

10. Способ получения жидких торфяных гуматов. Патент РФ № 2310633. опублик. 20.11.2007.
11. **Киселева А.Ю., Козлова О.В., Шушина И.А., Телегин Ф.Ю.** Текстильные материалы медицинского назначения на основе биологически активных веществ и наносеребра. // 2 НПК «Нанотехнологии в текстильной и легкой пром-сти». Москва. 2011. С. 32;
Kiseleva A.Yu., Kozlova O.V., Shushina I.A., Telegin F.Yu. Textile materials for medical purposes based on biologically active agents and nanosilver. // 2 NPK «Nanotechnology in textile and light industry». Moscow. 2011. P. 32 (in Russian).
12. **Киселева А.Ю.** Создание бактерицидных ТМ на основе биологически активных препаратов и наносеребра. // Семинар с межд.уч. «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы. 2011. С-Петербург.
Kiseleva A.Yu. Creation of antibacterial textile materials based on biologically active agents and nanosilver. // Seminar with international participation. «Nanostructured and composite materials». 2011. Saint-Petersburg. (in Russian).

УДК 547.1/127/431:547.1/182/431

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

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
 ТРИС[ТРИ(БУТОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ
 ФТОРИРОВАННЫМИ СПИРТАМИ**

(Украинский государственный химико-технологический университет)
 e-mail: scrinnik@i.ua, ukrphs@ua.fm

Описаны синтез и свойства продуктов на основе трис[три(бутоксид)титанокси]борана с частичным или полным замещением бутокси групп у атома титана на алифатические фторалкоксирадикалы. Выделенные продукты представляют собой жидкие или твердые вещества, хорошо растворимые в алифатических, ароматических, хлорированных углеводородах, низших спиртах и кетонах. Их структуру подтверждают элементный анализ, определение молекулярных масс, ИК и ¹H ЯМР спектры.

Ключевые слова: [(алкокси)титанокси]боран, переэтерификация, алифатические фторсодержащие спирты, олигомер

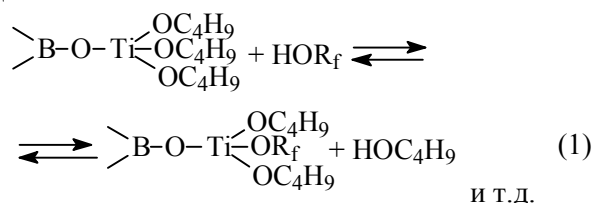
ВВЕДЕНИЕ

Сведения об алкоксипроизводных ортотитановой кислоты с фторалкоксирадикалами у атома титана малочисленны, хотя такие соединения уже нашли применение в качестве компонентов пленкообразующих композиций для придания защитным пленочным покрытиям высоких водо- и маслоотталкивающих свойств [1] и, одновременно, для предотвращения липкости и обрастания биологическими объектами [2]. Данные об их синтезе пока ограничены источником [3]. Причем, известная информация носит, в основном, патентный характер и не раскрывает особенностей влияния рецептурных и технологических факторов на протекание самой реакции и свойства целевых продуктов.

Сведения о синтезе и свойствах аналогичных продуктов взаимодействия трис[три(бутоксид)титанокси]борана (ТТБТБ) с алифатическими фторированными спиртами (ФС) в технической и патентной литературе отсутствуют вовсе. Вместе с тем, учитывая сообщения об успешном применении фторалкоксисодержащих эфиров ортотитановой кислоты, следует ожидать, что введение в структуру ТТБТБ фторалкоксирадикалов (путем частичной или полной замены низших алкоксигрупп) окажет существенное влияние как на свойства самих олигомерных продуктов, так и на свойства полимерных материалов на их основе или с их добавкой в исходные композиции.

