

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР (1D И 2D)  
СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРА АССОЦИАЦИЙ  
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРА  
ПОЛИОЛА BOLTORN H20–ОН**

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

**Аннотация**

Методом одно- и двумерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  изучена структура гиперразветвленного полиэфира полиола BOLTORN H20–ОН. Показано, что полиол имеет нестереорегулярную структуру. Выявлено три основных типа водородных взаимодействий ( $\text{C}=\text{O}\dots\text{HO}$ ,  $\text{OH}\dots\text{OH}$  и  $\text{C}=\text{O}\dots\text{HO}\dots\text{HO}$ ), носящих как внутри-, так и межмолекулярный характер.

**Ключевые слова:** макромолекула, полиол, BOLTORN H20–ОН, гиперразветвленный полимер, дендример, одно- и двумерная (NOESY) спектроскопия ЯМР, химический сдвиг, кросс-пик, заместитель, полуэмпирические квантово-химические расчеты (метод AM1), структура, растворитель.

**Введение**

В последнее десятилетие особое внимание исследователей обращено на наноструктурные полимеры со сложной структурой макромолекул: дендримеры-полимеры и их менее регулярные аналоги – гиперразветвленные полимеры (ГРП). Архитектура ГРП напоминает строение кораллов или дерева, представляющих собой наноконтейнеры, которые можно начинять любыми гостевыми препаратами (хромофорами, катализаторами, фармакологическими препаратами и т. д.) [1, 2]. К настоящему моменту установлено, что свойства ГРП можно варьировать в достаточно широких пределах, не изменяя существенно полимер-основу, а лишь варьируя набор функциональных групп в концевых цепях. Таким образом, промышленно производимые ГРП можно использовать в качестве базовых, проводя химическую модификацию концевых цепей с целью адаптации той или иной марки ГРП под конкретную технологическую или научную задачу. При этом чрезвычайно важным является изучение структуры как базового ГРП, так и его модифицированных аналогов.

Цель работы заключается в определении методом одно и двумерной спектроскопии ЯМР структуры гиперразветвленного полиэфира полиола второго поколения Boltorn H20–ОН (**1**), а также в изучении характера ассоциации в молекуле в растворах  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  и  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

## 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. Ширина спектра до 15 м. д., число накоплений до 64 (в зависимости от растворимости объекта). При записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовались  $30^\circ$ – $45^\circ$ -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  $n_i = (sw \cdot 1/2)$ , где  $sw$  – значение ширины спектрального окна.

## 2. Обсуждение результатов

Boltorn H20–OH (1) как идеальный дендример имеет 16 первичных гидроксильных групп, выступающих поверхность молекулы (рис. 1).

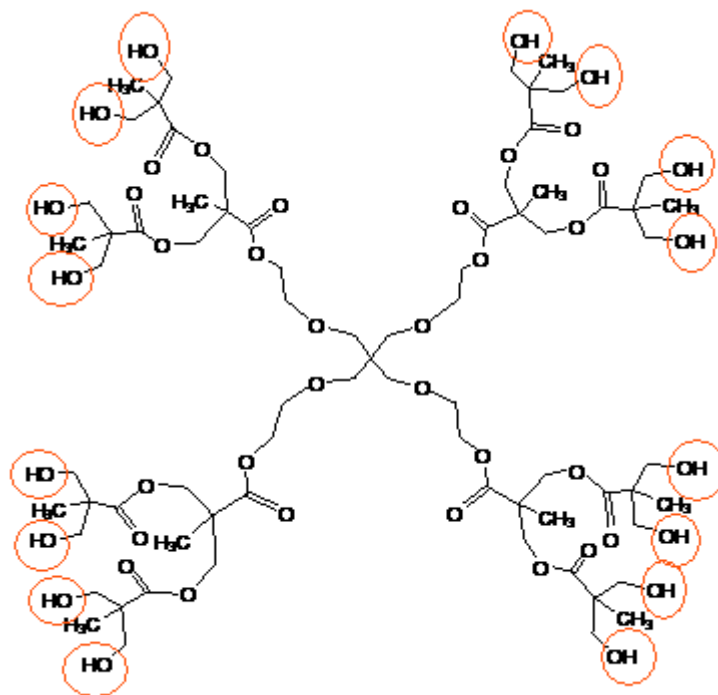


Рис. 1. Гиперразветвленный полиэфир – Boltorn H20–OH (идеальный случай)

