

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

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГО(БУТОКСИ)АКРИЛАТОКСИТИТАНОВ И ПОЛИ(БУТОКСИ)АКРИЛАТОКСИТИТАНОКСАНОВ

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

Описана реакция переэтерификации тетра(бутоксид)титана и продуктов его частичной гидролитической конденсации – поли(бутоксид)титаноксанов – акриловой кислотой при различном их мольном соотношении. Выделенные продукты представляют собой жидкие или твердые вещества красно-коричневого или оранжево-коричневого цвета хорошо растворимые в ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах и спиртах; некоторые растворимы в алифатических углеводородах и кетонах. Их структура подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК- и ^1H ЯМР-спектрами. Такие соединения, содержащие в своей структуре, наряду с реакционноспособными бутоксиальными группами у атома титана, ненасыщенные ацильные группы акриловой кислоты, способны к дальнейшим химическим превращениям, как за счет реакций этерификации и переэтерификации, так и полимеризации.

Ключевые слова: титанаты, титаноксаны, акриловая кислота, переэтерификация, степень замещения.

(Алкокси)ацилоксидтитаны, представляющие собой смешанные эфиры ортотитановой кислоты, благодаря своей высокой реакционной способности, зависящей от природы алкильных и ацильных групп, применяются в ряде направлений, охватывающих различные области химической технологии. Известно применение таких соединений: в качестве агентов для поверхностной обработки неорганических наполнителей, входящих в состав полимерных композиций – для снижения вязкости и повышения их физико-механических свойств [1]; в составе люминофорных нанопокровов – для подавления их деструкции [2]; в смазочных составах – для смазывания поверхностей деталей автомобильного двигателя, обеспечивающих снижение степени дезактивации катализатора очистки выхлопных газов [3]; в составе покрытий – для повышения устойчивости к обрастанию [4].

Однако, несмотря на ряд уже известных направлений применения таких соединений, а также изученных некоторых закономерностей протекания реакций между алкоксидами титана и карбоновыми кислотами [5,6], большинство сведений о (алкокси)ацилоксидтитанах опубликованы только в патентах. По-видимому, данный факт связан как с полифункциональностью исходных реагентов, их высокой реакционной способностью и каталитической активностью компонентов системы алкоксидтитан:кислота, так и протеканием ряда побочных процес-

сов, осложняющих детальное их изучение и сопоставление полученных результатов с ранее опубликованными. Работ, включающих в себя оценку влияния длины титаноксановой цепи на свойства получаемых продуктов, авторам обнаружить не удалось.

В связи с перспективностью применения (алкокси)ацилоксидтитанов, содержащих в структуре дополнительно, в сравнении с тетрабутоксидтитаном (ТБТ), ненасыщенные ацильные группы, в качестве модификаторов полимерных композиций, нами был осуществлен синтез олиго(бутоксид)акрилатоксидтитанов и поли(бутоксид)акрилатоксидтитаноксанов и определены некоторые их физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали:

– ТБТ формулы $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, ТУ 6-09-2738-89, $n_D^{20}=1,4924$, $d_4^{20}=998$ кг/м³; мас.% ($-\text{OC}_4\text{H}_9$): рассчитано 85,93, найдено – 85,4;

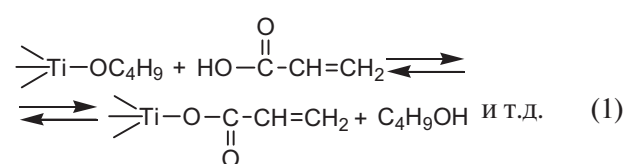
– акриловую кислоту (АК) формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, ТУ 6-09-4131-83, $n_D^{20}=1,4224$, $d_4^{20}=1051$ кг/м³, $T_{\text{кип}}=141^\circ\text{C}$, кислотное число (КЧ): рассчитано 778,48 мг КОН/г; найдено 782,4 мг КОН/г, йодное число (ЙЧ) рассчитано 352,20 г $\text{I}_2/100$ г; найдено 344,5 г $\text{I}_2/100$ г.

