

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

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА [(АЛКОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНОВ С ВЫСШИМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛКОКСИРАДИКАЛАМИ В СТРУКТУРЕ

Описаны синтез и свойства [(алкокси)титанокси]боранов, содержащих смешанные, в том числе, высшие алифатические алкоксирадикалы у атома титана. Выделенные продукты представляют собой от жидких подвижных до вязких веществ хорошо растворимых в низших спиртах, эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах, а также апротонных растворителях. Их структура подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК- и ЯМР-спектрами. Показано, что с увеличением степени замещения низших алкоксирадикалов (бутоксигрупп) у атома титана в трис[три(бутоксид)титанокси]боране, на высшие алкоксильные радикалы, а также с увеличением длины алифатической цепочки таких радикалов, наблюдается снижение коэффициента преломления и показателя плотности синтезированных продуктов, вследствие понижения внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

**Ключевые слова:** переэтерификация, [(алкокси)титанокси]боран, высший алифатический спирт, алкоксигруппа, олигомер

### Введение

Алкоксисоединения ортотитановой кислоты широко используют в промышленности для эффективного решения возникающих технических задач. В частности: в качестве катализаторов реакции этерификации [1]; в составе отвердителей для силоксановых эластомеров [2]; получения высококачественных полиуретановых покрытий [3,4]; для поверхностной обработки наполнителей, с целью повышения прочности композиционных материалов [5] и ряде других направлений.

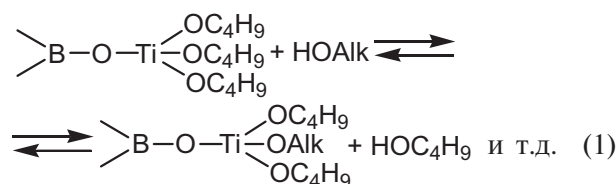
Известно [6,7], что органосиланы с высшими жирными алкильными радикалами (до C<sub>24</sub>) используют в качестве связующего агента и для обработки наполнителей, входящих в состав эластомерных композиций, с целью повышения сопротивления истиранию резин. Запатентован состав эластомерной композиции, которая включает, в том числе, кремнийтитанорганическое соединение, имеющее в своей структуре как алкильный, так и алкоксильный радикалы, с числом углеродных атомов от 1 до 30 для обеспечения повышенной стойкости к истиранию, разрушению и снижению нагрева изделий из нее [8].

Представляло интерес осуществить синтез [(алкокси)титанокси]боранов (АТБ), содержащих как низшие (C<sub>4</sub>) так и высшие (C<sub>8</sub>–C<sub>16</sub>) или только высшие алкоксирадикалы у атома титана и изучить их свойства.

Ожидалось, что такие олигомерные продукты, содержащие в структуре два атома комплексобразователя, способных реализовывать дополнительную сетку координационных взаимодействий в матрице полимера, будут востребованы как для получения на их основе новых, более высококачественных полимеров, так и для направленного улучшения характеристик уже известных, промышленно изготавливаемых, классов полимеров.

### Экспериментальная часть

Синтез АТБ осуществляли реакцией переэтерификации трис[три(бутоксид)титанокси]борана (ТТБТБ) высшими алифатическими спиртами (ВС) при соотношении ТТБТБ:ВС от 1:1 до 1:9 моль/моль, по схеме 1:



где: (OAlk) – остаток высшего алифатического спирта нормального строения.

В качестве исходных соединений использовали:

– ТТБТБ формулы V[OTi(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, синтезированный по методике [9], с характеристи-

