

УДК 547.1'182'264:547.1'182'295.94

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

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА (БУТОКСИ)(СТЕАРАТАЦИЛОКСИ)ТИТАНОВ И ПОЛИ(БУТОКСИ)(СТЕАРАТАЦИЛОКСИ)ТИТАНОКСАНАТОВ

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

Описана реакция переэтерификации тетра(бутокси)титана и продуктов его частичной гидролитической конденсации – поли(бутокси)титаноксанатов стеариновой кислотой при различном их мольном соотношении. Выделенные олигомерные продукты представляют собой от жидких вязких, до твердых при комнатной температуре веществ желтого или желто-коричневого цвета, хорошо растворимых в алифатических, ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах. Их структура подтверждена элементным, функциональным анализом, определением молекулярных масс, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектрами. Такие соединения в своей структуре, наряду с реакционноспособными бутоксильными группами у атома титана, содержат алифатические остатки стеариновой кислоты, способные придавать водоотталкивающие свойства полимерным материалам при их использовании в качестве основы пропитывающих составов для древесины, бумаги, ткани и прочих целлюлозосодержащих материалов.

**Ключевые слова:** титанаты, титаноксанаты, стеариновая кислота, переэтерификация, степень замещения.

(Алкокси)титаны, а также их ацилоксипроизводные нашли широкое и эффективное применение в самых различных отраслях промышленности: в качестве катализаторов реакции эпоксицирования [1]; основы для обработки наполнителей или материалов органической (с целью защиты поверхности древесины для повышения стойкости к погодным условиям) [2] и неорганической природы (каолин, мел, тальк, стекловолокно, металлическая пыль, сажа и др.), для наполнения ими бутадиенового каучука, полиуретанов, простых и сложных полиэфиров, полиэтилена, полипропилена и прочих полимерных материалов и композиций на их основе [3,4]; с целью повышения прочностных характеристик конверсионных защитных покрытий и композиций с повышенной водостойкостью [5,6], добавок в смазывающие составы [7] и в ряде других направлений.

Особый интерес вызывает синтез продуктов взаимодействия (алкокси)титанов и алифатических кислот с длинной алифатической цепи,

достаточной для проявления гидрофобных свойств таких соединений, а также материалов на их основе. Такой подход обеспечивает получение веществ, с одной стороны способных к дальнейшим химическим превращениям, за счет реакционноспособных низших алкоксирадикалов, а с другой – проявляющих гидрофобные свойства благодаря наличию длинной алифатической цепи. Однако, основная масса источников, которые освещают вопросы синтеза и применения (алкокси)(ацилокси)титанов носит патентный характер. В связи с вышеизложенным, представляло несомненный интерес изучить реакцию переэтерификации тетрабутоксититана и продуктов его частичной гидролитической конденсации стеариновой кислотой, при разном их мольном соотношении, выделить и описать целевые продукты, что позволило бы наметить пути наиболее рационального их использования. Наличие налаженного крупнотоннажного промышленного производства исходных компонентов позволяет надеяться, что такие олигомерные продукты будут широко востребованы.

© Н.Я. Кузьменко, С.Н. Кузьменко, О.В. Скринник, 2015

**Экспериментальная часть**

В качестве исходных соединений использовали:

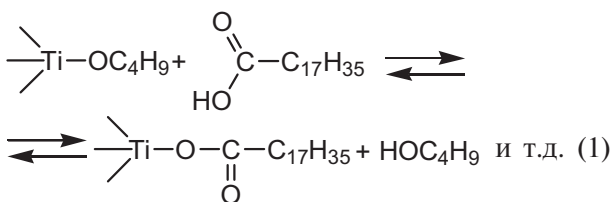
– тетрабутоксититан (ТБТ) формулы  $Ti(OC_4H_9)_4$ , ТУ 6-09-2738-89,  $n_D^{20}=1,4924$ ,  $d_4^{20}=998$  кг/м<sup>3</sup>; мас.% (–OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): рассчитано 85,93, найдено – 85,4;

– стеариновая кислота (СК) формулы C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH, ГОСТ 6484-96, марки Т-3, кислотное число: рассчитано 197,5 мг КОН/г; найдено 202,3 мг КОН/г, температура каплепадения по Уббеллоде: 65,0°С

Перед использованием СК сушили от остатков влаги путем азеотропной отгонки с толуолом.

