

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР (1D И 2D) СТРУКТУРЫ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРА ПОЛИОЛА BOLTORN H<sub>2</sub>O–COOH И КОМПЛЕКСА Co<sub>12</sub>[BH<sub>2</sub>O(COOH)] НА ЕГО ОСНОВЕ

Ф.Х. Каратаева, М.В. Резепова, А.Р. Юльметов, М.Г. Кутырева,  
Г.А. Кутырев, Н.А. Улахович

### Аннотация

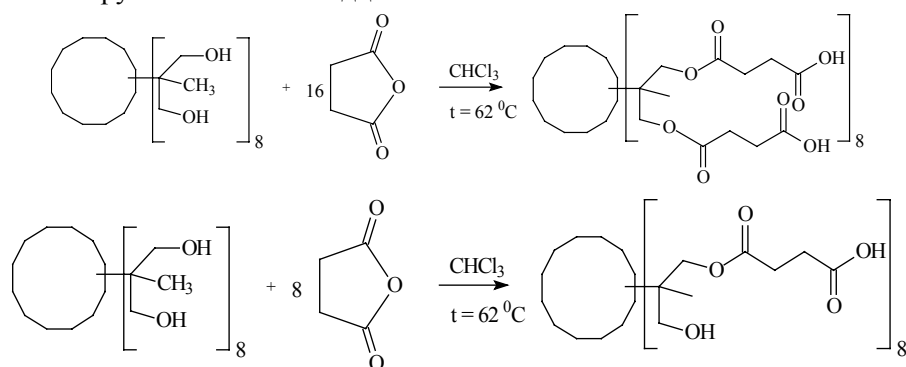
Методом одно- и двумерной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C изучена структура гиперразветвленного полиэфира полиола BOLTORN H<sub>2</sub>O–COOH и комплекса Co<sub>12</sub>[BH<sub>2</sub>O(COOH)] на его основе. Показано, что соединения имеют нестереорегулярную структуру. Парамагнитные ионы Co(II) координированы как на поверхности молекулы, так и вблизи ядра.

**Ключевые слова:** макромолекула, полиол, BOLTORN H<sub>2</sub>O–COOH, гиперразветвленный полимер, Co<sub>12</sub>[BH<sub>2</sub>O(COOH)], кобальт, комплекс, координация, одно- и двумерная спектроскопия ЯМР, NOESY, химический сдвиг, кросс-пик.

### Введение

Направленная функционализация гиперразветвленных полимеров (ГРП) серии Boltorn серии H позволяет получать соединения с совершенно новым набором свойств, в том числе и высокоактивные модуляторы каталитической активности ферментов [1–3]. К числу таких ГРП относится химически модифицированное по конечным функциональным группам производное Boltorn H<sub>2</sub>O–OH – Boltorn H<sub>2</sub>O–COOH (**1**).

Присоединение янтарного ангидрида к Boltorn H<sub>2</sub>O–OH проходит на 50% и приводит к терминальной функционализации соединения (**1**) восемью карбоксильными группами из шестнадцати возможных:



Цель настоящей работы заключалась в определении методом одно и двумерной спектроскопии ЯМР структуры ГРП (1) и комплекса на его основе (2).

### 1. Экспериментальная часть

Все спектры ЯМР были записаны на многофункциональном импульсном спектрометре ЯМР с Фурье-преобразованием «Avance II» фирмы Bruker с рабочей частотой 500.13 МГц на ядрах  $^1\text{H}$  и 125.77 МГц на ядрах  $^{13}\text{C}$ . При записи одномерных спектров обычно использовались  $30^\circ$ -ные импульсы и задержки между сканами 2 с. Ширина спектра до 15 м.д., число накоплений до 64 (в зависимости от растворимости объекта). При записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовались  $30$ – $45^\circ$ -ные импульсы и широкополосная развязка от протонов. Задержка между сканами 0.2 с, ширина спектра 200 м.д., число накоплений от 300 до 4000. Применялась цифровая экспоненциальная фильтрация с  $\text{lb} = 1$ –3 Гц.

