

УДК 541.64 : 543.422.23

© 1990 г. С. А. Якубовский, А. Х. Булай, Т. И. Орехова,
 А. И. Чернухина, Г. А. Габриелян, Л. С. Гальбрайх,
 И. Я. Слоним

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНОКСИДА, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОНАТНЫЕ ГРУППЫ

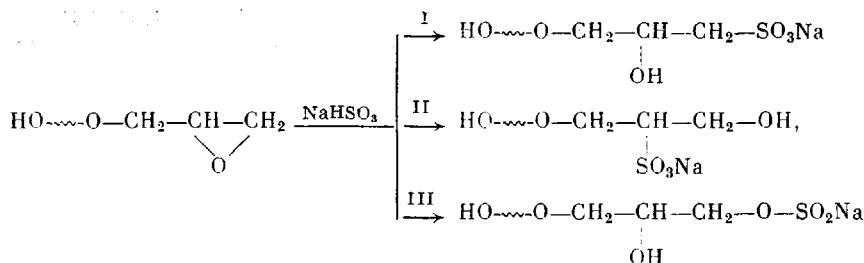
Синтезированы новые производные олигоэтиленоксида, содержащие сульфонатные группы на основе олигоэфирэпоксидов. Изучено строение полученных производных методами ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. Присоединение сульфит-иона к оксирановому циклу полиэтиленгликоля происходит по менее замещенному первичному атому углерода цикла. При этом ион сульфита в момент атаки реакционного центра и присоединения из сульфитной формы превращается в сульфонатную. В результате образуется олигоэтиленоксидсульфонат со вторичной концевой гидроксильной группой.

В настоящее время в литературе описано очень большое число олигомеров этиленоксида (ОЭ) с реакционноспособными функциональными группами, многие из которых производятся в промышленных масштабах и нашли широкое применение в производстве волокон, пленок, пластмасс и каучуков [1]. Наличие функционально активных групп в молекуле ОЭ создает практически неограниченные возможности использования их для модификации полизифиров, ПУ и ПА с целью улучшения их свойств [2].

ОЭ, содержащие сульфонатные группы, представляют большой интерес для модификации полизифирных волокон, в частности с целью придания им гидрофильности, уменьшения электризуемости и улучшения накрашиваемости. Сочетание сульфоксильной группы с этоксидными в полимерной цепи ОЭ может привести к усилению гидрофильных свойств ионогенной группы [3] и тем самым позволит повысить эффективность действия таких модификаторов. Очевидно, этим можно объяснить то обстоятельство, что за последние несколько лет был разработан и запатентован ряд новых производных ОЭ, содержащих сульфатные [4] или концевые фенилсульфонатные группы [5].

С практической и научной точек зрения наибольший интерес могут представлять ОЭ, в молекуле которых сульфонатные группы непосредственно связаны с углеродным атомом звеньев ОЭ. В данном случае повысится их гидролитическая устойчивость и сохранится бифункциональный характер ОЭ, что является весьма важным для последующих превращений или участия модифицированных ОЭ в реакциях полиприсоединения и поликонденсации. Однако до настоящего времени исследования в этом направлении практически не проводили.

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса получения олигоэтиленоксидсульфоната (ОЭС) с использованием реакции взаимодействия моноглицидилового эфира олигоэтиленоксида (олигоэфирэпоксида (ОЭП)) с гидросульфитом натрия. Известно, что при взаимодействии алифатических эпоксидов с гидросульфитом натрия реакция может протекать по различным направлениям: с образованием алифатических сульфитов (О-производных) и сульфонатов (С-производных) различного строения [6]. По аналогии можно представить три возможные схемы присоединения гидросульфита к ОЭП:



где $\sim\text{O}\sim$ — блок $\text{OЭ---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---)}_n\text{---}$.

С целью установления направления реакции присоединения гидросульфита натрия к ОЭП было изучено строение продуктов реакции химическими методами и методами ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии с привлечением модельных соединений.

В качестве исходного продукта для исследования выбрали ОЭП с $M=470$, разработанный и выпускаемый в опытно-промышленном масштабе НПО «Полимерсинтез» (г. Владимир). Реакцию гидросульфита с ОЭП проводили в водном растворе при $70-90^\circ$. По окончании синтеза воду удаляли под вакуумом до содержания ее в продуктах реакции $<0,1\%$. Полученные олигомеры характеризовали по элементному и функциональному составам. Для ИК- и ЯМР-исследований полученные олигомеры дополнительное очищали путем растворения их в метиленхлориде и высушивания под вакуумом над P_2O_5 . Модельные соединения перекристаллизовывали из абсолютного этанола.

ИК-спектры получали на приборе UR-20. Образцы олигомеров наносили на NaCl в виде тонкой пленки (10 мкм) [7]. Спектры снимали в ближней области от 700 до 4000 cm^{-1} . Спектры ЯМР ^{13}C (рабочая частота 22,63 МГц) регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протоном, а также в режиме внерезонансной развязки; спектры ЯМР ^1H (рабочая частота 200 МГц) — на спектрометре CXP-200. В качестве растворителей использовали *m*-крезол, воду, а внутренним эталоном служили гексаметилдисилоксан и ацетонитрил. При всех расчетах сравнивали площади сигналов только однотипных атомов углерода, что практически исключает ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [8].