Перед использованием АК вымораживали, сушили с использованием безводного сульфата магния с последующим отделением агента суш-

ки путем фильтрования, и перегонкой фильтра при пониженном давлении. В качестве стабилизатора, к перегнанной АК, добавляли 0,05 мас.% гидрохинона.

В качестве исходных поли(бутоксид)титаноксидов (ПБТО) использовали продукты частичной гидролитической конденсации ТБТ водой, которые получали по методике, описанной в [7]. Суммарную общую формулу каждого из таких соединений рассчитывали согласно методике [8]. Физико-химические свойства использованного в реакции переэтерификации ТБТ, а также ПБТО, представлены в табл. 1.

Взаимодействие эфиров ортотитановой кислоты с АК осуществляли по общей реакции (1):



Соотношение ТБТ:АК варьировали от 1:1 до 1:4 моль/моль (или от 4:1 до 4:4 г-экв./г-экв.). Свойства продуктов взаимодействия ПБТО с АК приведены только для соотношений исходных компонентов 2:1 г-экв./г-экв.

Целевые продукты – олиго(бутоксид)(акрилатоксид)титаны (ОБАТ) и поли(бутоксид)(акрилатоксид)титаноксиды (ПБАТ) характеризовали с помощью: элементного анализа, выполненного согласно методике [9]; показателя рефракции, измеряемого на рефрактометре ИРФ-22; ИЧ, определяемого по ГОСТ 5475-69 (метод Вийса); КЧ, определяемого по ГОСТ 50457-92; молекулярных масс, определяемых эбуллиометрическим методом с помощью прецизионного эбуллиометра ЭП-68; ИК-спектров, снятых на спектрофотометре Spесord-80; ¹Н ЯМР-спектров, полученных с помощью спектрометра Gemini 2000 (резонансная частота спектров 400 МГц, растворитель хлороформ-d, в качестве стандарта был использован тетраметилсилан). Идентификацию ИК-спектров проводили с использованием источника [10]; ¹Н ЯМР спектров – с помощью источников [10,11].

В качестве примера ниже приведена методика синтеза три(бутоксид)(акрилатоксид)титана (продукт № 1 табл. 2).

В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и трубкой для подвода инертного газа (азота) загружают 34,00 г (0,1 моль или 0,4 г-экв.) ТБТ и 7,21 г (0,1 моль или 0,1 г-экв.) АК. Смесь в реакторе, при интенсивном перемешивании, нагревают до 100°C и выдерживают 1 ч при этой температуре. Затем, пере-

ключают холодильник с обратного на прямой, подключают вакуум-насос и производят отгон побочного продукта реакции, который наблюдался в диапазоне температур реакционной смеси в реакторе до 110°C (остаточное давление 5–7 мм.рт.ст.) до прекращения изменения показателя преломления вещества в реактор. Масса побочного продукта реакции составила 8,51 г (114,8 мас.% от теоретического). В кубе получают 31,12 г. (92,0 мас.% от теоретического) красно-коричневого оттенка прозрачной однородной жидкости, которая по показателям соответствовала продукту № 1 табл. 2.

Остальные ОБАТ и ПБАТ синтезируют аналогичным образом при соответствующей загрузке компонентов, их физико-химические константы приведены в табл. 2. Единственное отличие в синтезе остальных продуктов состояло в том, что при охлаждении до комнатной температуры часть из них быстро затвердевала, и при 20°C представляла собой твердые вещества.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные продукты представляют собой жидкие или твердые вещества красно-коричневого (ОБАТ) или оранжево-коричневого (ПБАТ) цвета хорошо растворимые в ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах и спиртах; некоторые (№ 1, № 7, № 8 табл. 2) растворимы в алифатических углеводородах и кетонах.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что выход целевого продукта с увеличением соотношения ТБТ:АК от 1:1 до 1:4 моль/моль существенно снижается, от 92,0 мас.% для продукта № 1 до 74,4 мас.% для продукта № 4. Одновременно наблюдается завышенный выход побочного продукта реакции от 114,8 мас.% для продукта № 1 до 144,1 мас.% для продукта № 4. Предположение, что степень конверсии реакции составляет менее 100%, не объясняет это несоответствие, так как расчетные значения молекулярных масс АК и бутилового спирта (БС) близки, а следовательно, даже в случае неполного протекания реакции, выход продуктов должен быть близок к 100 мас.%, а величина молекулярных масс – близка к теоретическому значению. Анализ физико-химических свойств выделяемых целевых продуктов (табл. 2) позволяет сделать следующие выводы:

