

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

**СТРУКТУРА КАРБОКСИЛИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО
BOLTORN H20–ОН С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ***Ф.Х. Каратеева, М.В. Резепова, А.Р. Юльметов***Аннотация**

Методами одно- и двумерной корреляционной (^1H – ^{13}C) спектроскопии ЯМР и расчетного моделирования (метод AM1) изучена структура карбоксилированного производного гиперразветвленного полиэфира полиола Boltorn H20–ОН с малеиновым ангидридом. Показано, что полиол имеет нестереорегулярную структуру.

Ключевые слова: гиперразветвленный полиол, Boltorn H20–ОН, малеиновый ангидрид, линейные, дендритные и терминальные метильные группы, одно- и двумерная спектроскопия ЯМР, химический сдвиг, кросс-пик, интегральная интенсивность, гетероядерная углерод-протонная корреляция, полуэмпирические квантово-химические расчеты (метод AM1).

Введение

Свойства гиперразветвленного полиэфира (ГРП) можно варьировать в достаточно широких пределах, не изменяя существенно основу полимера [1, 2]. 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.

Ранее [3, 4] была изучена структура ГРП Boltorn H20–ОН и его карбоксилированного производного Boltorn H20–COOH в растворах. Присоединение малеинового ангидрида к Boltorn H20–ОН приводит к терминальной функционализации соединения восемью карбоксильными группами [1].

Целью настоящей работы являлось определение методом одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии структуры карбоксилированного производного гиперразветвленного полиэфира полиола второго поколения Boltorn H20–ОН с малеиновым ангидридом (1) в растворе $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Подробный анализ результатов двумерных экспериментов, использованных для решения этой структурной задачи, будет изложен в следующей публикации.

1. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были записаны на многофункциональном импульсном спектрометре ЯМР с фурье-преобразованием Avance II фирмы Bruker с рабочей частотой 500.13 МГц на ядрах ^1H и 125.77 МГц на ядрах ^{13}C . При записи одномерных спектров обычно использовали 30°-ные импульсы и задержку между сканами 2 с. Ширина спектра до 15 м.д., число накоплений до 64 (в зависимости

от растворимости объекта). При записи спектров ЯМР ^{13}C использовали 30°–45°-ные импульсы и широкополосную развязку от протонов. Задержка между сканами 0.2 с, ширина спектра 200 м.д., число накоплений от 300 до 4000. Применяли цифровую экспоненциальную фильтрацию с $\text{lb} = 1\text{--}3$ Гц.

Стабилизация магнитного поля осуществлялась по сигналамдейтерия растворителя.

Запись двумерных спектров проводили по стандартным методикам. Использовали импульсные последовательности с фазовыми циклами для уменьшения неточности калибровки импульсов.

2. Обсуждение результатов

Из сравнительного анализа данных одно- и двумерных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединения 1 в растворе $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ сделано предположение о реализации нестереорегулярной структуры, содержащей восемь метильных групп, две из которых – линейные (L), пять – дендритных (D) и одна – терминальная, одновременно являющаяся и линейной (T или TL) (рис. 1). Обозначение ветвей полиола – L, D и T – обязано наибольшему количеству метильных групп этого типа в рассматриваемой ветви.