На начальном этапе представляло интерес осуществить синтез [(бутоксид)(фторалкокси)ти-

танокси]боранов (БФТБ) с частичным или полным замещением бутоксильных групп у атомов титана на остатки ФС, и изучить их свойства в зависимости от степени замещения и длины алифатической цепи фторалкоксирадикала. Синтез таких фторалкоксисодержащих олигомеров, с одновременным присутствием в структуре атомов бора и титана, осуществляли реакцией переэтерификации при соотношении ТТБТБ:ФС от 1:1 до 1:9 моль/моль, по общей схеме 1:



где: $-OR_f$ – остаток соответствующего ФС нормального строения ряда $HOCH_2(CF_2CF_2)_nH$, $n = 1-6$.

В качестве исходных соединений были использованы:

– ТТБТБ формулы $B[OTi(OC_4H_9)_3]_3$, синтезированный по методике [4]; его характеристики представлены в табл. 1;

– 1,1,3-тригидротетрафторпропанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $HOCH_2CF_2CF_2H$, $T_{кип} = 109$ °С, $n_D^{20} = 1,3210$, $d_4^{20} = 1445$ кг/м³, мол.м. = 132,06;

– 1,1,5-тригидрооктафторпентанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $HOCH_2(CF_2CF_2)_2H$, $T_{кип} = 141$ °С, $n_D^{20} = 1,3178$, $d_4^{20} = 1667$ кг/м³, мол.м. = 232,07;

– 1,1,7-тригидрододекафторгептанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $HOCH_2(CF_2CF_2)_3H$, $T_{кип} = 170$ °С, $n_D^{20} = 1,3180$, $d_4^{20} = 1750$ кг/м³, мол.м. = 332,09;

– 1,1,9-тригидрогексадекафторнонанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $HOCH_2(CF_2CF_2)_4H$, $T_{пл} = 69$ °С, мол.м. = 432,10;

– 1,1,11-тригидроэйкосафторундеканол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $HOCH_2(CF_2CF_2)_5H$, $T_{пл} = 102$ °С, мол.м. = 532,12;

– 1,1,13-тригидротетракосафтортридеканол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $HOCH_2(CF_2CF_2)_6H$, $T_{пл} = 121$ °С, мол.м. = 632,14.

Все ФС (производства России) перед использованием в реакции переэтерификации были высушены с использованием безводного сульфата магния с последующим отделением агента сушки путем фильтрования и последующей отгонкой растворителя (ФС с $T_{кип}$ до 170 °С были дополнительно перегнаны).

Анализ исходных соединений и выделенных олигомерных БФТБ был осуществлен с помощью следующих методик и приборов: опреде-

ление молекулярных масс – эбуллиометрическим методом с помощью прецизионного эбуллиметра ЭП-68 (в качестве растворителя использовали толуол «для спектроскопии», относительная погрешность измерений не превышала 2,5%); показатель рефракции – измерением на рефрактометре ИРФ-22; показатель плотности – определением пикнометрическим методом; элементный анализ – согласно методике [5]; содержание бутоксильных групп – определяли титриметрически [5]. ИК спектры – снимали на спектрофотометре Specord-80; ¹H ЯМР спектры – получали с помощью спектрометра Gemini 2000 (резонансная частота 400 МГц, растворитель CDCl₃, в качестве стандарта был использован тетраметилсилан). Идентификация ИК спектров проведена с использованием источника [6]; ¹H ЯМР-спектров – с помощью источников [6, 7], on-line программы Nmrshiftdb [8], а также с использованием пакета программ ACDLabs [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве примера, ниже приведена методика синтеза трис[(1,1,7-тригидрододекафторгептанокси)ди(бутокси)титаноокси]борана – (продукт №4 табл. 1).