– молекулярная масса и содержание титана в полученных продуктах значительно превышают расчетные значения, что косвенно указывать на протекание конденсационных процессов;

– ИЧ полученных ОБАТ и ПБАТ ниже расчетного, что свидетельствует о неполном замещении бутоксильных групп на ацильные группы АК при исследуемых соотношениях ТБТ и

Таблица 1

Физико-химические константы тетра(бутоксид)титана и (бутоксид)титаноксанов $[(H_9C_4O)_x - TiO_{\frac{3-x}{2}} - (OC_4H_9)_x]_n$

№	Усредненная суммарная формула олигомера	n_D^{20}	d_4^{20} , кг/м ³	-OC ₄ H ₉ , мас. %		Молекулярная масса, ед.		Ti, мас. %		Коэффициенты	
				расчитано	найдено	расчитано	найдено	расчитано	найдено	x	n
1	(H ₉ C ₄ O)–Ti–(OC ₄ H ₉) ₃	1,4924	998	85,93	85,80	85,08	340,34	14,07	14,05	3	1
2	[(H ₉ C ₄ O)–TiO _{0,532} –(OC ₄ H ₉) _{1,937}] _{2,545}	1,5095	1062	79,20	79,18	92,32	690,02	17,66	14,63	1,937	2,545
3	[(H ₉ C ₄ O)–TiO _{0,953} –(OC ₄ H ₉) _{1,094}] _{3,631}	1,5250	1084	70,81	70,80	103,26	785,13	22,14	22,12	1,094	3,631
4	[(H ₉ C ₄ O)–TiO _{1,026} –(OC ₄ H ₉) _{0,948}] _{4,136}	1,5382	1125	68,90	68,88	106,12	855,00	23,16	23,10	0,948	4,136
5	[(H ₉ C ₄ O)–TiO _{1,222} –(OC ₄ H ₉) _{0,756}] _{5,432}	1,5515	1140	66,11	66,10	110,60	1055,01	24,65	24,61	0,756	5,432

Таблица 2

Условия синтеза и физико-химические константы полученных олиго(бутоксид)акрилатокси)титанов и поли(бутоксид)акрилатокси)титаноксанов

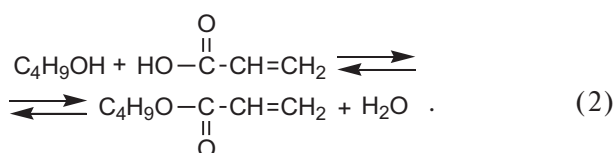
№	Условия синтеза				Физико-химические константы целевых продуктов										Физико-химические константы продукта отгона		
	Исходные компоненты		выход целевого продукта, мас. %	выход продукта отгона, мас. %	КЧ, мгКОН/г	ЙЧ, г/г ₂ /100 г		ММ, ед	Ti, мас. %		-OC ₄ H ₉ , мас. %	-OCOSH=CH ₂ , мас. %	n _D ²⁰		ЙЧ, г/г ₂ /100 г	КЧ, мгКОН/г	
	алкоксидтитан или алкоксидтитаноксан	количество СН ₂ =СНСООН, г-экв.				р	н		р	н			р	н			р
1	4	1	92,0	114,8	239,5	75,03	63,1	338,28	356	14,15	15,0	21,00	1,4050	41,3	2,3		
2	4	2	81,4	118,4	350,6	150,97	108,9	336,22	371	14,24	15,8	42,27	1,4082	65,1	13,6		
3	4	3	79,1	124,4	386,4	227,85	137,5	334,16	395	14,33	17,0	63,79	1,4098	86,0	90,5		
4	4	4	74,4	144,1	417,6	305,69	140,7	332,10	418	14,42	18,1	85,58	1,4120	105,9	178,9		
5	2	1	84,0	123,7	416,6	139,01	120,2	682,33	744	17,86	19,5	38,92	1,4068	53,8	27,6		
6	2	1	84,4	117,5	384,9	124,13	116,4	777,30	845	22,37	24,2	34,75	1,4054	49,9	16,9		
7	2	1	89,4	115,0	362,1	120,75	97,1	846,71	901	23,39	24,8	33,81	1,4039	40,1	14,4		
8	2	1	93,1	105,1	332,6	114,86	88,1	1053,88	1121	24,68	26,2	32,16	1,4030	37,0	10,6		

Примечание: р – рассчитанные значения; н – найденные значения

АК, взятых в реакцию.

