

УДК: 547.1:547:29:547.46

Синтез і властивості (алкокси)(ацилокси)титанатів на основі суміші монокарбонових кислот соняшникової та лляної олій

М.Я. Кузьменко¹, С.М. Кузьменко¹, Н.М. Ласковенко², Т.Ю. Коляда¹, Г.О. Пашкіна¹, А.О. Стогній¹

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Реакцією переетерифікації тетрабутоксититанату сумішшю монокарбонових кислот соняшникової або лляної олій синтезовані відповідні (алкокси)(ацилокси)титанати. Вони являють собою здебільшого тверді за кімнатної температури речовини світлого жовто-коричневого кольору, які добре розчинні в аліфатичних, ароматичних, хлорароматичних, хлорованих вуглеводнях і нижчих спиртах. Їх структура підтверджена елементним і функціональним аналізами, молекулярними масами, ІЧ-спектрами. Отримані сполуки, які містять у своїй структурі реакційноздатні бутокси групи атома титану та залишки монокарбонових кислот з ненасиченими зв'язками, можуть бути ефективно використані як гідрофобізатори органічних і неорганічних матеріалів, тканини, паперу та шкіри в різних галузях господарської діяльності.

Ключові слова: тетрабутоксититан, кислоти соняшникової та лляної олій, переетерифікація, синтез.

Вступ.

Проблема синтезу реакційноздатних сполук, які забезпечували б якість і міцність органічних та неорганічних матеріалів або конструкцій та об'єктів з їх використанням, що значно підвищують термін їх експлуатації, є дуже актуальною на сьогодні [1]. Волога, проникаючи в пори та капіляри таких матеріалів, несе з собою одночасно і хімічні агресивні речовини. Насичення будівельних матеріалів вологою у весняно- та осінньо-зимовий період призводить до її замерзання за температури нижче 0 °С. Лід, який виникає, руйнує спочатку поверхневі шари, а потім все глибші до повного руйнування

Зазвичай цього позбавляються нанесенням на зовнішню поверхню спеціальних речовин-гідрофобізаторів, серед яких найефективніші кремнійорганічні марок ГКЖ-11, ГКЖ-11К і ГКЖ-94 [2].

Адсорбуючись тонким шаром на поверхні матеріалу конструкцій або об'єктів і вступаючи в реакції з функціональними групами матеріалу як на поверхні, так і в капілярах, вони утворюють тонкий водовідштовхуючий захисний шар, який протидіє проникненню вологи всередину матеріалу конструкцій і захищаючи їх від руйнування.

Виникаюча при гідрофобізації полімерна плівка не заважає як матеріалу, так і конструктивним виробам з

нього "дихати", тобто пропускає повітря та пари вологи. Однак, технологія отримання поліорганосилоксанових гідрофобізаторів складна та багатоступенева.

Набагато простіша технологія отримання поліфункціональних гідрофобізуючих речовин на основі алкоксисполук титану. Сировинна база таких сполук ширша; вони доступніші, а виробництво менш затратне.

У цій роботі описано синтез реакцією переетерифікації тетрабутоксититанату(ТБТ) сумішшю кислот соняшникової або лляної олій відповідних похідних різного ступеня заміщення (аналогічно похідним ТБТ+стеаринова кислота в роботі [3]).

Експериментальна частина.

Як вихідні сполуки використовували:

– тетрабутоксититан, формули $Ti(OC_4H_9)_4$, ТУ 6-09-2738-80; $n_d^{20}=1,4924$; $d_4^{20}= 998$ кг/м³; % мас $-OC_4H_9$ -груп: розраховано 85,93; знайдено 85,40;

– суміш монокарбонових кислот соняшникової олії (R_CCOOH), ТУ 9145-012-00333693-99 з характеристиками $d_4^{40}=0,9139$ г/см³, $n_d^{40}=1,4536$; $T_{пл}=22$ °С; число нейтралізації 195; йодне число 130 %; молекулярна маса 284; к.ч мгКОН/г: знайдено 182,6; обчислено 198,9.