В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром, трубкой для подвода инертного газа, обратным холодильником, загружают 43,02 г (0,05 моль) ТТБТБ и 49,81 г (0,15 моль) 1,1,7-тригидрододекафторгептанол-1. Реактор продувают азотом, нагревают до 115 °С и выдерживают реакционную смесь при интенсивном перемешивании на протяжении 1 ч, затем переключают холодильник на прямой. Отгон побочного продукта реакции – *n*-бутанола (БС), наблюдают при температуре куба до 120 °С. Его количество составляет 10,02 г (90,1 мас.% от теоретического). После прекращения выделения БС, на завершающей стадии, реакционную массу вакуумируют при 115-125 °С и остаточном давлении 1-3 мм.рт.ст до прекращения изменения массы продукта в реакторе (или прекращения изменения его показателя рефракции). Содержимое реактора охлаждают и анализируют. В кубе получают 76,41 г (93,5 мас.% от теоретического) прозрачной, однородной, практически бесцветной жидкости, по анализам соответствующей продукту №4 табл. 1. Остальные БФТБ синтезируют аналогичным образом при соответствующей загрузке компонентов; их физико-химические константы приведены в табл.1 и табл. 2. В качестве объекта сравнения в табл.1 указаны физико-химические константы исходного ТТБТБ.

Влияние количества 1,1,7 – тригидрододекафторгептоксильных групп на физико-химические константы полученных БФТБ

Table 1. Physical-chemical properties of the BFTB depending on number of 1,1,7 – trihydrododecafluoroheptaoxy groups

№ п/п	Предполагаемая структурная формула	Выход целевого продукта, мас. %	Выход продукта отгона, мас. %	n_D^{20}	d_4^{20} кг/м ³	Содержание Ti, мас. %		Мол.м.		Грамм-эквивалент по (-OC ₄ H ₉) группам
						н	р	н	р	
1	$B[OTi(OC_4H_9)_3]_3$	-	-	1,5112	1100	17,0	16,69	840	860,48	95,61
2	$B\{OTi[OC_4H_9]_3\}_2\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}$	95,0	97,7	1,4904	1232	13,0	12,84	1093	1118,45	139,81
3	$B\{OTi[OC_4H_9]_3\}\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_2$	94,0	97,9	1,4650	1429	10,5	10,44	1344	1376,42	196,63
4	$B\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_3$	93,5	97,0	1,4605	1472	9,0	8,79	1595	1634,38	272,40
5	$B\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_2\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}$	93,6	96,4	1,4480	1500	7,8	7,59	1840	1892,35	378,47
6	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_2\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}$	93,0	98,2	1,4338	1550	6,7	6,68	2122	2150,31	537,58
7	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_3$	93,5	98,0	1,4240	1620	6,0	5,96	2359	2408,28	802,76
8	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_2\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}$	92,5	97,8	1,4091	1665	5,5	5,39	2613	2666,25	1333,12
9	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_3$	92,7	99,5	1,3930	1693	5,0	4,91	2860	2924,21	2924,21
10	$B\{OTi[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_3\}_3$	91,3	100,0	1,3830	1705	4,7	4,51	3111	3182,18	-

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

Note: «р» –calculated values, «н» –experimental values

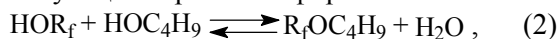
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенные олигомерные БФТБ в комнатных условиях представляют собой жидкие или твердые вещества, хорошо растворимые в алифатических, ароматических, хлорированных углеводородах, низших спиртах и кетонах.

Как показали исследования, синтез целевых продуктов на основе ФС с количеством звеньев $-(CF_2-CF_2)-$ от 1 до 2 сопровождается несколько повышенным процентным выходом продукта отгона (продукты №1-8 табл. 2). Коэффициент рефракции (n_D^{20}) продукта отгона в упомянутых синтезах составлял от 1,3871 (для синтеза №1 табл. 2) до 1,3410 (для синтеза №8 табл. 2), что значительно меньше, чем у чистого БС (1,3988). Было логично предположить, что этот факт может быть связан с азеотропной отгонкой ФС вместе с выделяющимся в результате реакции по схеме 1, БС. Кроме того, наличие в реакционной среде катализатора реакции переэтерификации (эфир ортотитановой кислоты), а также присутствие в молекуле ФС атомов фтора, которые, смещая электронную плотность

