	1,4181	0	7,4						
8	1	88,2	1,5454	12,08	5,6	14,65	15,5	980,60	954	980,60	1,4187	0	7,8						
9	1	86,2	1,5478	12,13	5,5	14,43	15,4	995,61	966	–	1,4196	0	8,0						

Примечание: «р» – рассчитанные значения, «н» – найденные значения

ИК-спектре продукта отгона, которые также присутствуют в спектре ДМАЭ и отсутствуют в ИК-спектре *n*-бутанола (рис. 2);

– усиление полосы 1450 см^{-1} ($-\text{CH}_2-$ st и $-\text{CH}_3$ st) в ИК-спектре продукта отгона по сравнению с ИК-спектром *n*-бутанола (рис. 2).

Можно было предположить, что часть ДМАЭ вступает в реакцию этерификации с вы-

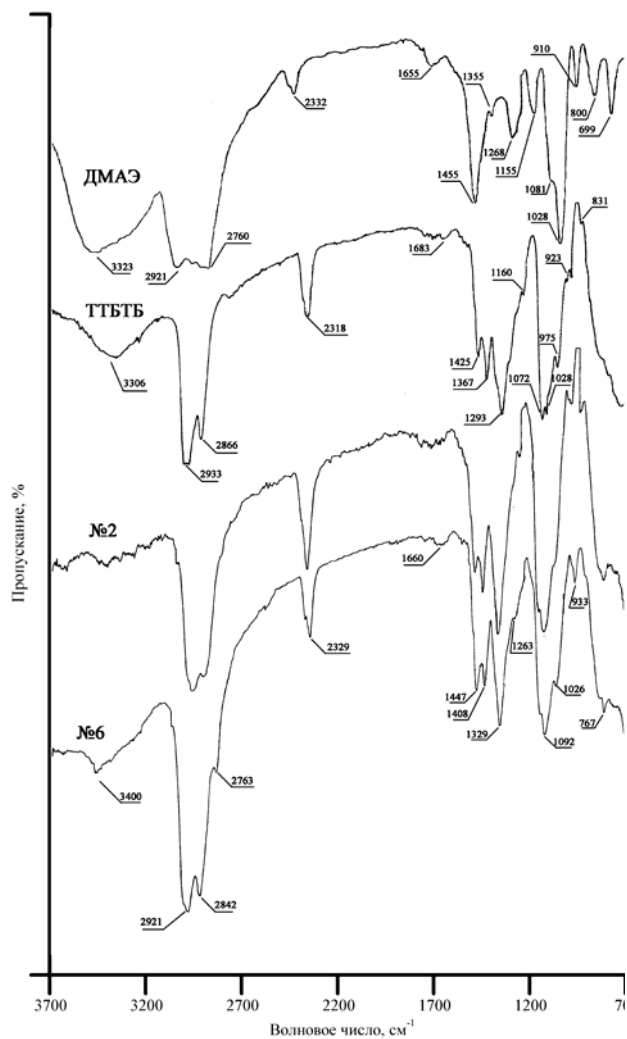
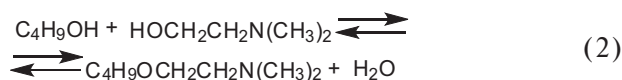


Рис. 1. ИК-спектры ДМАЭ, ТБТБ, продуктов № 2 и № 6 (табл. 1)

деляющимся бутанолом по схеме:



с образованием соответствующего простого эфира с температурой кипения $163\text{--}164^\circ\text{C}$ согласно [14] и воды. Для подтверждения этого предположения была осуществлена попытка синтеза бутилового эфира 2-(диметиламино)этанола по схеме 2 в присутствии в качестве катализатора ТБТ. Эквимольная смесь бутанола и ДМАЭ, катализатора реакции этерификации – тетрабу-

