

Г. Р. Ярулина, Н. И. Ионова, Д. Н. Земский

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ

β -ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Ключевые слова: изомеры ароматических аминоспиртов, автокатализ, взаимодействие анилина и п-аминодифениламина с окисью пропилена

Методами количественной спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии установлен изомерный состав синтезированных ароматических аминоспиртов. Образование вторичных аминов значительно ускоряет химическую реакцию, что обусловлено эффектом автокатализа.

Keywords: isomers of aromatic amino alcohols, autocatalysis, interaction of aniline and p-aminodiphenylamine with propylene oxide

The methods of quantitative ^1H NMR spectroscopy and mass spectrometry installed isomeric composition of the synthesized aromatic amino alcohols. Education secondary amines significantly accelerate the chemical reaction, due to the effect of autocatalysis.

Введение

Ароматические аминоспирты находят широкое применение в качестве поверхностно-активных веществ, присадок к моторным топливам и смазочным маслам [1, 2]. Использование данных соединений в составе топливных композиций весьма перспективно, т.к. позволяет не только увеличить антиокислительную стабильность последних, но и в ряде случаев повысить октановое число.

Данные соединения являются высокоэффективными комплексными ингредиентами вулканизаторов [3-6]. При их использовании (более чем в два раза при содержании 1-2 м.ч. на 100 м.ч. каучука) повышается конфекционная клейкость резиновых смесей, что определяет качество изготовления многослойных изделий, а также увеличивается стойкость последних к действию окислителей, динамических нагрузок и высоких температур.

Алкоголяты вторичных ароматических аминоспиртов являются эффективными стартовыми системами в процессах полимеризации диеновых мономеров и окисей олефинов.

Кинетические аспекты реакций раскрытия цикла окисей при взаимодействии с аминами рассмотрены в работах [1-4]. Установлено, что в случае использования оксидов несимметричного строения возможно раскрытие цикла по двум направлениям, с образованием вторичных аминоспиртов 95% и первичных аминоспиртов 5%.

Несмотря на то, что данной темой занимались длительное время, в настоящее время остаются вопросы, связанные с установлением изомерного состава образующихся N, N'- оксипропилированных ароматических аминов и вероятному направлению реакции при наличии двух и более реакционных центров, отличающихся основностью.

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

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использованы выпускаемые промышленностью вещества: окись пропилена (ГОСТ 23001-88), п-аминодифениламин (для синтезов, продукт №814648 фирмы Merck по каталогу 2002 года) и анилин (ГОСТ 5819-51).

Реакцию β -оксипропилирования ароматических аминов проводили в металлическом реакторе идеального смешения изотермического типа, контроль за степенью превращения реагентов осуществляли манометрически вследствие высокой упругости паров окиси пропилена.

В реактор объемом 350 мл помещали расчетное количество исходных реагентов, взятых исходя из мольного соотношения амин: окись равного 1:1,1, температура синтеза $100 \pm 0,5^\circ\text{C}$, окончание реакции определялось постоянным и неизменным значением парциального давления. Удаление непревращенного сырья из реакционной массы осуществляли на лабораторной ректификационной установке.

Состав образующихся продуктов определяли хроматографическим методом на приборе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 30 м и диаметром 0,32 мм в температурно-программируемом режиме (температуры $^\circ\text{C}$: детектора - 300, испарителя - 340, колонок - изотерма 140×5 мин, нагрев $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 275, затем изотерма 35 мин.; расходы мл/мин: воздух - 400, водород - 60, газа-носителя - 95; давление атм. 0,78). Неподвижная фаза - неполярный силикон SE-52.

Строение оксипропилированных производных исходных ароматических аминов исследовали методами количественной спектроскопии ЯМР ^1H на частоте 600,17 MHz 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 30м, внутренний диаметр 0.25 мм, неподвижная фаза - неполярный силикон SE-54, газ-носитель-гелий, режим работы: температура инжектора 270°C , начальная

температура печи хроматографа 60⁰С, после чего нагрев со скоростью 15⁰С/мин до 290⁰С (выдержка в течение 10 мин); режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250⁰С, сканирование в диапазоне 20-600 Да со скоростью 1 скан/с).

Обсуждение результатов.

Процесс взаимодействия анилина и окиси пропилена 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. Таким образом, образование продуктов может значительно ускорять химическую реакцию (эффект автокатализа) и существенным образом влиять на изомерный состав, изменяя механизм раскрытия цикла.

