

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

## КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДЕЦЕНА-1 ПО ДАННЫМ ОДНО- И ДВУМЕРНОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

*В.В. Клочков, С.В. Ефимов, А.В. Клочков, А.Р. Юльметов, А.В. Аганов*

### Аннотация

Исследованы теоретические спектры ЯМР возможных продуктов реакции олигомеризации децена-1. Совокупное рассмотрение результатов двумерных HSQC ЯМР-экспериментов, наблюдаемых и рассчитанных величин химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  метильных групп, а также изменение интенсивностей сигналов в исследуемых образцах позволило определить как экспериментальные значения химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп химических соединений, так и количественный состав исследованных образцов.

**Ключевые слова:** ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия, двумерная HSQC ЯМР-спектроскопия, олигомеризация, децен-1.

### Введение

Исследование химического строения углеводов, получаемых в результате реакции олигомеризации децена-1, несомненно, представляет научный и практический интерес, поскольку продукты реакции определяют компонентный состав производимых синтетических масел [1, 2]. Детальная информация о качественном и количественном составе синтетических масел, в свою очередь, позволяет научно обосновать как особенности их промышленного использования, так и технологические подходы к продлению их «работоспособности». Решение подобной задачи доступно лишь методу спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения [3, 4] в совокупности с химическими методами. Сказанное выше определяет актуальность проведения исследований по разработке подходов определения качественного и количественного состава масляных фракций.

### Экспериментальная часть

Регистрация ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц) и  $^{13}\text{C}$  (125.69 МГц) спектров продуктов реакции олигомеризации децена-1 проводилась на ЯМР-спектрометре «AVANCE II<sup>TM</sup>-500» фирмы «Bruker». В качестве образцов применяли растворы соединений в хлороформе ( $\text{CDCl}_3$ ), концентрации веществ составляли 15–25% (весовых). При записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  использовали 90°-ные импульсы, а задержки между импульсами равнялись 2 с; ширина спектра была 15 м.д.; число накоплений от 10 и более. При записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  применяли 45°-ные импульсы и широкополосную развязку от протонов; задержки между импульсами

равнялась 2 с; ширина спектра была равной 200 м.д., число накоплений от 4000 до 8000 с цифровой экспоненциальной фильтрацией с константой, равной 2–4 Гц. По двумерным спектрам 2D HSQC [5–7] проводили отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов реакции олигомеризации децена-1.

### Обсуждение результатов

Из множества видов синтетических основ масел наиболее удовлетворяющим по многим параметрам оказались полиальфаолефины (ПАО). Сырьем для ПАО служат децены – непредельные линейные углеводороды, родственники этилена, по внешнему виду напоминающие сжиженный газ. В химической реакции из комбинаций деценовых молекул образуется ряд олигомеров. Отсутствие линейных парафинов в маслах, полученных в результате такого процесса (ПАО-масла – ПАОМ), снижает естественную температуру застывания до очень низких значений, а отсутствие случайных молекул малого размера обеспечивает низкую летучесть синтетических базовых масел по сравнению с минеральными.

В качестве ожидаемых продуктов реакции олигомеризации децена-1 могут быть производные октана, включая димерные, тримерные и тетрамерные формы, причем само количество этих продуктов может измеряться десятками, а алкильные цепи находятся в состоянии быстрого вращения относительно одинарных С–С-химических связей [8–10]. Прежде всего в смеси может присутствовать нормальный декан как результат восстановления децена-1 [ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$ , соединение (I)]. Кроме того, в смеси могут присутствовать такие изомерные структуры, как различно замещенные метил-нонаны [2Me-нонан,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$  (II); 3Me-нонан,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  (III); 4Me-нонан,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$  (IV); 5Me-нонан,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$  (V)]. Появление этих изомерных структур в результате реакции олигомеризации альфа-олефинов описано в литературе, и нужно учитывать этот факт при анализе спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов реакции олигомеризации децена-1. Димерные структуры в смеси продуктов представляют собой пять изомерных соединений, имеющих в своем составе 20 атомов углерода. Прежде всего это алкильная углеводородная цепь  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$  (VI). Следующие четыре структуры описываются общей формулой R-замещенные-деканы, где в качестве алкильного заместителя R рассматривается группа  $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$  [2R-декан,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$  (VII); 3R-декан,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$  (VIII); 4R-декан,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  (IX); 5R-декан,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$  (X)].