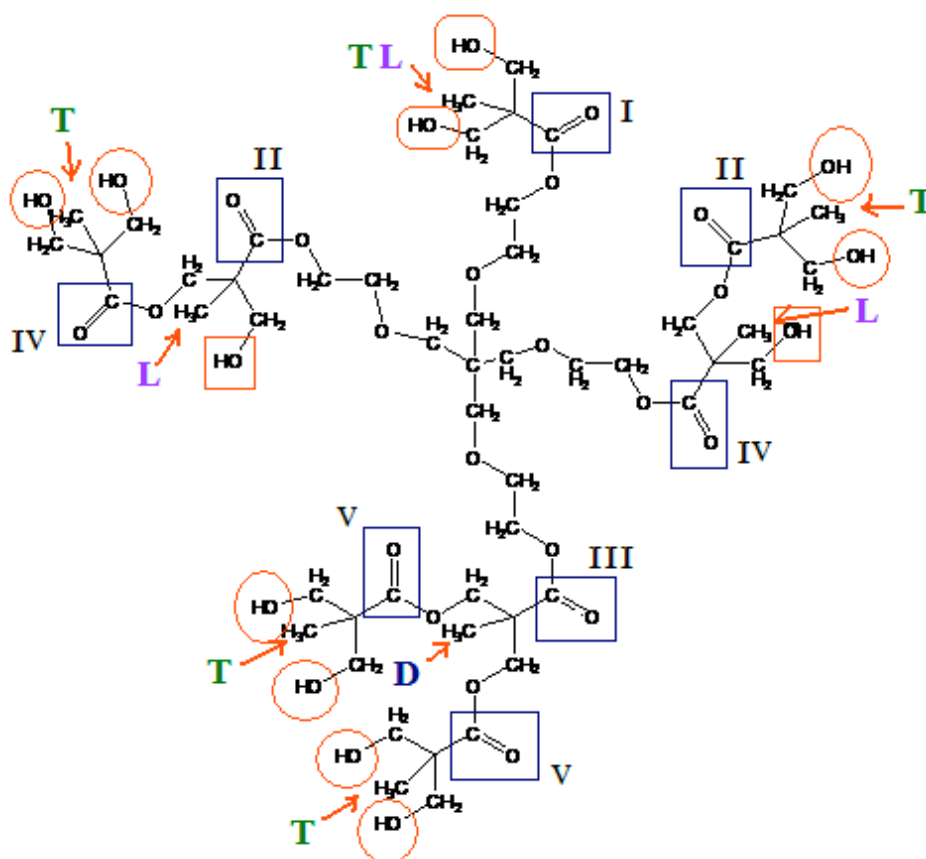


Рис. 2. Структура гиперразветвленного полиэфира полиола Boltorn H20–OH (1)

### 2.1. Структура гиперразветвленного полиэфира полиола Boltorn H20–OH.

На основе сравнительного анализа данных одно- и двумерных (COSY, NOESY) спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  в растворах  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  и DMSO сделано предположение о реализации нестереорегулярной структуры ГРП Boltorn H20–OH, содержащей 8 внешних терминальных, 2 линейные и 2 внутренние терминальные гидроксильные группы (рис. 2).

Степень разветвления DB (*degree of branching*), характеризующая совершенство разветвленной системы, рассчитывается по формуле Фречета [3]:

$$\text{DB} = \frac{(D + T)}{(D + T + L)},$$

где D, L и T – число разветвленных (дендритных), линейных и концевых (терминальных) звеньев в макромолекуле соответственно.