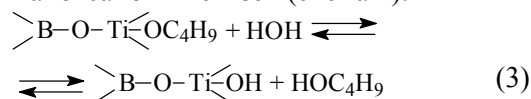
($\begin{array}{c} F & F & H \\ | & | & | \\ \text{---}C & -C & -O \leftarrow H \\ | & | & | \\ F & F & H \end{array}$), повышают ки-

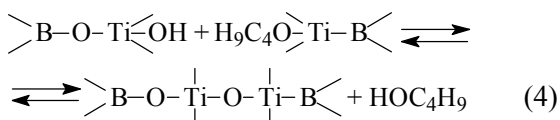
слотность протона гидроксила ФС, может приводить к взаимодействию БС с ФС и образованием соответствующего простого эфира по схеме 2:



где: $-OR_f$ – остаток соответствующего ФС нормального строения ряда $HOCH_2(CF_2CF_2)_nH$, $n=1-6$.

Результаты ¹H ЯМР спектроскопии (рисунков) продукта отгона синтеза соединения №1 табл. 2 указывают на присутствие в смеси БС и 1,1,3-тригидротетрафторпропанола-1. Однако ¹H ЯМР спектр содержит также сигналы, которые нельзя отнести к сигналам БС и ФС ($\delta = 3,77$ и $\delta = -3,45$ м.д). Результаты расчета ¹H ЯМР спектров с помощью online программы Nmrshiftdb и анализа в пакете программ ACDLabs указывают на то, что эти сигналы могут быть отнесены к 1-бутокси-1,1,3-тригидро, 2,2,3,3-тетрафторпропану. Это, в свою очередь, подтверждает возможность протекания реакции по схеме 2. Массовое соотношение БС : ФС : 1-бутокси-2,2,3,3-тетрафторпропан, исходя из интегральных интенсивностей сигналов протонов метиленовых групп, находящихся возле атома кислорода, составляет (приблизительно) 70:20:10 мас.% соответственно. Из этого следует, что большая часть ФС, вступая в реакцию переэтерификации с ТТБТБ, образует соответствующие БФТБ, оставшаяся часть ФС удаляется из зоны реакции в виде азеотропа с бутанолом или, вступая в реакцию с последним, образует бутиловые эфиры фторированных спиртов. Кроме того, образование эфиров по схеме 2 сопровождается выделением воды, которая может вступать в реакцию как с исходным ТТБТБ, так и с БФТБ по схеме 3, за счет гидролиза бутоксильных групп у атома титана, с образованием титаноксановых связей (схема 4):





Таким образом, повышенный процентный выход побочного продукта в процессе получения БФТБ при переэтерификации ТТБТБ низшими ФС является результатом нескольких, одновременно наблюдаемых процессов:

- частичного азеотропного отгона низкокипящего ФС вместе с БС (выделяющимся в результате протекания реакции по схеме 1);
- образования (схема 2) и отгона соответствующего низкокипящего простого эфира;
- выделения БС сверх расчетного количества в результате протекания реакций гидролитической конденсации (схемы 3 и 4).

Следует отметить, что с увеличением молекулярной массы (и как следствие $T_{кип}$) ФС, доля его в азеотропном отгоне, в условиях проведения реакции, снижается и стремится к нулю (вследствие повышения его $T_{кип}$, что не позволяет ему покинуть зону реакции). С другой стороны, возрастание $T_{кип}$ ФС, как известно [10], приводит к смещению равновесия реакции переэтерификации алкоксидов титана в сторону получения целевых продуктов. Например, в случае использования в реакции переэтерификации по схеме 1 более высококипящего ФС (например, 1,1,7-тригидрододекафторгептанола-1), в процессе получения соответствующих БФТБ процентный массовый выход продукта отгона не превышает расчетной величины, что связано с увеличением степени кон-