В качестве исходных поли(бутоксититаноксанатов (ПБТО) использовали продукты частичной гидролитической конденсации ТБТ водой, которые получали по методике, описанной в [8]. Суммарную общую формулу каждого из таких соединений рассчитывали согласно методике [9]. Физико-химические свойства использованного в реакции переэтерификации ТБТ, а также ПБТО представлены в табл. 1.

Реакцию переэтерификации осуществляли по общей схеме:



Соотношение ТБТ:СК варьировали от 1:1 до 1:4 моль/моль (или от 4:1 до 4:4 г-экв./г-экв.). Продукты взаимодействия ПБТО и СК приведены только при соотношении исходных компонентов 2:1 г-экв./г-экв.

Целевые продукты – олигомерные (бутокси)(стеаратацилокси)титаны (ОБСТ) и поли(бутокси)(стеаратацилокси)титаноксанаты (ПБСТ) характеризовали с помощью: элементного анализа, выполненного согласно методике [10]; показателя рефракции, измеряемого на рефрактометре ИРФ-22; температуры каплепадения (по Уббеллоде); молекулярных масс эбуллиоскопическим методом с помощью прецизионного эбуллиометра ЭП-68; ИК-спектров, снятых на спектрофотометре Spесord-80; <sup>1</sup>H ЯМР-спектров, полученных с помощью спектрометра Gemini 2000 (резонансная частота спектров 400 МГц, растворитель DMSO-d<sub>6</sub>, в качестве стандарта был использован тетраметилсилан). Идентификацию ИК-спектров проводили с использованием источников [11–13]; <sup>1</sup>H ЯМР спектров – с помощью источников [11,14].

Таблица 1

Физико-химические константы тетра(бутоксититана и (бутоксититаноксанатов

№	Усредненная суммарная формула олигомера	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. %		Грамм-эквивалент по –OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> группам		Молекулярная масса, ед.		Ti, мас. %		Коэффициенты	
				рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	х	п
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	346,0	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	696,0	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	787,0	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	862,0	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	1060,0	24,65	24,61	0,756	5,432

**Синтез и свойства (бутокси)(стеаратациклокси)титанов и поли(бутокси)(стеаратациклокси)титаноксанатов**

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

В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной

воронкой, термометром и трубкой для подвода инертного газа (азота) загружают 34,3 г (0,1 моль или 0,4 г-экв.) ТБТ и 28,5 г (0,1 моль или 0,1 г-экв) СК. Смесь в реакторе, при интенсивном перемешивании, нагревают до 100°C и вы-

Таблица 2


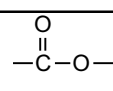
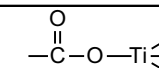

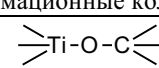
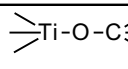
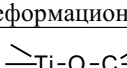
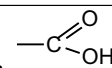
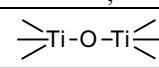
**Условия синтеза и физико-химические константы полученных (бутокси)(стеаратациклокси)титанов и поли(бутокси)(стеаратациклокси)титаноксанатов**

№	Условия синтеза					Физико-химические свойства					
	Исходные компоненты			выход целевого продукта, мас. %	выход продукта отгона, мас. %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	T <sub>к</sub> , °C*	ММ, ед		-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , мас. %	-OCOC <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , мас. %
	алкоксититан или алкоксититаноксанат номер (табл. 1)	количество, г-экв	количество C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH, г-экв.					рассчитано	найдено		
				1	2	3	4				
1	1	4	1	98,1	86,0	1,4988	-	550,70	540	39,83	51,48
2	1	4	2	99,2	84,4	1,4922	31,5	761,06	744	19,21	74,49
3	1	4	3	110,4	67,7	1,4759	36,5	971,42	792	7,53	87,54
4	1	4	4	118,9	45,8	1,4750	42,5	1181,78	821	0	95,95
5	2	2	1	100,4	89,3	1,4682	50,0	1476,21	1382	18,51	71,77
6	3	2	1	100,2	88,0	1,4677	45,0	1467,00	1385	17,54	68,0
7	4	2	1	100,1	87,2	1,4836	38,0	1702,43	1634	17,30	67,08
8	5	2	1	99,7	84,3	1,4867	30,0	2066,97	1998	16,88	65,41