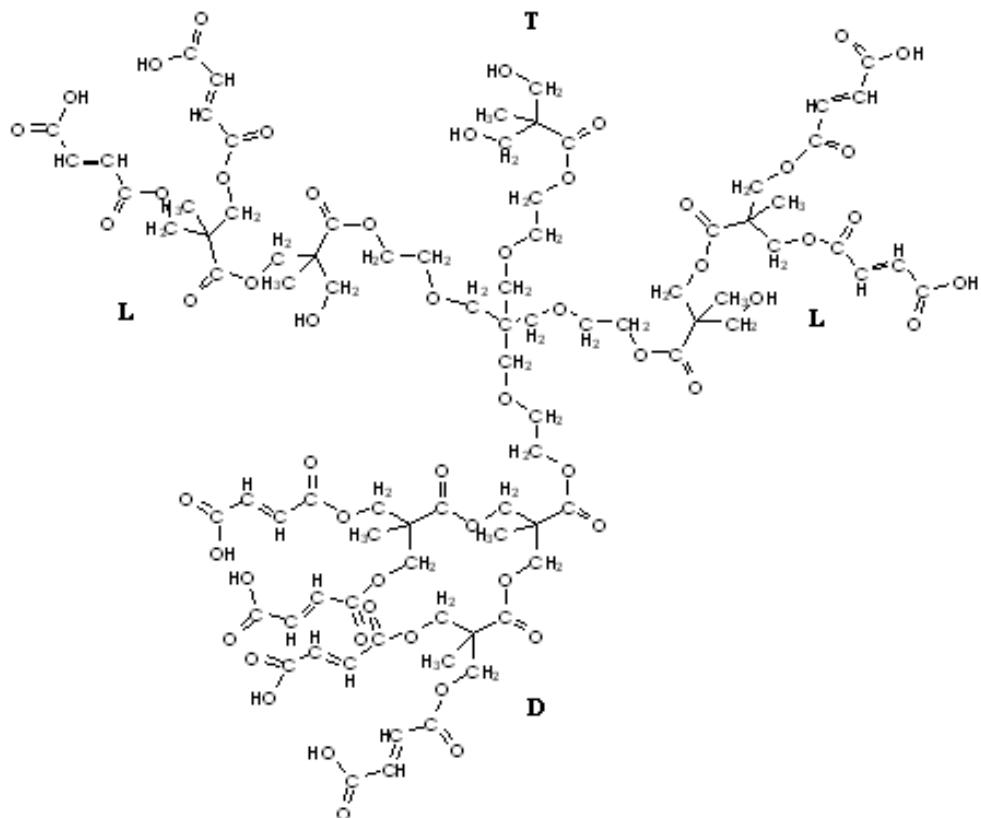


Рис. 1. Структура соединения 1

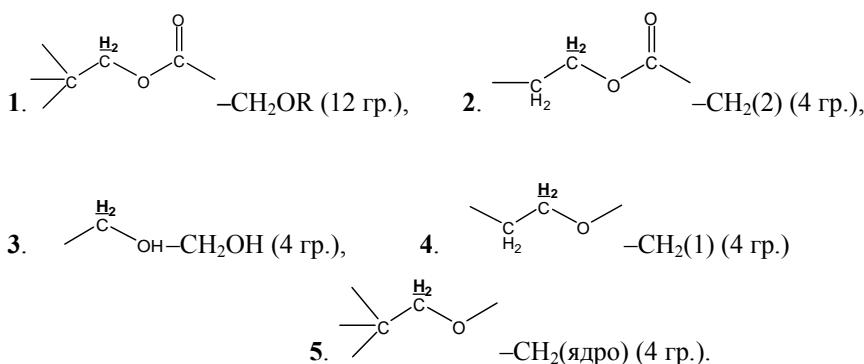
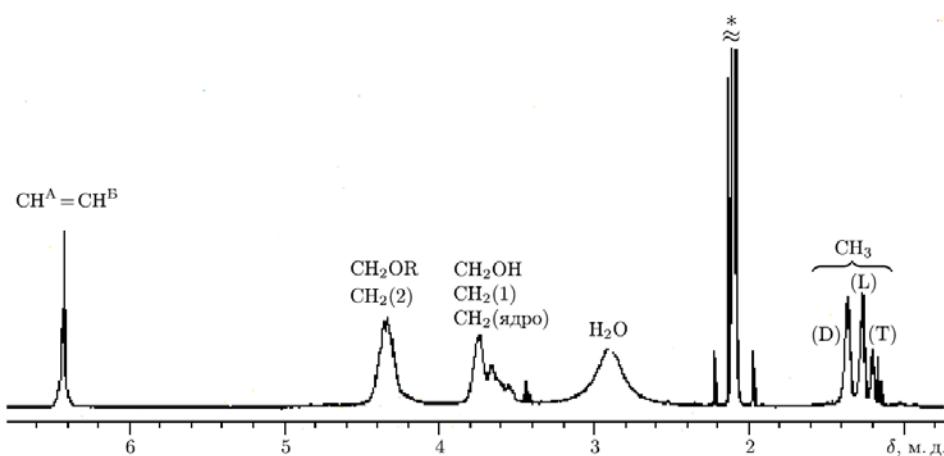
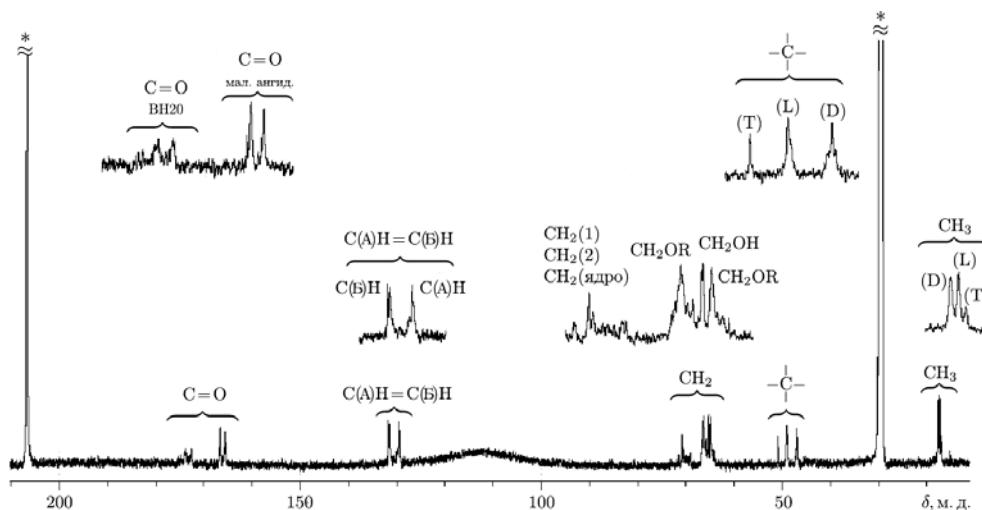