версии реакции по схеме 1 с участием фторированных спиртов с более длинной алифатической цепью. Однако данный факт не исключает протекания реакции по схеме 2, а полученный эфир соответствующего ФС и БС, имея более высокую температуру кипения в таких условиях синтеза, будет оставаться в кубе. Таким образом, учитывая равновесный характер реакции переэтерификации по схеме 1, а также протекание побочного процесса с участием исходного ФС и БС по схеме 2, степень замещения бутоксильных групп ТТБТБ на остатки ФС может отличаться от ожидаемой.

Как видно из табл. 1, с увеличением степени замещения бутокси групп у атома титана, исходного ТТБТБ на остаток, например 1,1,7-тригидрододекафторгептанола-1, показатель рефракции целевых продуктов равномерно и последовательно снижается с 1,5112 (для исходного ТТБТБ) до 1,3830 (для продукта №10). Причем, это наблюдается в условиях одновременного синхронного роста молекулярной массы целевого продукта. Данный факт свидетельствует о снижении внутри- и межмолекулярных взаимодействий в выделенных продуктах переэтерификации, т.е. о понижении степени упорядоченности в них, связанной с большим объемом 1,1,7-тригидрододекафторгептанолаксильных (или других фторалкоксилильных) групп, в сравнении с бутоксилильными, и ростом их количества в молекуле. Аналогичная закономерность наблюдается также с ростом длины алифатической цепи ФС, используемого в реакции переэтерификации (табл. 2).

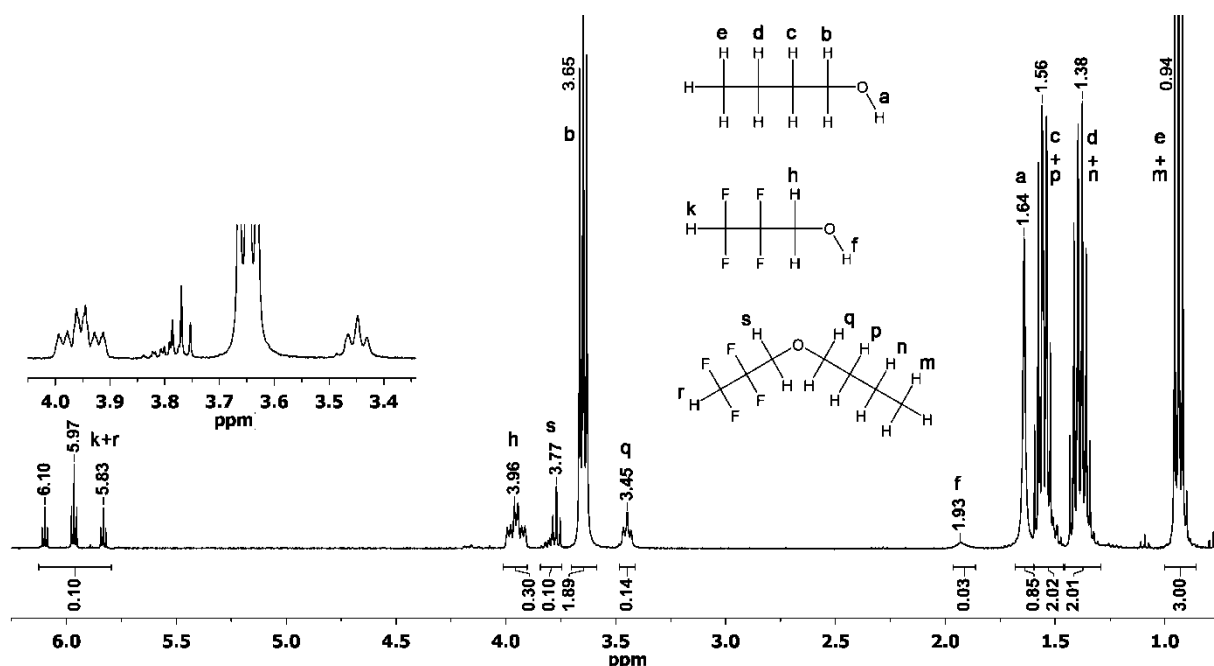


Рис. 1H ЯМР спектр продукта отгона (синтез № 1 табл.2)
Fig. 1H NMR spectrum of rectification product (synthesis № 1 tab.2)