Примечание:\* – температура каплепадения по Уббелодде

Таблица 3

**Отнесение максимумов полос поглощения (см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах (бутокси)(стеаратациклокси)титанов и поли(бутокси)(стеаратациклокси)титаноксанатов**

Исходные соединения и продукты их взаимодействия										Отнесение полос поглощения
бутанол	ТБТ	СК*	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5*	№ 6*	№ 7*	
3321	3323	-	-	-	-	-	-	-	-	-OH, валентные колебания
2934	2934	2928	2909	2917	2932	2933	2924	2907	2907	-CH <sub>3</sub> и -CH <sub>2</sub> -, валентные колебания
2863	2867	2855	2840	2845	2866	2865	2865	2840	2848	-CH <sub>3</sub> и -CH <sub>2</sub> -, валентные колебания
2328	2318	2324	2302	2322	2325	2322	2329	2316	2325	CO <sub>2</sub>
-	-	1738	1734	1733	1737	1724	1743	1730	1729	 , валентные колебания
-	-	-	1587	1575	1562	1570	1567	1571	1574	 , валентные колебания
1450	1448	1457	1449	1452	1449	1438	1443	1445	1440	 -CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub> ,
1365	1362	1359	1352	1354	1355	1359	1360	1340	1360	-CH <sub>3</sub> , деформационные колебания
1208	1210	1265	1256	1250	1258	1258	1260	1252	1247	Alk-OH,  , валентные и деформационные колебания
-	1121	-	1125	1126	1121	1131	1127	1123	1122	
1030	1056	-	1050	1048	1048	1049	1042	1037	1040	 и Alk-OH, валентные и деформационные колебания
-	964	940	951	947	946	950	945	959	953	 , 
-	834 слаб.	-	836 слаб.	823 слаб.	830	826	829	831	827	

Примечание: номера продуктов отвечают номерам табл. 2 \* – пленки для снятия ИК-спектров получены путем налива растворов соответствующих веществ в CCl<sub>4</sub> (50 мас. %); остальные пленки для снятия ИК-спектров получены путем налива расплавленных веществ на измерительное стекло