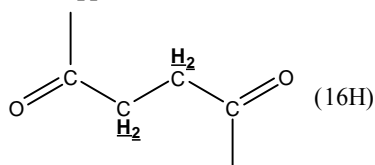
Стабилизация магнитного поля осуществлялась по сигналам дейтерия растворителя.

Запись двумерных спектров проводилась по стандартным методикам. Использовались импульсные последовательности с фазовыми циклами для уменьшения неточности калибровки импульсов. Число накоплений  $n_i$  для спектров COESY было не менее 4. Число повторений  $n_i$  по временному интервалу  $t_2$  для получения второй частотной оси выбиралось из условия  $n_i = (sw/1/2)$ , где  $sw$  – значение ширины спектрального окна.

### 2. Обсуждение результатов

**2.1. Структура Boltorn H20–COOH.** На основе сравнительного анализа данных одно- ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и двумерных спектров ЯМР соединения **1** в растворах  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  и DMSO сделано предположение о реализации нестереорегулярной структуры, содержащей восемь метильных групп: две линейные (L), пять дендритных (D) и одну терминальную группу, одновременно являющуюся и линейной (TL) (рис. 1). Следует отметить, что в сложных спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ГРП именно сигналы метильных групп качественно (тип замещения) и количественно (число групп каждого типа) отражают особенности структуры молекул [4–7]. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1** в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  при  $T_{\text{комн}}$  (рис. 2) в резонансной области метильных групп имеются три уширенных удвоенных сигнала с соотношением интегральных интенсивностей  $\text{TL} : \text{D} : \text{L} \sim 1 : 5 : 2$ .

В результате модификации Boltorn H20–OH янтарным ангидридом в молекуле Boltorn H20–COOH, кроме  $(\text{CH}_2\text{OR})$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_2$  и  $\text{CH}_2$  ядра [4]), имеется дополнительный фрагмент:



Сигналы метиленовых групп этого фрагмента в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  находятся при  $\delta \sim 2.55$ – $2.64$  м.д. Суммарная интегральная интенсивность всех сигналов групп  $\text{CH}_2$  соответствует их количеству в соединении **1**.