– значение коэффициента рефракции продукта отгона находится в интервале от 1,4030 до 1,4120, что выше значения коэффициента рефракции чистого бутанола ($n_D^{20}=1,3993$ [12]).

Учитывая тот факт, что в продукте отгона обнаружены ненасыщенные связи – значение йодного числа в диапазоне от 41,3 (синтез № 1) до 105,9 гJ₂/100 г (синтез № 4), а также кислотные группы – значение кислотного числа в диапазоне от 8,4 (синтез № 1) до 178,9 мгКОН/1 г (синтез № 4), можно было предположить, что АК вступает в реакцию переэтерификации с ТБТ и ПБТО только частично, а часть ее отгоняется в виде азеотропа с БС. Однако при наличии в системе одновременно БС, АК, а также ТБТ, который, как известно [13,14], проявляет каталитическую активность в реакциях образования простых и сложных эфиров, можно было также предположить образование бутилового эфира акриловой кислоты (БЭАК) по реакции (2):



Характеристики БЭАК – $n_D^{20}=1,4185$, $T_{\text{кип}}=145$ °С [12].

Интересным является также тот факт, что в исходных соединениях соотношение величин КЧ АК превышает по абсолютной величине ЙЧ более чем в 2 раза, в то время как соотношение между этими величинами в продуктах отгона значительно меньше 2. Последнее также может свидетельствовать о наличии в системе, кроме АК, также продукта реакции между АК и БС, а именно: БЭАК, который, с одной стороны, содержит ненасыщенные связи, а с другой – не имеет свободных карбоксильных групп в своей структуре. Для проверки данного предположения была осуществлена попытка синтеза БЭАК по реакции (2) в различных температурных условиях, имитирующих получение ОБАТ и ПБАТ по реакции (1).

В трехгорлый реактор, оборудованный обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой, мешалкой с масляным затвором и термометром, загружают АК и БС в эквимолярном количестве, добавляют 4 мас.% ТБТ и 0,5 мас.% гидрохинона в качестве ингибитора реакции полимеризации и, при перемешивании, нагревают при определенной температуре. Через определенный интервал времени реакции производят отбор реакционной смеси и определяют КЧ. Полученные результаты представлены на рис. 1. Как видно из полученной графической

закономерности, в результате протекания реакции эстерификации происходит расход карбоксильных групп, и соответственно, наблюдается снижение величины КЧ, увеличение температуры предсказуемо ускоряет этот процесс. Необходимо отметить, что степени конверсии реакции по реакции (2), исходя из изменения величины показателя КЧ, за 2 ч (максимальная длительность синтеза ПБАТ или ОБАТ) при 110°С не превышает 15%, что говорит о невысокой скорости протекания и малой доли БЭАК, образующегося в рассматриваемом процессе синтеза. Наличие БЭАК, АК и бутанола в продукте отгона подтверждается также ¹Н ЯМР – спектрами (рис. 2). Как видно из представленных данных, продукт отгона (синтез № 2 табл. 2) представляет собой смесь БС и БЭАК. Их массовое соотношение в смеси составляет 55 мас.% и 45 мас.% соответственно (исходя из соотношения интегральных интенсивности протонов метиленовых групп: $\delta=3,66$ м.д., $\delta=4,16$ м.д.). В смеси присутствуют также следы АК.