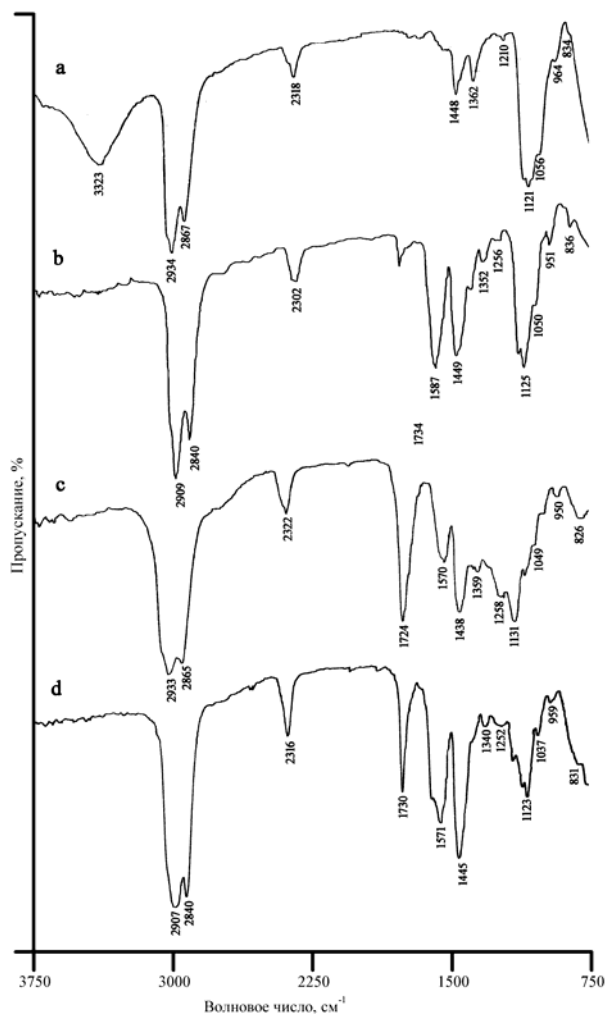


Рис. 1. ИК-спектры: а – ТБТ; б – продукт № 1 табл. 2; с – продукт № 4 табл. 2; д – продукт № 6 табл. 2

держивают на протяжении 1 ч при этой температуре. После этого, переключают холодильник с обратного на прямой и производят отгон побочного продукта реакции (бутанола), который наблюдался в диапазоне температур реакционной смеси в реакторе 115–130<sup>0</sup>С. Количество отогнанного бутанола составляло 6,4 г (86,4% от теоретического).

Затем смесь охлаждают до 50<sup>0</sup>С и добавляют 12,0 г (~20 мас.% от загрузки исходных соединений) толуола, гомогенизируют на протяжении 5–10 мин и нагревают. Отгон азеотропа толуола с остатками бутилового спирта наблюдался при температуре 110<sup>0</sup>С. На завершающей стадии реактор подключают к вакуум-наосу и выдерживают при этой температуре и остаточном давлении 5–7 мм рт. ст. еще на протяжении 0,5 ч до прекращения изменения показателя преломления вещества в реакторе. В кубе получают 54,1 г (98,2 мас.% от теоретического) красно-коричневой прозрачной однородной жидкости, которая по показателям соответствовала продукту № 1 табл. 2.

Остальные ОБСТ и ПБСТ синтезируют аналогичным образом при соответствующей загрузке компонентов. Единственное отличие состояло в том, что при охлаждении до комнатной температуры такие продукты быстро затвердевали.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные олигомерные продукты (за исключением продукта № 1 табл. 2) представляют собой твердые вещества желтого или желто-коричневого цвета хорошо растворимые в алифатических, ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах; некоторые БСТО растворимы в простых эфирах. Их физико-химические константы приведены в табл. 2, а ИК-спектры – на рис. 1, максимумы поглощения (волновые числа) – в табл. 3, <sup>1</sup>Н ЯМР-спектры – на рис. 2.

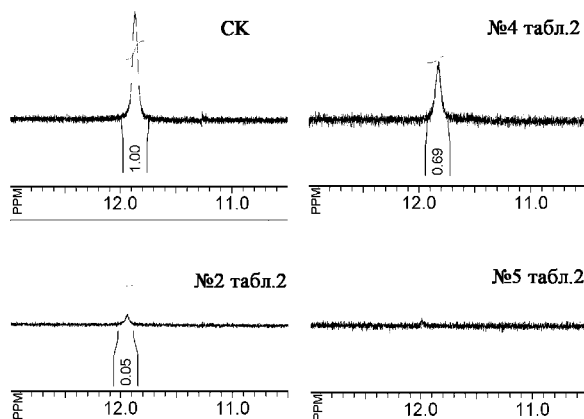


Рис. 2. Сигналы протона карбоксильной группы на ЯМР <sup>1</sup>Н-спектрах СК и продуктов ее взаимодействия с ТБТ и ПБТО

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, показатель рефракции в ряду продуктов № 1–2, с увеличением степени замещения бутоксильных групп на остатки стеариновой кислоты, за счет увеличения объема молекул снижается с  $n_D^{50}=1,4988$  (продукт №1) до  $n_D^{50}=1,4922$  (продукт № 2) при одновременном высоком выходе целевого продукта на уровне 98,1 и 99,2 мас.% соответственно и молекулярных мас, близких по значениям к теоретически рассчитанным. Дальнейшее увеличение в реакции перэтерификации соотношения ТБТ:СК до 1:3–1:4 моль/моль, как видим, не приводит в условиях данного эксперимента к полному замещению оставшихся бутоксильных групп у атома титана на стеаратацилоксильные. По-видимому, этот факт связан со стерическими затруднениями, которые обусловлены большим объемом радикала остатка стеариновой кислоты, что резко снижает реакционную способность образовав-