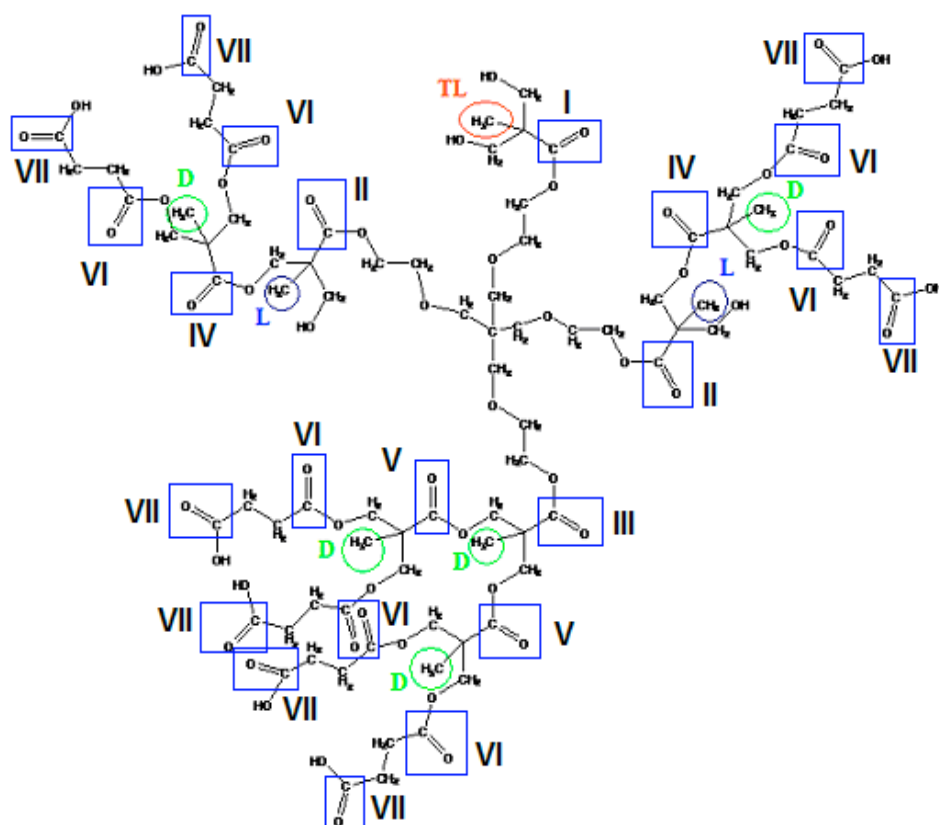
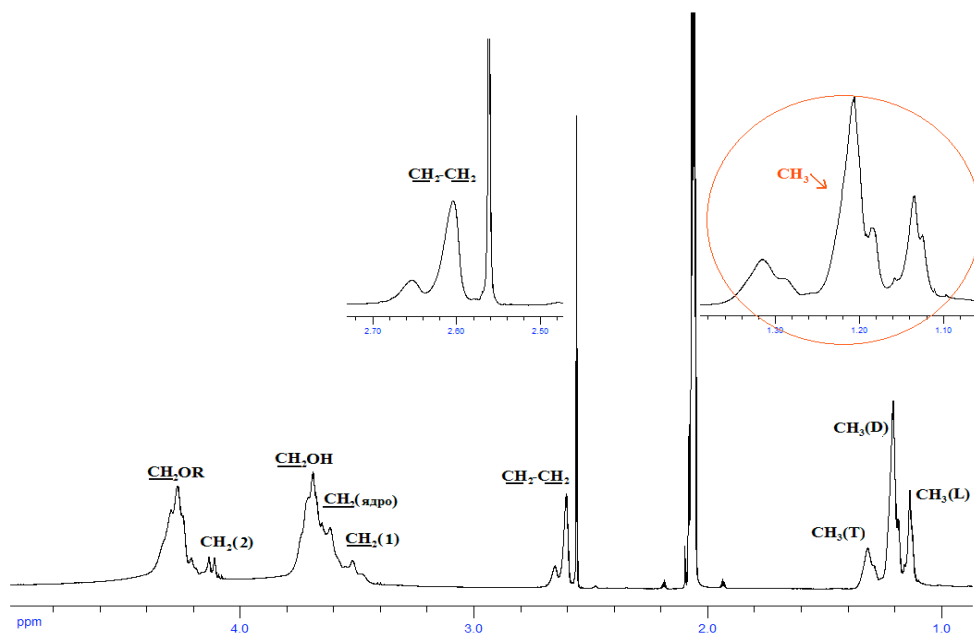


Рис. 1. Структура Voltom H20-COOH (1)

Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 1 в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