ками представленными в табл.1;  
 – *n*-октиловый спирт (ТУ 6-09-3506-78)  
 формулы  $C_8H_{17}OH$ :  $T_{кип}=195,1^{\circ}C$ ,  $n_D^{20}=1,4292$ ,  
 $d_4^{20}=826$  кг/м<sup>3</sup>, ММ=130,23;  
 – *n*-ундециловый спирт (ТУ 6-09-4085-75)  
 формулы  $C_{11}H_{23}OH$ :  $T_{кип}=247,9^{\circ}C$ ,  $n_D^{20}=1,4392$ ,  
 $d_4^{20}=833$  кг/м<sup>3</sup>, ММ=172,31;  
 – *n*-тетрадециловый спирт (ТУ 6-09-18-33-78)  
 формулы  $C_{14}H_{29}OH$ :  $T_{кип}=293,0^{\circ}C$ ,  $d_4^{20}=824$  кг/м<sup>3</sup>,  
 ММ=214,39;  
 – *n*-гексадециловый спирт (ТУ 6-09-3813-86)  
 формулы  $C_{16}H_{33}OH$ :  $T_{кип}=322,3^{\circ}C$ ,  $n_D^{79}=1,4283$ ,  
 $d_4^{20}=818$  кг/м<sup>3</sup>, ММ=242,45.

Перед использованием в синтезе, все ВС сушили от остатков адсорбированной влаги азетропной отгонкой с толуолом.

Анализ исходных соединений и выделенных олигомерных АТБ осуществляли с помощью следующих методик и приборов: определения молекулярных масс – эбуллиоскопическим методом с помощью прецизионного эбулиометра ЭП-68; показателя рефракции – измерением на рефрактометре ИРФ-22; показателя плотности – пикнометрическим методом; элементного анализа – согласно методике [10]; ИК-спектров – снятием их на спектрофотометре Spesord-80; <sup>1</sup>H ЯМР-спектров – полученных с помощью спектрометра Gemini 2000 (резонансная частота 400 МГц, растворитель DMSO-d<sub>6</sub>, в качестве стандарта был использован тетраметилсилан). Идентификацию ИК-спектров проводили с использованием источника [11]; <sup>1</sup>H ЯМР-спектров – с помощью источника [12].

В качестве примера, ниже приведено описание методики синтеза трис[ди(бутоксид)(октилосид)титанокси]борана (соединение № 4 табл. 1). В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром, трубкой для подвода инертного газа, обратным холодильником загружают 43,02 г (0,05 моль) ТБТБ и 19,54 г (0,15 моля) *n*-октилового спирта. Реактор продувают азотом, нагревают до 115<sup>o</sup>C и выдерживают реакционную смесь при интенсивном перемешивании на протяжении 1 ч, затем переключают холодильник на прямой. Отгон побочного продукта реакции (бутанола) наблюдался при температуре куба в диапазоне от 120<sup>o</sup>C до 125<sup>o</sup>C. Его количество составляло 10,03 г (90,2 мас.% от теоретического). После прекращения выделения бутанола, на завершающей стадии, реакционную массу вакуумируют при 115–125<sup>o</sup>C и остаточном давлении 1–3 мм.рт.ст до прекращения изменения массы

Таблица 1

Влияние количества октилоксильных групп на физико-химические константы [(бутоксид)(октилосид)титанокси]боранов

№ п/п	Структурная формула	Количество октилоксильных групп в структуре продукта	Выход целевого продукта, мас. %	Выход продукта отгона, мас. %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ кг/м <sup>3</sup>	Содержание Ti, мас. %		Молекулярная масса		Грамм-эквивалент по (–OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) группам
							найденно	рассчитано	найденно	рассчитано	
1	$B[OTi(OC_4H_9)_3]_3$	0	-	-	1,5112	1100	17,0	16,69	840	860,48	95,61
2	$B[OTi(OC_4H_9)_3]_2[OTi(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17})]$	1	96,7	90,0	1,5380	1172	15,9	15,67	898	916,59	114,57
3	$B[OTi(OC_4H_9)_3][OTi(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17})]_2$	2	95,8	92,4	1,5270	1151	15,0	14,77	950	972,70	138,96
4	$B[OTi(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17})]_3$	3	97,4	90,2	1,5245	1110	14,1	13,96	1005	1028,81	171,47
5	$B[OTi(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17})]_2[OTi(OC_4H_9)(OC_8H_{17})]_2$	4	98,6	89,9	1,5206	1078	13,4	13,24	1052	1084,91	216,98
6	$B[OTi(OC_4H_9)(OC_8H_{17})]_2[OTi(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17})]$	5	98,8	92,3	1,5163	1056	12,8	12,59	1116	1141,02	285,26
7	$B[OTi(OC_4H_9)(OC_8H_{17})]_3$	6	97,9	94,3	1,5115	1030	12,2	12,00	1170	1197,13	399,04
8	$B[OTi(OC_4H_9)(OC_8H_{17})]_2[OTi(OC_8H_{17})]_3$	7	98,8	93,2	1,5090	1023	11,6	11,46	1225	1253,24	626,62
9	$B[OTi(OC_8H_{17})]_3[OTi(OC_4H_9)(OC_8H_{17})]_2$	8	95,9	92,8	1,5066	1022	11,2	10,97	1281	1309,34	1309,34
10	$B[OTi(OC_8H_{17})]_3$	9	98,6	95,9	1,5040	1018	10,6	10,52	1324	1365,45	-