– суміш монокарбонових кислот лляної олії (R_LCOOH) отримували шляхом попереднього омилення лляної олії за $T=90-95$ °С 40 %-вим розчином NaOH з наступною

Таблиця. Умови синтезу та фізико-хімічні властивості отриманих із суміші жирних кислот (соняшникової і лляної олії) (бутокси)(алкіл, алкіленацилокси)титанатів загальних формул $(H_9C_4O)_n Ti(OOCR_c)_{4-n}$ та $(H_9C_4O)_n Ti(OOCR_l)_{4-n}$

№ п/п	Умови синтезу					Фізико-хімічні властивості									
	Вихідні компоненти			Вихід цільового продукту, % мас. від теоретичного	Вихід побічного продукту, % мас. від теоретичного	Структурна формула цільового продукту	ρ_{4}^{50}	d_4^{50} , кг/м ³	Мол.маса		Кислотне число, мг.КОН/г		-ОС ₄ Н ₉ , %мас	Йодне число, мг	
	Кількість ТБТ, моль	Суміш кислот на основі	Кількість суміші кислот, моль						Знайд.	Розрах.	Знайд.	Розрах.	Розрах.	Знайд.	Розрах.
1	1	соняшникової олії	1	96,5	88,2	$Ti \begin{cases} (OC_4H_9)_3 \\ OOCR_c \end{cases}$	1,5051	960,7	548	551,0	6,80	0	38,15	23,42	23,89
2	1	соняшникової олії	2	98	86,3	$Ti \begin{cases} (OC_4H_9)_2 \\ (OOCR_c)_2 \end{cases}$	1,4995	964,8	756	762,0	8,49	0	18,07	34,0	34,12
3	1	соняшникової олії	3	106,1	76,4	$Ti \begin{cases} OC_4H_9 \\ (OOCR_c)_3 \end{cases}$	1,4790	975,0	836	973,0	12,77	0	6,98	39,87	40,08
4	1	соняшникової олії	4	112,4	58,7	$Ti(OOCR_c)_4$	1,4763	986,4	980	1184,0	13,80	0	0	43,80	43,91
5	1	лляної олії	1	98,4	88,3	$Ti \begin{cases} (OC_4H_9)_3 \\ OOCR_l \end{cases}$	1,5142	003,6	538,0	546,0	6,47	0	39,7	34,01	34,06
6	1	лляної олії	2	96,8	86,7	$Ti \begin{cases} (OC_4H_9)_2 \\ (OOCR_l)_2 \end{cases}$	1,5075	973,7	743,0	752,0	8,06	0	19,1	49,38	49,47
7	1	лляної олії	3	107,6	73,6	$Ti \begin{cases} OC_4H_9 \\ (OOCR_l)_3 \end{cases}$	1,4803	930,1	871,0	958,0	12,43	0	7,56	57,96	58,25
8	1	лляної олії	4	112,9	59,8	$Ti(OOCR_l)_4$	1,4788	904,6	1090,0	1164,0	13,29	0	0	63,71	63,92

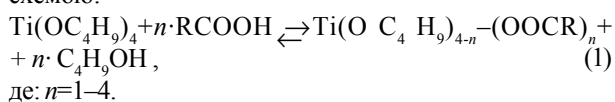
нейтралізацією отриманого 50%-вого водного мильного розчину 20 %-вим водним розчином H_2SO_4 за його кількості в 1,5 раза більшої, ніж розрахованого. Утворені монокарбовані кислоти відділяли від сольового розчину Na_2SO_4 і промивали дистильованою водою від залишків H_2SO_4 до нейтральної реакції. Потім відганяли воду азеотропом з бензолом. Отримана суміш монокарбованих кислот мала такі показники [4]: $n_d^{40}=1,4552$; $T_{пл} = 19^\circ C$; число нейтралізації 198; йодне число 186 % І; молекулярна маса 280; толуол: $C_6H_5-CH_3$, марка "ЧДА", ГОСТ 5789-78. $T_{кип} = 110^\circ C$.

