

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

## ДВУМЕРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Ф.Х. Каратаева, М.В. Резепова, А.Р. Юльметов*

### Аннотация

В статье проанализированы данные двумерных экспериментов ЯМР (COSY, HSQC, HMBC, NOESY, DOSY), позволяющие определить особенности строения гиперразветвленного полиола Boltorn H20–ОН с малеиновым ангидридом.

**Ключевые слова:** гиперразветвленный полиол; Boltorn H20–ОН, малеиновый ангидрид; линейные, дендритные и терминальные метильные группы; двумерная спектроскопия ЯМР; 1D/2D эксперименты COSY, HSQC, HMBC, NOESY, DOSY; кросс-пик; полуэмпирические квантово-химические расчеты (метод AM1).

### Введение

Анализ спектров ЯМР гиперразветвленных полиолов (ГРП) сильно затруднен из-за большого количества в молекулах одноименных групп с близкими значениями химических сдвигов, приводящего к сильнейшему уширению сигналов этих групп и трудностям при их идентификации [1, 2]. В этом случае весьма полезными оказываются двумерные эксперименты ЯМР, способствующие индивидуальной идентификации сигналов одноименных групп. Конечной целью исследования является выявление особенностей пространственного строения макромолекул ГРП путем сравнения данных о сближенных структурных элементах (внутри одной ветви и между ветвями), полученных из двумерных экспериментов ЯМР и полуэмпирических квантово-химических расчетов. На примере карбоксилированного производного ГРП Boltorn H20–ОН с фрагментом малеинового ангидрида (**1**) обсудим данные двумерных экспериментов ЯМР (1D/2D корреляционные методики COSY, DEPT, HSQC, HMBC, NOESY, DOSY) в соответствии с теоретически рассчитанной (полуэмпирические квантово-химические расчеты, метод AM1,  $\Delta H = -2300.95$  ккал/моль) структурой (рис. 1).

Для удобства обсуждения результатов мы обозначили ветви ГРП с учетом наибольшего числа соответствующих метильных групп (L, D или T) в них: L – линейная ветвь, D – дендритная ветвь, T – терминальная ветвь.

### Обсуждение результатов

Ранее [1, 2] на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  было установлено, что карбоксилированное производное Boltorn H20–ОН с малеиновым