продукта в реакторе (или прекращения изменения его показателя рефракции). Содержимое реактора охлаждают и анализируют. В кубе получено 50,10 г (97,4 мас.% от теоретического) прозрачной однородной, окрашенной в светло-желтый оттенок жидкости, по анализам соответствующей продукту № 4 табл. 1. Остальные АТБ 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.

#### Результаты и их обсуждение

Выделенные олигомерные АТБ при комнатных условиях представляют собой, в основном, жидкие, однородные, прозрачные вещества хорошо растворимые в алифатических низших спиртах, ароматических и хлорированных углеводородах, кетонах и апротонных растворителях.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением степени замещения буюксигрупп, у атома титана, в ТТБТБ, на октилоксильные, показатель преломления ( $n_D^{20}$ ), равномерно снижается с 1,5380 (продукт № 2 табл. 1) до 1,5040 (продукт № 10 табл. 1). Одновременно и синхронно наблюдается понижение показателя плотности ( $d_4^{20}$ ) с 1172 кг/м<sup>3</sup> до 1018 кг/м<sup>3</sup> соответственно, а также повышение молекулярной массы полученных АТБ.

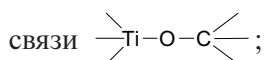
Данный факт может свидетельствовать о снижении внутри и межмолекулярных взаимодействий в выделенных продуктах переэтерификации, т.е. о понижении степени упорядоченности в них, связанной с гораздо большим объемом октилоксильных групп в сравнении с буюксильными, и увеличении их количества в молекуле. Аналогичная закономерность сохраняется также с ростом длины алифатической цепочки используемого в реакции ВС. Например, в ряду АТБ № 2, № 6, № 10, № 14 табл. 2, при одинаковой степени замещения в них буюксильных радикалов у атома титана на высшие алкоксильные,  $n_D^{20}$  меняется с 1,5245 до 1,5120, 15070 и 1,5040, а  $d_4^{20}$  с 1030 кг/м<sup>3</sup> до 1045, 1019 и 960 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

В ИК-спектрах выделенных олигомеров наблюдается ряд закономерностей:

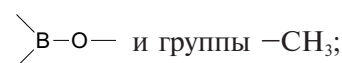
– присутствует полоса поглощения с максимумом в области 720–753 см<sup>-1</sup> характерная для группы –CH<sub>2</sub>– в жирном алкильном радикале (–[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–, где n ≥ 4);

– отсутствие полосы поглощения с максимумом 832 см<sup>-1</sup> свидетельствует о отсутствии в выделенных АТБ связи  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ti} \\ \diagdown \end{array} \text{—O—Ti} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$  [13];

– наличие полосы поглощения с максимумом в области 1108–1122 см<sup>-1</sup> – характерно для



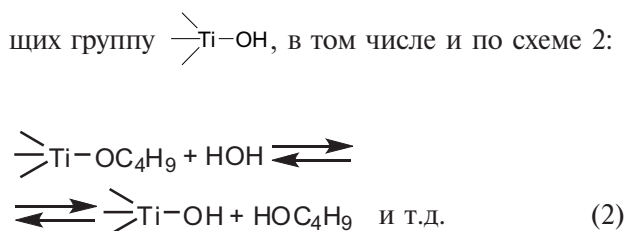
– наличие полосы поглощения, от сильной до средней интенсивности (в зависимости от степени замещения буюксильных групп на высшие алкоксильные), с максимумом в области 1342–1324 см<sup>-1</sup> – характерно для связи