Відомо [4], що в складі соняшникової олії є: стеаринова (C_{18}) кислота – 1,6÷4,6 % мас; пальмітинова (C_{16}) кислота 3,5÷6,4 % мас; міристинова (C_{14}) кислота до 0,1 % мас; арахінова (C_{20}) кислота 0,7÷0,9 % мас; олеїнова (C_{18-1}) кислота 25,0 ÷35,0 % мас; лінолева (C_{18-2}) кислота 55,0÷72,0 % мас.

У складі лляної олії є: пальмітинова (C_{16}) кислота 4,3÷5,8 % мас; стеаринова (C_{18}) кислота до 4,2÷4,9 % мас; олеїнова (C_{18-1}) кислота 21,7 ÷28,4 % мас; лінолева (C_{18-2}) кислота 12,2÷20,7 % мас; ліноленова (C_{18-3}) кислота 41,5÷57,5 % мас.

Монокарбовані кислоти: олеїнова, лінолева, ліноленова у своїй структурі мають один, два чи три ненасичені зв'язки відповідно, що дає змогу як оліям, так і самим кислотам, або, в подальшому, похідним таких кислот у реакціях з ТБТ брати участь у просторовому структуруванні за рахунок розкриття ненасичених зв'язків.

Реакцію переетерифікації виконували за загальною схемою:



Співвідношення ТБТ: суміш органічних кислот варіювали від 1:1 до 1:4 моль/моль (або від 4:1 до 4:4 г-екв / г-екв). Цільові продукти – олігомерні (бутокси)(алкілацилокси)титанати (БААОТ) характеризували за допомогою: елементного аналізу за методикою [5], показника рефракції, який вимірювали за допомогою рефрактометра ИРФ-22; молекулярних мас (використовували ебуліометр ЕП-68), ІЧ-спектрів, знятих на спектрофотометрі Specord -80. Йодне число визначали за методом Маргошеса [4]. Ідентифікацію ІЧ-спектрів проводили за допомогою таблиць [6–9].

Синтез три(бутокси)(алкілацилокси)титану (таблиця, продукт № 2) на основі суміші кислот соняшникової олії проводили таким чином.

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, зворотним охолоджувачем, крапельною воронкою, термометром і трубою для підведення азоту завантажували 34,0 г (0,1 моля) ТБТ і 30,8 г (0,1 моля) суміші жирних кислот на основі соняшникової олії ($RcCOOH$). Суміш перемішували, нагрівали до $T=100^\circ C$, витримували 1 год., перемикали охолоджувач зі "зворотного" на "прямий" і за $T=115^\circ C$ відганяли бутанол, маса якого становила 6,52 г (88,2 % мас. від теоретичного). Потім суміш охолоджували до $T=50^\circ C$, додавали 12,0 г толуолу (~20 % мас. від кількості завантажених вихідних сполук); гомогенізували суміш 5–10 хв і за $T=110^\circ C$ відганяли азеотроп толуолу із залишками бутанолу, а на останній стадії вакуумували за цієї ж температури і тиску 2÷3 мм. рт. ст до стабільності показника заломлення цільового продукту. В кубі отримували 55,4 г (96,5 % мас. від теоретичного) прозорої однорідної рідини світлого жовто-коричневого забарвлення, яка при охолодженні до кімнатної температури тверднула і за показниками відповідає продукту №1 таблиці.

Решту сполук синтезували аналогічним чином за відповідного співвідношення вихідних компонентів. При охолодженні цільові продукти переходили у твердий стан.

Результати експериментів та їх обговорення.