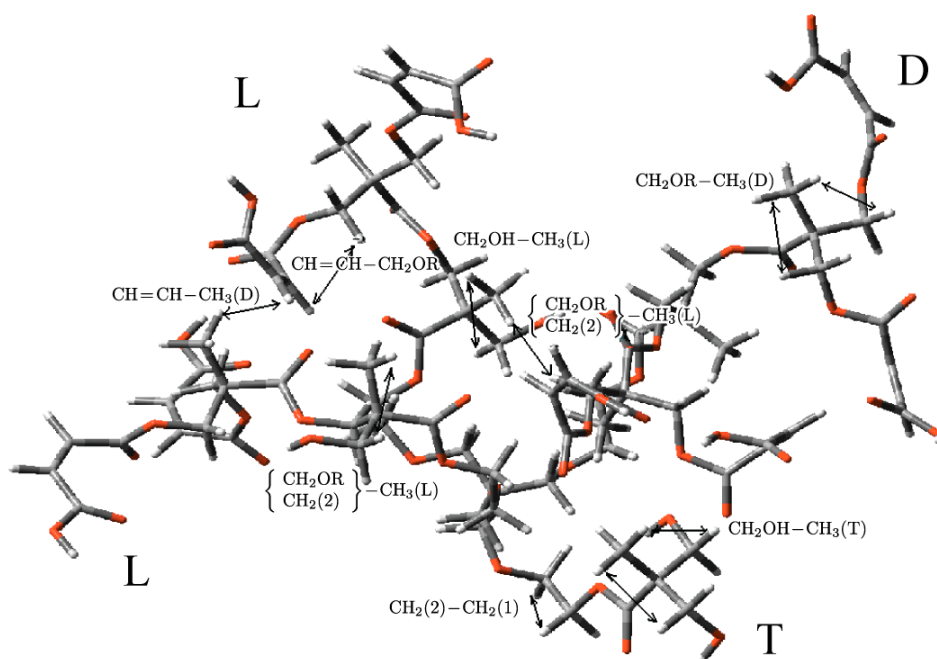
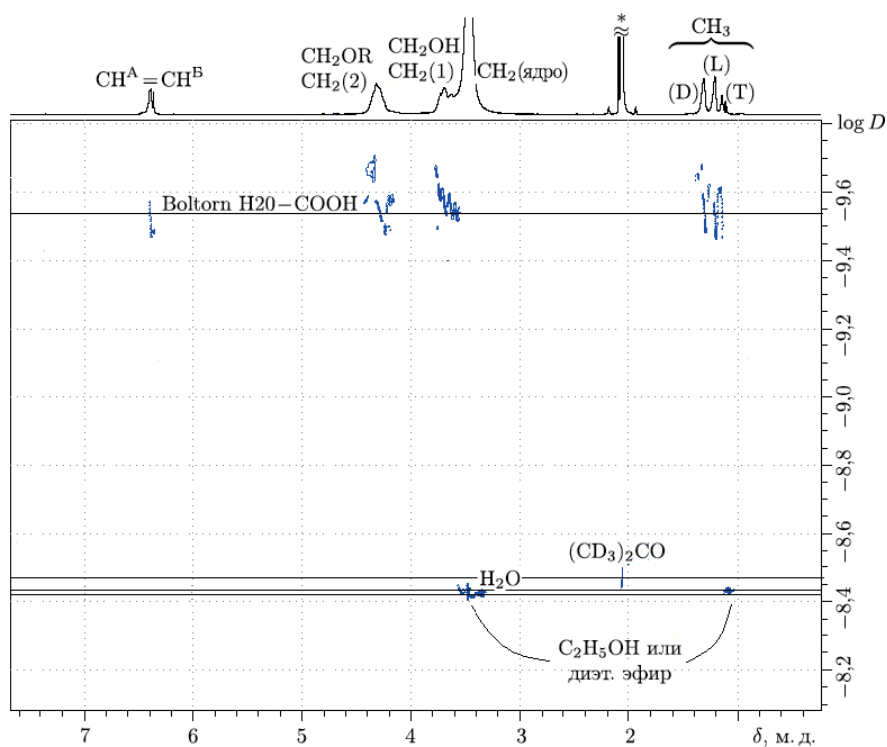
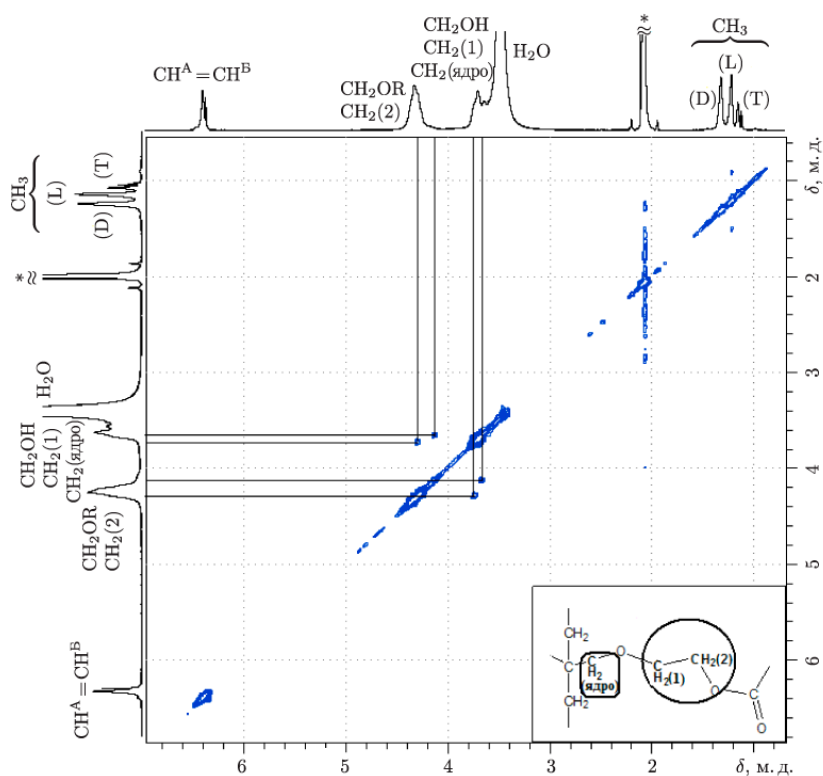