В качестве возможных тримерных структур были рассмотрены 36 изомерных соединения, содержащих в своем остове 30 углеродных атомов. Условную общую формулу для этих соединений можно задать следующим образом:  $n\text{R}(n'\text{R}')$ -деканы (такая условность обусловлена необходимостью идентичного ЯМР-описания димерных и тримерных структур) [2R(1'R')-декан,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ , где  $\text{R} = -\text{CH}(\text{R}')-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$ , а  $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$  (здесь и далее во всех случаях, относящихся к тримерным структурам) (XI); 2R(2'R')-декан,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ , где  $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}')-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$  (XII); 2R(3'R')-декан,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ , где  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{R}')-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$  (XIII); 2R(4'R')-

декан,  $\text{CH}_3\text{-CH(R)-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , где  $\text{R} = \text{-(CH}_2)_3\text{-CH(R')-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$  (XIV); 2R(5'R')-декан,  $\text{CH}_3\text{-CH(R)-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , где  $\text{R} = \text{-(CH}_2)_4\text{-CH(R')-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$  (XV); 2R(6'R')-декан,  $\text{CH}_3\text{-CH(R)-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , где  $\text{R} = \text{-(CH}_2)_5\text{-CH(R')-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$  (XVI); 2R(7'R')-декан,  $\text{CH}_3\text{-CH(R)-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , где  $\text{R} = \text{-(CH}_2)_6\text{-CH(R')-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$  (XVII); 2R(8'R')-декан,  $\text{CH}_3\text{-CH(R)-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , где  $\text{R} = \text{-(CH}_2)_7\text{-CH(R')-(CH}_2\text{)-CH}_3$  (XVIII); 2R(9'R')-декан,  $\text{CH}_3\text{-CH(R)-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , где  $\text{R} = \text{-(CH}_2)_8\text{-CH(R')-CH}_3$  (XIX)]. Точно таким же образом определяются 3R(1'R'-9'R')-деканы (соединения (XX)-(XXVIII)), 4R(1'R'-9'R')-деканы (соединения (XXIX)-(XXXVII)) и 5R(1'R'-9'R')-деканы (соединения (XXXVIII)-(XLVI)).

Поскольку ожидаемое количество соединений в смеси велико, а их структуры близки по химическому составу, то на первом этапе было проведено теоретическое исследование возможностей спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  к решению задач качественного и количественного состава ПАО, полученных при олигомеризации децена-1. Были проведены теоретические расчеты спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  химических соединений (I)-(XLVI) с помощью программы ADC, входящей в состав программного обеспечения ЯМР-спектрометра «AVANCE II<sup>TM</sup>-500» фирмы «Bruker». Эта программа позволяет рассчитывать ожидаемые значения химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  органических соединений на основании известных эмпирических закономерностей. Полный анализ данных этих расчетов позволил сделать вывод о возможности использования лишь спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп, входящих в состав продуктов реакции олигомеризации децена-1, поскольку величины химических сдвигов этих групп ядер оказались чувствительными к тому или иному замещению. Было также показано, что значения химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  спектров метильных групп отличаются по величине от аналогичных для метиленовых и метиновых атомов углеродов.

Ниже приведены рассчитанные с помощью программы ADC значения химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп химических соединений (I)-(XLVI) (в скобках, в м.д., относительно ТМС).

#### Мономерные структуры:

*n*-декан  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8\text{-CH}_3$  (14.0); 2Ме-нонан (С-1 – 22.7, С-2 – 22.7, С-9 – 14.1), 3Ме-нонан (С-1 – 11.3, С-3 – 19.0, С-9 – 14.1), 4Ме-нонан (С-1 – 14.7, С-4 – 19.1, С-9 – 14.0), 5Ме-нонан (С-1 – 14.0, С-5 – 19.2, С-9 – 14.0).

#### Димерные структуры:

В табл. 1 приведены рассчитанные ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги атомов углерода (м.д.) метильной группы в соединениях (VII)-(X) [ $\text{R} = \text{-(CH}_2)_9\text{-CH}_3$ ], в скобках приведены номера атомов углерода, к которым примыкает метильная группа.

#### Тримерные структуры:

В силу большого числа возможных тримерных структур, а также из-за повторяемости рассчитанных значений химических сдвигов ниже в табл. 2 собраны лишь характерные ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги метильных групп (первый углеродный атом в цепи) для тримерных соединений (XI)-(XLVI).

