

Г. Р. Ярулина, Д. Н. Земский

СТРОЕНИЕ ТРЕТИЧНОГО N,N' – ДИОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО АНИЛИНА

Ключевые слова: оксипропилированный анилин, строение

Методами ЯМР ^1H и ^{13}C исследованы спектры синтезированного стабилизатора анионной полимеризации окиси пропилена и анилина. Совместный анализ экспериментальных данных спектров ЯМР позволил установить структуру образующего диоксипропилированного анилина. Установлено наличие у третичного атома азота $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ ассиметричного атома углерода.

Keywords: polyhydroxypropylation of aniline, structure

Methods of ^1H and ^{13}C NMR spectra are investigated synthesized stabilizer of anionic polymerization of propylene oxide and aniline. Joint analysis of experimental data of NMR spectra allowed to make a defective structure forming polyhydroxypropylation of aniline. Revealed the existence of the tertiary nitrogen atom $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ asymmetric carbon atom.

Введение

В настоящее время ароматические аминоспирты нашли применение, как в отечественной, так и в зарубежной промышленности в качестве антикоррозионных присадок, поверхностно – активных веществ, присадок к топливам и смазочным маслам, антиоксидантов и антиозонантов в шинной промышленности [1,2].

Наиболее интересным и открытым остается вопрос о разработке стабилизирующих и ингибирующих систем для процессов окисления, полимеризации, термического и озонного старения [3].

Изучением кинетики реакций образования ароматических аминоспиртов занимались длительное время [4,5] при этом установлено, что в 95% раскрытие цикла происходит с образованием вторичных аминов.

В настоящей работе поставлена задача по определению структуры аминного стабилизатора анионной полимеризации окиси пропилена и анилина.

Экспериментальная часть

Для проведения реакции β -окисалкилирования анилина окисью пропилена использовали следующие вещества: анилин (ГОСТ 5819-51) и окись пропилена (ГОСТ 23001-88).

Исходную смесь реагентов помещали в реактор изотермического типа, реакция протекала при постоянном перемешивании. Температурный режим в реакторе поддерживался лабораторным термостатом U-2.

Исходная смесь представляла собой расчётное количество анилина и окиси пропилена в мольном соотношении 1:2, температура синтеза 100°C .

Манометрическим прибором определялось окончание реакции, при этом парциальное давление окиси пропилена оставалось постоянным и неизменным.

По окончании реакции из реакционной массы отгонялись непревращенные окись пропилена и анилин на установке вакуумной перегонки.

Для определения химической структуры исследуемого ароматического аминоспирта использо-

вался спектрометр ЯМР “Bruker AV-600” с рабочей частотой 600,13 МГц для протонов и 150,905 МГц для ядер ^{13}C . Регистрацию одномерных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C проводили в импульсном режиме. При регистрации спектра ЯМР ^{13}C использовали широкополосную спиновую развязку от протонов с циклической модуляцией фазы импульсов. Использовали 256 проходов со временем выборки данных 4 с и с релаксационной задержкой 2 с для спектров ЯМР ^1H и 16384 прохода со временем выборки данных 2 с и с релаксационной задержкой 2.5 с для спектра ЯМР ^{13}C . Перед Фурье-преобразованием использовали взвешивание с фильтром преобразования лоренцевой формы линии в гауссову с целью повышения разрешения (спектры ЯМР ^1H) или свёртку с лоренцевой формой линии с целью повышения отношения сигнал/шум (для спектра ЯМР ^{13}C). Перед Фурье-преобразованием проводили дополнение нулями массива данных до 512 К.

Для отнесения сигналов и для расшифровки сложной мультиплетной структуры в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C использовались двумерные эксперименты COSY, HSQC и HMBC. Двумерные корреляционные спектры ЯМР COSY-90, HSQC, HMBC зарегистрированы на оптимальных полосах частот с объёмами выбранных данных $4\text{K} \times 1\text{K}$ (COSY-90) и $8\text{K} \times 1\text{K}$ (HSQC и HMBC) с релаксационными задержками от 1.5 до 2 с с использованием “инверсного” датчика TXI, оснащённого системой контроля импульсных градиентов поля. Эксперименты HSQC проводили с параметром BIRD-фильтра 140 Гц. Эксперименты HMBC проводили с тремя различными значениями J-фильтра (4, 7 и 8 Гц); наилучшие результаты получены для J-фильтра 7 Гц. В случае эксперимента COSY-90 использовали двумерное Фурье-преобразование ($4\text{K} \times 4\text{K}$ точек) в режиме магнитудного представления данных после предварительной обработки цифровыми фильтрами QSIM по каждой координате. Обработку экспериментов HSQC и HMBC проводили в фазочувствительном режиме для массивов данных $8\text{K} \times 1\text{K}$ с использованием лоренцевого фильтра (с параметром уширения 1 Гц для координаты протонов и 20-30 Гц для углеродной координаты).

В качестве растворителя использовался диметилсульфоксид, так как он хорошо растворяет ароматические аминоспирты и в результате образования водородных связей диметилсульфоксида с гидроксильной и амино группами замедляет обменные процессы с участием активных протонов и делает их сигналы весьма информативными в структурных отнесениях.

Обсуждение результатов.

Анализ процесса взаимодействия окиси пропилена и анилина позволяет предложить следующую структуру исследуемого ароматического аминоспирта (рисунок 1).