Отримані цільові олігомерні продукти являють собою тверді речовини жовто-коричневого кольору, які добре розчинні в аліфатичних, ароматичних, хлорованих і хлорароматичних вуглеводнях. Їхні фізико-хімічні константи наведені в таблиці, з даних якої видно, що показник рефракції олігомерів №1 і 2 зі збільшенням ступеня заміщення бутоксильних груп атома титану на залишок ацилоксильних радикалів суміші кислот соняшникової олії, за рахунок більшого їх об'єму, в порівнянні з бутоксильними групами знижується з $n_d^{50}=1,5051$ для монозаміщеного продукту №1 до $n_d^{50}=1,4995$ продукту №2 за високого вмісту отриманого цільового продукту.

Аналогічна картина спостерігається і при синтезі олігомерів №5 і №6 при заміщенні в ТБТ бутоксигруп на залишок суміші кислот лляної олії. Подальше збільшення в реакції переетерифікації співвідношення ТБТ:R_cCOOH (або R_dCOOH) до 1:3 і далі до 1:4 моль/моль, як бачимо, за умови діючого експерименту не приводить до повного заміщення останніх бутоксигруп атома титану на залишок монокарбонових кислот. Це пов'язано зі стеричними ускладненнями, що зумовлені набагато більшим об'ємом залишку R_cCOOH (або R_dCOOH), ніж об'ємом бутоксигруп і це впливає на зниження реакційної здатності останніх до подальшої взаємодії з новими молекулами RCOOH. Раніше аналогічний факт спостерігали у роботі [3] на прикладі переетерифікації ТБТ стеариновою кислотою.

Істотне зниження значення молекулярних мас (у порівнянні з теоретично розрахованими в продуктах №3; №4 та №7; №8) може однозначно свідчити, що нами отримані не цільові продукти, а суміш ди(алкокси, алкіленацілокси), ди(бутокси)титанів і залишків монокарбонових кислот (соняшникової або лляної олії). Це підтверджується й ІЧ-спектральними дослідженнями: – в ІЧ-спектрах продуктів №3 та №4 з'являється широка полоса поглинання в області 1300÷1220 см⁻¹, яка характерна для –ОН-групи в карбоксильному радикалі монокарбонових кислот, що не вступили в реакцію переетерифікації і наявні у вільному стані в продукті реакції;

– не виключається і підтверджений в роботі [3] факт, що частина бутанонолу, який виділяється, вступає в реакцію етерифікації з монокарбоновими кислотами за схемою:



з утворенням бутилових естерів монокарбонових кислот суміші.

А це позначається на величині практичного виходу цільового продукту (106,1 і 112,4 % мас. для продукту №3 і №4, а також 107,6 і 112,9 % мас. для продуктів №7

і №8).

Такий факт свідчить, що реакції (отримання цільових продуктів і побічна – синтез бутилових естерів монокарбонових кислот) відбуваються одночасно, швидкість другої, як показано раніше, не висока.

В ІЧ-спектрі вихідного ТБТ полоса поглинання з максимумом в області 3323 см⁻¹, яка характерна для наявності –ОН-груп атома титану, відсутня. Це свідчить про те, що у вихідному ТБТ продуктів часткового гідролізу вологою повітря і конденсації, з виникненням титаноксанового зв'язку в структурі ($\equiv Ti-O-Ti \equiv$), немає.

У той же час, в ІЧ-спектрах усіх виділених олігомерів має місце слабка полоса поглинання з максимумом 830±10 см⁻¹, яка відповідає коливанням $\equiv Ti-O-Ti \equiv$ зв'язку. Якщо в продуктах №1, №2 та №5 і №6 інтенсивність цієї полоси дуже мала, то в продуктах №3, №4 та №7, №8 її інтенсивність трохи вища. Це підтверджує, що в останніх випадках зросла доля реакцій синтезу бутоксиестерів монокарбонових кислот за схемою 2. А вода, що виникає внаслідок такої реакції, бере участь у гідролізі бутокси груп атома титану, конденсації або переетерифікації з виникненням $\equiv Ti-O-Ti \equiv$ зв'язку і супроводжується посиленням цієї смуги поглинання залежно від долі таких реакцій.