– наличие полос поглощения сильной интенсивности с максимумами в области 2933–2905 см<sup>-1</sup>, 2854–2838 см<sup>-1</sup> и 1459–1438 см<sup>-1</sup>, характерно для колебаний –CH<sub>2</sub>– и –CH<sub>3</sub> групп в алкоксильном радикале;

– отсутствие полос поглощения в области 3600–3000 см<sup>-1</sup> свидетельствует о отсутствии в

выделенных АТБ связей  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{V} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH}$ , а также продуктов гидролиза целевых соединений, содержащих группу  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ti} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH}$ , в том числе и по схеме 2:



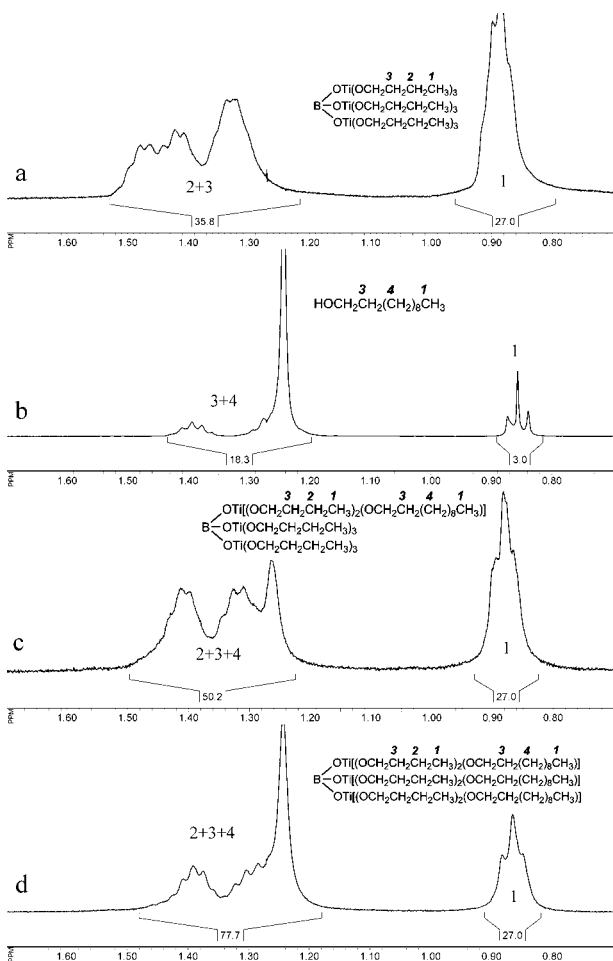
Следует отметить, что реакции гидролиза не исключаются, даже при контакте с влагой воздуха в процессе снятия ИК-спектров, при нанесении АТБ в жидком виде на специальную стеклянную подложку и, по-видимому, в незначительной степени такие процессы имеют место. В ИК-спектрах наблюдаются спектральная полоса в диапазоне 3321–3392 см<sup>-1</sup> очень малой интенсивности (чуть выше фоновой), которая с увеличением степени замещения буюксильных радикалов у атом титана на высшие алкоксильные исчезает полностью. Следует заметить, что ИК-спектры выделенных продуктов практически полностью идентичны ИК-спектрам ТТБТБ. Основное отличие между ними – это усиление полос поглощения, характерных для колебаний –CH<sub>2</sub>– групп.

Кроме того, структура выделенных олигомерных продуктов подтверждается <sup>1</sup>H ЯМР-спектрами. В качестве примера, на рисунке приведены фрагменты <sup>1</sup>H ЯМР спектров АТБ № 5 и № 6 табл. 2 (продукты взаимодействия ТТБТ и n-ундецилового спирта при их мольном соотношении 1:1 и 1:3 соответственно); в качестве объектов сравнения – фрагменты <sup>1</sup>H ЯМР-спектров ТТБТБ и ундецилового спирта. В рассматриваемом ряду АТБ наблюдается рост интеграль-

Таблица 2

Влияние длины высших алкоксильных радикалов, и их количества, на физико-химические константы АТБ