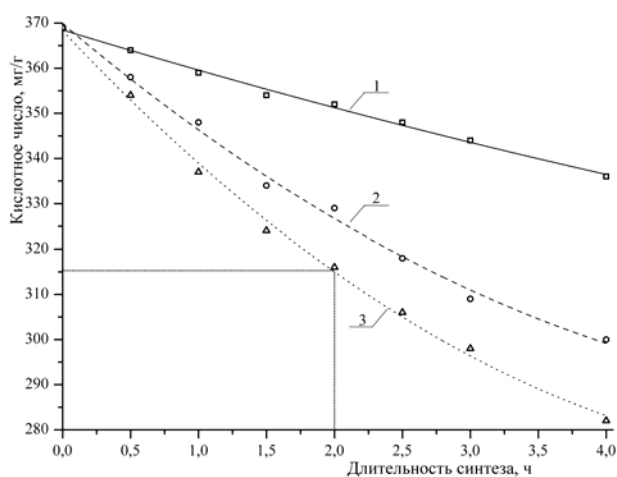


Рис. 1. Влияние температуры (1–70°С, 2– 100°С, 3 – 110°С) и длительности проведения синтеза на кислотное число эквимолярной смеси АК:БС

Вместе с тем, выделяющаяся по реакции (2) вода, несомненно, участвует в процессах гидrolитической конденсации целевого продукта, и приводит к образованию в них титаноксано-вых связей, а также выделению дополнительного количества бутилового спирта сверх расчетного. Это, в свою очередь, объясняет указанные выше несоответствия расчетных и экспериментально полученных значений выходов целевого и побочного продуктов, ММ и содержания Ti.

Таким образом, реальные процессы, протекающие в реакционной смеси, в случае взаимодействия ТБТ с АК могут быть описаны суммарной реакцией (3), несколько отличающейся

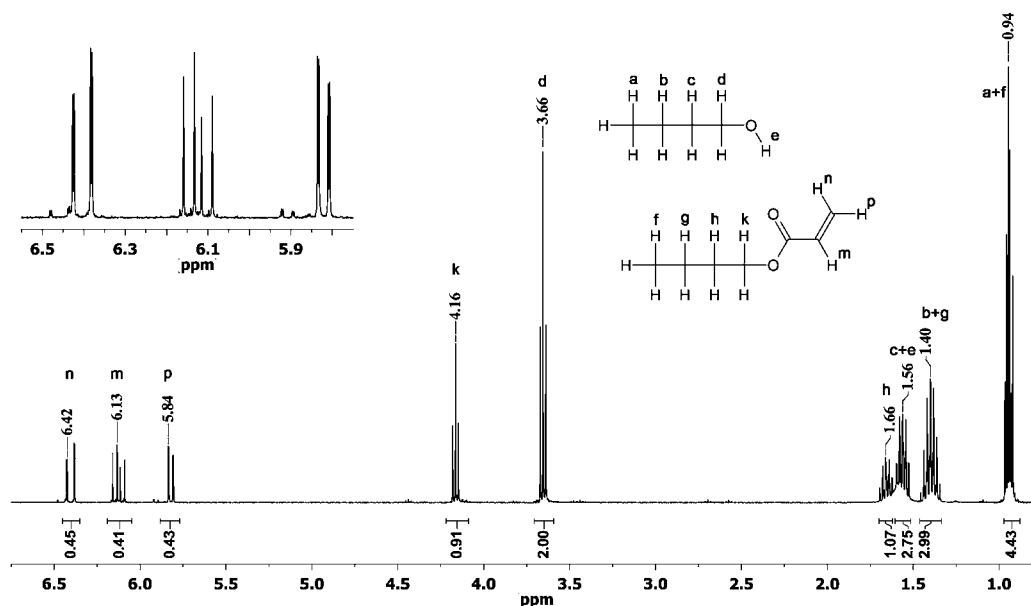
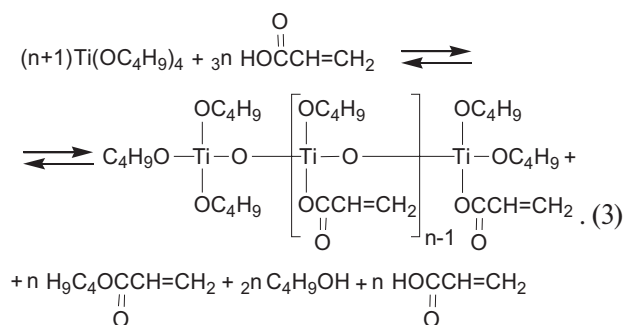