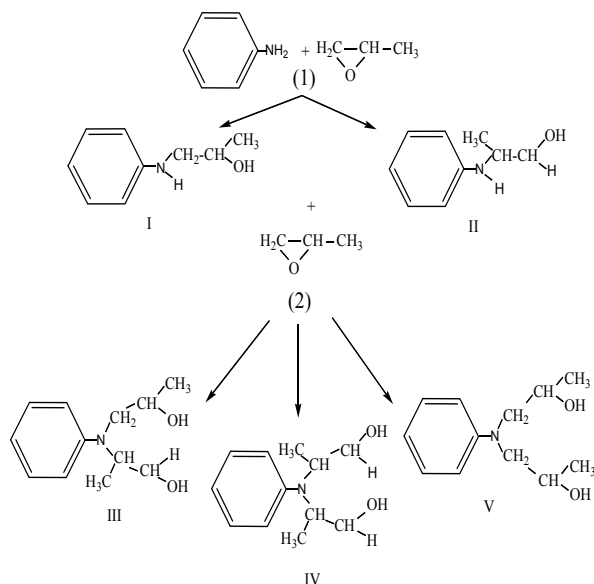


Рис. 1 – Схема реакций β-оксипропилирования анилина

Взаимодействие анилина и окиси пропилена при полной степени превращения реагентов протекает по направлению 1 и далее - продуктов и окиси пропилена по направлению 2. Развитие направления 1 приводит к образованию двух продуктов (соединение I и II рисунок 1), состав которых определялся хроматографически. Соединение I имеет время удерживания в колонке хроматографа 10,85 мин., соединение II времени удерживания 10,97 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.

Масс-спектр соединения I имеет следующие характеристические линии: m/z 151 (M^{+*}) с интенсивностью 15%; m/z 120 ($[M-\{CH_2-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 77 ($[M-\{NH-CH_2\}-\{CH_2-OH\}]^+$) с интенсивностью 15%.

Масс-спектр соединения II имеет следующие характеристические линии: m/z 151 (M^{+*}) с интенсивностью 44%; m/z 106 ($[M-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 77 ($[M-\{NH-CH_2\}-\{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 44%.

Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси представлен на рисунке 1 и представляет суперпозицию сигналов, отнесенных к следующим группам: 1,06 м.д. (CH₃); 2,8-3,5 м.д. (CH₂); 3,6-4,0 м.д. (CH); 4,5-5,2 (OH); 5,3-5,5 (NH); 6,4-7,1 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 рисунке 2).

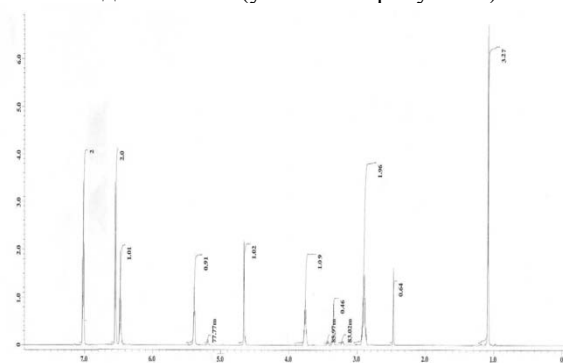


Рис. 2 – Спектр ЯМР ¹H реакционной смеси β-оксипропилирования анилина

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 (5,3 м.д.) является суперпозицией сигналов, соответствующих содержанию только продуктов I и II, содержащих одну группу – CH₂-CH(CH₃)-OH и отсутствует у продуктов полного замещения - III, IV и V, при интегральной интенсивности данного сигнала 0,91, можно рассчитать интенсивности других сигналов. Таким образом, в представленном продукте содержится: соединение со структурой I – 83%, II – 8%, суммарное количество изомеров третичного оксипропилированного анилина (соединения III, IV, V) – 9%.

Отнесение отдельных групп сигналов осуществлено с использованием 2D-экспериментов COSY. Установлено, что пик в области 5,17 м.д. принадлежит гидроксильной группе образующихся первичных аминоспиртов.

В работе методом четкой ректификации выделен чистый N,N'-диоксипропилированный анилин, 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 14,54 мин, для второго

14,65 мин., массовое соотношение первого компонента ко второму равно 0,97 к 1.