шегося продукта частичного замещения бутоксильных групп ТБТ на остатки стеариновой кислоты, при дальнейшем взаимодействии со СК. Такой вывод подтверждается рядом регистрируемых фактов, а именно:

– рост выхода (в условиях данного эксперимента) продуктов переэтерификации выше 100 мас.% от теоретического (110,4 мас.% для продукта № 3 и 118,0 мас.% для продукта № 4 табл. 2), что является признаком незавершенности данной реакции переэтерификации;

– одновременное резкое падение величины отгона бутанола на первой стадии реакции (до 67,7 и 45,8 мас.% для продуктов № 3 и № 4 табл. 2 соответственно);

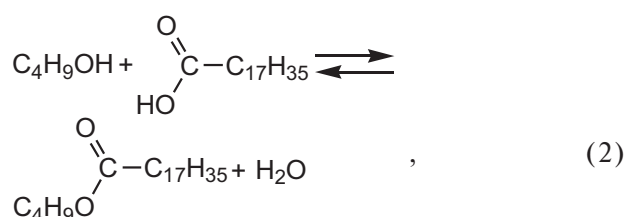
– дальнейшее, и весьма резкое, падение величины коэффициента рефракции с  $n_D^{50}=1,4922$  для продукта №2 до 1,4759 и 1,4750 для продуктов № 3 и № 4 соответственно;

– и, наконец, существенное снижение определяемого значения молекулярной массы продуктов № 3 и № 4 (по сравнению с теоретически рассчитанной величиной) с 971,4 и 1181,8 до 792 и 821 соответственно.

Последнее свидетельствует о том, что в реакции 3 и 4 получены не продукты замещения трех или четырех бутоксильных групп в молекуле ТБТ на остатки СК, а смесь ди(стеаратацилокси)ди(бутокси)титана и стеариновой кислоты. Такой вывод подтверждается ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрами.

Для продуктов № 3 и № 4 табл. 2 в ИК-спектрах (табл. 3) появляется широкая полоса поглощения в области 1300–1220  $\text{см}^{-1}$ , характерная для –ОН групп в карбоксильной группе СК, которая не вступила в реакцию переэтерификации и присутствует в свободном виде в смеси продуктов. Аналогично, в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах упомянутых продуктов, присутствует небольшой по интегральной интенсивности сигнал, который у продукта № 4 более интенсивный, чем у продукта № 3 (химический сдвиг в области 11,90 м.д.), и соответствует сигналу протонов карбоксильной группы СК (рис. 2).

Можно было предположить, что часть выделяющегося в процессе переэтерификации бутанола, могла вступать в реакцию со СК с образованием бутилового эфира стеариновой кислоты (БЭСК), по схеме:



который согласно [15] имеет характеристики  $n_D^{50}=1,4328$ ,  $d_4^{25}=854$   $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $T_{\text{кип}}=343^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{пл}}=27^\circ\text{C}$ .

Для подтверждения выдвинутого предположения была осуществлена попытка синтеза БЭСК по схеме 2 с присутствием в качестве катализатора ТБТ. Эквимолярную смесь бутанола и СК кипятили с обратным холодильником при температуре 120 $^\circ\text{C}$  в реакторе на протяжении 6 ч в присутствии тетрабутоксититана (1,5 мас.% от массы смеси), в качестве катализатора реакции этерификации, с последующей азеотропной отгонкой с толуолом выделяющейся воды. В результате протекания упомянутой реакции через 1 ч наблюдалось выделение воды в количестве ~10 мас.%, а через 6 ч ~64 мас.% от расчетного. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах ОБСТ и ПБСТ присутствуют сигналы протонов с относительно небольшой интегральной интенсивностью ( $\delta$ , м.д.: 2,08; 4,00), которые соответствуют сигналам – $\text{CH}_2$ – БЭСК и отсутствуют в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах исходных н-бутанола и СК и не могут быть отнесены к сигналам целевых продуктов. Данные факты свидетельствуют о том, что реакции по схемам 1 и 2 протекают одновременно, хотя скорость реакции по схеме 2, в данных условиях, относительно невысокая.