Рис. 2. Фрагмент ^1H ЯМР – спектра продукта отгона синтеза № 2 табл. 2

от первично предполагавшейся реакции (1):



Из данных, представленных в табл. 2 видно, что увеличение соотношения исходных ТБТ:АК от 1:1 до 1:4 моль/моль приводит к росту величины ЙЧ полученных ОБАТ, что свидетельствует о увеличении содержания акриловых групп в их структуре. Однако, сравнение теоретически рассчитанных и реально полученных в ходе эксперимента величин ЙЧ для ОБАТ и ПБАТ указывает на то, что степень замещения бутоксильных групп остатками АК не превышает 2. Попытка увеличить степень замещения бутоксигрупп в ТБТ на акрилатные путем увеличения соотношения ТБТ:АК до 1:8 моль/моль не увенчалась успехом – ЙЧ полученного ОБАТ составило $110,0 \text{ гJ}_2/100 \text{ г}$, что в определенной степени связано с неполным растворением полученного образца в реактиве Вийса, вследствие протекания конденсационных процессов под действием избытка АК и образования продукта с пространственной структурой. С другой стороны, проведение реакции между ПБТО и АК

при соотношений исходных компонентов 2:1 г-экв./г-экв. (синтезы № 5–8, табл. 2) позволяет получить целевые продукты со значениями ЙЧ более близкими к расчетным, чем в случае использования мономерного ТБТ и АК при тех же соотношениях (синтез № 2, табл. 2). Данный факт можно объяснить увеличением расстояния между бутоксильными группами у атома титана в ПБТО, по сравнению с ТБТ, что приводит к снижению стерических препятствий в процессе их взаимодействия с АК. Учитывая больший размер молекул ПБТО, по сравнению с ТБТ, можно также предположить, что вероятность образования титаноксановых связей под действием воды, выделяющейся по реакции (2), ниже за счет сложности сближения молекул ПБТО.

Анализ ИК-спектров плёнок, полученных из ОБАТ и ПБАТ, а также их сравнение с исходными соединениями позволил выявить ряд закономерностей.

С увеличением мольного соотношения ТБТ:АК от 1:1 до 1:4 наблюдаются следующие изменения полос поглощения в ИК-спектрах соответствующих ОБАТ:

- интенсивность полосы поглощения, связанной с колебаниями $-\text{OH}$ групп ($3550-3600 \text{ см}^{-1}$), значительно снижается, вероятно вследствие повышения гидролитической стойкости полученных продуктов;

- снижается интенсивность полос соответствующих валентным и деформационным колебаниям $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп ($2940 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ и $2860 \pm 15 \text{ см}^{-1}$);

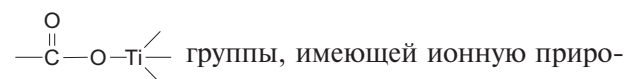
- наблюдается появление и усиление полос поглощения, которые можно отнести к ко-

лебаниям $-\text{CH}=\text{CH}_2$ групп (3080, 1640, 970, 810 cm^{-1});

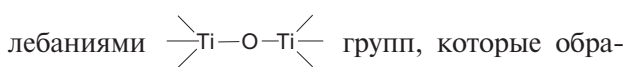
– наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения $955 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, связанной с



– увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом в области 1550–1570 cm^{-1} , которую можно отнести к колебаниям

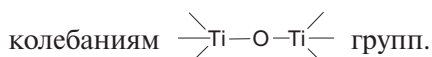


– рост интенсивности полосы поглощения с волновым числом $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$, связанной с колебаниями



зуются в связи с протеканием конденсационных процессов по реакции (3).

Указанные особенности справедливы также по отношению к ИК-спектрам ПБАТ. Ключевым отличием ИК-спектральных характеристик ПБАТ от ОБАТ, является большая интенсивность полосы поглощения соответствующий



На ^1H ЯМР-спектрах ОБАТ присутствуют сигналы протонов акрилатных групп, которые смещены в область более сильного поля по сравнению с сигналами таких протонов в составе АК, что может быть объяснено эффектом экранирования, а также индукционным влиянием электроположительного атома титана.

