

Т. С. Линькова, Д. Н. Земский

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ П-ТОЛУИДИНА*Ключевые слова:* изомеры ароматических аминоспиртов, взаимодействие п-толуидина и с окисью пропилена.*Методами количественной спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии установлен изомерный состав синтезированных ароматических аминоспиртов.**Keywords:* isomers of aromatic amino alcohols, interaction of p-toluidine with propylene oxide.*The methods of quantitative ^1H NMR spectroscopy and mass spectrometry installed isomeric composition of the synthesized aromatic amino alcohols.***Введение**

Область применения оксипропилированных ароматических аминов весьма разнообразна, а мировой объем потребления данных продуктов составляет около 2 миллионов тонн в год. Основными продуктами, применяемыми в промышленности являются: N-оксипропилированный анилин, NN'-диоксипропилированный анилин [1].

Перспективными направлениями потребления данных продуктов могут быть промышленность синтетического каучука, резинотехническая промышленность, производство моторных топлив [2].

Вторичные ароматические аминоспирты и их алкоголяты могут использоваться в качестве стартовых систем в процессах полимеризации диеновых мономеров и окисей олефинов.

В работах [2-5] показаны кинетические аспекты реакций раскрытия цикла окисей при взаимодействии с аминами. Использование оксидов несимметричного строения возможно раскрытие цикла по двум направлениям, с образованием вторичных аминоспиртов 95% и первичных аминоспиртов 5%.

В работе синтезированы продукты реакции β -оксипропилирования п-толуидина, количественно определен изомерный состав и строение образующихся продуктов методами протонного ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: окись пропилена (х.ч.) (ГОСТ 23001-88), п-толуидин (х.ч.) (CAS-номер 106-49-0).

Процесс синтеза проводили в изотермическом реакторе объемом 250 мл, в который загружали расчетное количество исходных реагентов, взятых исходя из мольного соотношения амин: окись пропилен 1,1:1, температура синтеза $100 \pm 0,5$ °C, температурный режим в реакторе поддерживался лабораторным термостатом У-2. Термостатирование осуществлялось с помощью подачи высокотемпературного органического теплоносителя в рубашку реактора из термостата.

После завершения опыта из реакционной массы отгонялись непревращенные исходные вещества на установке вакуумной перегонки.

Для наблюдения за ходом реакции оксипропилирования применялся газохроматографический метод. Для проведения газохроматографического метода использовался хроматограф «КристалЛюкс –

4000М». Для детектирования выходящих из колонки веществ используется пламенно-ионизационный детектор с последующей регистрацией результатов анализа на мониторе персонального компьютера. Обработка хроматограмм осуществлялась с использованием программы «NetChrom for Windows V2.1». Длина капиллярной колонки 50 м и диаметр 0,32 мм. Температурно-программируемый режим колонки: температура детектора – 320 °C, испарителя – 340 °C; расходы мл/мин: воздух – 340, водород – 60, газ-носитель – 90. Данные параметры колонки выбраны такими, чтобы пики оставались острыми, симметричными и не размывались. Давление устанавливается и поддерживается автоматическим регулятором давления РД-02.

Строение оксипропилированных производных исходных ароматических аминов исследовали методами количественной спектроскопии ЯМР ^1H на частоте 600,17 МГц в растворителе DMSO-D₆ при температуре 20 °C.

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре GCmate II (JEOL) (газовый хроматограф: капиллярная колонка DB-5, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – неполярный силикон SE-54, газ-носитель-гелий, режим работы: температура инжектора 270 °C, начальная температура печи хроматографа 60 °C, после чего нагрев со скоростью 15 °C/мин до 290 °C (выдержка в течение 10 мин); режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250 °C, сканирование в диапазоне 20-600 Да со скоростью 1 скан/с).

Обсуждение результатов

Процесс взаимодействия п-толуидина и окиси пропилен описывается схемой, приведенной на рисунке 1. Образовавшиеся вторичные амины также являются реакционно-способными соединениями, а наличие гидроксильного заместителя способствует образованию оксониевого комплекса, вследствие чего окисный цикл легче раскрывается с присоединением ароматического амина.

Взаимодействие п-толуидина и окиси пропилен при полной степени превращения реагентов протекает по направлению 1 и далее - продуктов и окиси пропилен по направлению 2. Развитие направления 1 приводит к образованию двух продуктов (соединение I и II рис. 1), состав которых определялся хроматографически. Соединение I имеет

время удерживания в колонке хроматографа 12,91 мин., соединение II времени удерживания 13,12 мин., массовое соотношение соединения I к соединению II равно 0,088 к 1. Столь малое различие во временах удерживания данных компонентов свидетельствует об одинаковом структурном, но различном изомерном строении [6-8].

