

Д. Н. Земский

СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОСТОГО ПОЛИЭФИРА ОКСИ ПРОПИЛЕНА

Ключевые слова: ароматический аминоспирт, структура

Исследованы методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектры исследуемого простого полиэфира окиси пропилена. Совместный анализ экспериментальных данных спектров ЯМР позволил установить структуру образующего продукта.

Keywords: aromatic amino alcohol, structure

Investigated by the methods of NMR ^1H and ^{13}C spectra of the investigated amino alcohol - dihydroxypropylated aniline. The joint analysis of the experimental data of NMR spectra allowed to establish the structure of forming a dihydroxypropylated aniline.

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 пропилен можно варьировать структуру получаемого простого полиэфира и его свойства [2,3].

В настоящей работе поставлена задача по определению структуры простого полиэфира окиси пропилен 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 прохождений со временем выборки данных 4 с и с релаксационной задержкой 2 с для спектров ЯМР ^1H и 16384 прохождения 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 за-

держками 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 окиспропилированные 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 $^3J_{\text{HCH}}$, которые могут проявляться в протонных спектрах и двумерных спектрах COSY, и дальних констант спин-спинового взаимодействия ^{13}C -H через две связи $^2J_{\text{HXC}}$ и через три связи $^3J_{\text{HXC}}$, которые могут быть надежно зарегистрированы в двумерных спектрах HMBC [5].

Обсуждение результатов.

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

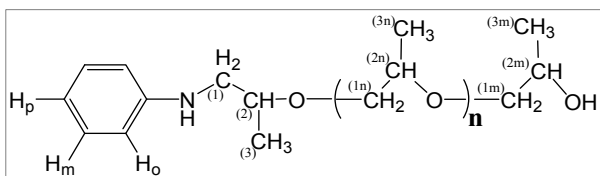


Рис. 1 – Структура молекулы полиоксипропилированного анилина

Основой 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.

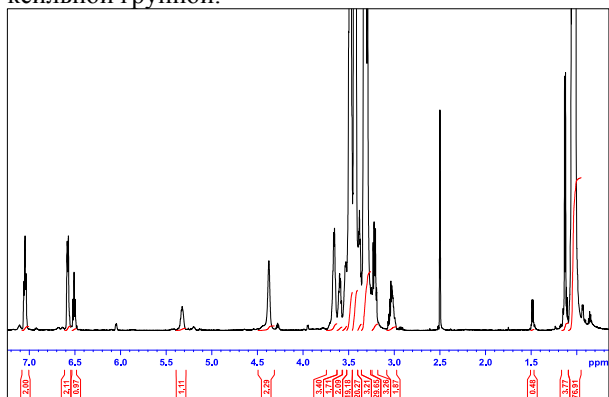


Рис. 2 – Спектр ЯМР ^1H образца МОРА-16 (DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”)

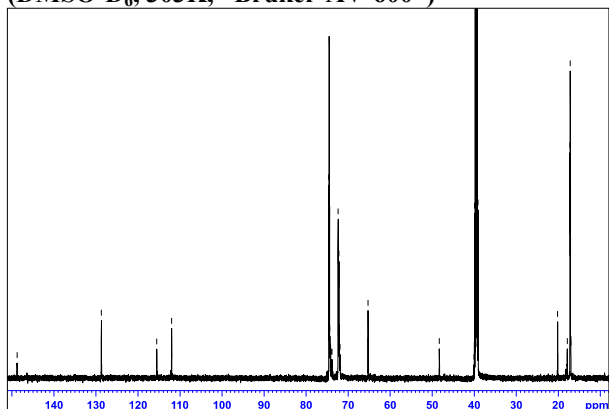


Рис. 3 – Спектр ЯМР ^{13}C образца МОРА-16 (DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”).