Наявність в ІЧ-спектрах цільових продуктів полос поглинання з максимумом в області 1043±15, а також 955±10 см⁻¹ відносять до коливань $\equiv Ti-O-C \equiv$ зв'язку [8]. Остання полоса поглинання наявна в ІЧ-спектрах ТБТ, R_cCOOH або R_dCOOH.

Наявність в ІЧ-спектрах цільових олігомерних продуктів смуг поглинання в області 2920±10 і 2853±10 см⁻¹, а також 1448±10 см⁻¹ характерна для валентних коливань CH₃- та CH₂-груп як у бутокси радикалах, так і в алкокси(алкілен)ацилокси залишку суміші кислот.

Наявність в ІЧ-спектрах усіх олігомерних продуктів сильної смуги поглинання з максимумом за 1575±10 см⁻¹ відповідає валентним асиметричним коливанням карбоксилат аніону і пов'язана з іонним характером зв'язку $\equiv Ti-O-C \equiv$ [8]. Причому, зі збільшенням ступеня заміщення бутоксигруп у ТБТ на залишок суміші кислот ряду R_cCOOH (або R_dCOOH) її інтенсивність зростає.

Полоса поглинання в ІЧ-спектрах з максимумом в області 1256±10 см⁻¹ пов'язана з коливаннями вільних спиртових, а також карбоксильних груп. Інтенсивність цієї полоси поглинання зростає в ІЧ-спектрах олігомерних продуктів №3, №4; №7 і №8, що може свідчити про наявність вихідної суміші кислот, які не вступили в реакцію, в олігомерних цільових продуктах у вільному стані.

Крім того, в ІЧ-спектрах усіх олігомерних продуктів реакції наявна смуга поглинання в області 1644 см⁻¹, яка характерна для ненасиченого зв'язку. І зі збільшенням ступеня заміщення бутокси груп у ТБТ на залишок суміші кислот її інтенсивність посилюється [9].

Висновки.

Отже, в результаті виконаної роботи показано, що :

– реакція переетерифікації ТБТ сумішшю монокарбоних кислот соняшникової (або лляної) олій відбувається з повною заміною бутокси груп атома титану, тільки за співвідношення вихідних сполук від 1:1 до 1:2 моль/моль; – при збільшенні співвідношення вихідних сполук до 1:3 і 1:4 моль/моль реакція переетерифікації відбувається з просторовими утрудненнями і супроводжується одночасно побічною взаємодією бутанолу, що виникає в процесі реакції ТБТ з монокарбоними кислотами, з самими монокарбоними кислотами з утво-

ренням відповідних естерів; волога, яка при цьому утворюється, бере участь у реакціях гідролізу частини останніх бутокси груп атома титану з формуванням титаноксанового зв'язку ($\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$) в структурі цільових продуктів;

– наявність у структурі продуктів переетерифікації – жирних довголанцюгових алкіл(алкілен)ацилоксильних радикалах, ненасичених зв'язків робить такі олігомери доволі цікавими ефективними модифікаторами різного роду композиційних матеріалів.