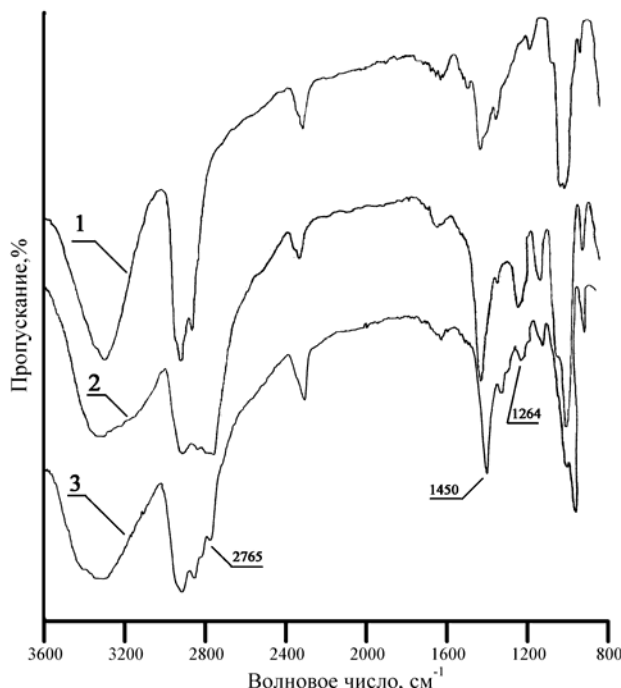


Рис. 2. ИК-спектры: чистого *n*-бутанола (№ 1); 2-(диметиламино)этанола (№ 2); продукта отгона, полученного в процессе синтеза БДЭТБ при мольном соотношении ТБТБ:ДМАЭ 1:8 (№ 3)

токсититана (3 мас.% от массы смеси) нагревали в течение 1 ч при температуре 110°C с последующей перегонкой при атмосферном давлении, которую осуществляли при температуре паров $123\text{--}130^\circ\text{C}$ (азеотроп «бутанол – ДМАЭ»). В кубе осталось ~12 мас.% от исходной смеси светло-коричневой жидкости (по анализу представляющую собой продукт взаимодействия ТБТ и ДМАЭ). Выделить бутиловый эфир 2-(диметиламино)этанола не удалось. Одновременно была осуществлена попытка синтеза бутилового эфира 2-(диметиламино)этанола по несколько видоизмененной методике, путем кипячения при 110°C в течение 2 ч эквивалентной смеси исходных соединений в присутствии в качестве катализатора реакции этерификации – тетрабутоксититана (5 мас.% от массы смеси), с последующей ожидаемой азеотропной отгонкой с толуолом выделяющейся воды. Однако, выделения воды также не было обнаружено. Таким образом, результаты проведенных опытов свидетельствуют, что реакция по схеме 2 в условиях выделения целевого продукта (БДЭТБ) исключается. Увеличение в структуре целевого продукта количества полярных 2-(диметиламино)этоксильных групп, соединенных с атомом титана:

– с одной стороны, повышает внутримолекулярные взаимодействия, что должно проявиться или в повышении вязкости продуктов, или способствовать их переходу в твердое кристаллическое состояние;

Максимумы полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах выделенных{[бутокси][2-(диметиламино)этоксигруппы]титанокси}боранов и их отнесение

Исходные соединения и целевые продукты (табл. 1)								Отнесение полос поглощения
бутанол	ДМАЭ	ТБТ	ТТБТБ	№ 1	№ 3	№ 6	№ 9	
3321	3323	3323	3306	3330	3344	3400	3333	–ОН группы (связанные водородными связями), валентные колебания
2934	2921	2934	2933	2919	2921	2921	2921	–CH ₂ – группы, валентные колебания
2863	2860	2867	2866	2865	2868	2842	2854	–CH ₃ , =N–CH ₃ группы, валентные колебания
–	–	–	–	плечо в области 2730–2765				=N–CH ₃
2328	2332	2318	2318	2311	2309	2329	2318	CO ₂
1450	1445	1448	1425	1457	1447	1447	1432	–CH ₂ –, –CH ₃ и =N–CH ₃ группы, деформационные колебания
1365	1355	1362	1367	1333	1353	1329	1378	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ –CH ₃ , $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ –ОН, $\begin{matrix} \diagup \\ \text{V} \\ \diagdown \end{matrix}$ –O– группы, валентные и деформационные колебания
1208	1218	1210	1293	1227	1223	1263	1284	алифатические аминогруппы и –ОН группы, валентные колебания
–	1155	1121	1152	1127	1087	1092	1081	алифатические аминогруппы, $\begin{matrix} \diagup \\ \text{Ti} \\ \diagdown \end{matrix}$ –O–C $\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$ и –ОН группы, валентные колебания
1030	1038	1056	1047	плечо 1040				$\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ –O– и –ОН группы, валентные колебания
–	–	964	975	960	965	964	969	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{Ti} \\ \diagdown \end{matrix}$ –O–C $\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$ группы
–	910	–	–	940	934	333	933	алифатические аминогруппы
–	–	широкая полоса 869–453						$\begin{matrix} \diagup \\ \text{Ti} \\ \diagdown \end{matrix}$ –O–C $\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$, $\begin{matrix} \diagup \\ \text{Ti} \\ \diagdown \end{matrix}$ –O–Ti $\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$ группы