Из приведенных данных видно, что каждая из возможных мономерных, димерных и тримерных структур может быть однозначно описана с помощью спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп (в большей степени это относится к (1)  $\text{CH}_3$ ). Расчеты спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп тетрамерных форм показывают,

Табл. 1

Рассчитанные ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги атомов углерода (м.д.) метильных групп в соединениях (VII) – (X) [ $\text{R} = -(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ ]

	(1) $\text{CH}_3$	(10) $\text{CH}_3$	(20) $\text{CH}_3$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	13.1	–	13.1
2R-декан	20.9	14.0	14.05
3R-декан	11.7	14.07	14.05
4R-декан	14.5	14.05	14.05
5R-декан	14.26	14.0	14.05

Табл. 2

ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги (C-1) метильных групп для соединений тримерных соединений (XI)–(XLVI) [ $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ ]

	(1) $\text{CH}_3$
2R(11R')–2R(19R')-декан	19.6, 19.8, 19.9, 20.0
3R(11R')–3R(19R')-декан	10.6, 10.8, 11.2
4R(11R')–4R(19R')-декан	15.4, 15.5, 15.6
5R(11R')–5R(19R')-декан	14.3, 14.4

что их отличие от сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп тримерных форм не значительно, и поэтому соединения тетрамерных форм не могут быть различимы в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов олигомеризации децена-1. Отсюда при количественном анализе состава продуктов сигналы от тримерных форм будут включать в себя и сигналы возможных тетрамерных форм соединений.

Как следует из литературных данных [3, 4], для исследования химического состава соединений, содержащих алкильные цепи, ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^1\text{H}$  неинформативна в силу богатой и неинтерпретируемой спектральной картины, обусловленной наличием близко расположенных протонных групп. Поэтому, задача определения качественного и количественного состава масел на основе полиальфаолефинов (ПАОМ), полученных при олигомеризации децена-1, решалась исключительно на основании метода ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Экспериментальные ЯМР-исследования проведены для трех образцов продуктов реакции олигомеризации децена-1: ПАОМ-2, ПАОМ-4 и ПАОМ-6, различающихся степенью олигомеризации (образцы были предоставлены М.А. Демидовым, «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл»).

На рис. 1 приведен (в качестве примера) спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.69 МГц) продукта реакции олигомеризации децена-1 – ПАОМ-2 – в растворе  $\text{CDCl}_3$ .

Как видно из рис. 1, что ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналы в спектрах продуктов реакции олигомеризации децена-1 в растворе хорошо разделены и могут быть использованы при описании химической структуры соединений, входящих в состав продуктов олигомеризации.

На рис. 2 приведен двумерный HSQC ЯМР-спектр продукта реакции олигомеризации децена-1 – ПАОМ-2 (в растворе  $\text{CDCl}_3$ ), который позволяет соотнести сигналы протонов и сигналы соответствующих атомов углерода, используя кросс-пики в двумерном HSQC ЯМР-спектре. Как видно из рисунка, область

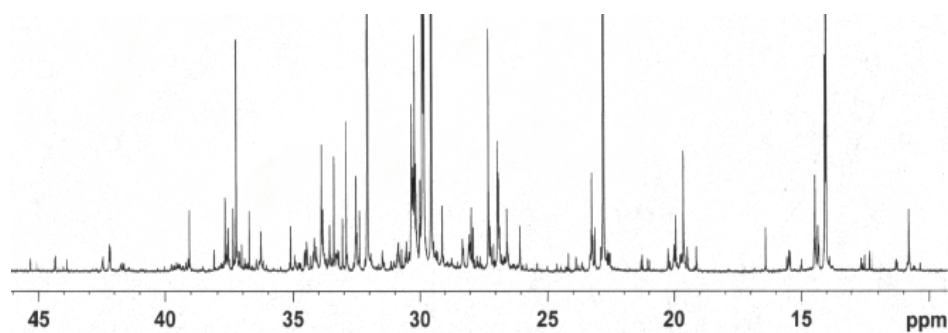


Рис. 1 Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.69 МГц) продукта реакции олигомеризации децена-1 – ПАОМ-2 – в растворе  $\text{CDCl}_3$