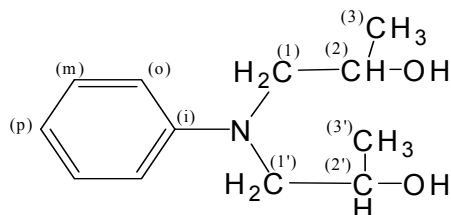


Рис. 1 – Структура молекулы диоксипропилированного анилина

Расшифровка сложной мультиплетной структуры в спектрах ЯМР ^1H (рисунок 2) и ^{13}C (рисунок 3) показала, что исследуемый ароматический аминоспирт N, N' - диоксипропилированный анилин имеет два алифатических остатка, содержащих асимметрический атом углерода, который может находиться либо в R- либо в S- конфигурации.

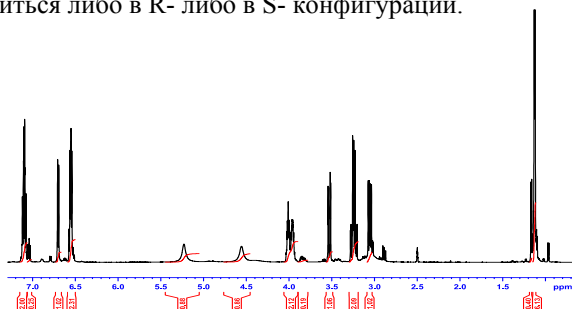


Рис. 2 – Спектры ЯМР ^1H N, N' – диоксипропилированного анилина

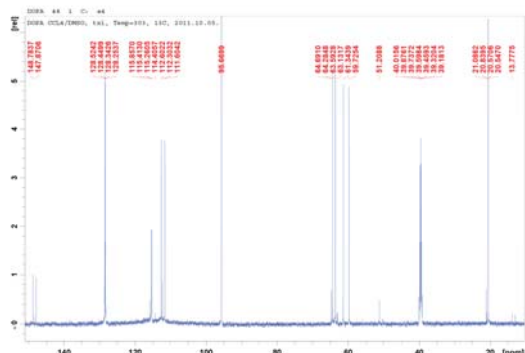


Рис. 3 – Спектры ЯМР ^{13}C N, N' – диоксипропилированного анилина

На рисунках 2, 3 можно наблюдать, что при равном содержании R- и S- фрагментов возникает эффект диастереотопии, который приводит к возникновению двух примерно равных по населённости наборов сигналов спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

Один из этих наборов соответствует мезо-форме, в которой хиральность ассиметрических фрагментов противоположна (один из них R, другой – S). Второй отвечает рацемической смеси двух форм с RR-фрагментами и SS-фрагментами. При равной населённости R и S форм концентрации этих двух энантиомерных форм равны, что и наблюдается в экспериментальных спектрах в виде двойного набора сигналов.

В таблице 1 представлены параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C N, N' - диоксипропилированного анилина (раствор в DMSO- D_6 , 303K, "Bruker-AV-600").

Таблица 1 - Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C N, N' - диоксипропилированного анилина

Ядра ^{13}C		Протоны			
Тип ядра	δ_{C} (м.д.)	Тип ядра	δ_{H} (м.д.)	Мультиплетность	KCCB, Гц
C ₁	61.34	H _{1L}	3.53	DD	3.0; 15.0
		H _{1R}	3.06	DD	8.8; 15.0
C ₂	63.59	H ₂	3.96	M	
		OH	4.56	br. S	
C ₃	20.79	H ₃	1.133	D	6.24
C _{1'}	59.72	H _{1'}	3.25	M	-
C _{2'}	64.28	H _{2'}	4.01	M	
		OH'	5.23	br. S	
C _{3'}	20.79	H _{3'}	1.13	D	6.24
C _i	147.87; 148.78	-	-	-	-
C _o	112.30	H _o	6.7	D	8.22
C _m	128.25; 128.34; 128.45; 128.52	H _m	7.1	M	-
C _p	111.60;112.60; 15.26;	H _p	6.55	M	-

В результате проведенного исследования можно утверждать, что структура образующегося ароматического аминоспирта - N, N' - диоксипропилированный анилина точно доказана, метод ЯМР ^1H и ^{13}C позволил предположить вероятную структуру образующего продукта процесса β -оксикалирования анилина окисью пропилена.

Выводы

В работе методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C детально изучена структура N, N' - диоксипропилированного анилина. Установлено, что дублетный характер большинства сигналов спектра ЯМР ^1H обусловлен наличием в заместителе $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ ассиметричного атома углерода.

Литература

1. Малиновский, М. С. Окиси олефинов и их производные / М.С. Малиновский. – М.: Государственное научно – техническое издательство химической литературы, 1961.
2. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – с.573.

3. Ярулина, Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 2011. – №11. – с. 146-149.
4. Дорофеева, Ю.Н. Особенности синтеза и эффективность стабилизирующих систем / Ю.Н. Дорофеева, Н.И. Ионова, Д.Н. Земский // *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 2009. – №3. – с. 52 – 56.
5. Дорофеева, Ю.Н. Влияние состава олигомерных аминных стабилизаторов на термоокислительное старение вулканизатов / Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский // *Каучук и резина*. – 2009. – №6. – с. 12 – 13.

© **Г. Р. Ярулина** – ст. препод., каф. ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», yarulinagr@mail.ru; **Д. Н. Земский** – канд. хим. наук, заведующий кафедрой ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».