Введение В настоящее время ароматические аминспирты 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 аминспиртов 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 -оксиалкилирования 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 1000C. 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 аминспирта использовался 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 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). В качестве растворителя использовался диметилсульфоксид, так как он хорошо растворяет ароматические аминоспирты и в результате образования водородных связей диметилсульфоксида с гидроксильной и amino группами замедляет обменные процессы с участием активных протонов и делает их сигналы весьма информативными в структурных отнесениях. Обсуждение результатов. Анализ процесса взаимодействия окиси пропилен 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 ассиметрический 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	δC (м.д.)	Тип ядра	δH (м.д.)	Мульти-плетность	КССВ, Гц
C1	61.34	H1L	3.53	DD	3.0; 15.0	H1R	3.06
DD	8.8; 15.0	C2	63.59	H2	3.96	M	OH
4.56	br.	S	C3	20.79	H3	1.133	D
6.24	C1'	59.72	H1'	3.25	M	-	C2'
64.28	H2'	4.01	M	OH'	5.23	br.	S
C3'	20.79	H3'	1.13	D	6.24	Ci	147.87;
148.78	- - - -	Co	112.30	Ho	6.7	D	8.22
Cm	128.25; 128.34; 128.45; 128.52	Hm	7.1	M	-	-	-

Ср 111.60;112.60; 15.26; Нр 6.55 М - В результате проведенного исследования можно утверждать, что структура образующегося ароматического аминспирта - N, N' - диоксипропилированный анилина точно доказана, метод ЯМР ^1H и ^{13}C позволил предположить вероятную структуру образующего продукта процесса β -оксиалкилирования 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ асимметричного атома углерода.