Рис. 2. Типы метиленовых групп в структуре 1

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединения 1 в растворе (CD₃)₂CO подобны таковым для исходного Boltorn H2O-OH [3, 4] и имеют сложный вид. Прежде всего это касается сигналов большого количества метиленовых групп, разделенных на пять типов, но из-за подобия в ближайшем химическом окружении сгруппированных в две группы (1, 2 и 3, 4, 5) (рис. 2) и, соответственно, показывающих сигналы в двух резонансных областях. Нумерованные метиленовые группы относятся к фрагменту -O-CH₂(1)-CH₂(2)-O-C(O)-.

В спектре ЯМР ¹H область δ_H 4.1–4.5 м.д. соответствует протонам групп CH₂OR и CH₂(2), а область δ_H 3.3–3.83 м.д. – протонам групп CH₂OH, CH₂(1) и CH₂ (ядро) полиола (рис. 3). Некоторая несогласованность суммарной интегральной интенсивности сигналов протонов групп CH₂ с их общим количеством в структуре 1, вероятнее всего, связана с нахождением в этой же резонансной области сигналов низкомолекулярных примесей – воды и этилового эфира (спирта), а также сильно уширенных (практически до базовой линии спектра) сигналов гидроксильных протонов. Косвенным подтверждением этого предположения является отсутствие индивидуальных сигналов групп OH в спектре. Последний факт, кроме того, свидетельствует об образовании сильных водородных связей, носящих как внутри-, так и межмолекулярный характер [3, 4]. Для разделения субстанций с различными молекулярными весами использовали эксперимент DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy – диффузно-упорядоченная спектроскопия ЯМР), который позволил однозначно разделить спектры собственно ГРП 1 и значительно более легких по молекулярной массе молекул воды, растворителя и этилового спирта (или диэтилового эфира) (рис. 2). Важным следствием этого эксперимента является установление такого соотношения суммарных интегральных интенсивностей сигналов всех метиленовых и метильных протонов, которое согласуется с их количеством в структуре 1 (рис. 1).

В спектре ЯМР ¹H сигналы метильных групп, в отличие от сильно уширенных сигналов метиленовых групп, хорошо разрешены. Ожидаемое соотношение интегральных интенсивностей сигналов групп CH₃ в соответствии с количеством каждого типа в структуре 1 должно было быть следующим: D : L : T = 5 : 2 : 1. Из-за небольшой неэквивалентности протонов дендритных метильных групп в ветвях L и D, а также внутри последней в резонансной области δ_H 1.13–1.3 м.д.