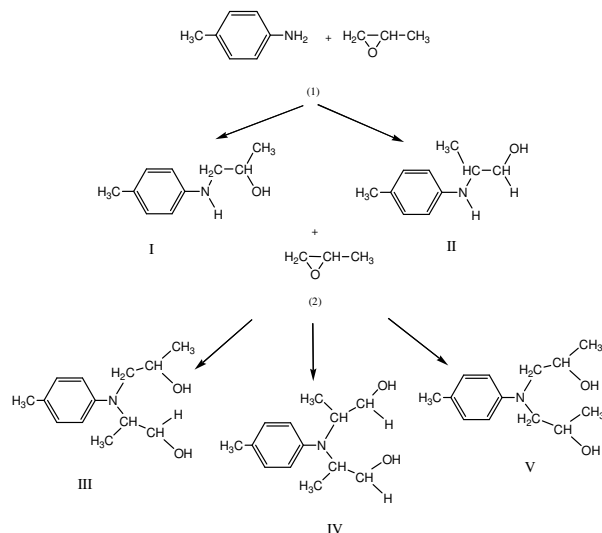


Рис. 1 – Схема реакций β-оксипропилирования п-толуидина

Масс-спектр соединения I имеет следующие характеристические линии: m/z 165 (M^{+*}) с интенсивностью 14%; m/z 134 ($[M-\{CH_2-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 91 ($[M-\{NH-CH_2-CH_3\}-\{CH_2-OH\}]^+$) с интенсивностью 12%.

Масс-спектр соединения II имеет следующие характеристические линии: m/z 165 (M^{+*}) с интенсивностью 43%; m/z 120 ($[M-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 91 ($[M-\{NH-CH_2\}-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 44%.

Спектр ЯМР 1H реакционной смеси N-оксипропилирования п-толуидина представлен на рисунке 2 и представляет суперпозицию сигналов, отнесенных к следующим группам: 1,1-2,15 м.д. (CH_3); 2,7-3,5 м.д. (CH_2); 3,6-3,98 м.д. (CH); 4,45-4,8 (OH); 4,85-5,35 (NH); 6,35-7,0 м.д. (протоны ароматического кольца). Интегральные интенсивности отдельных сигналов, относящихся к разным продуктам синтеза – с одной (I и II) и двумя (III, IV и V) присоединенными молекулами окиси пропилена позволяют количественно охарактеризовать содержание каждого из них (указано на рис. 2).

Расчет содержания продуктов осуществляется следующим образом. Интегральная интенсивность ароматических протонов каждого продукта соответствует 5 протонам, тогда как все остальные сигналы имеют интенсивность, пропорциональную содержанию соответствующих фрагментов продуктов I, II, III, IV и V. Сигнал NH – группы (5,15 м.д.) является суперпозицией сигналов, соответствующих содержанию только продуктов I и II, содержащих одну группу – $CH_2-CH(CH_3)-OH$ и отсутствует у продуктов полного замещения - III, IV и V, при интегральной интенсивности данного сигнала 1,05, можно рассчитать интенсивности других сигналов.

Таким образом, в представленном продукте содержится: соединение со структурой I – 82%, II – 7%, суммарное количество изомеров третичного оксипропилированного анилина (соединения III, IV, V) – 11%.

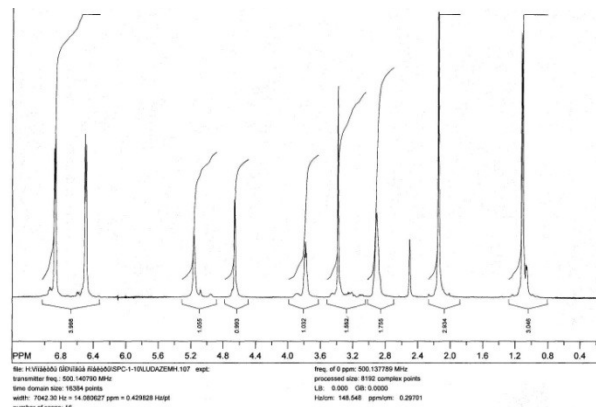


Рис. 2 – Спектр ЯМР 1H продуктов N-оксипропилирования п-толуидина

Отнесение отдельных групп сигналов осуществлено с использованием 2D-экспериментов COSY. Установлено, что пик в области 5,1 м.д. принадлежит гидроксильной группе образующихся первичных аминоспиртов.