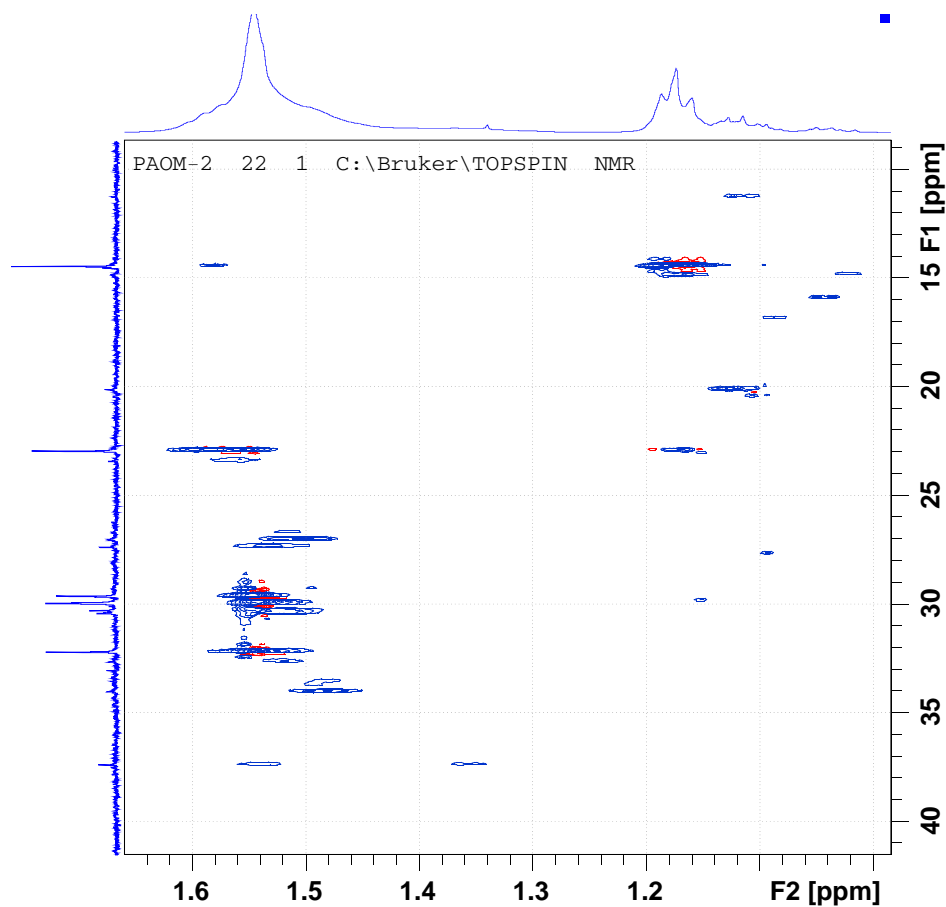


Рис. 2. Двумерный HSQC ЯМР-спектр продукта реакции олигомеризации децена-1 – ПАОМ-2 (в растворе  $\text{CDCl}_3$ ). ЯМР-спектр, расположенный сверху, относится к спектру ЯМР  $^1\text{H}$ , слева – к спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$

ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналов метильных групп (11.0–20.5 м.д) располагается отделено от остальной области сигналов и может, в связи с предварительными расчетами, использоваться для анализа химического состава соединений, входящих в состав продуктов олигомеризации.

Табл. 3

Количественный состав продуктов реакции олигомеризации децена-1 по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии (в мольных долях)

	ПАОМ-2	ПАОМ-4	ПАОМ-6
(I)	не более 0.02	не более 0.03	–
(II)	0.03	0.01	0.01
(III) + (IV)	0.03	0.01	0.07
(V)	0.03	0.02	0.02
(VI)	0.04	0.02	0.02
(VII)	0.22	0.10	–
(VIII)	0.08	0.03	–
(IX)	0.04	0.03	–
(X)	0.13	0.08	0.01
(XI)–(XIX)	0.15	0.31	0.42
(XX)–(XXVIII)	0.05	0.08	0.12
(XXIX)–(XXXVII)	0.03	0.06	0.10
(XXXVIII)–(XLVI)	0.15	0.22	0.23

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп в определенной мере соответствуют ожидаемым сигналам. Присутствуют два сигнала с большой интегральной интенсивностью и с химическими сдвигами 14.0 и 14.1 м.д. и 4 группы сигналов слабой интенсивности в областях 11.0, 14.3, 14.5 и 20.0 м.д.