Однако, начиная с продукта №16 табл. 2 (получаемого преетерификацией ТТБТБ 1,1,9-тригидрогексадекафторнонанола-1, при полном замещении буюксигрупп на фторалкоксисодержащие) и далее, с использованием в реакции преетерификации более высокомолекулярных ФС наблюдаются получение целевых продуктов, которые переходят в твердое состояние при комнатной температуре, с постепенным ростом их температуры плавления от 38 до 122 °С. Аналогичная закономерность наблюдалась ранее [11], при полном блокировании 4,4',4''- трифенилментантриизоцианата ФС различной длины. В начале, при использовании в данной реакции низкокипящих ФС, температура плавления целевых продуктов падала, а при использовании спиртов-теломеров с количеством звеньев -CF₂CF₂- от 4 до 6 начала возрастать. Такое явление связано с пространственными затруднениями на начальном

этапе роста алифатической цепочки использованного ФС, а после достижения им длинны величины сегмента $[-(CF_2CF_2)_4-]$ – дальнейший рост длинны цепи использованного ФС уже способствует проявлению внутренней упорядоченности в молекуле, увеличивающейся с ростом длинны цепочки ФС и, как следствие, повышению температуры плавления целевого продукта.

В ИК спектрах выделенных БФТБ с увеличением в реакции преетерификации соотношения ТТБТБ:ФС от 1:1 до 1:9 моль/моль наблюдается:

– снижение интенсивности полос поглощения в областях 2933-2905 см⁻¹, 2854-2838 см⁻¹ и 1459-1438 см⁻¹, которые соответствуют колебанию -CH₂- и -CH₃ групп;

– увеличение интенсивности полос поглощения в области 1250–1050 см⁻¹, 1110–1000 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям связи $\geq C-F$;

Таблица 2

Влияние длины цепи фторалкоксирадикалов и их количества на физико-химические константы выделенных БФТБ

Table 2. Physical-chemical properties of the BFTB depending on number fluorinated alkoxy groups and the length of their chain