Рис. 1. Пространственная структура с учетом теоретического моделирования соединения **1**

ангидридом **1** имеет нестереорегулярную структуру, содержащую восемь метильных групп (две линейные L, пять дендритных D и одна терминальная T). Отмечалось, что наибольшую трудность при интерпретации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ГРП вызывают сигналы метиленовых групп как из-за их большого количества в структурно эквивалентных и различающихся фрагментах, так и, в принципе, из-за близости значений химических сдвигов этих групп. Дополнительное усложнение спектров ЯМР ГРП вызвано также сигналами воды и этилового спирта, присутствующих в резонансной области метиленовых и метильных групп и приводящих к искажению соотношения интегральных интенсивностей этих сигналов, а следовательно, к ошибкам при выборе структуры.

В эксперименте DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy – диффузно-упорядоченная спектроскопия ЯМР) различия в скоростях диффузии легких и тяжелых молекул используют для разделения субстанций с разными молекулярными весами. При этом по величине коэффициента диффузии (рис. 2) удалось однозначно разделить спектры собственно ГРП **1** и значительно более легких по молекулярной массе субстанций (вода, растворитель, этиловый спирт или диэтиловый эфир).

С помощью двумерного эксперимента ЯМР  $^1\text{H}$  COSY были идентифицированы сигналы метиленовых протонов этоксилированного фрагмента  $-\text{OCH}_2(1)-\text{CH}_2(2)-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ , соседнего с ядром ГРП. Спектр COSY содержит 2 пары кросс-пиков, характеризующих спин-спиновое взаимодействие между протонами этих групп (рис. 3). Из-за близости значений химических сдвигов протонов  $-(\text{O})\text{C}-\text{CH}^{\text{A}}=\text{CH}^{\text{B}}-\text{C}(\text{O})-$  кросс-пики между ними практически сливаются с их диагональными сигналами ( $\delta \sim 6.42$  м.д.).

Рис. 2. Спектр DOSY соединения 1 в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  COSY соединения 1 в растворе  $\text{CD}_3)_2\text{CO}$

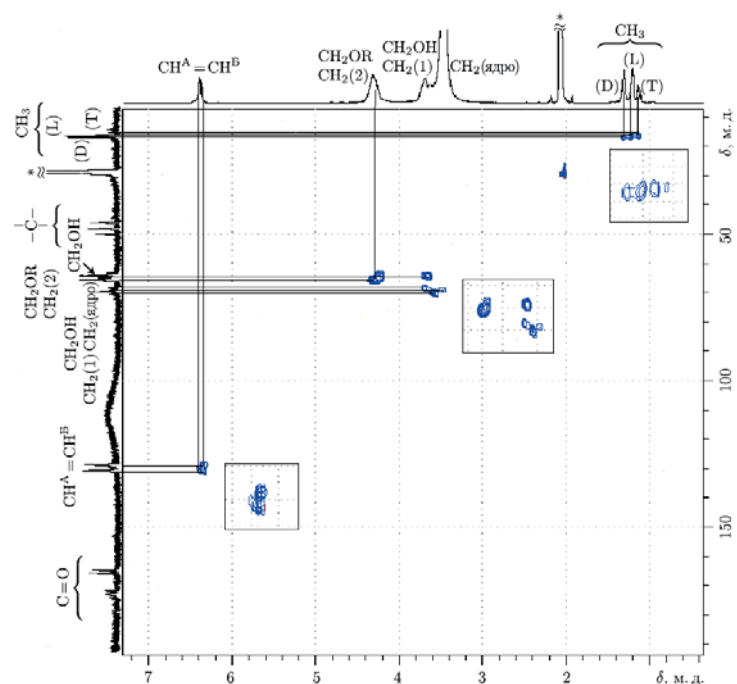


Рис. 4. Спектр ЯМР HSQC соединения **1** в растворе  $(CD_3)_2CO$ . Соответствующие пары кросс-пиков в увеличенном масштабе размещены в квадратах