Масс-спектр соединения при времени удерживания 14,54 мин имеет следующие характеристические линии: m/z 209 (M^{+}) с интенсивностью 9%; m/z 189 с интенсивностью 2%, m/z 164 ($[M - \{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 146 с интенсивностью 4%, m/z 134 с интенсивностью 6%, m/z 120 с интенсивностью 4%, m/z 106 ($[M - \{CH_2 - CH(CH_3)-O\} - \{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 64%, m/z 91 с интенсивностью 16% и m/z 77 с интенсивностью 20%.

Масс-спектр соединения при времени удерживания 14,65 мин имеет следующие характеристические линии: m/z 209 (M^{+}) с интенсивностью 9%; m/z 178 с интенсивностью 2%, m/z 164 ($[M - \{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 100%; m/z 146 с интенсивностью 4%, m/z 134 с интенсивностью 6%, m/z 120 с интенсивностью 4%, m/z 106 ($[M - \{CH_2 - CH(CH_3)-O\} - \{CH(CH_3)-OH\}]^+$) с интенсивностью 64%, m/z 91 с интенсивностью 16% и m/z 77 с интенсивностью 20%.

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

Для более детального ответа на вопрос об изомерном строении N,N' диоксипропилированного анилина был использован метод протонного ядерного магнитного резонанса. Спектр, данного соединения представлен на рисунке 3.

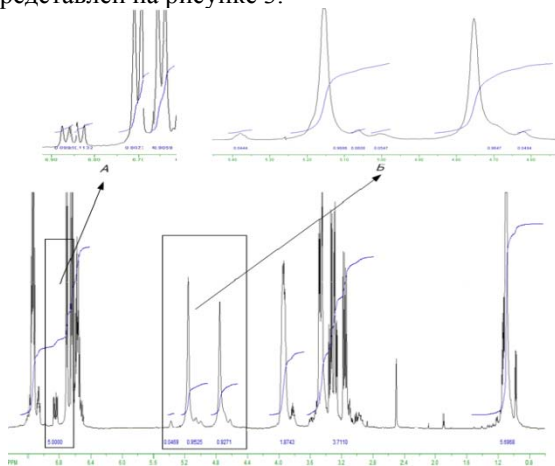


Рис. 3 – Спектр ЯМР 1H N,N' диоксипропилированный анилин

Обработка спектров протонного ядерного магнитного резонанса и их сопоставление с данными масс-спектрометрии позволяет количественно установить структурный и изомерный состав образующихся продуктов. На подспектре А, представленного на рисунке 3, видно четыре дуплета 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 5,38 м.д., отношение интегральных интенсивностей равно 2:1. Второй, слева направо, дуплет относится третичному диоксипропилиро-

ванному анилину со структурой IV, у которого гидроксилы расположены в области 5,08-4,95 м.д.

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 оксипропилированных продуктов. Раскрытие окисного цикла по «нормальному» и «аномальному» пути становится равновероятным.

Данное предположение подтверждается содержанием соединения IV (~5,5 %), 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 [2], но все они имели отношения к взаимодействию окиси со спиртами. Также известно, что на вероятность направления раскрытия цикла значительно влияет рН среды. При уменьшении значения данного показателя содержание обоих изомеров становится равновероятным [11-15].

В случае использования ароматических аминов, имеющих различные по реакционной способности атомы азота, процесс осложняется протеканием конкурирующих последовательно-параллельных реакций, что определяет их групповой и изомерный состав. Так при взаимодействии окиси пропилена и p -аминодифениламина, возможна реализация пяти различных вариантов раскрытия цикла. Вероятные пути реакции и структуры образующихся продуктов представлены на рисунке 4.

Анализ хроматограммы продуктов, образовавшихся при мольном соотношении амин: окись равном 1:1,5, показывает наличие двух пиков. В случае реализации направления 1 возможно раскрытие цикла окиси пропилена по нормальному и аномальному механизму [1], с преимущественным образованием вторичных аминоспиртов. Однако на хроматограмме наблюдается только один пик при времени удерживания 15,52 мин. В масс-спектре монооксипропилированного ПАДА выявлены следующие характеристические пики: m/z 242 (M^{+}) с интенсивностью 68%, m/z 197 ($[M - C_2H_5O]^+$) с интенсивностью 100%, m/z 167 ($[M - C_2H_5O - CH_2O]^+$) с интенсивностью 72%.