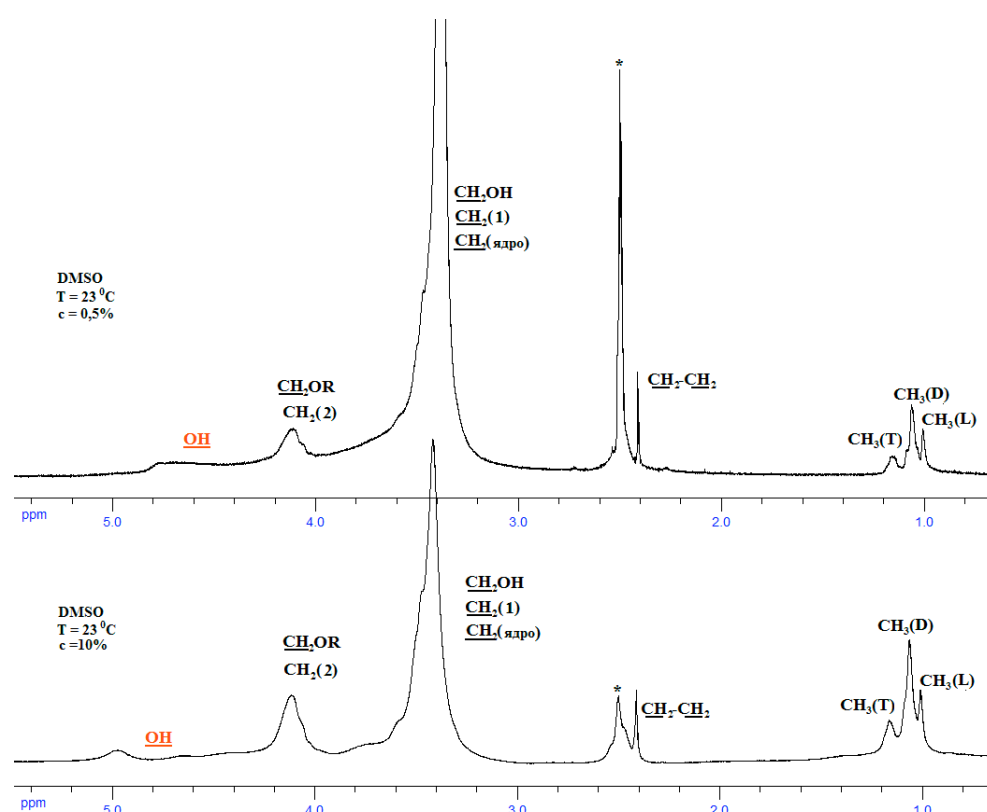


Рис. 3. Концентрационная зависимость спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1** в растворе DMSO (звездочкой обозначен сигнал растворителя)

Сигналы протонов  $\text{CH}_2$  этоксилированного ядра были идентифицированы с помощью двумерного эксперимента COSY, в котором имеются две пары кросс-пиков, характеризующих спин-спиновое взаимодействие между протонами этих групп.

При растворении в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  сигналы метиленовых протонов испытывают сильное уширение, сохраняющееся при разбавлении раствора в 20 раз (рис. 3). Кроме того, в отличие от раствора в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  [4], здесь появляется уширенный сигнал протонов гидроксильных групп, который при разбавлении сдвигается в сильные поля на 0.2 м.д.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  соединения **1**, как и спектр исходного ГРП Voltorn H20–OH [4], имеет сложный вид. Исключение составляют сигналы четвертичных атомов углерода и метильных групп, количество и соотношение интегральных интенсивностей которых соответствует терминальной функционализации ГРП восемью карбоксильными группами (рис. 1). Так, четвертичные атомы углерода L, D, TL и ядра резонируют при  $\delta$  52.2, 50.3, 48.3 43.5 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:5:1:1. В резонансной области метильных групп ( $\delta_{\text{C}} \sim 18$  м.д.) имеются четыре сигнала L, TL D, L (1 : 1 : 5 : 1), один из которых (L) удвоен (1 : 2).

Атомы углерода групп  $\text{CH}_2$  показывают сигналы в двух резонансных областях ( $\delta_{\text{C}} \sim 62\text{--}68$  и  $70\text{--}74$  м.д.). Соотнесение сигналов одноименных групп

в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проведено с помощью корреляционного эксперимента НМРС, способствующего индивидуальной идентификации сигналов внутри каждой из групп ядер углерода.

Идентификация сигналов метиленовых групп фрагмента янтарного ангидрида из-за их перекрывания с сигналами растворителя была осуществлена с помощью экспериментов НМРС и DEPT.