В ИК-спектре ТБТ (рис. 1,а, табл. 3) присутствует полоса поглощения с максимумом 3323  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям спиртовых гидроксильных групп, возникающих в процессе его гидролиза под действием влаги воздуха непосредственно в процессе снятия спектра. В ИК-спектрах ОБСТ и ПБСТ (рис. 1, табл. 3) такая полоса отсутствует, что свидетельствует о более высокой относительной гидролитической стойкости связи  $\text{Ti-O-C}$ , в таких соединениях. ИК-спектры как исходных соединений, так и целевых продуктов (рис. 1, табл. 3) содержат полосы поглощения с максимумами 2920 $\pm$ 14  $\text{см}^{-1}$  и 2854 $\pm$ 14  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний С–Н связей в – $\text{CH}_3$  и – $\text{CH}_2$ - группах. В ИК-спектрах продуктов взаимодействия ТБТ и ПБТО со СК содержится сильная полоса поглощения с максимумом 1731 $\pm$ 7  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям  $\text{C=O}$  групп как в составе сложноэфирных связей в продуктах ОБСТ, ПБСТ, БЭСК, так и в карбоксильной группе самой СК, не вступившей в реакцию [11]. В ИК-спектрах целевых продуктов (рис. 1, табл. 3) наблюдается сильная полоса поглощения с максимумом в диапазоне 1575 $\pm$ 12  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным ассиметричным колебаниям карбоксилат аниона, что связано с ионным характером связи ацилоксильного остатка стеариновой кислоты с титаном, как об этом сообща-

лось ранее в [13]. Интенсивная полоса поглощения с максимумом  $1448 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ , присутствующая в ИК-спектрах всех соединений (рис. 1, табл. 3), по-видимому, соответствует колебаниям ряда групп ( $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OH}$ ), а также карбоксилат аниона (в ИК-спектрах ОБСТ и ПБСТ) [11,12]. В ИК-спектрах целевых продуктов и исходных соединений присутствует полоса поглощения с максимумом  $1353 \pm 13 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям  $-\text{CH}_3$  группы, а полоса поглощения с максимумом  $1256 \pm 9 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, связана с колебаниями как спиртовых, так и свободных карбоксильных групп. Интенсивность последней резко возрастает при увеличении соотношения ТБТ:СК в реакционной смеси более 1:2 моль/моль, что свидетельствует о присутствии в продуктах реакции свободной СК (продукты № 3 и № 4 табл. 2). ИК-спектры ТБТ и бутанола содержат полосы поглощения с максимумами поглощения  $1210 \text{ см}^{-1}$  и  $1208 \text{ см}^{-1}$  соответственно, которые характерны для колебаний спиртовой группы. В ИК-спектрах всех целевых производных ортотитановой кислоты присутствует полоса поглощения с максимумом  $1124 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связи  $\text{>Ti-O-C<} [13]$ , а также полоса поглощения  $1043 \pm 13 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести как к колебаниям спиртовых гидроксильных групп, так и связи  $\text{>Ti-O-C<} [13]$ . Присутствие полосы поглощения с максимумом  $955 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах СК, ОБСТ и ПБСТ связано с колебаниями карбоксильной группы и связи  $\text{>Ti-O-C<} [13]$ . Кроме того, в ИК-спектрах всех целевых продуктов, содержится полоса поглощения с максимумом  $829 \pm 7 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связи  $\text{>Ti-O-Ti<} [13]$ . Вероятно, появление упомянутой полосы, в ИК-спектре ОБСТ связано с конденсационными процессами, которые протекают в реакционной массе под действием воды, выделяющейся в результате реакции по схеме 2. Интенсивность упомянутой полосы в ИК-спектрах продуктов № 1 и № 2 (табл. 2) значительно ниже, чем у продуктов № 3 и № 4 (табл. 2), что связано с большей долей СК взятой в реакцию в соответствующих синтезах.