Література

1. V.A. Voytovich, I.N. Hryapchenkova, A.A. Yavorskiy., *Gidrofobizatsiya kak sposob povyisheniya sroka sluzhbyi zdaniy*, M.: Stroitelnyie materialy. 2013, January: 15–17.
2. *Katalog-spravochnik. Kremniy organicheskie produkty, vyipuskaemye v SSSR.* O.A. Muzovskaya, T.M. Yakusheva, G.S. Popeleva, M.M. Zubova. M.:Himiya, 1975: 71.
3. N.Ya. Kuzmenko, S.N. Kuzmenko, O.V. Skrinnik, *Sintez i svoystva [(butoksi)(stearatatsiloksi)]titanov-titanoksanatov. Voprosy himii i himicheskoy tehnologii.* g.Dnepropetrovsk GVUZ «UGHTU», 2015, V. 1: 19–26
4. L.P. Bezzubov. V kn. *Himiya zhirov.* M.: (Pischevaya promyshlennost, 1975: 156.
5. Kreshkov A.P. , *Prakticheskoe rukovodstvo po analizu monomernyih i polimernyih kremnoyorganicheskikh soedineniy.*, *Kolichestvenniy elementniy analiz.*, M.:Goshimizdat, 1962: 288–289.
6. Prech E.Byulmann, Affolter K. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy. Tablitsyi spektralnyih danniy.* Perevod s angl.-M.: Mir. BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006: 438.
7. Anisimova N.A. *Identifikatsiya organicheskikh soedineniy.* Gorno-Altaysk: RIO GAGU, 2009: 95.
8. *Infrakrasnyie spektryi nekotoryih titanorganicheskikh soedineniy*, Semermeva G.A., Suvorov A.L., Samarina L.A., Alekseeva I.A., Spasskiy S.S., Zhurn. priklad. spektroskopii., 1965, V.3: 555–559.
9. L.M. Sverdlov, M.A.Kovner, E.P. Kraynov v kn. *Kolebatelnyie spektryi mnogoatomnyih molekul.* M.: Nauka, 1970: 599(p. 246).

Надійшла до редакції 30 травня 2018 р.

Синтез и свойства (алкокси)(ацилокси)титанатов на основе смеси монокарбоновых кислот подсолнечного и льняного масел

Н.Я. Кузьменко¹, С.Н. Кузьменко¹, Н.Н. Ласковенко², Т.Ю. Коляда¹, Г.О. Пашкина¹, А.О. Стогний¹

¹ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

8, пр. Гагарина, Днепро, 49005, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Реакцией переэтерификации тетрабутоксититаната смесью монокарбоновых кислот подсолнечного или льняного масел синтезированы соответствующие (алкокси)(ацилокси)титанаты. Они представляют собой, в основном твердые при комнатной температуре вещества светлого желто-коричневого цвета, которые хорошо растворимы в алифатических, ароматических, хлорароматических, хлорированных углеводородах и низших спиртах. Их структура подтверждена элементным и функциональным анализами, молекулярными массами, ИК-спектрами. Полученные соединения, содержащие в своей структуре реакционноспособные буюксигруппы атома титана и остатки монокарбоновых кислот с ненасыщенными связями, могут быть эффективно использованы как гидрофобизаторы органических и неорганических материалов, ткани, бумаги и кожи в различных отраслях хозяйственной деятельности.

Ключевые слова: тетрабутоксититан, кислоты подсолнечного и льняного масел, переэтерификация, синтез.

Synthesis of the power of (alkoxy) (acyloxy) titanates on the basis of the sum of monocarboxylic acids of sonyashnikovoy and llyanoi olii

N.Ya. Kuzmenko¹, S.N. Kuzmenko¹, N.N. Laskovenko¹, T.Yu. Kolyada¹, G.O. Pashkinkina¹, A.O. Stogniy¹

¹DVNZ "Ukrainian State Technological University"

8, Gagarin Avenue, Dnipro, 49005, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The reaction of transesterification of tetrabutoxytitanate with a mixture of monocarboxylic acids of sunflower or linseed oil were synthesized by the corresponding (alkoxy)(acyloxy)titanates. They are, for the most part, solid at room temperature a light-yellow-brown color shade that is well soluble in aliphatic, aromatic, chloroaromatic, chlorinated hydrocarbons, and lower alcohols. Their structure is confirmed by elemental, functional analysis, molecular weights, infrared spectra. These compounds, which contain reactive butoxy groups in the titanium atom and the monocarboxylic acid residues with unsaturated bonds in their structure, can be effectively used as hydrophobic agents of the organic and inorganic materials, tissue, paper, skin, and others. in various branches of the economic activity

Key words: tetrabutoxytitanium, sunflower acid and linseed oil, transesterification, synthesis.