Соединение **1** содержит семь типов количественно различающихся групп  $\text{C}=\text{O}$  (рис. 1). С учетом этого в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  следовало ожидать появления семи сигналов с соотношением интегральных интенсивностей I : II : III : IV : V : VI : VII = 1 : 2 : 1 : 2 : 2 : 8 : 8 и близкими значениями химических сдвигов для атомов углерода групп II, III, IV, V, VI. Химические сдвиги групп I и VII из-за неодинакового химического окружения должны различаться (рис. 1). Действительно, в области  $\delta_{\text{C}=\text{O}} \sim 175.0$  м.д. имеется группа сигналов. Сигнал группы  $\text{C}=\text{O}$  (VII) утроен (1 : 2 : 1), что, вероятнее всего, обусловлено некоторой неэквивалентностью этих групп в трех цепях ГРП **1**, которые содержат по две, четыре и две группы ядер данного типа соответственно.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY соединения **1** содержит 3 пары кросс-пиков, имеющих отрицательные значения, что свидетельствует о проявлении ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) между протонами следующих групп:

- $\text{CH}_3(\text{D})$  и  $\text{CH}_2\text{OR}$ ,  $\text{CH}_2(2)$ ;
- $\text{CH}_3(\text{T})$  и  $\text{CH}_2\text{OR}$ ,  $\text{CH}_2(2)$ ;
- $\text{CH}_3(\text{L})$  и  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2(1)$ ,  $\text{CH}_2$  (ядро) (см. рис. 1).

Эти данные согласуются со структурными соотношениями в полиоле **1** (рис. 1).

Отсутствие кросс-пиков с участием гидроксильных протонов  $\text{OH}$  в спектре NOESY объясняется сильнейшим уширением, то есть практически отсутствием этих сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ .

Таким образом, совокупный анализ данных одно- и двумерных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  приводит к выводу о реализации нестереорегулярной структуры ГРП Boltorn H20–COOH с восемью терминальными карбоксильными группами.

**2.2. Структура комплекса  $\text{Co}_{12}[\text{BH}_2\text{O}(\text{COOH})]$ .** Комплекс (**2**) карбоксилированного Boltorn H20–COOH (**1**) с парамагнитными ионами  $\text{Co}(\text{II})$  содержит 12 ионов металла на один лиганд:



Сравнительный анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **1** и **2** в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  с точки зрения изменения величин химических сдвигов и отношения интегральных интенсивностей сигналов групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  (рис. 4) показал следующее:

– небольшой парамагнитный сдвиг испытывают сигналы фрагмента янтарного ангидрида  $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ , метиленовых протонов групп  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2(\text{ядро}) + \text{CH}_2(1)$ , групп  $\text{CH}_3(\text{T})$  и  $\text{CH}_3(\text{L})$ ;

– отношение интегральных интенсивностей сигналов групп  $\text{CH}_3:\text{CH}_2$  составляет  $\sim 1 : 3$  в соединении **1** и  $1 : 2$  в соединении **2** при неизменном количестве этих групп в каждом из соединений.