– с другой стороны, наличие в 2-(диметиламино)этоксильных группах двух метильных радикалов у атома азота такие взаимодействия существенно снижает.

Суммарное влияние рассмотренных факторов, приводит к тому, что весь ряд олигомерных БДЭТБ (от продукта № 1 до продукта № 9, табл. 1) представляет собой жидкие продукты с возрастающей вязкостью. Структура выделенных олигомерных БДЭТБ находит свое подтверждение в спектральных характеристиках (рис. 1, табл. 2 и рис. 3). В области волновых чисел 3400–3306 см⁻¹ находится широкая полоса поглощения, которая соответствует гидроксильным группам, возникающим в процессе гидролиза бутоксильных групп целевых продуктов, нанесенных в виде пленок на стекло, в процессе снятия ИК-спектров. Аналогичная картина наблюдается при снятии ИК-спектров ТБТ, как это было показано в работе [15]. ИК-спектры выделенных олигомерных БДЭТБ имеют максимум поглощения в области 2740–2767 см⁻¹ в виде плеча, интенсивность которого возрастает с увеличением степени замещения бутоксильных групп на 2-(диметиламино)этоксильные, и который соответствует валентным колебаниям группы =N–CH₃ в ДМАЭ (2760 см⁻¹). В области 1480–1430 см⁻¹ как в ИК-спектрах ДМАЭ, так и оли-

гомерных БДЭТБ находятся максимумы поглощения сразу нескольких групп: –CH₂– и –CH₃ (деформационные колебания), =N–CH₃. С увеличением количества 2-(диметиламино)этоксигрупп в структуре БДЭТБ интенсивность полосы =N–CH₃ существенно возрастает. Спектральные полосы ДМАЭ и олигомерных БДЭТБ содержат широкую полосу поглощения в диапазоне 1385–1257 см⁻¹, которая может быть отнесена к колебаниям –CH₃ групп (деформационные колебания) и =V–O– групп (валентные колебания). Увеличение количества 2-(диметиламино)этоксигрупп приводит к увеличению массовой доли –CH₃ групп в молекулах соответствующих олигомерных БДЭТБ, но в тоже время массовая доля =V–O– групп, напротив, – снижается. Суммарное проявление этих эффектов приводит к некоторому снижению интенсивности поглощения рассматриваемой полосы в ряду синтезированных олигомерных БДЭТБ.

Сигналы протонов на ¹H ЯМР-спектрах, полученных БДЭТБ являются комбинацией сигналов исходных ТТБТБ и ДМАЭ. Так, химические сдвиги (м.д.) относительно сигнала ТМС составляют: для соединения № 3 табл. 1 – 4,38 (–ОН); 3,67 (–CH₂–); 3,46 (–CH₂–); 3,38 (–CH₂–); 2,43 (–CH₂–); 2,16 (–CH₃); 1,39

(-CH₂-); 1,30 (-CH₂-); 0,86 (-CH₃); для соединения № 7 табл. 1 – 4,16 (-OH); 3,71 (-CH₂-); 3,49 (-CH₂-); 3,40 (-CH₂-); 2,36 (-CH₂-); 2,18 (-CH₃); 1,41 (-CH₂-); 1,32 (-CH₂-); 0,88 (-CH₃). Значения химических сдвигов с увеличением количества 2-(диметиламино)этоксигрупп несколько увеличивается, что может свидетельствовать о снижении межмолекулярных взаимодействий за счет увеличения объема молекул.