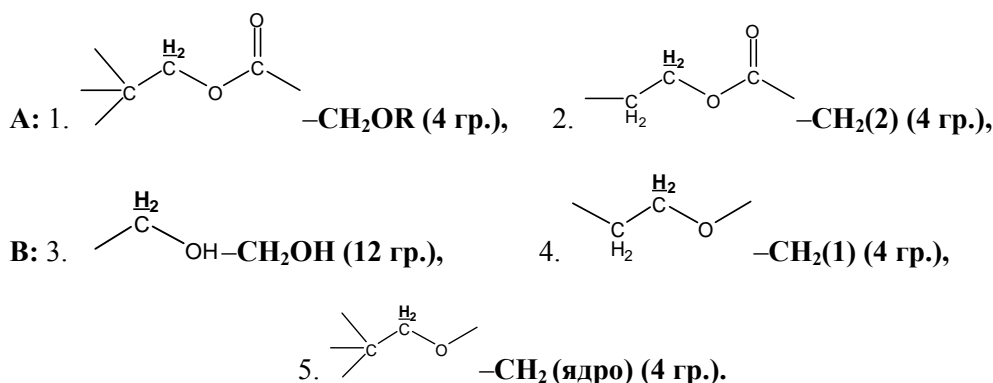
В данном случае доли соответствующих групп определялись по соотношению интегральных интенсивностей сигналов метильных групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и составляют 0.64 (ЯМР  $^1\text{H}$ ) и 0.65 (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  при  $\delta_{\text{H}}$  1.01–1.09 м. д. наблюдается три уширенных сигнала групп  $\text{CH}_3$  с соотношением интегральных интенсивностей 1(D) : 4(T) : 3(L+TL). Для сравнения, идеальный дендример содержит два

типа групп  $\text{CH}_3$  (D и T, рис. 1). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  в области  $\delta \sim 18.0$  м. д. также имеется три сигнала групп  $\text{CH}_3$  с аналогичным соотношением интенсивностей. Кроме того, четвертичные атомы углерода показывают четыре сигнала в области  $\delta 48\text{--}52$  м. д. (2 : 4 : 1 : 1), что также согласуется с наличием четырех типов указанных атомов углерода в предложенной структуре с соответствующим количеством химически эквивалентных атомов в каждой из групп.

В молекуле полиола **1** (рис. 2) имеется 5 групп атомов углерода  $\text{C}=\text{O}$  с различным количеством в каждой из них. С учетом этого в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  следовало ожидать появления пяти сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1 : 2. Однако сигналы групп II, IV, V с учетом подобия в ближайшем окружении, должны иметь близкие значения химических сдвигов, а группы I и III – различные (рис. 2). Действительно, в резонансной области  $\delta_{\text{C}=\text{O}}$  167–170 м. д. имеется три группы сигналов с неравной интенсивностью.

Исследуемый полиол содержит также 5 типов групп  $\text{CH}_2$ , условно объединенных в две группы **A** и **B** с учетом близости значений  $\delta_{\text{H}}$  в каждой из них:



При этом сложная спектральная картина наблюдается именно в двух резонансных областях, соответствующих протонам этих групп: 4.3–4.11 м. д. (**A**) и 3.73–3.52 м. д. (**B**) и  $\sim 62\text{--}68$  м. д. (**B**) и 70–74 м. д. (**A**) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно. Суммарная интегральная интенсивность сигналов  $\text{CH}_2$  в каждой из групп **A** и **B** достаточно хорошо согласуется с общим количеством протонов в каждой из групп:

$$\text{A (16H)} : \text{B (40H)} = 17.7 : 39.54.$$

Протоны соседних магнитно-эквивалентных групп  $\text{CH}_2$  этоксилированного ядра (рис. 3) были идентифицированы с помощью двумерного эксперимента COSY, в котором имеется 2 пары кросс-пиков, характеризующих спин-спиновое взаимодействие между протонами этих групп.