№ п/п	Предполагаемая структурная формула	Выход целевого продукта, мас. %	Выход продукта отгона, мас. %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ кг/м ³	T _{пл} , °С	Содержание Ti, мас. %		Мол.м.		Грамм-эквивалент по (-OC ₄ H ₉) группам
							н	р	н	р	
1	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₃ } ₂ {OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H]}	91,4	106,1	1,5325	1232	-	16,5	15,64	848	918,42	114,80
2	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H]} ₃	87,8	109,2	1,5265	1255	-	15,3	13,89	929	1034,29	172,38
3	V{OTi[OC ₄ H ₉](OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₂ } ₃	77,7	121,7	1,5210	1294	-	13,1	11,89	974	1208,09	402,70
4	V{OTi[OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H]} ₃	65,1	134,2	1,5030	1415	-	12,2	10,39	1009	1381,90	-
5	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₃ }{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H]}	94,2	104,2	1,5203	1274	-	14,3	14,10	951	1018,43	127,30
6	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H]} ₃	87,7	108,4	1,5122	1413	-	11,5	10,76	1208	1334,33	222,39
7	V{OTi[OC ₄ H ₉](OCH ₂ [CF ₂ CF ₂] ₂ H) ₂ } ₃	80,0	118,0	1,4937	1496	-	9,3	7,94	1497	1808,19	602,73
8	V{OTi[OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H]} ₃	70,4	128,7	1,4935	1501	-	8,1	6,29	1734	2282,04	-
9	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₃ }{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H]}	95,0	97,7	1,4904	1232	-	13,0	12,84	1093	1118,45	139,81
10	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H]} ₃	93,5	97,0	1,4605	1472	-	9,0	8,79	1595	1634,38	272,40
11	V{OTi[OC ₄ H ₉](OCH ₂ [CF ₂ CF ₂] ₃ H) ₂ } ₃	93,5	98,0	1,4240	1620	-	6,0	5,96	2359	2408,28	802,76
12	V{OTi[OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H]} ₃	91,3	100,0	1,3830	1705	-	4,7	4,51	3111	3182,18	-
13	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₃ }{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₄ H]}	92,3	96,9	1,4824	1367	-	11,9	11,79	1192	1218,46	152,31
14	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₄ H]} ₃	96,5	97,7	1,4275	1521	-	7,7	7,43	1897	1934,43	322,40
15	V{OTi[OC ₄ H ₉](OCH ₂ [CF ₂ CF ₂] ₄ H) ₂ } ₃	96,2	97,8	1,3855*	1703*	-	4,9	4,77	2939	3008,37	1002,79
16	V{OTi[OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₄ H]} ₃	94,2	98,8	-	-	38	3,6	3,52	3388	4082,32	-
17	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₃ }{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₅ H]}	94,8	96,3	1,4745	1380	-	11,1	10,89	1290	1318,48	164,81
18	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₅ H]} ₃	93,0	95,9	-	-	40	6,5	6,43	2180	2234,48	372,41
19	V{OTi[OC ₄ H ₉](OCH ₂ [CF ₂ CF ₂] ₅ H) ₂ } ₃	95,0	98,4	-	-	68	4,1	3,98	3530	3608,47	1202,82
20	V{OTi[OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₅ H]} ₃	94,0	98,0	-	-	84	2,9	2,88	4860	4982,46	-
21	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₃ }{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₆ H]}	96,0	95,3	-	-	50	10,2	10,13	1390	1418,50	177,31
22	V{OTi[OC ₄ H ₉] ₂ [OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₆ H]} ₃	95,2	96,4	-	-	79	5,6	5,67	2475	2534,52	422,42
23	V{OTi[OC ₄ H ₉](OCH ₂ [CF ₂ CF ₂] ₆ H) ₂ } ₃	95,7	95,9	-	-	101	3,3	3,41	4113	4208,56	1402,85
24	V{OTi[OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₆ H]} ₃	94,8	96,7	-	-	122	2,5	2,44	5748	5882,60	-

Примечание: * результаты получены при температуре 25 °С; «р» – рассчитанные значения, «н» – найденные значения
 Note: data obtained at 25 °С; «р» –calculated values, «н» –experimental values

– снижение интенсивности полос поглощения в области 1342–1324 см⁻¹ (колебания группы >B–O–), 1108–1122 см⁻¹ (колебания группы ≧Ti–O–C≦ [12]), что связано с увеличением молекулярной массы БФТБ, и как следствие, уменьшение концентрации упомянутых групп в конечных продуктах

Как было показано ранее [13], сигналы гидроксильных группы в области 3600–3000 см⁻¹ появляются в результате частичного гидролиза по связи ≧Ti–O–C≦ под действием влаги воздуха в процессе снятия ИК спектров эфиров ортотитановой кислоты (в том числе и ТТБТБ). Однако в ИК спектрах БФТБ такие сигналы отсутствуют, что свидетельствует об их большей гидролитической стойкости по сравнению с исходным ТТБТБ.

Наиболее существенным отличием ¹H ЯМР спектров исходного ТТБТБ и полученных БФТБ является присутствие сигнала протонов группы HCF₂– (δ = 5,90 м., tt), который вследствие сильного спин-спинового взаимодействия между атомами ¹⁹F и ¹H (²J_{HF} = 53,2 Гц) легко отличить от прочих. Интегральная интенсивность такого сигнала возрастает с увеличением степени замещения бутоксильных групп на остатки ФС.