Таким образом, в результате проведенных исследований:

– синтезированы и описаны ранее не известные БДЭТБ с разной степенью замещения в их структуре бутоксильных групп на 2-(диметиламино)этоксильные;

– полученные продукты представляют собой вязкие, прозрачные жидкости красно-коричневого оттенка, которые хорошо растворимы в низших спиртах, ароматических и хлорированных углеводородах; малорастворимые в простых и сложных эфирах, а также алифатических углеводородах;

– структура таких олигомерных соединений подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК- и ¹H ЯМР-спектрами;

– показано, что процесс образования БДЭТБ является равновесным, а получение продуктов со степенью замещения бутоксильных групп ТБЭТБ на 2-(диметиламино)этоксильные более 6 сопряжено с пространственными трудностями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salvatore J. M. Titane or silane? // Polym. Paint Colour J. – 2003. – Т.193. – № 4471. – С.16-19.
2. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства крестообразных карбофункциональных титаносодержащих олигоспиртов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 4 – С.64-68.
3. Oscar L. Titanium tetraisopropoxide // Synlett. – 2003. – № 14. – С. 2261–2262.
4. Пат. 5900474 США, МПК⁶ С 08 G 64/00. Catalyst composition for production of polybutylene terephthalate via direct esterification process / Chun-Shan W., Ching-Shian L. (China); National Science Council of Republic of China. – № 08/914805; Заявл. 20.08.97; Опубли. 04.05.99; НПК 528/272. – 6 с.
5. Пат. 6048943 США, МПК⁷ С 08 С 19/20 Titanate compounds in rubber compositions / Blok E.J., Wideman L.G., Standstrom P.H., Kravlevich M.L. (США); The Goodyear Tire & Rubber Co. – № 09/056339; Заявл. 07.04.98; Опубли. 11.04.00; НПК 525/331.8 – 14 с.
6. Клеи на основе эпоксидно-титанполиэфирных композиций / Суворов А.Л., Дульцева Л.Д., Кочнева М.А., Ежова Н.Ю., Овчинникова Г.И. // Химия и физикохимия олиго-

меров: Тез. докл. 4-ой Всесоюз. конф. – Черногловка, 1990. – С. 270.

7. Модификация поверхности высокодисперсного порошка талька и его влияние на полипропилен / Ze-dong F., Zhu L., Jie Y., Shu-hao Q., Hong Z. // Polym. Mater. Sci. Technol. Eng. – 2007. – Т.23. – № 3. – С.143-147.

8. Пат. 7420011 США, МПК⁷ С 08 К 3/34. Methods of making nanocomposites and compositions of rubber toughened polyhydroxyalkanoates / Amar M.K., Yashodhan P. (США); Board Of Trustees Of Michigan State University. – № 11/199463; Заявл. 08.08.2055; Опубли. 02.09.08; НПК 524/398. – 12 с.

9. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. Синтез и свойства [(бутоксид)титаноксид]боранов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1 – С.53-56.

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

11. Hollas J. M. Modern spectroscopy. – Chichester: John Wiley & Sons, 2004. – 452 p.

12. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic compounds. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. – 502 p.

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

14. Пат. 4340698 США, МПК³ С 08 L 63/00. Powder coating / De Jongh R. O., Visser A., Van der Linde R., (Нидерланды); Internationale Octrooi Maatschappij Octropa. – № 243053; Заявл. 12.03. 81; Опубли. 20.07.82. – 8 с.

15. Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Скринник О.В. Синтез і властивості [бутоксид][2-(диметиламино)этоксид]титанів та [бутоксид][2-(диметиламино)этоксид] титаноксидів // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 2 – С.28–34.