Сравнительный анализ данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в растворах  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  и DMSO (рис. 4) показал «отсутствие» сигналов групп  $\text{OH}$  в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , связанное с их сильнейшим уширением, и наличие двух уширенных сигналов  $\text{OH}$  в растворе DMSO. Кроме того, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в растворе DMSO сигналы метильных групп удвоены, что связано с изменением в стереохимическом окружении этих групп, обязанным, вероятнее всего, водородному связыванию в молекуле.

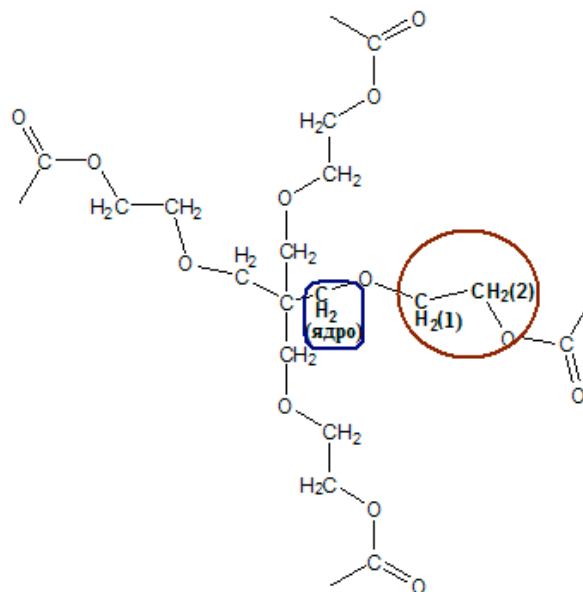


Рис. 3. Фрагмент метиленовых протонов этоксилированного ядра BOLTORN H20–OH

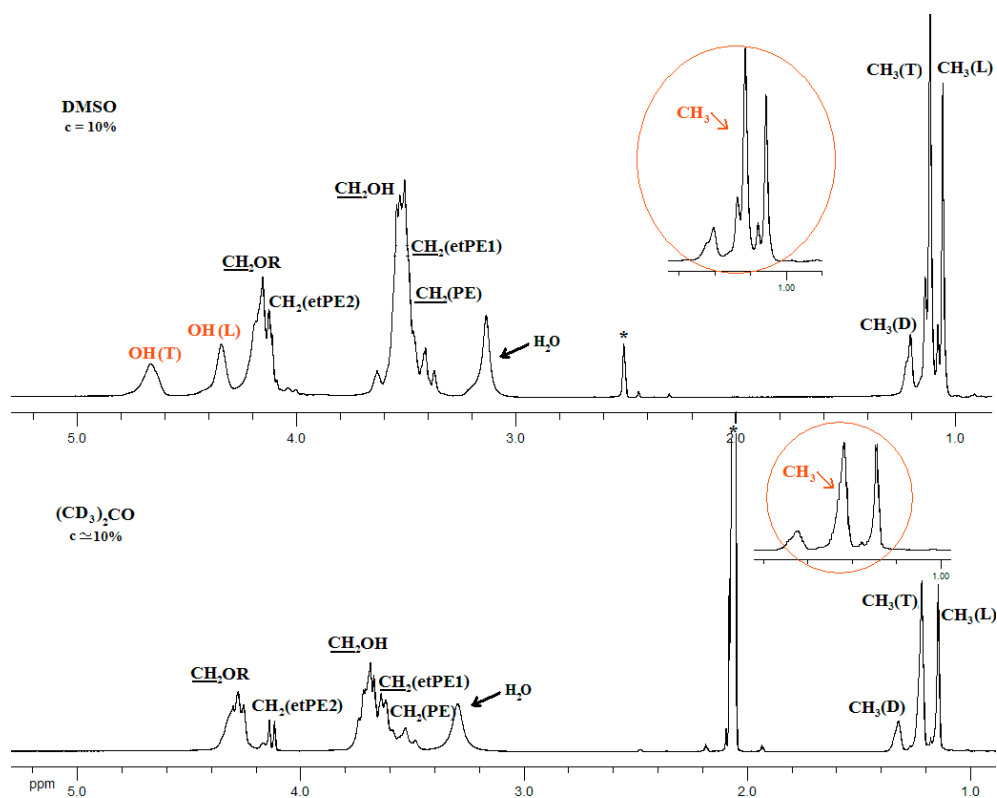


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ВН20–ОН в растворе DMSO (Т 75 °С) и  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (Т 36.6 °С)

Понижение температуры до 230 К раствора в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  не приводит к значительным изменениям в резонансной области протонов метиленовых и метильных групп, за исключением сигнала группы  $\text{CH}_3(\text{L})$ , который расщепляется на два с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 (то есть две эквивалентные группы L и одна TL, что было подтверждено также и экспериментом НМРС).