Для получения ответа на вопрос, протекает ли в условиях синтеза реакция по направлению 2, поставлена модельная реакция взаимодействия окиси пропилена с дифениламино. На манометрической установке экспериментально доказано, что в условиях синтеза реакция по направлению 2 не протекает. Следовательно, и направление 5 представляется маловероятным.

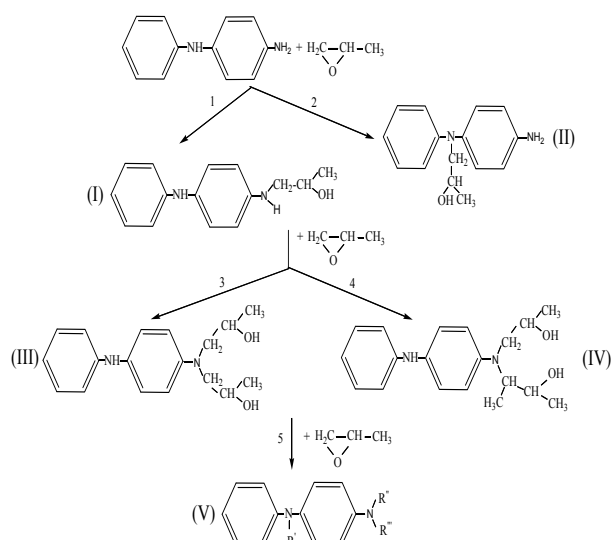


Рис. 4 - Схема возможных направлений присоединения окиси пропилена к ПАДА

Второй пик в хроматограмме (время удерживания 16,65 мин) приписан диоксипропилированному ПАДА, который образуется по реакциям 3 и, возможно 4. Масс-спектр диоксипропилированного ПАДА содержит характеристические линии m/z 300 (M^{+}) с интенсивностью 64%, m/z 255 ($[M - C_2H_5O]^+$) с интенсивностью 100%, m/z 197 ($[M - C_3H_6O - C_2H_5O]^+$, 64%), m/z 167 (50%).

Увеличение мольной концентрации окиси пропилена с 1,5 до 2,5 на 1 моль ПАДА приводит к появлению на хроматограмме еще одного пика (время удерживания 17,82 мин). Масс-спектр последнего продукта содержит сигналы с m/z 358 (M^{+}) с интенсивностью 40%, m/z 313 ($[M - C_2H_5O]^+$, 100%), m/z 209 (30%), m/z 181 (8%). Это соответствует триоксипропилированному ПАДА.

Выброс этокси-группы из молекулярного иона также наблюдается для всех оксипропилированных производных ПАДА, аналогично и оксипропилированным соединениям анилина.

Таким образом, взаимодействие окиси пропилена и п-аминодифениламина, также как и взаимодействие с анилином интерпретировано нами как ступенчатый процесс, протекающий преимущественно по маршруту $1 \rightarrow 3 \rightarrow 6$ (рисунок 4).

Структура образующихся продуктов детально изучена методом спектроскопии ЯМР 1H . На рисунке 5 представлен спектр продукта синтеза при соотношении реагентов амин: окись пропилена равном 1:2,5.

Спектр ЯМР 1H реакционной смеси представляет весьма сложную суперпозицию сигналов в областях 1 м.д. (CH_3 - группы), 2,8 – 3,5 м.д. (CH_2 - группы), 3,5-4,0 (CH - фрагменты), 4,4 – 5,1 (OH - группы) и 6,4 – 7,7 м.д. (протоны ароматических колец и NH - фрагмента между двух ароматических колец). Отнесение отдельных групп сигналов осуществлено с использованием 2D-экспериментов COSY. Интегральные интенсивности отдельных сигналов в этих областях спектра ЯМР 1H , относящихся к разным продуктам синтеза – с одной (I), двумя (III и IV) и тремя (V) присоединенными молекулами окиси пропилена позволяют количественно