№ п/п	Структурная формула	Количество замещенных бутакоксильных групп	Выход целевого продукта, мас. %	Выход продукта отгона, мас. %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	Содержание Ti, мас. %		Молекулярная масса		Грамм-эквивалент по (-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) группам
							найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	
1	$B[OTi(OC_4H_9)_3]_2[OTi(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17})]$	1	96,7	90,0	1,5380	1172	15,9	15,67	898	916,59	114,57
2	$B[OTi(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17})]_3$	3	97,4	90,2	1,5245	1110	14,1	13,96	1005	1028,81	171,47
3	$B[OTi(OC_4H_9)(OC_8H_{17})_2]_3$	6	97,9	94,3	1,5115	1030	12,2	12,00	1170	1197,13	399,04
4	$B[OTi(OC_8H_{17})_3]_3$	9	98,6	95,9	1,5040	1019	10,6	10,52	1324	1365,45	-
5	$B[OTi(OC_4H_9)_3][OTi(OC_4H_9)_2(OC_{11}H_{23})]$	1	97,5	91,0	1,5220	1141	15,2	14,98	935	958,67	119,83
6	$B[OTi(OC_4H_9)_2(OC_{11}H_{23})]_3$	3	98,3	95,9	1,5120	1045	12,6	12,44	1128	1155,05	192,51
7	$B[OTi(OC_4H_9)(OC_{11}H_{23})_2]_3$	6	96,9	92,8	1,5010	951	9,9	9,91	1415	1449,61	483,20
8	$B[OTi(OC_{11}H_{23})_3]_3$	9	97,8	91,7	1,4860	947	8,4	8,24	1703	1744,18	-
9	$B[OTi(OC_4H_9)_3][OTi(OC_4H_9)_2(OC_{14}H_{29})]$	1	97,0	92,3	1,5200	1108	14,4	14,35	977	1000,75	125,09
10	$B[OTi(OC_4H_9)_2(OC_{14}H_{29})]_3$	3	98,8	94,1	1,5070	1019	11,5	11,21	1250	1281,29	213,55
11	$B[OTi(OC_4H_9)(OC_{14}H_{29})_2]_3$	6	98,6	95,0	1,4960	949	8,6	8,44	1662	1702,10	567,37
12	$B[OTi(OC_{14}H_{29})_3]_3$	9	99,1	92,8	1,4820 (45°C)	939 (45°C)	6,8	6,77	2071	2122,90	-
13	$B[OTi(OC_4H_9)_3][OTi(OC_4H_9)_2(OC_{16}H_{33})]$	1	98,0	94,6	1,5150	1102	14,2	13,96	1009	1028,81	128,60
14	$B[OTi(OC_4H_9)_2(OC_{16}H_{33})]_3$	3	99,2	92,7	1,5040	960	10,6	10,52	1333	1365,45	227,58
15	$B[OTi(OC_4H_9)(OC_{16}H_{33})_2]_3$	6	98,5	94,6	1,4910 (45°C)	938 (45°C)	7,8	7,68	1826	1870,42	623,47
16	$B[OTi(OC_{16}H_{33})_3]_3$	9	99,1	95,4	1,4820 (45°C)	930 (45°C)	6,1	6,05	2327	2375,39	-



Сигналы протонов и интегральная интенсивность  $-CH_2-$  и  $-CH_3$  групп на фрагментах  $^1H$  ЯМР-спектров: а – ТБТБТБ; б – *n*-ундецилового спирта; с – продукта № 5 табл. 2; д – продукта № 6 табл. 2

ной интенсивности сигналов метиленовых групп не находящихся у атома кислорода (в качестве репера интегральной интенсивности выбран сигнал метильных групп) в диапазоне химических сдвигов от 1,18 до 1,50 м.д., за счет увеличения длины алифатической цепочки алкоксирадикалов и их количества. По соотношению интегральной интенсивности упомянутых сигналов, в рассматриваемом примере, видно, что в результате взаимодействия ТБТБТБ и *n*-ундецилового спирта, при соответствующем их мольном соотношении, были получены АТБ с одной (продукт «с» рисунок) и тремя (продукт «д») ундецилоксильными группами в структуре.