Гетероядерный корреляционный эксперимент HSQC [3], в спектре которого имеются кросс-пики между протонами и ядрами углерода, напрямую связанными друг с другом ( $^1J_{C-H}$ ), позволил соотнести сигналы в спектрах обоих ядер (рис. 4).

Для полного анализа наиболее сложной части углеродного спектра – области метиленовых атомов углерода – был проведен эксперимент по гетероядерной протон-углеродной корреляции HMBSC (рис. 5), где пары кросс-пиков характеризуют спин-спиновое взаимодействие протонов с ядрами углерода через 2–4 связи [3].

Так, наблюдали кросс-пики между ядрами углерода групп:

- $\underline{C}H_2OR$  [ $-OCH_2C(O)-$ ] и протонами групп  $CH_2OR$  (через три связи) и  $CH_3(D)$  (через три связи) двух линейных (L) и дендритной (D) ветвей;
- $\underline{C}H_2OH$  и протонами групп  $CH_2OH$ ,  $CH_3(L)$  и  $CH_3(T)$  двух линейных и терминальной ветвей;
- $\underline{C}H_2$ (ядро) и протонами  $CH_2(1)$  и  $CH_2(2)$ ;
- $\underline{C}H_2(1)$  и протонами  $CH_2$ (ядро) и  $CH_2(2)$ ;
- $\underline{C}H_2(2)$  и протонами  $CH_2(1)$ , а также слабые кросс-пики с протонами  $CH_2OR$  дендритной и  $CH_2OH$  двух линейных ветвей (все через пять связей).

Кроме того, эксперимент HMBSC позволил сделать отнесение сигналов следующих групп:

- четвертичных атомов углерода  $\underline{C}$ : (D) имеет кросс-пики с группами  $CH_2OR$  и  $CH_3(D)$ ; (L) – с группами  $CH_2OR$ ,  $CH_2OH$  и  $CH_3(L)$ ; (T) – с группами  $CH_2OH$  и  $CH_3(T)$ ;