Анализ интегральных интенсивностей сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  метильных групп продуктов реакции олигомеризации децена-1 позволил определить количественный химический состав этих образцов. В табл. 3 приведен качественный и количественный состав продуктов реакции олигомеризации децена-1, определенный таким способом для трех исследованных образцов. Во всех образцах присутствие мономерных соединений минимально и не превышает 0.03 мольных долей. Для ПАОМ-2 наблюдаются сигналы, относящиеся к димерным формам  $\text{CH}_3\text{--CH(R)--(CH}_2)_7\text{--CH}_3$  (VII) и  $\text{CH}_3\text{--(CH}_2)_3\text{--CH(R)--(CH}_2)_4\text{--CH}_3$  (X), где  $\text{R} = \text{--(CH}_2)_9\text{--CH}_3$ , доли которых равны 0.22 и 0.13. Содержание этих соединений в продуктах олигомеризации децена-1 уменьшается до минимальных значений, при переходе к образцам ПАОМ-4 и далее к ПАОМ-6. Для ПАОМ-2 наблюдаются также сигналы, относящиеся к тримерным формам 2R(11R') декан (XI) – 2R(19R') декан (XIX) и 5R(11R') декан (XXXVIII) – 5R(19R') (XLVI). В отличие от димерных соединений, содержание этих соединений в продуктах олигомеризации децена-1 увеличивается до максимальных значений при переходе к образцам ПАОМ-4 и далее к ПАОМ-6.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00077а) и Федерального агентства по образованию РФ (ДЗН №09-22).

### Summary

*V.V. Klochkov, S.V. Efimov, A.V. Klochkov, A.R. Yulmetov, A.V. Aganov.* Qualitative and Quantitative Composition of Decene-1 Oligomerization Products according to Data of One- and Two-dimensional NMR Spectroscopy.

A research has been carried out on theoretical NMR spectra of the possible products of decene-1 oligomerization reaction. The joint interpretation of results of two-dimensional

HSQC NMR experiments together with observed and calculated values of  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of methyl groups along with signal intensities change in the samples investigated made it possible to define both the experimental values of the chemical shifts NMR of  $^{13}\text{C}$  of methyl groups and quantitative composition of the investigated compounds.

**Key words:** NMR of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectroscopy, two-dimensional HSQC NMR spectroscopy, oligomerization, decene-1.

### Литература

1. *Kennedy J.P., Marechal E.* Carbocationic Polymerization. – N. Y.: Wiley, 1982. – 432 p.
2. *Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Кнерельман Е.Н., Давыдова Г.И., Васильева Л.П., Яруллин Р.С.* Олигомеризация децена-1 под действием каталитических систем Al – активатор алюминия – RCl, Al-RCl // *Высокомолекул. соед.* – 2008. – Т. 50, № 11. – С. 2001–2015.
3. *Breitmaier E., Woelter W.*  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Methods and application in organic chemistry. – Weinheim, New York: Verlag Chemie, 1978. – 322 p.
4. *Friebolin H.* Basic One- and Two Dimensional NMR Spectroscopy. – Weinheim; Basel; New York: Wiley-VCH, 1991. – 344 p.
5. *Ernst R.R., Bodenhausen B., Wokaun A.* Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1987. – 610 p.
6. *Van der Ven, Frank J.M.* Multidimensional NMR in liquids: basic principles and experimental methods. – New York; Toronto: Wiley-VCH, 1995. – 399 p.
7. *Berger S., Braun S.* 200 and More NMR Experiments. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 810 p.
8. *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy / Eds. L.M. Jackman, F.A. Cotton.* – New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1975. – 660 p.
9. *Sandstrom J.* Dynamic NMR Spectroscopy. – London: Acad. Press, 1982. – 226 p.
10. *Oki M.* Application of dynamic NMR spectroscopy to organic chemistry. – N. Y.: VCH Publ., Inc. 1985. – 423 p.

Поступила в редакцию  
12.05.09

---

**Клочков Владимир Васильевич** – доктор химических наук, профессор кафедры общей физики Казанского государственного университета.

E-mail: [vladimir.klochkov@ksu.ru](mailto:vladimir.klochkov@ksu.ru)

**Ефимов Сергей Владимирович** – аспирант кафедры общей физики Казанского государственного университета.

**Клочков Антон Владимирович** – аспирант кафедры молекулярной физики Казанского государственного университета.

**Юльметов Айдар Рафаилович** – кандидат физико-математических наук, инженер кафедры общей физики Казанского государственного университета.

**Аганов Альберт Вартанович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Казанского государственного университета.