Таким образом, были описаны некоторые характеристики синтезированных и выделенных олигомерных продуктов взаимодействия трис[три-(бутоксид)титанокси]борана и алифатических фторированных спиртов с различной степенью замещения бутоксильных групп в исходном трис[три-(бутоксид)титанокси]боране на алифатические фторалкоксирадикалы с различной длиной алифатической цепи таких фторалкоксирадикалов. Выделенные [(бутоксид)(фторалкоксид)титанокси]бораны представляют собой жидкие или твердые вещества, хорошо растворимые в алифатических, ароматических, хлорированных углеводородах, низших спиртах и кетонах; структура таких олигомерных продуктов подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК и ¹H ЯМР спектрами. Показано, что процесс образования [(бутоксид)(фторалкоксид)титанокси]боранов может сопровождаться протеканием побочных процессов, связанных с образованием бутоловых эфиров фторированных спиртов. Синтезированные [(бутоксид)(фторалкоксид)титанокси]бораны, содержащие в структуре одновременно реакционноспособные бутоксильные группы и алифатические фторалкоксирадикалы у атома титана, а также атомы комплексообразователя Ti и B, могут представлять несомненный интерес как для синтеза на их основе различных смол и полимеров

с повышенным комплексом физико-механических характеристик, так и для использования их в качестве модификаторов известных классов полимеров и композиций на их основе, с целью обеспечения повышенных водо- и маслоотталкивающих свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тэрао Т., Тагути И., Кавасаки Х., Акигаки Ф. Патент Японии №1263158. 1989;
Tjerao T., Taguti I., Kawasaki H., Akigaki F. JP patent N 1263158. 1989 (in Russian).
2. Тагути И., Сима С., Тэрао Т. Патент Японии №1-287179. 1989;
Taguti I., Sima S., Tjerao T. JP patent N 1-287179. 1989 (in Russian).
3. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Кузьменко А.Н., Деркач А.В. Патент Украины №98040. 2012;
Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Kuzmenko A.N., Derkach A.V. UA patent N 98040. 2012 (in Russian).
4. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2014. № 1 С. 53-56;
Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2014. N 1. P. 53-56 (in Russian).
5. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат. 1962. 544 с.;
Kreshkov A.P. The practice direction on analyzis of monomer and polymer silicon compounds. M.: Goskhimizdat. 1962. 544 p. (in Russian).
6. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир. 2006. 438 с.;
Pretsch E., Bullmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. M.: Mir. 2006. 438 p. (in Russian).
7. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: ICSPF. 2011. 704 с.;
Volovenko Yu.M., Kartsev V.G., Komarov I.V., Turov A.V., Khilya V.P. Nuclear magnetic resonance spectroscopy for the chemists. M.: ICSPF. 2011. 704 p. (in Russian).
8. <http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/>
9. <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/>
10. Bradly D.C., Mehrotra R.C., Rothwell I.P., Sing A. Alkoxo and aryloxo derivatives of metals. London: Academic Press. 2001. 704 p.
11. Кузьменко Н.Я. // Вестн. Днепропетровск. ун-та им. И.Франка. 1998. № 2. С. 135-143;
Kuzmenko N.Ya. // Vestn. Dnepropetrovsk. un-ta im. I.Franka. 1998. N 2. P. 135-143 (in Russian).
12. Семернева Г.А., Суворов А.Л., Самарина Л.А., Алексеева И.А., Спасский С.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. С. 555-559;
Semerneva G.A., Suvorov A.L., Samarina L.A., Alekseeva I.A., Spasskiy S.S. // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. 1965. V. 3. P. 555-559 (in Russian).
13. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2014. № 2. С. 28-34;
Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2014. N 2. P. 28-34 (in Russian).