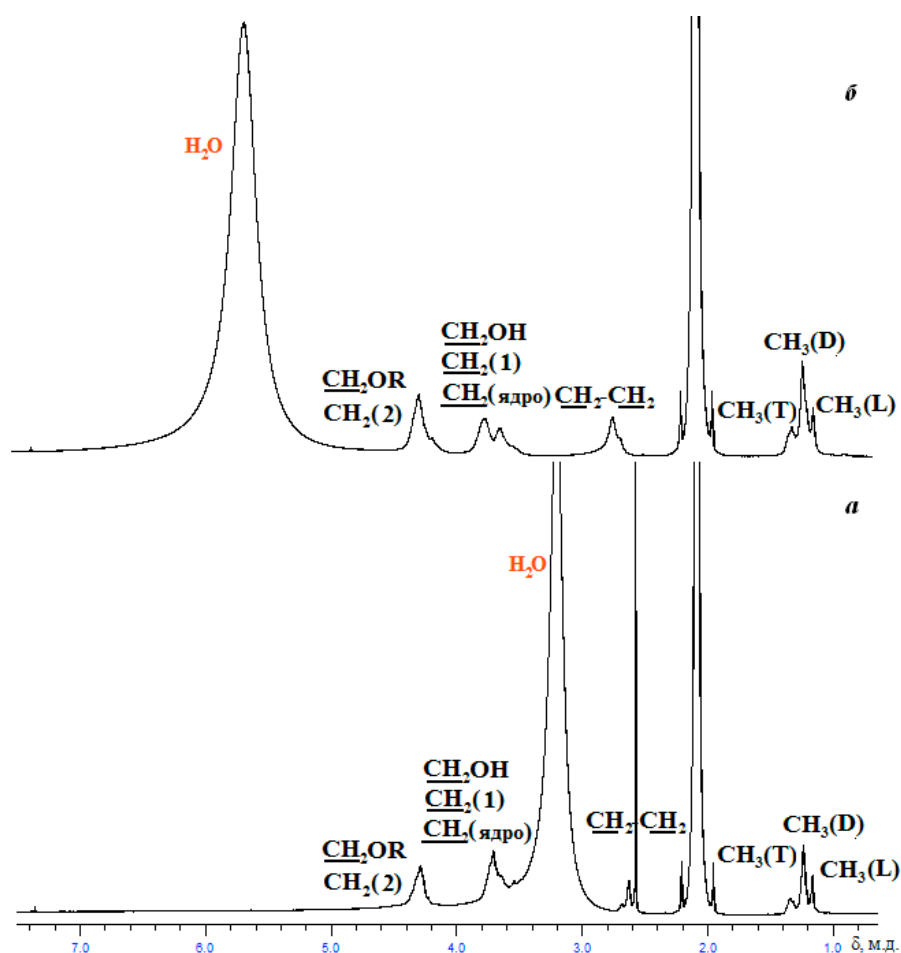


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1** (а) и **2** (б) в растворах  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

В свою очередь, сравнительный анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **1** и **2** показал сильное уширение сигналов всех атомов углерода в спектре комплекса. При этом наибольшие изменения испытывают сигналы четвертичных атомов углерода, карбонильных и метиленовых групп  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2(\text{ядро}) + \text{CH}_2(1)$ . Этот факт в совокупности с данными спектра ЯМР  $^1\text{H}$  свидетельствует о реализации структуры комплекса с координацией ионов  $\text{Co}(\text{II})$  не только на поверхности молекулы [изменения в резонансной области групп  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  (ЯМР  $^1\text{H}$ ) и  $\text{C=O}$  (ЯМР  $^{13}\text{C}$ )], но и вблизи ядра [изменения в резонансной области групп  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2(\text{ядро}) + \text{CH}_2(1)$ ] (рис. 5).

При растворении соединения **2** в растворе DMSO в протонном спектре наблюдаются слабоинтенсивные сигналы групп  $\text{OH}$  ( $\delta \sim 4.5\text{--}4.88$  м.д.), что, вероятнее всего, обусловлено сольватирующим влиянием DMSO, способствующим разрыву внутримолекулярных водородных связей, а значит, появлению индивидуальных сигналов групп  $\text{OH}$  (рис. б). Однако в двумерном спектре ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY кросс-пики с участием групп  $\text{OH}$  отсутствуют из-за слабой интенсивности сигналов.