Рис. 3. Спектр ЯМР ¹H соединения 1 в растворе (CD₃)₂CO (*T* 318 K)Рис. 4. Спектр ЯМР ¹³C соединения 1 в растворе (CD₃)₂CO (*T* 318 K)

наблюдается группа сигналов (рис. 3), индивидуальное отнесение которых, как и сигналов метиленовых групп, только по данным одномерных спектров ЯМР невозможно.

Протоны группы CH^A=CH^B, образующие двухспиновую систему AA', резонируют при δ_H 6.38 и 6.35 м.д. и согласно расчету имеют взаимную *цис*-ориентацию.

В спектре ЯМР ¹³C сигналы ядер углерода метиленовых групп (рис. 4) также находятся в двух резонансных областях при δ_C ~ 62.0–68.0 и 69.0–72.0 м.д. Идентификация сигналов проведена с помощью экспериментов по гетероядерной протон-углеродной корреляции HSQC и HMBC, которые позволили соотнести сигналы групп каждого типа в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C.

При этом были идентифицированы также сигналы групп C=O и четвертичных атомов углерода. Структура 1 содержит всего 24 группы C=O, которые

могут быть условно разделены на семь типов с учетом их (не)одинакового расположения в ветвях L, T, D, а значит, близости или различия величин химических сдвигов соответствующих групп (рис. 1). Так, уширенные сигналы при δ_C 173.4–177.0 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей $I \approx 1 : 1 : 3 : 3$ принадлежат Boltorn H20–OH (всего 8 групп), а атомы углерода C=O-фрагмента малеинового ангидрида (всего 16 групп C=O) резонируют в виде двух равно интенсивных сигналов (по 8 групп каждого типа) при δ_C 166.84 и 167.88 м.д. (рис. 4). Аналогичный анализ был проведен при идентификации сигналов четвертичных атомов углерода (всего 9 атомов, один из которых принадлежит ядру). Сигналы атомов углерода фрагмента малеинового ангидрида $\text{CH}^A=\text{CH}^B$ определены при δ_C 130.84 и 132.76 м.д.

Подробно классификация структурных элементов в ГРП Boltorn H20–OH и Boltorn H20–COOH описана в работах [3, 4].

3. Выводы

Методом одно- и протон-углеродной гетерокорреляционной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C установлена структура гиперразветвленного полиэфира полиола второго поколения Boltorn H20–OH с малеиновым ангидридом. Показано, что соединение имеет нестереорегулярную структуру, которая принципиально не отличается от ранее изученного Boltorn H20–OH с янтарным ангидридом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-007).

Авторы выражают искреннюю признательность доценту кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета М.П. Кутыревой.

Summary

F.Kh. Karataeva, M.V. Rezepova, A.R. Yulmetov. The Structure of a Carboxylated Derivative of Hyperbranched Polyether Polyol Boltorn H20–OH with Maleic Anhydride.

The structure of a carboxylated derivative of hyperbranched polyether polyol Boltorn H20–OH with maleic anhydride was studied by 1D and heterocorrelation (^1H – ^{13}C) NMR spectroscopy and semiempirical quantum-chemical calculations (method AM1). It was found that the polyol structure is non-stereoregular.

Key words: hyperbranched polyol, Boltorn H20–OH, maleic anhydride, linear, dendritic and terminal methyl groups, one- and two-dimensional NMR spectroscopy, chemical shift, cross-peak, integral intensity, heteronuclear carbon-proton correlation, semiempirical quantum-chemical calculations (method AM1).

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. – 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. *Каратаева Ф.Х., Резепова М.В., Кутырева М.Г., Кутырев Г.А., Улахович Н.А.* Структура гиперразветвленного полиэфира полиола H20–COOH. Данные ЯМР // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, Вып. 9. – С. 1513–1517.
4. *Каратаева Ф.Х., Резепова М.В., Юльметов А.Р., Кутырева М.Г., Кутырев Г.А.* Данные одно- и двумерной спектроскопии ЯМР по изучению структуры и ассоциаций гиперразветвленного полиэфира полиола Boltorn H20–ОН. Данные ЯМР // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, Вып. 12. – С. 2017–2025.

Поступила в редакцию
16.03.11

Каратаева Фарида Хайдаровна – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

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

Резепова Мария Владимировна – аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

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

Юльметов Айдар Рафаилович – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры общей физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *ajulmeto@gmail.ru*