**2.2. Изучение характера ассоциации в полиэфире полиоле Boltorn Н20–ОН.** Наличие в молекуле большого количества полярных гидроксильных и эфирных групп обычно приводит к образованию прочной сетки водородных связей различного типа, которые полностью не разрушаются при изменении растворителя, концентрации раствора и температуры [4–6]. Например, согласно данным ИК-спектроскопии [5], в молекуле ГРП четвертого поколения Boltorn Н40 существует 3 основных типа водородных взаимодействий (рис. 5):  $\text{C}=\text{O}\dots\text{OH}$ ,  $\text{OH}\dots\text{OH}$  и  $\text{C}=\text{O}\dots\text{HO}\dots\text{HO}$ .

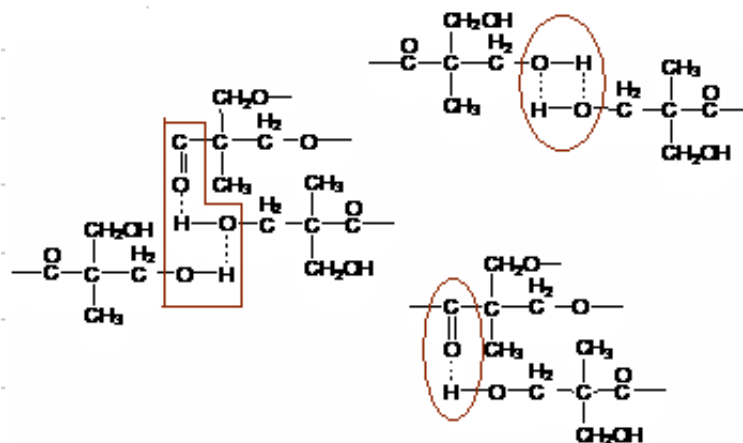


Рис. 5. Основные типы водородных взаимодействий в молекуле Boltorn Н40 [5]

Для изучения характера ассоциаций в молекуле **1** в растворах были проведены температурные и концентрационные эксперименты, а также анализ двумерного спектра ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY. При разбавлении раствора в 20 раз сигналы групп  $\text{OH}$  в растворе DMSO не меняют положения, но значительно уширяются, что говорит о присутствии межмолекулярной водородной связи. Повышение температуры способствует разрыву водородных связей, приводящему к незначительному сдвигу сигналов  $\text{OH}$  в сильное поле, что, в свою очередь, свидетельствует об образовании внутримолекулярной водородной связи. Таким образом, спектральные данные свидетельствуют об участии групп  $\text{OH}$  в образовании двух типов водородных связей: внутри- (ВМС) и межмолекулярной (ММВ). Этот факт подтверждается также наличием широких полос поглощения в спектрах ИК в области  $3383\text{ см}^{-1}$  (ММВ) и  $2700\text{ см}^{-1}$  (ВМС).