На рис. 2 отражено влияние соотношения исходных компонентов, а также присутствия титаноксановой группы в исходных ПБТО на относительную интегральную интенсивность сигнала остаточных протонов свободной СК в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах ОБСТ и ПБСТ. Как видно из представленных данных, взаимодействие ПБТО (№ 2 табл. 1) и ТБТ с СК при их соотношении

4:2 (г-экв./г-экв.) соответственно приводит к практически полному расходу карбоксильных групп СК в реакционной массе. Дальнейшее увеличение соотношения ТБТ:СК до 4:4 (г-экв./г-экв.) приводит к усилению сигнала подвижного протона не вступившей в взаимодействие карбоксильной группы в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах упомянутых продуктов.

#### Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований:

- синтезированы и описаны олигомерные (бутоксид)стеаратацилоксидтитаны и поли(бутоксид)стеаратацилоксидтитаноксанаты с разной степенью замещения бутоксильных групп в их структуре на стеаратацильные;

- выделенные ОБСТ и ПБСТ представляют собой от жидких вязких, до твердых при комнатной температуре веществ желтого или желто-коричневого цвета, хорошо растворимых в алифатических, ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах;

- структура таких олигомерных соединений подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией;

- показано, что часть выделяющегося в процессе переэтерификации бутанола вступает в реакцию со стеариновой кислотой с образованием соответствующего эфира, а выделение воды в результате такой реакции приводит к протеканию конденсационных процессов с образованием титаноксановых связей в целевых продуктах;

- установлено, что увеличение в реакции переэтерификации соотношения тетрабутоксидтитан : стеариновая кислота более чем 1:2 моль/моль (2:1 г-экв./г-экв.) не приводит в условиях эксперимента к полному замещению бутоксильных групп у атома титана на ацильные остатки стеариновой кислоты, что, вероятно, связано с стерическими затруднениями, которые обусловлены большим объемом радикала остатка стеариновой кислоты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finn M.G., Sharpless K.B. Mechanism of asymmetric epoxidation. 2. Catalyst structure // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – Vol.113. – № 1. – P.113-126.
2. Schmalz J.K.J., Evans P.D. Wood surface protection with some titanium, zirconium and manganese compound // Polym. Degrad. and Stab. – 2003. – Vol.82. – № 3. – P.409-419.
3. Alkadasi N.A.N., Kapadi U.R., Hundiwal D.G. Effect of titanate coupling agent on the mechanical properties of clay-filled polybutadiene rubber // J.Appl.Polym.Sci. – 2004. – Vol.93. – № 3. – P.1299-1304.

4. Пат. 4999442 США, МКИ<sup>5</sup> С 08 F 7/28. Organo-titanium compounds and surface treating agents / Masayuki Sato, Noriyuki Kobayashi, Akihiko Funamoto, Yoshitoshi Kataoka (Япония); Nippon Soda Co. – № 369812; Заявл. 22.06.89; Опубл. 12.09.91; НКИ 556/14. – 16 с.

5. Пат. 6346570 США, МПК<sup>7</sup> С 08 J 3/10. Water resistant composition coating agent and recording material / Some-miya K., Sadahiko S., Naoki F., Atsushi J., Toshiyuki A. (Япония); Kugaray Co. – № 09/642910; Заявл. 22.08.2000; Опубл. 12.02.2002; НКИ 524/783. – 28 с.

6. Nowak A., Seidel R. Verbesserung der Lackhaftung und des Korrosionsschutzes von Magnesium durch moderne Konversionsverfahren // Galvanotechnik. – 2004. – Vol.95. – № 7. – P.1724-1730.

7. Заявка №2449154 Великобритания, МПК(2006.01) С 10 М 141/10 Additives for lubricant formulations for improved phosphorus retention properties Guinther G. H. (США); Afton Chemical Corp. – № 0807040.1; Заявл. 17.04.2008; Опубл. 12.11.2008. – 31 с.

8. 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.

9. 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.

10. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений // Количественный элементарный анализ. – М.: Госхимиздат, 1962. – С.288-289.