Отнесение ароматических протонов однозначно вытекает из отнесения сигналов в образце мономера. Крайне полезным является сигналы группы C_o в спектре НМВС, который даёт кросс-пик с протоном при азоте группы NH за счет константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C -H через три связи ($^3J_{\text{C}_o\text{-C}_i\text{-N-H}}$). 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 CH, отмеченной номером 2 и метильной группы 3. Этот же спектр позволяет отнести группу CH с номером 2m и вслед за ней оставшиеся сигналы групп 1m и 3m.

Сигналы основного полимера (группы 1n, 2n, 3n) являются наиболее интенсивными в спек-

трах, поэтому однозначно определяются из совокупности COSY, HSQC, HMBC.

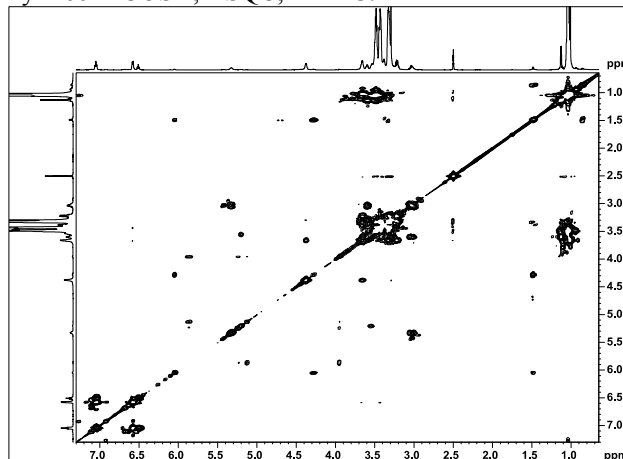


Рис. 4 – Спектр ЯМР COSY образца МОРА-16 (DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”)

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 ^{13}C образца МОРА-16 (раствор в DMSO-D₆, 303К, “Bruker-AV-600”)

Ядра ^{13}C		Протоны ^1H			
Тип ядра	δ_{C} (м.д.)	Тип ядра	δ_{H} (м.д.)	Мультиплетность	КСС В, Гц
-	-	NH	5.32	br. S	-
C ₁	48.39	H ₁	2.97 – 3.08	M	-
C ₂	74.04; 74.02; 73.96; 73.94	H ₂	3.60	Sx	5.80
C ₃	18.00; 17.95	H ₃	1.13	D	6.50
C _{1m}	65.36; 65.26; 65.24	H _{1m}	3.18 – 3.24	M	-
C _{2m}	74.40; 74.38; 74.29; 74.26	H _{2m}	3.66	Sx	6.10
		ОН	4.38	br. S	-
C _{3m}	20.27; 20.24	H _{3m}	1.02	D	6.20
C _{1n}	72.27; 72.47	H _{1nL}	3.41-3.45	br. M	-
		H _{1nR}	3.31-3.35	br. M	-
C _{2n}	74.51; 74.62; 74.71	H _{2n}	3.48	Qt	5.4
C _{3n}	17.21; 17.26; 17.31	H _{3n}	1.04	D	5.80
C _i	148.84	-	-	-	-
C _o	112.09	H _o	6.58	D	7.8
C _m	128.80; 128.82	H _m	7.045	T	7.5
C _p	115.63; 115.65	H _p	6.51	T	7.4

Выводы

В работе методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C изучена структура, и молекулярные характеристики простого полиэфира окиси пропилена методами ЯМР и ГПХ.

Литература

1. Малиновский, М. С. Окиси олефинов и их производные / М.С. Малиновский. – М.: Государственное научно – техническое издательство химической литературы, 1961.
2. Ярулина Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // *Вестник КГТУ*. – 2011. – №11. – с.146-149.
3. Ярулина Г.Р. Кинетические закономерности оксипропилирования анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // *Вестник КГТУ*. – 2011. - №7. – с.37-41
4. Дероум Э. “Современные методы ЯМР для химических исследований”, 1992, Мир, Москва, 403 с.
5. Claridge T.D.W., “*High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*”, 1999, Pergamon, Amsterdam, 382 p.

© Д. Н. Земский – канд. хим. наук, заведующий кафедрой ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».