Увеличение соотношения ТБТ:АК от 1:1 до 1:3 моль/моль приводит к смещению сигнала протонов $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ групп ОБАТ в область слабого поля, что, по видимому, связано с протеканием конденсационных процессов, образованием титаноксано-вых связей и, как следствие, увеличением расстояния между такими группами (дезэкранирование). Так, например, химический сдвиг сигнала (dd) для протона АК в цис-положении составляет 6,54 м.д., для ОБАТ № 1, № 2 и № 3 табл. 2 – 6,27 м.д., 6,32 м.д., 6,42 м.д. соответственно.

Выводы

Таким образом, в выполненной работе:

– синтезированы, выделены и описаны некоторые характеристики продуктов взаимодействия титанбутоксититана и поли(бутоксититаноксано-в) с акриловой кислотой;

– выделенные продукты представляют собой жидкие или твердые вещества красно-коричневого или оранжево-коричневого цвета хорошо растворимые в ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах и

спиртах; некоторые растворимы в алифатических углеводородах и кетонах;

– структура полученных олиго(бутоксититаноксано-в) акрилатокси)титанов и поли(бутоксититаноксано-в) акрилатокси)титаноксано-в) подтверждена элементным и функциональным анализом, определением молекулярных масс, ИК- и ^1H ЯМР-спектрами;

– показано что процесс синтеза таких продуктов является равновесным и сопровождается протеканием побочного процесса с образованием бутилового эфира акриловой кислоты и воды, а также дополнительным протеканием конденсационных процессов в реакционной смеси под действием последней;

– установлено, что достижение степени замещения бутокси-льных групп в ТБТ на акрилатные более двух в условиях синтеза не возможно и сопряжено с пространственными трудностями;

– увеличением расстояния между бутокси-льными группами в поли(бутоксититаноксано-в) акрилатокси)титаноксано-в) приводит к уменьшению стерических препятствий в процессе их взаимодействия с акриловой кислотой;

– олиго(бутоксититаноксано-в) акрилатокси)титаны и поли(бутоксититаноксано-в) акрилатокси)титаноксаны, содержащие в структуре одновременно реакционно-способные бутокси-льные группы и акрилатные группы, соединенные с атомом титана, способные к дальнейшим химическим превращениям, как за счет реакций гидролиза и переэтерификации, так и за счет раскрытия ненасыщенных связей, могут найти широкое использование в качестве модификаторов известных классов полимеров или в составе пленкообразующих композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 4122062 США, МКИ² С 08 К 9/04. Alkoxy titanate salts useful as coupling agents / J. S. Monte, G. Sugerman (США); Kenrich Petrochemicals Inc. – № 618224; Заявл. 30.09.75; Оpubл. 24.10.78; НКИ 260/42.14. – 16 с.
2. Fabrication of titania nanocoatings on ZnS-type phosphors using titanium precursor modified by glacial acetic acid / J. Yuan, D. Chen, M. Yang, P. Yue // Mater.Lett. – 2007. – Vol.61. – № 30. – P.5265-5267.
3. Пат. 2449154А Великобритания, МПК С 10 М 141/10. Additives for lubricant formulations for improved phosphorus retention properties / G.H. Guinter (США); Afton Chemical Corp. – № 0807040.1; Заявл. 17.04.08; Оpubл. 12.11.08. – 30 с.
4. 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.
5. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана: Пер с

англ. — М.: Мир, 1969. — 263 с.

6. 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.

7. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксидтитана // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 1. — С. 67-72.

8. 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.

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

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

11. Richards, S.A., Hollerton J.C. Essential practical NMR for organic chemistry — Chichester: John Wiley and Sons, 2011. — 216 p.

12. David R.L. CRC Handbook of Chemistry and Physics. — CRC Press: Boca Raton, 2005. — 2661 p.

13. New titanium-based catalysts for the synthesis of poly(ethylene terephthalate) / Y.K. Yang, S.W. Yoon, Y.T. Hwang, B.G. Song // Bull. Korean Chem. Soc.— 2012. — Vol. 33. — № 10. — P. 1-6.

14. Пат. 7030057 США, МПК (2006.01) В 01 J 23/00. Catalyst for esterification and transesterification and process for producing ester / M. Satoshi (Japan); Japan Science and Technology Agency. — № 10/275758; Заявл. 15.05.01; Опубл. 18.04.06; НПК 502/350. — 36 с.