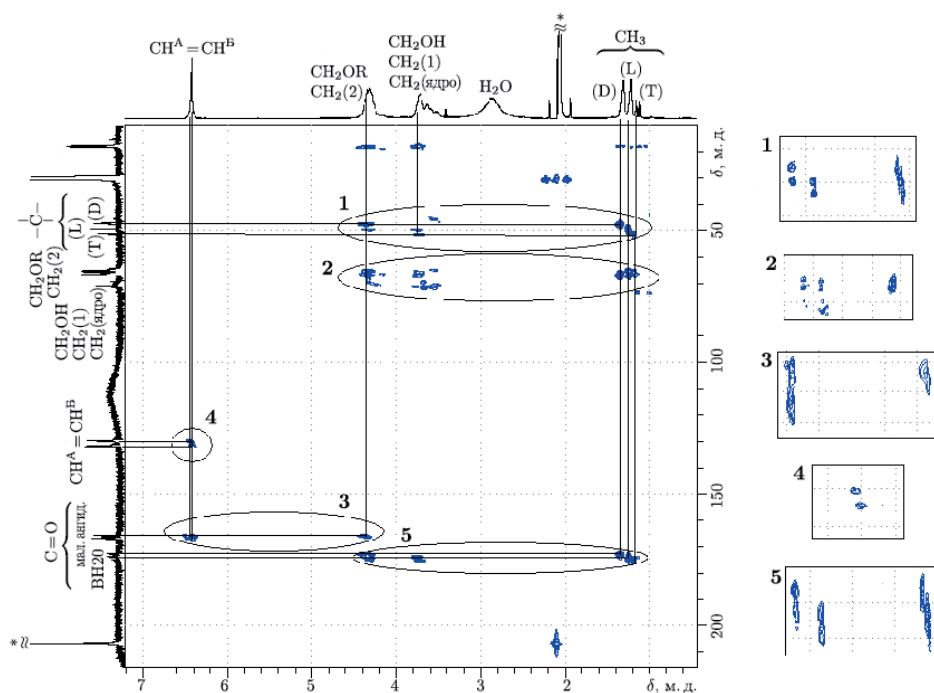


Рис. 5. Спектр ЯМР НМВС соединения **1** в растворе  $\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . В правой части рисунка показаны кросс-пики в увеличенной масштабе

- $\text{C}=\text{O}$  малеинового ангидрида  $-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ : один из сигналов (при  $\delta$  166.84 м.д.) имеет кросс-пик с группой  $\text{CH}_2\text{OR}$ ; Одновременно это позволило соотнести сигналы и остальных атомов углерода данного фрагмента  $\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}^{\text{A}}=\underline{\text{C}}\text{H}^{\text{B}}-\text{COOH}$ ;

- сигналы  $\text{C}=\text{O}$  Voltorn H20: (D) имеет кросс-пики с группами  $\text{CH}_2\text{OR}$  и  $\text{CH}_3(\text{D})$ ; (L) – с группами  $\text{CH}_2\text{OR}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3(\text{L})$ ; (T) – с группами  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3(\text{T})$ .

По наблюдаемым кросс-пикам между сигналами соответствующих групп ядер в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  2D NOESY (рис. 6) были определены пространственно сближенные структурные фрагменты в ГРП **1** и, собственно, конформация молекулы. Оказалось, что сближены терминальная (Т) и дендритная (D) ветви и линейные (L) ветви между собой (рис. 6). Ключевым доказательством в пользу сближения ветвей Т и D является наличие кросс-пигов между сигналами терминальной группы  $\text{CH}_3$  (ветвь Т) и винильных протонов фрагмента малеинового ангидрида дендритной ветви. Эти данные согласуются с рассчитанными структурными соотношениями в ГРП **1**, где, в отличие от Voltorn H20–ОН [2], значительно сближены эфирный фрагмент  $\text{C}-\text{O}$  и группа  $\text{OH}$ . Доля одного из типов водородных взаимодействий, а именно  $\text{C}=\text{O}\dots\text{OH}$  (рис. 7), преобладает.

Таким образом, по данным двумерных экспериментов ЯМР определены особенности пространственного строения гиперразветвленного полиэфира полиола Voltorn H20–ОН с малеиновым ангидридом, достаточно хорошо согласующиеся с рассчитанной структурой.

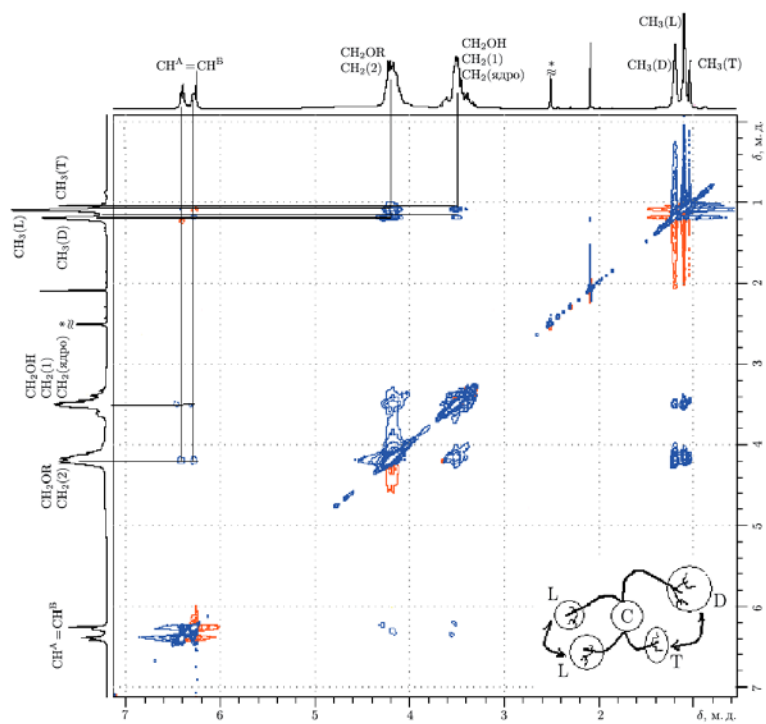


Рис. 6. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  NOESY соединения **1** в растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  ( $\tau_{\text{mix}} = 0.6$  с). Справа внизу – схематичная конструкция молекулы ГРП