Поступила в редакцию 06.10.2014

SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF {[BUTOXY][2-(DIMETHYLAMINO)ETHOXY]TITANATE}BORANES

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

Synthesis, characteristics and physicochemical properties of oligomers are described which have been obtained by the reaction of the interesterification of tris[tri(butoxy)titanate]boran by 2-(dimethylamino)ethanol. At room temperature these compounds are transparent liquids with a reddish-brown tint; they are very soluble in alcohols and aromatic- and chlorinated hydrocarbons; however, they are only partially soluble in ethers, esters and aliphatic hydrocarbons. The structure of the substances under study has been verified by elemental analysis, molecular mass measurement, infrared and ¹H NMR spectroscopies. The synthesis of these compound is shown to be equilibrium. The synthesis of products, in which the degree of the substitution of butoxy groups in tris[tri(butoxy)titanate]boran for 2-(dimethylamino)ethoxy groups of the 2-(Dimethylamino)ethanol is more than 6, is complicated by steric effects. A monotonic increase in the absolute refraction index and density of products synthesized is observed with an increase in the ratio of tris[tri(butoxy)titanate]boran to 2-(dimethylamino)ethanol

from 1:1 to 1:9 (mol), respectively. It is shown that a part of 2-(dimethylamino)ethanol is not interesterified with tris[[tri(butoxy)titanate]boran and leaves the reaction zone as an azeotropic mixture together with butyl alcohol evolved. The joint presence of butyl alcohol and 2-(dimethylamino)ethanol in reactor does not result in the synthesis of their ether under reaction conditions.

Keywords: tris[[tri(butoxy)titanate]boran; 2-(dimethylamino)ethanol; interesterification; degree of substitution; azeotropic mixture.

REFERENCES

1. Salvatore J.M. Titane or silane? *Polym. Paint Colour J.*, 2003, vol. 193, no. 4471, pp. 16-19.
2. Kuzmenko S.N., Burmistr M.V., Kuzmenko N.Ya. Sintez i svojstva krestobraznyh karbofunkcionalnyh titansoderzhashih oligospirtov [Synthesis and properties of cross-shaped carbofunctional titanium-containing oligoalcohol]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 4, pp. 64-68. (in Russian).
3. Oscar L. Titanium tetraisopropoxide. *Synlett*, 2003, no. 14, pp. 2261-2262.
4. Chun-Shan W., Ching-Shian. L., *Catalyst composition for production of polybutylene terephthalate via direct esterification process*. Patent US, no. 5900474, 1999.
5. Blok E.J., Wideman L.G., Standstrom P.H., Kravlevich M.L., *Titanate compounds in rubber compositions*. Patent US, no. 6048943, 2000.
6. Suvorov A.L., Dul'ceva L.D., Kochneva M.A., Ezhova N.Ju., Ovchinnikova G.I., *Klei na osnove epoksidno-titanpoliefirnykh kompozitsii* [Glues based on epoxy-titanium polyester composition]. *Khimiia i fizikokhimija oligomerov*. Russia, Chernogolovka, 1990, p. 270. (in Russian).
7. Ze-dong F., Zhu L., Jie Y., Shu-hao Q., Hong Z. Modifikatsiia poverkhnosti vysokodispersnogo poroshka talka i ego vliianie na polipropilen [The modification of the talk surface and its impact on the properties]. *Polym. Mater. Sci. Technol. Eng.*, 2007, vol. 23, no. 3, pp.143-147. (in Russian).
8. Amar M.K., Yashodhan P., *Methods of making nanocomposites and compositions of rubber toughened polyhydroxyalkanoates*. Patent US, no. 7420011, 2008.
9. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Sintez i svojstva [(butoksi)titanoksi]boranov [Synthesis and properties of [(butoxy)titanate]boranes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 53-56. (in Russian).
10. Kreshkov A.P., *Prakticheskoe rukovodstvo po analizu monomernykh i polimernykh kremniorganicheskikh soedinenii* [The practical guide on the analysis of monomeric and polymeric organic silicone compound]. Goshimizdat, Moscow, 1962. 544 p. (in Russian).
11. Hollas J.M., *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, Chichester, 2004. 452 p.
12. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2005. 502 p.
13. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C. *Opredeleniie stroeniia organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data]. Mir, Moscow, 2006. 438 p. (in Russian).
14. De Jongh R. O., Visser A., Van der Linde R., *Powder coating*. Patent US, no. 4340698, 1981.
15. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Sintez i vlastyvoli [butoksy][2-(dymetilamino)etoksy]tytaniv ta [butoksy][2-(dymetilamino)etoksy] tytanoksaniv [Synthesis and properties [butoxy][2-(dimethylamino)etoxy]titanium and [butoxy][2-(Dimethylamino)etoxy]titanoxanes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 2, pp. 28-34. (in Ukrainian).