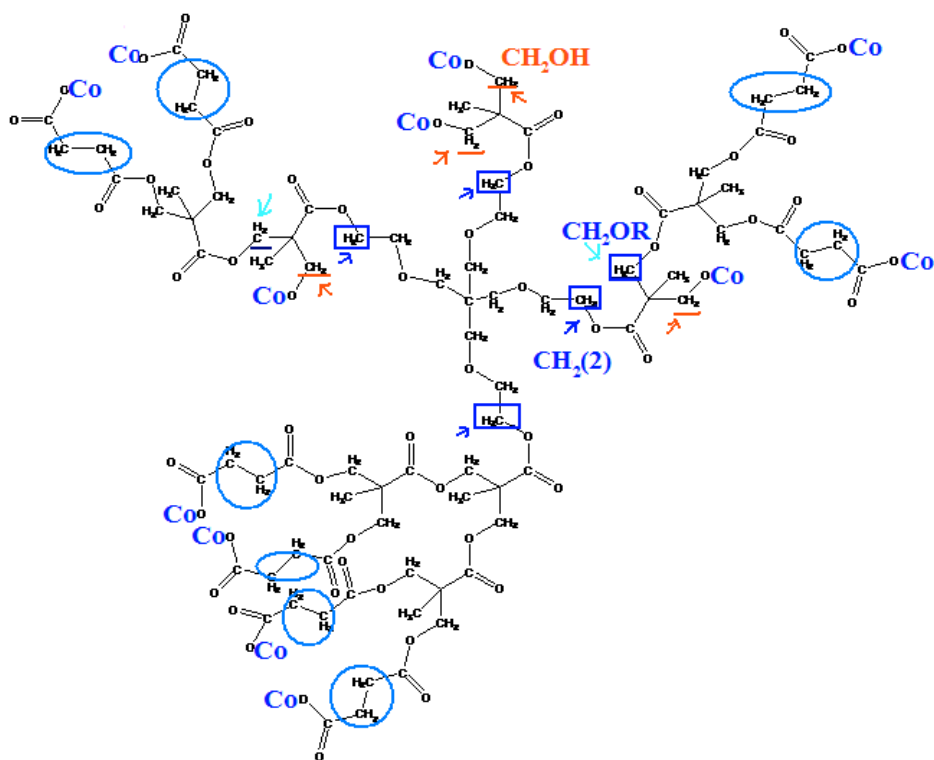
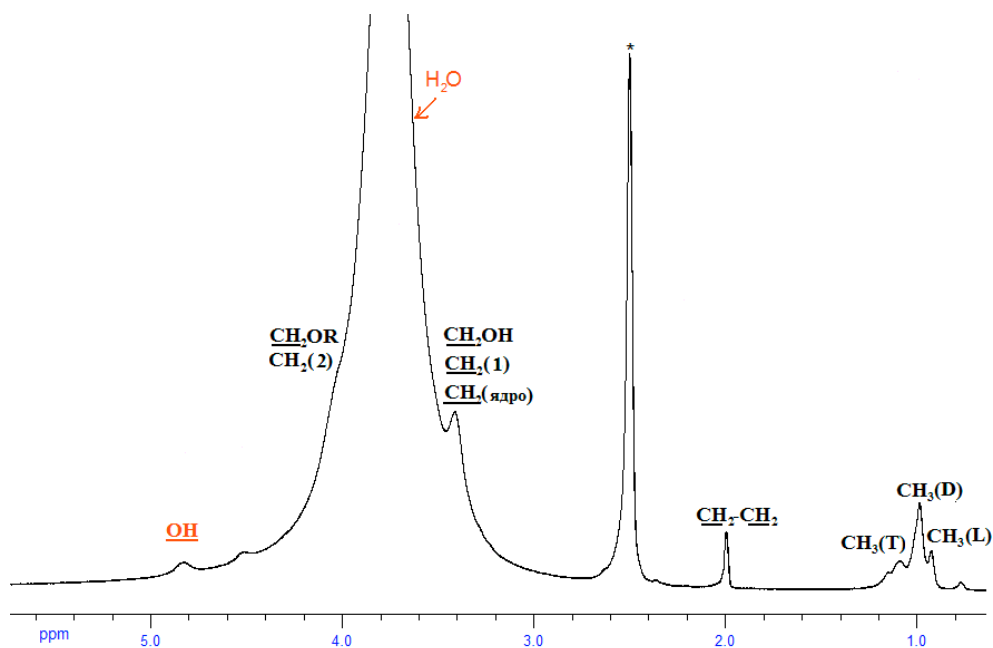


Рис. 5. Структура соединения 2

Рис. 6. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения 2 в растворе DMSO (звездочкой обозначен сигнал растворителя)

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY соединения **2** в растворе DMSO содержит четыре пары кросс-пиков, имеющих положительное значение, что говорит о сближении протонов следующих групп:

- $\text{CH}_3(\text{D})$  и  $\text{CH}_3(\text{T})$  с протонами групп  $\text{CH}_2\text{OR}$ ,  $\text{CH}_2(2)$ ;
- $\text{CH}_3(\text{L})$  с протонами групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2(1)$ ,  $\text{CH}_2(\text{ядро})$ ;
- $\text{CH}_2\text{OR}$  и  $\text{CH}_2(2)$  с протонами групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2(1)$ ,  $\text{CH}_2(\text{ядро})$ .