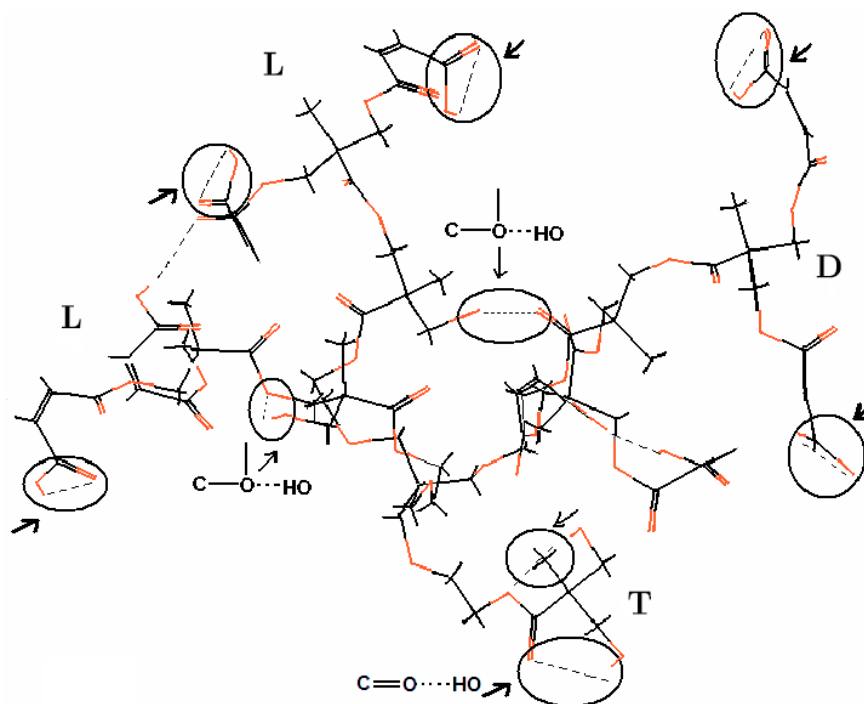


Рис. 7. Пространственная структура соединения **1** с учетом типов водородного связывания

### Summary

*F.Kh. Karataeva, M.V. Rezepova, A.R. Yulmetov.* Two-Dimensional NMR Experiments for Identifying Structural Features of Hyperbranched Polymers.

This article analyzes the data of two-dimensional NMR (COSY, HSQC, HMBC, NOESY, DOSY) experiments used to identify structural features of the hyperbranched polyol Boltorn H20–OH with maleic anhydride.

**Key words:** hyperbranched polyol; Boltorn H20–OH; maleic anhydride; linear, dendritic, and terminal methyl groups; two-dimensional NMR spectroscopy; 1D/2D COSY, HSQC, HMBC, NOESY, DOSY experiments; cross-peak; semiempirical quantum-chemical calculations (AM1 method).

### Литература

1. 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.
2. 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–OH. Данные ЯМР // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, Вып. 12. – С. 2017–2025.
3. Berger S., Braun B. 200 and more NMR experiments: A practical course. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – XV + 838 p.

Поступила в редакцию  
15.04.11

---

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

E-mail: [Farida.Karataeva@ksu.ru](mailto:Farida.Karataeva@ksu.ru)

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

E-mail: [Mar-lynx@yandex.ru](mailto:Mar-lynx@yandex.ru)

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

E-mail: [ajulmeto@gmail.ru](mailto:ajulmeto@gmail.ru)