В работе методом четкой ректификации выделен чистый N,N'-диоксипропилированный п-толуидин, который представлен на хроматограмме двумя близко расположенными пиками. Время удерживания данных компонентов в колонке хроматографа закономерно больше по сравнению с N-оксипропилированными соединениями и составляет для первого компонента 22,37 мин, для второго 22,60 мин., массовое соотношение первого компонента ко второму равно 0,61 к 1.

Масс-спектр соединения при времени удерживания 22,37 мин имеет следующие характеристические линии: m/z 223 (M^{+*}) с интенсивностью 7%; m/z 203 с интенсивностью 1%, m/z 178 ($[M-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 160 с интенсивностью 5%, m/z 148 с интенсивностью 6%, m/z 134 с интенсивностью 3%, m/z 120 ($[M-\{CH_2-CH(CH_3)-O\}-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 71%, m/z 105 с интенсивностью 12% и m/z 91 с интенсивностью 24%.

Масс-спектр соединения при времени удерживания 22,60 мин имеет следующие характеристические линии: m/z 223 (M^{+*}) с интенсивностью 7%; m/z 192 с интенсивностью 3%, m/z 178 ($[M-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 160 с интенсивностью 5%, m/z 148 с интенсивностью 6%, m/z 134 с интенсивностью 3%, m/z 120 ($[M-\{CH_2-CH(CH_3)-O\}-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 71%, m/z 105 с интенсивностью 12% и m/z 91 с интенсивностью 24%.

Выброс этокси-группы из молекулярного иона наблюдается для всех оксипропилированных производных анилина и является характеристичным.

Обработка спектров протонного ядерно-магнитного резонанса и их сопоставление с данными масс-спектрометрии позволяет количественно установить структурный и изомерный состав образующихся продуктов. Четыре дуплета (м.д. 6,4 – 7,0) образованных протонами бензольного кольца, расположенными в орто-положении, что свидетельствует о четырех различных соединениях. Крайний левый дуплет можно соотнести с протонами NH-группы, находящимися при 5,6 м.д., отношение интегральных интенсивностей равно 2:1. Дуплет в области 4,8 – 5 м.д. относится к третичному диоксипропилированному п-толуидину со структурой IV.

Обращает на себя внимание факт наличия двух равнозначных спиновых систем, образованных протонами бензольного кольца, расположенными в орто-положении в области 6,60-6,75 м.д. Такое строение имеют соединения III и V (рисунок 1). Данные соединения могут образовываться только в случае изменения механизма взаимодействия окиси пропилена и окиспропилированных продуктов. Раскрытие окисного цикла по «нормальному» и «аномальному» пути становится равновероятным.

Данное предположение подтверждается содержанием соединения IV (~4,8 %), образующегося только из соединения II, что соответствует половине от исходного количества. Если принять за основу тот факт, что вероятность раскрытия окисного цикла не меняется, то содержание соединения IV не могло бы быть более 0,7%, что противоречило бы данным хроматографии и ЯМР- спектроскопии. В литературе описаны случаи изменения механизма реакции под действием ряда соединений [1], но все они имели отношения к взаимодействию окиси со спиртами. Также известно, что на вероятность направления раскрытия цикла значительно влияет pH среды. При

уменьшении значения данного показателя содержание обоих изомеров становится равновероятным.

Выводы

В работе изучена структура и изомерный состав образующихся продуктов взаимодействия окиси пропилена с п-толуидином методами масс-спектрометрии и ЯМР ¹H-спектроскопии. Установлено, что характерным на масс-спектрах всех соединений является выброс этокси- группы из молекулярного иона. Показано изменение механизма взаимодействия окиси пропилена и образовавшихся ароматических аминоспиртов.

Литература

1. М.С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные, М. Государственное научно-техническое издательство химической литературы (1961).
2. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский, Н.И. Ионова. Особенности синтеза стабилизирующих систем. Вестник Казанского технологического университета, №3, Ч.1 (2009) 52–56.
4. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский. Влияние состава олигомерных аминных стабилизаторов на термоокислительное старение вулканизатов. Каучук и резина, №6 (2009) 12–13.
5. Н.И. Ионова, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева, С.К. Курлянд, Е.Г. Мохнаткина. Влияние особенностей структуры окиспропилированных ароматических аминов на физико-механические свойства резиновых смесей. Сообщение 2. Каучук и резина, №1 (2011) 9–12.
6. Ярулина, Г.Р. Кинетические закономерности окиспропилирования анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. – 2011. - №7. – с. 37 – 41.
7. Э. Претч. Определение строения органических веществ. Таблицы спектральных данных, М. БИНОМ. Лаборатория знаний (2006).
8. А.Т. Лебедев. Масс-спектрометрия в органической химии, М. БИНОМ. Лаборатория знаний (2009).