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. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009 – 95 с.

13. 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.

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

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

Поступила в редакцию 6.10.2014

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF (BUTOXY)TITANIUM STEARATE AND (BUTOXY)TITANOXANES STEARATE

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

The reactions of the transesterification of tetrabutoxy titanium and poly(butoxy)titanoxanes by stearic acid at their varied mole ratios have been described. The structure of the synthesized compounds contains both reactive butoxy groups and fatty aliphatic units of stearic acid. These compounds are light-yellow or light-brown viscous liquids or solid substances (at room-temperature) which are very soluble in aliphatic, aromatic and chlorinated hydrocarbons. Their structures have been verified by elemental analysis, molecular mass measurement, infrared and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies. It has been shown that a part of resultant butanol reacts with stearic acid forming respective ester. The release of water in such a reaction leads to the condensation reactions with the formation of titanoxanes bonds in end products. It has been found that an increase in the tetrabutoxy titanium:stearic acid ratio in the course of transesterification up to 1:2 mole/mole does not result in a full substitution of butoxy groups near titanium atom with acyl group of stearic acid. The results of IR-spectroscopy of the end products suggested that the bonds between titanium atom and acyl group of stearic acid have a salt character.

**Keywords:** titanate; titanoxanes; stearic acid; transesterification; degree of substitution.

### REFERENCES

1. Finn M.G., Sharpless K.B. Mechanism of asymmetric epoxidation. 2. Catalyst structure. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, no. 1, pp. 113-126.
2. Schmalzl K.J., Evans P.D. Wood surface protection with some titanium, zirconium and manganese compound. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, vol. 82, no. 3, pp. 409-419.
3. Alkadasi N.A.N, Kapadi U.R., Hundiwalde D.G. Effect of titanate coupling agent on the mechanical properties of clay-filled polybutadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 93, no. 3, pp. 1299-1304.
4. Sato M., Kobayashi N., Funamoto A., Kataoka Y., *Organo-titanium compounds and surface treating agents*. Patent US, no. 4999442, 1991.
5. Somemiya K., Sadahiko S., Naoki F., Atsushi J., Toshiyuki A., *Water resistant composition coating agent and recording material*. Patent US, no. 6346570, 2000.
6. Nowak A., Seidel R. Verbesserung der Lackhaftung und des Korrosionsschutzes von Magnesium durch moderne Konversionsverfahren. *Galvanotechnik*, 2004, vol. 95, no. 7, pp. 1724-1730.
7. Guinther G.H., *Additives for lubricant formulations for improved phosphorus retention properties*. Patent GB, no. 2449154, 2008.
8. Kuzmenko S.N., Burmistr M.V., Kuzmenko N.Ya. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксититана [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).
9. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Metod rascheta usrednennoi summarnoi formuly produktov gidroliticheskoi kondensatsii alkoksisoedinenii ortotitanovoi kisloty [Calculation's method of the average summary formula of hydrolytic condensation products of o-titanic acid alkoxy compounds]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 3, pp. 74-77. (in Russian).
10. Kreshkov A.P., *Prakticheskoe rukovodstvo po analizu monomernykh i polimernykh kremniorganicheskikh soedinenii* [The manual on the analysis of monomeric and polymeric silicon compounds]. Goskhimizdat, Moscow, 1962. 544 p. (in Russian).
11. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C., *Opredeleniie stroeniia organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables on spectral data]. Mir, Moscow, 2006. 438 p. (in Russian).

12. Anisimova N.A., *Identifikatsiia organicheskikh soedinenii* [Identification of organic compounds]. RIO GAGU, Gorno-Altajsk, 2009. 95 p. (*in Russian*).

13. Semerneva G.A., Suvorov A.L., Samarina L.A., Alekseeva I.A., Spasskii S.S., *Infrakrasnye spektry nekotorykh titanorganicheskikh soedinenii* [The infrared spectra of some titanorganic compounds]. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 1965, vol. 3, pp. 555-559. (*in Russian*).

14. Richards S.A., Hollerton J.C., *Essential practical NMR for organic chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, 2011. 2014 p.

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