### Выводы

Таким образом, в выполненной работе:

– синтезированы, выделены и описаны некоторые характеристики продуктов взаимодействия ТБТБТБ и ВС с различной степенью замещения бутоксильных групп на высшие алкоксирадикалы, с различной длиной алифатической цепи;

– выделенные олигомерные соединения, представляют собой, в основном, жидкие прозрачные, различной вязкости и молекулярной массы, хорошо растворимые в низших спиртах, хлорированных и ароматических углеводородах, эфирах, кетонах и апротонных растворителях продукты;

– АТБ, содержащие в структуре одновременно реакционноспособные бутоксильные группы и высшие алкоксильные радикалы у атома титана, а также атомы комплексообразователи (Ti и V), представляют несомненный интерес для синтеза на их основе, как различных смол и полимеров, с повышенным комплексом физико-механических характеристик, так и при использовании в качестве модификаторов известных классов полимеров и композиций на их основе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 6800718В1 США, МПК С 08 G 63/78. Process for producing polytrimethylene terephthalate (PTT) / Wilhelm F.(ФРГ), Seidel E. (ФРГ), Reitz H. (ФРГ), Thiele U. (ФРГ), Mackensen K. (ФРГ), Kelsey D. R. (США), Blackburn R. L. (США), Tomaskovic R. S. (США); Zimmer Aktiengesellschaft (ФРГ), Shell Oil Company (США). – №10/070352; Заявл. 17.04.2000; Опубл. 05.10.2004. – 12 с.
2. Повышение теплостойкости вулканизованных при комнатной температуре силиконовых эластомеров с пониженным загрязнением окружающей среды наполнением селективными наполнителями / Hiroaki C., Yasunori A., Shuhei N., Wataru S., Yasushi M. // J. Adhes. Soc. Jap. – 2012. – Т.48. – № 7. – С.237-242.
3. Weng S., Xia Z., Chen J., Gong L., Xu R. In-situ получение реакционной экструзией полиуретанов на основе мультиблоксополимеров поли-ε-капролактона с различными полиэфирдиолами // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Т. 124 – № 5. – С.3765-3773.
4. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Полиуретановые покрытия на основе карбофункциональных титансодержащих олигоспиртов с высшими алкоксирадикалами // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 1. – С.83-87.
5. Menon N., Blum F. D., Dharani L. R. Использование титанатных аппретов в кевлар-фенольных композитах // J. Appl. Polym. Sci. – 1994. – Т.54. – № 1. – С.113-123.
6. Пат. 20080033103А1 США, МПК С 07 L 9/00. Rubber composition for tires / Kameda Y., Amino N. (Япония); The Yokohama Rubber Co. (Япония). – 11/575051; Заявл. 07.09.2005; Опубл. 07.02.2008. – 8 с.
7. Пат. 20100263574А1 США, МПК С 07 А 7/08. Hydrophobicization of silicas under oxidizing conditions / Gottschalk-Gaudig T. (ФРГ), Lucarelli M. (США); Wacker Chemie Ag (ФРГ). – 12/808788; Заявл. 12.12.2008; Опубл. 21.10.2010. – 5 с.
8. Пат. 2436789 Россия, МПК С 07 F 7/18. Активиро-

ванное силановое соединение, резиновая смесь на его основе и изделие // О. Тетсуя, М. Коуити, М. Уту (Япония); Бриджстоун корп. (Япония). – № 2008143305/04; Заявл. 04.04.2007; Оpubл. 20.12.2011, Бюл. № 35. – 22 с.