15. 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.

Поступила в редакцию 12.10.2015

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OLIGO(BUTOXY)TITANIUM ACRYLATES AND POLY(BUTOXY)TITANOXANES ACRYLATES

N.Ya. Kuzmenko, S.N. Kuzmenko, O.V. Skrynnik, A.A. Grinenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The products of the interaction of tetra(butoxy)titanium and poly(butoxy)titanoxanes with acrylic acid have been synthesized and some their properties are described. The separated compounds are reddish-brown liquids or solid substances at room-temperature; they are very soluble in aromatic and chlorinated hydrocarbons, some of the products are soluble in aliphatic hydrocarbons and ketones. The structures of oligo(butoxy)titanium acrylates and poly(butoxy)titanoxanes are confirmed by elemental analysis, molecular mass measurements, IR spectroscopy and ¹H NMR spectroscopy. The synthesis of the products under consideration is an equilibrium process

and it is accompanied by secondary processes of the formation of butylacrylate and water as well as the condensation reaction induced by water. The achievement of the degree of substitution of butoxy groups in tetra(butoxy)titanium with acrylate groups of more than two is impossible under the reaction conditions, this is due to steric effects. As compared with tetra(butoxy)titanium, an increase in the distance between butoxy groups in poly(butoxy)titanoxanes results in a decay of the steric effects in the reaction with acrylic acid. The obtained products containing simultaneously reactive butoxy groups and acrylate groups linked with titanium atom can be further transformed as a result of hydrolysis, interesterification and polymerization of unsaturated bonds.

Keywords: titanates; titanoxanes; acrylic acid; transesterification; degree of substitution.

REFERENCES

1. Monte J.S., Sugerman G., Alkoxy titanate salts useful as coupling agents. Patent US, no. 4122062, 1978.

2. Yuan J., Chen D., Yang M., Yue P. Fabrication of titania nanocoatings on ZnS-type phosphors using titanium precursor modified by glacial acetic acid. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no. 30, pp. 5265-5267.

3. Guinter G.H., Additives for lubricant formulations for improved phosphorus retention properties. Patent GB, no. 2449154A, 2008.

4. 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.

5. Feld R., Cowe P.L., *Organicheskaya khimiya titana* [Organic chemistry of titanium]. Mir, Moscow, 1969. 263 p. (in Russian).

6. Putzig D.E., Del Pesco T.W., *Organic titanium compounds*. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1992-1998, vol. 24, pp. 138-173.

7. Kuzmenko S.N., Burmistr M.V., Kuzmenko N.Ya. Sintez i svoystva produktov gidroliticheskoi kondensatsii tetrabutoksititana [Synthesis and properties of the products of hydrolytic condensation of tetrabutoxy titanium]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2007, vol. 1, pp. 67-72. (in Russian).

8. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Metod rascheta usrednennoi sumarnoi formuly produktov gidroliticheskoi kondensatsii alkoksisoedinenii ortotitanovoi kisloty [Method of calculation of average summary formula of hydrolytic condensation products of alkoxy compounds o-titanic acid]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 3, pp. 74-77. (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. Pretsch E., Bullmann P., Afvolter C., *Opređenje stroeniya organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektralnykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data]. Mir, Moscow, 2006. 438 p. (in Russian).

11. Richards S.A., Hollerton J.C., *Essential practical NMR for organic chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, 2011. 204 p.

12. David R.L., *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 2005. 2661 p.

13. Yang Y.K., Yoon S.W., Hwang Y.T., Song B.G. New titanium-based catalysts for the synthesis of poly(ethylene terephthalate). *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, vol. 33, no. 10, pp. 1-6.

14. Satoshi M., *Catalyst for esterification and transesterification and process for producing ester*. Patent US, no. 7030057, 2006.

15. Semerнева G.A., Suворov A.L., Samarina L.A., Alekseeva I.A., Spasskii S.S. Infракрасные спектры некоторых титанорганических соединений [The infra-red spectra of some organotitanium compounds]. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 1965, vol. 3, pp. 555-559. (in Russian).