С целью определения типов водородного связывания мы провели анализ структуры **1** с точки зрения сближенных пар групп в ней в сравнении с наличием (или отсутствием) соответствующих кросс-пиков в двумерном спектре ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY (табл. 1).

Табл. 1

Сближенные пары групп в структуре **1** и данные эксперимента NOESY

Сближенные пары групп в структуре <b>1</b> *	Эксперимент NOESY
ОН(Т)–ОН(Л)	ОН(Т)–ОН(Л)
ОН(Л)–CH <sub>2</sub> OR	ОН(Л)– $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OR} \\ \text{CH}_2(2) \end{array} \right\}$
ОН(Т)–CH <sub>2</sub> OR	ОН(Т)– $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OR} \\ \text{CH}_2(2) \end{array} \right\}$
ОН(Л)–CH <sub>3</sub> (Л)	<b>ОН(Л)–CH<sub>3</sub>(Л)</b>
ОН(Т)–CH <sub>3</sub> (Т)	<b>ОН(Т)–H<sub>3</sub>(Т)</b>
CH <sub>3</sub> (D)–CH <sub>2</sub> OR*	CH <sub>3</sub> (D)– $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OR} \\ \text{CH}_2(2) \end{array} \right\}$
CH <sub>3</sub> (Т или Л)–CH <sub>2</sub> OR	CH <sub>3</sub> (Т или Л)– $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OR} \\ \text{CH}_2(2) \end{array} \right\}$
CH <sub>3</sub> (Т, Л)–CH <sub>2</sub> ОН	CH <sub>3</sub> (Т, Л)– $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{ОН} \\ \text{CH}_2(1) \\ \text{CH}_2(\text{ядро}) \end{array} \right\}$
ОН(Л)–CH <sub>2</sub> ОН	ОН(Л)– $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{ОН} \\ \text{CH}_2(1) \\ \text{CH}_2(\text{ядро}) \end{array} \right\}$
ОН(Т)–CH <sub>2</sub> ОН	ОН(Т)– $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{ОН} \\ \text{CH}_2(1) \\ \text{CH}_2(\text{ядро}) \end{array} \right\}$
CH <sub>2</sub> (1)–CH <sub>2</sub> (2)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{ОН} \\ \text{CH}_2(1) \\ \text{CH}_2(\text{ядро}) \end{array} \right\}$ – $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OR} \\ \text{CH}_2(2) \end{array} \right\}$

\* Обозначения групп соответствуют рис. 2.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H NOESY соединения **1** в растворе DMSO содержит большое количество кросс-пиков (рис. 6), четко не разрешенных из-за наложения сигналов в области метиленовых протонов. Все кросс-пики в спектре NOESY положительные, что свидетельствует об обмене между частями молекулы.

Анализ двумерного спектра ЯМР <sup>1</sup>H NOESY показал следующее:

- кросс-пики между сигналами групп CH<sub>3</sub>(Т) и ОН(Т), а также CH<sub>3</sub>(Л) и ОН(Л) подтверждают правильность идентификации сигналов в области метильных групп;

- молекула в растворах находится в состоянии обмена, что, вероятнее всего, и объясняет удвоение сигналов групп CH<sub>3</sub> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C;

- наличие кросс-пиков между гидроксильными протонами ОН(Т) и ОН(Л) свидетельствует о возможности образования водородной связи типа ОН...ОН внутри ветви;