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

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

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

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

Поступила в редакцию 27.02.2015

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF [(ALKOXY)TITANATE]BORANES CONTAINING HIGHER ALIPHATIC ALKOXY GROUPS

N.Ya. Kuzmenko, S.N. Kuzmenko, O.V. Skrynnik, O.V. Hristenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

*It is known that silicone, organotitanium and silicon-organotitanium compounds with higher fatty alkoxy radicals ( $C \leq 24$ ) are used as components of polymer compositions; they improve the strength and abrasion resistance of materials based on them. It is of interest to synthesize and investigate the properties of [(alkoxy)titanate]boranes (ATB) containing in their structure complexing atoms (i.e. boron and titanium) as well as higher and lower (or higher only) aliphatic alkoxy radicals linked with titanium atom. Oligomeric compounds are mobile liquids or viscous substances which are well soluble in lower alcohols, ethers, aromatic and chlorinated hydrocarbons and aprotic solvents. The structures of the compounds confirmed by elemental analysis, molecular weight determination, IR and  $^1H$  NMR spectra. It is shown that with increasing the degree of the substitution of lower alkoxy groups (or butoxy groups) linked with titanium atom in tris[tris(butoxy)titanate] boranes for higher alkoxy radicals, as well as with increasing aliphatic chain length of the radical, a decrease in refractive index and density index of the synthesized products is observed, probably due to a decrease in the intramolecular and intermolecular interactions. It is noted that increasing the length of the aliphatic radical and their number per ATB molecule results in an increase in the integrated intensity of the signals of methylene groups in  $^1H$  NMR spectra.*

**Keywords:** transesterification; tris[[tris(butoxy)titanate]-boranes; higher aliphatic alcohol; alkoxy group; oligomer.

#### REFERENCES

1. Wilhelm F., Seidel E., Reitz H., Thiele U., Mackensen K., Kelsey D.R., Blackburn R.L., Tomaskovic R.S., *Process for producing poly(trimethylene terephthalate)*. Patent US, no. 6800718B1, 2004.
2. Hiroaki C., Yasunori A., Shuhei N., Wataru S., Yasushi M. Improvement of heat-resistance of RTV silicone with reduced environmental impact by loading selective fillers elastomers. *Journal of the Adhesion Society of Japan*, 2012, vol. 48, no. 7, pp. 237-242.
3. Weng S., Xia Z., Chen J., Gong L., Xu R. In situ synthesis of multiblock copolymers of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with different poly(ether diols) based polyurethane by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 124, no. 5, pp. 3765-3773.
4. Kuzmenko S.N., Burmistr M.V., Kuzmenko N.Ya. Poliuretanovye pokrytija na osnove karbofunkcionalnyh titan-soderzhashhih oligospirtov s vysshimi alkoksiradikalami [Polyurethane coating based on carbofunctional titanium-containing oligoalcohol containing higher aliphatic alkoxy groups]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 1, pp. 83-87. (in Russian).
5. Menon N., Blum F.D., Dharani L.R. Use of titanate coupling agents in kevlar-phenolic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, vol. 54, no. 1, pp. 113-123.
6. Kameda Y., Amino N., *Rubber composition for tires*. Patent US, no. 20080033103A1, 2008.
7. Gottschalk-Gaudig T., Lucarelli M., *Hydrophobization of silica under oxidizing conditions*. Patent US, no. 20100263574A1, 2010.
8. Tetsuja O., Kouiti M., Utu M., *Aktivirovannoe silanovoe soedinenie, rezinovaja smes na ego osnove i izdelie* [Labilized silane compound, rubber mix and rubber article therefrom]. Patent RU, no. 2436789, 2011. (in Russian).
9. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. Sintez i svoistva [(butoksi)titanoksi]boranov [Synthesis and properties [(butoxy)titanate]boranes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 53-56. (in Russian).
10. Kreshkov A.P., *Prakticheskoe rukovodstvo po analizu monomernykh i polimernykh kremniorganicheskikh soedinenii* [The practice guide on the analysis of monomer and polymer silicon compounds]. Goshimizdat, Moscow, 1962. 544 p. (in Russian).
11. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C., *Opredelenie stroeniia organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektralnykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data]. Mir, Moscow, 2006. 438 p. (in Russian).
12. Richards S.A., Hollerton J.C., *Essential practical NMR for organic chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, 2011. 2014 p.
13. Seмернева Г.А., Суворов А.Л., Самарина Л.А., Алексеева И.А., Спасский С.С. Инфракрасные спектры некоторых титанорганических соединений [The infra-red spectra of some organotitanium compounds]. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 1965, vol. 3, pp. 555-559. (in Russian).