охарактеризовать содержание каждого из них (указано на рисунке 2). Дублетный характер большинства сигналов обусловлен наличием в каждом заместителе $-CH_2-CH(CH_3)-OH$ ассиметричного атома углерода. Расчет содержания отдельных продуктов осуществлялся следующим образом. Интегральная интенсивность ароматических протонов каждого продукта соответствует 9 протонам, тогда как все остальные сигналы имеют интенсивность, пропорциональную содержанию соответствующих фрагментов продуктов I, III, IV и V. Так, сигнал CH_3 - группы является суперпозицией сигналов, соответствующих 5% продукта I с одной группой $-CH_2-CH(CH_3)-OH$, 65% продуктов III и IV с двумя группами у одного (58%) или разных (7%) аминных атомов азота, 30% - с тремя, т.е. V. Такое содержание каждого продукта установлено из значений интегральных интенсивностей аминных протонов в области 7,5 м.д., относящихся к продуктам I (интенсивность $\sim 0,10$) и III (интенсивность $\sim 0,61$), а также интенсивностей отдельных сигналов гидроксильных групп в области 4,4-5,2 м.д.

Синглет с химическим сдвигом 2,3 м.д. - остаточные протоны растворителя ДМСО - d_6 . Область спектра, не содержащая сигналы (1,3 – 2,7 м.д.) не показана.

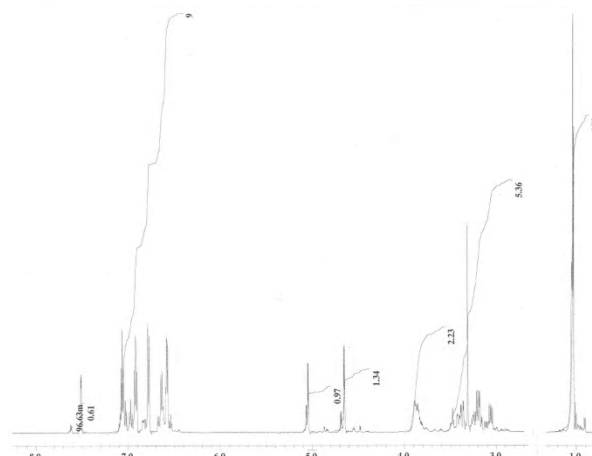


Рис. 5 - Количественный спектр ЯМР 1H продукта взаимодействия ПАДА с окисью пропилена при их мольном соотношении 1: 2,5, соответственно.

Выводы

В работе изучена структура и изомерный состав образующихся продуктов взаимодействия окиси пропилена с анилином и п-аминодифениламино 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. Н.Н. Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М. Химия (1988).

2. М.С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные, М. Государственное научно-техническое издательство химической литературы (1961).
3. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский, Н.И. Ионова. Особенности синтеза стабилизирующих систем. *Вестник Казанского технологического университета*, №3, Ч.1 (2009) 52–56.
4. Г.Р. Ярулина. Структура монооксипропилированного анилина / Ярулина Г.Р., Земский Д.Н. // *Вестник Казанского технологического университета*, №11.- 2011. – с.146-149.
5. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский. Влияние состава олигомерных аминных стабилизаторов на термоокислительное старение вулканизатов. *Каучук и резина*, №6 (2009) 12–13.
6. Н.И. Ионова, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева, С.К. Курлянд, Е.Г. Мохнаткина. Влияние особенностей структуры оксипропилированных ароматических аминов на физико-механические свойства резиновых смесей. Сообщение 2. *Каучук и резина*, №1 (2011) 9–12.
7. P.K. Sundaram, M.M. Sharma. Bulletin of the chemical society of Japan, vol. 42 (1968) 3141–3147.
8. S. Siggia. Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. III Ed., John Wiley & Sons Inc., New York (1963) 423.
9. L.F. Fieser and M. Fieser. Organic Chemistry, III Ed., Reinhold Publishing Corp., New York (1958) 337.
10. Э. Претч. Определение строения органических веществ. Таблицы спектральных данных, М. БИНОМ. Лаборатория знаний (2006).
11. А.Т. Лебедев. Масс-спектрометрия в органической химии, М. БИНОМ. Лаборатория знаний (2009).
12. К.А. Красуский. ЖРХО, 40 (1908) 155.
13. К.А. Красуский. ЖРХО, 40 (1908) 159.
14. J. Levy, J. Sfiras. Bulletin of the chemical society, vol. 49 (1931) 1823.
15. W. Emerson. J. Am. Chem. Soc., №67 (1945) 516.

© **Г. Р. Ярулина** – ст. препод., каф. ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», yarulinagr@mail.ru; **Д. Н. Земский** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Н. И. Ионова** – ст. препод. той же кафедры.