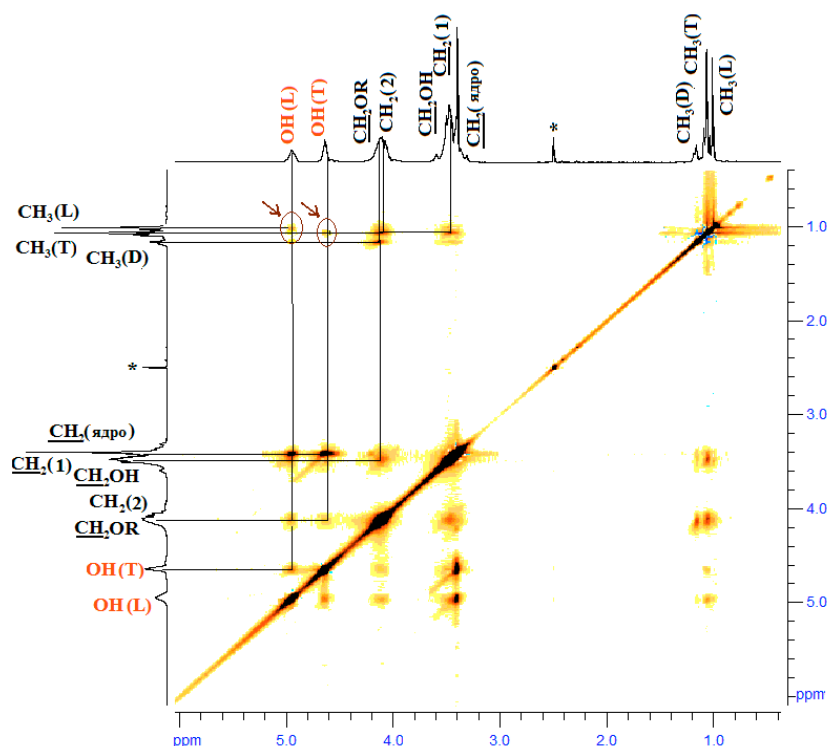


Рис. 6. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY соединения **1** в растворе DMSO ( $\tau_{\text{mix}} = 0.6$ )

• наличие кросс-пика между протонами групп OH(L) и CH<sub>2</sub>OR (рис. 2, 3) свидетельствует о сближении протона OH(L) также с группой C=O с возможным образованием связей типа C=O...HO и C=O...HO...HO.

Эти результаты согласуются с аналогичными, полученными для полиола Boltorn H40 (рис. 5), а также с результатами полуэмпирических квантово-химических расчетов (метод AM1), где средние межпротонные расстояния ( $r$ , Å), характеризующие различные типы водородных взаимодействий в молекуле **1**, определены как следующие:

- OH...OH – 2.28 (внутри ветви);
- C=O...HO – 2.22 (внутри ветви);
- C=O...HO 2,16 (между ветвями);
- C=O...HO...HO – 2.16 и 2.59.

### Выводы

Таким образом, совокупный анализ одно- и двумерных спектров ЯМР и квантово-механических расчетов показал, что:

1) гиперразветвленный полиэфир полиол Boltorn H20–OH в растворах (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO и (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO характеризуется нестереорегулярной структурой, что подтверждено экспериментами ЯМР и расчетом;

2) выявлены различные типы внутримолекулярных водородных взаимодействий как внутри ветви, так и между ветвями.



### Summary

*F.Kh. Karataeva, M.V. Rezepova, M.P. Kutyreva, G.A. Kutyrev, N.A. Ulakhovich.*  
NMR (1D and 2D) Study of Structure and Association Character of Hyperbranched Polyether Polyol BOLTORN H20–OH.

The structure of hyperbranched polyether polyol BOLTORN H20–OH was studied by 1D and 2D (NOESY) NMR spectroscopy and semi-empirical quantum-chemical calculations (method AM1). The polyol structure is shown not to be stereoregular. Three general types of hydrogen interactions (C=O...HO, OH...OH and C=O...HO...HO) of both intramolecular and intermolecular character were revealed.

**Key words:** macromolecule, polyol, BOLTORN H20–OH, hyperbranched polymer, dendrimer, NMR 1D and 2D (NOESY), chemical shift, cross-peak, substituent, semiempirical quantum-chemical calculations (method AM1), structure, solution, solvent, hydrogen interactions.

### 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. *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.
5. *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.
6. *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  
23.12.08

---

**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*

**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, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.