

Введение Простые полиэфиры находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в качестве антикоррозионных присадок, поверхностно - активных веществ, присадок к топливам и смазочным маслам и т.д. [1]. Расширяя спектр стартовых веществ для анионной полимеризации окиси пропилена можно варьировать структуру получаемого простого полиэфира и его свойства [2,3]. В настоящей работе поставлена задача по определению структуры простого полиэфира окиси пропилена и его молекулярно-массовых характеристик. Экспериментальная часть Регистрацию спектров ЯМР для окиспропилированных ароматических аминов проводили на спектрометре 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 по схеме GARP [4]. 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 [3]. Двумерные корреляционные спектры ЯМР COSY-90, HSQC, HMBC зарегистрированы на оптимальных полосах частот с объёмами выбранных данных 4К * 1К (COSY-90) и 8К * 1К (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 140Гц. 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 (4К*4К 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 8К * 1К с использованием лоренцевого фильтра (с параметром уширения 1 Гц для координаты протонов и 20-30 Гц для углеродной координаты). Регистрацию спектров ЯМР проводили для растворов окиспропилированных ароматических аминов в дейтеродиметилсульфоксиде и дейтерохлороформе (производитель ALDRICH, поставщик Химмед) при температуре 303 К, основным растворителем был дейтеродиметилсульфоксид.

Выбор диметилсульфоксида в качестве основного растворителя в настоящей работе обусловлен, с одной стороны, тем, что оксипропилированные ароматические амины в нем хорошо растворяются и, с другой стороны, диметилсульфоксид за счёт образования водородных связей с гидроксильной и амино группами замедляет обменные процессы с участием активных протонов и делает их сигналы весьма информативными в структурных отнесениях за счёт дальних констант $3J(\text{HXCH})$, которые могут проявляться в протонных спектрах и двумерных спектрах COSY, и дальних констант спин-спинового взаимодействия 13C-H через две связи $2J(\text{HXC})$ и через три связи $3J(\text{HXCC})$, которые могут быть надёжно зарегистрированы в двумерных спектрах HMBC [5]. Обсуждение результатов. Анализ процесса взаимодействия окиси пропилена и анилина позволяет предложить следующую структуру исследуемого ароматического аминспирта (рисунок 1). Рис. 1 – Структура молекулы полиоксипропилированного анилина

Основной для отнесения сигналов в спектрах ЯМР данного образца послужили сигналы протонов и углеродов двух концевых фрагментов: со стороны ароматики и со стороны конечного остатка с гидроксильной группой. Рис. 2 – Спектр ЯМР 1H образца МОРА-16 (DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”) Рис. 3 – Спектр ЯМР 13C образца МОРА-16 (DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”). Отнесение ароматических протонов однозначно вытекает из отнесения сигналов в образце мономера. Крайне полезным является сигналы группы Со в спектре HMBC, который даёт кросс-пик с протоном при азоте группы NH за счет константы спин-спинового взаимодействия 13C-H через три связи ($3J_{\text{Co-Ci-N-H}}$). Исходя из интеграла данного протона можно сделать однозначный вывод, что данный полимер является моно-замещённым по атому азота. В этом же спектре виден ещё один кросс-пик иминного протона с метиленовыми протонами группы CH₂. Таким образом, структура полимера становится явной. Далее двумерный спектр COSY позволяет идентифицировать протоны группы СН, отмеченной номером 2 и метильной группы 3. Этот же спектр позволяет отнести группу СН с номером 2m и вслед за ней оставшиеся сигналы групп 1m и 3m. Сигналы основного полимера (группы 1n, 2n, 3n) являются наиболее интенсивными в спектрах, поэтому однозначно определяются из совокупности COSY, HSQC, HMBC. Рис. 4 – Спектр ЯМР COSY образца МОРА-16 (DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”) Итоговая структура полимера в образце МОРА-16 представлена на рисунке 1, отнесение сигналов дано в таблице 1. Весьма интересным является интегрирование спектра ЯМР 1H , по результатам которого можно сделать вывод о средней степени оксипропилирования, которая в данном образце составляет 16. Молекулярно-массовые характеристики исследуемого образца представлены в таблице 2. Таблица 1. Данные ГПХ- хроматограмм

Образец	Mn	Mw	Полидисперсность
МОРА-16	852	1371	1,6102

Таблица 2. Параметры спектров ЯМР 1H и 13C образца МОРА-16 (раствор в DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”) Ядра 13C Протоны 1H Тип ядра dC (м.д.) Тип ядра dH (м.д.)

Мульти-плетность КССВ, Гц - - NH 5.32 br. S - C1 48.39 H1 2.97 - 3.08 M - C2 74.04; 74.02; 73.96; 73.94 H2 3.60 Sx 5.80 C3 18.00; 17.95 H3 1.13 D 6.50 C1m 65.36; 65.26; 65.24 H1m 3.18 - 3.24 M - C2m 74.40; 74.38; 74.29; 74.26 H2m 3.66 Sx 6.10 OH 4.38 br. S - C3m 20.27; 20.24 H3m 1.02 D 6.20 C1n 72.27; 72.47 H1nL 3.41-3.45 br. M - H1nR 3.31-3.35 br. M - C2n 74.51; 74.62; 74.71 H2n 3.48 Qt 5.4 C3n 17.21; 17.26; 17.31 H3n 1.04 D 5.80 Ci 148.84 - - - Co 112.09 Ho 6.58 D 7.8 Cm 128.80; 128.82 Hm 7.045 T 7.5 Cp 115.63; 115.65 Hp 6.51 T 7.4 Выводы В работе методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C изучена структура, и молекулярные характеристики простого полиэфира окиси пропилена методами ЯМР и ГПХ.