Можно предположить, что последняя группа кросс-пиков не исключена и в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY соединения **1**, где из-за перекрывания сигналов протонов групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$  их наблюдение невозможно.

### 3. Выводы

Методом одно- и двумерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  изучена структура гиперразветвленного полиола второго поколения Boltorn H20–COOH и комплекса с кобальтом на его основе  $\text{Co}_{12}[\text{BH}_2\text{O}(\text{COOH})]$ . Установлено, что оба соединения имеют нестереорегулярную структуру. Молекула Boltorn H20–COOH содержит восемь терминальных карбоксильных групп.

Характер изменений в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  комплекса  $\text{Co}_{12}[\text{BH}_2\text{O}(\text{COOH})]$  относительно спектров исходного полиола B20–COOH свидетельствует о координации парамагнитных ионов  $\text{Co}(\text{II})$  как на поверхности молекулы, так и вблизи ядра.

### Summary

*F.Kh. Karataeva, M.V. Rezepova, A.R. Julmetov, M.P. Kutyreva, G.A. Kutyrev, N.A. Ulakhovich.* The Study of the Hyperbranched Polyol BOLTORN H20–COOH and Complex  $\text{Co}_{12}[\text{BH}_2\text{O}(\text{COOH})]$  Structure by NMR (1D and 2D) Spectroscopy.

The structure of the hyperbranched polyol BOLTORN H20–COOH and complex  $\text{Co}_{12}[\text{BH}_2\text{O}(\text{COOH})]$  was studied by 1D and 2D (NOESY) NMR spectroscopy. It was shown that the compounds possess a structure which is not stereoregular. Paramagnetic ions  $\text{Co}(\text{II})$  are coordinated both on the molecule surface and near the nucleus.

**Key words:** macromolecule, polyol, BOLTORN H20–COOH, hyperbranched polymer,  $\text{Co}_{12}[\text{BH}_2\text{O}(\text{COOH})]$ , cobalt, complex, coordination, NMR 1D and 2D (NOESY), chemical shift, cross-peak.

### Литература

1. Hawker C.J., Wooley K.L., Frechet J.M.J. Unimolecular micelles and globular amphiphiles: dendritic macromolecules as a novel recyclable solubilization agent // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. – 1993. – No 12. – P. 1287–1297.
2. Королев Г.В., Бубкова М.П. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006. – 100 с.
3. Hawker C.J., Lee R., Frechet J.M.J. The one-step synthesis of hyperbranched dendritic polyester // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 4583–4588.
4. Каратаева Ф.Х., Резепова М.В., Юльметов А.Р., Кутырева М.Г., Кутырев Г.А., Улахович Н.А. Изучение методом спектроскопии ЯМР (1D и 2D) структуры и характера ассоциаций гиперразветвленного полиэфира полиола BOLTORN H20–OH // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т. 151, кн. 1. – С. 37–45.



5. Zagar E., Zigon M. Solution properties of carboxylated polyurethanes and related ionomers in polar solvents (DMF and LiBr/DMF) // *Polymer*. – 2000. – V. 41, No 10. – P. 3513–3521.
6. Zagar E., Grdadolnik J. An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol // *J. Mol. Struct.* – 2003. – V. 658, No 3. – P. 143–152.
7. Zagar E., Zigon M. Characterization of a commercial hyperbranched aliphatic polyester based on 2,2,-bis(methylol)propionic acid // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – P. 9913–9925.

Поступила в редакцию  
12.08.09

---

**Каратаева Фарида Хайдаровна** – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Farida.Karataeva@ksu.ru*

**Резепова Мария Владимировна** – аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Mar-lynx@yandex.ru*

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

**Кутырева Марианна Петровна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Кутырев Геннадий Андреевич** – доктор химических наук, профессор Казанского государственного технологического университета.

**Улахович Николай Алексеевич** – доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.