Основные условия синтеза и характеристики ОЭС приведены в табл. 1. Как видно из результатов анализа функционального состава продуктов реакции, сульфитные группы в них отсутствуют. В то же время содержание сульфонатных групп достигает величин, близких к теоретическому значению. Образование сульфонатной группы в молекуле ОЭП в результате присоединения гидросульфита к оксирановому циклу подтверждается также данными ИК-спектроскопических исследований (рис. 1). В ИК-спектрах продуктов сульфирования ОЭП, как и в спектре исходного ОЭП,

Таблица 1

Условия проведения синтеза и характеристики элементного и функционального составов ОЭС

Условия реакции	температура, $^\circ\text{C}$	Содержание элементов, вес. %			Содержание функциональных групп, вес. %			Выход ОЭС, вес. %
		C	H	S	$-\text{SO}_3\text{Na}$ *	$-\text{O---SO}_3\text{Na}$ **	$-\text{OH}$	
	70	5	—	—	3,21	10,30	0	53,0
	70	8	—	—	3,97	13,14	—	67,6
	70	12	45,86	7,88	4,41	14,65	0	5,98
	90	3	46,52	7,91	4,32	14,20	—	75,4
	90	4	45,29	7,85	4,85	15,39	0	73,1
	90	5	44,76	7,80	5,20	16,44	—	79,2
	90	8	43,50	7,62	5,86	18,75	0	84,6
	—	(43,0)	(7,36)	(6,04)	(19,43)	—	(6,42)	(400,0)

* Определены методом потенциометрического титрования.

** Определены методом титрования после проведения гидролиза.

Примечание. Чисры в скобках показывают теоретические значения содержания элементов и функциональных групп, рассчитанные для олигомера формулы $\text{HO---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---)}_3\text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---SO}_3\text{Na}$.

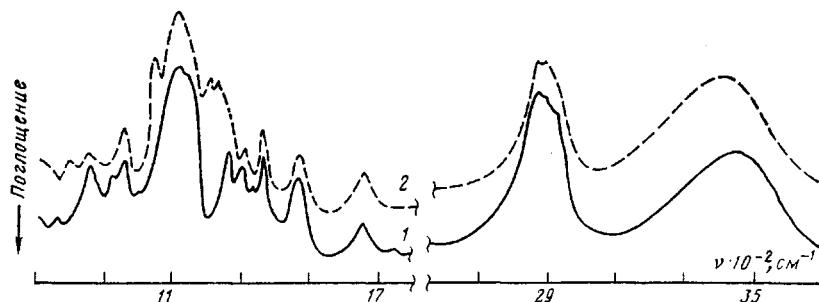


Рис. 1. ИК-спектры ОЭП (1) и олигоэфирсульфоната (2)

имеются полосы поглощения при 1125 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ и в области $2800-2900\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями $-\text{CH}_2-$; $(-\text{CH}-)$ -связей ПЭГ.

Полоса при $805-880\text{ см}^{-1}$, характерная для эпоксидных групп, в спектре сульфирированного олигомера отсутствует. В то же время в ИК-спектре ОЭС появляются новые полосы поглощения при 1040 см^{-1} и два четких пика — один при 1190 , а другой при 1230 см^{-1} . Появление всех этих новых полос можно однозначно отнести к сульфонатным группам структур типа $[\text{RSO}_3]^- \text{M}^+$ [9]. Так, полосы поглощения при 1040 и 1190 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связи $\text{S}=\text{O}$, а полоса при

1230 см^{-1} — валентными асимметричными колебаниями связей $\text{O}=\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}=\text{O}$.

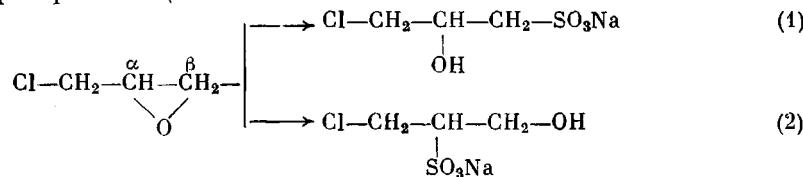
Полоса же поглощения при $700-900\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-(\nu_{\text{S}-\text{O}})$ в сульфатах, в ИК-спектре ОЭС

отсутствует. Эти данные свидетельствуют о том, что присоединение гидросульфита к эпоксидной группе ОЭП протекает исключительно в направлении образования С-замещенного изомера, причем, как показывают данные табл. 1, почти количественно. В связи с этим представляло существенный интерес выяснение вопроса о том, каким образом происходит образование новых производных ОЭ: по схеме I — подобно низкомолекулярным алкилглицидиловым эфирам или по схеме II — как у арилглицидиловых эфиров [6].

Для решения вопроса о месте присоединения сульфонатной группы $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{ONa}$ к ОЭП была использована ЯМР ^{13}C -спектроскопия с привлечением модельных соединений, в качестве которых использовали 1-хлор-2-гидроксипропилсульфонат натрия, 1-хлор-2-ацетилоксипропилсульфонат натрия,monoхлоргидрин глицерина и глицерина.

На рис. 2, а приведен спектр ЯМР ^{13}C продукта взаимодействия гидросульфита натрия с низкомолекулярным аналогом ОЭП — эпихлоргидрином. В спектре наблюдается сигнал группы CH (пик *a*) и два сигнала группы CH_2 (пики *b* и *c*) (табл. 2).

В молекуле эпихлоргидрина, как и замещенных эпоксидов, имеются два различных атома углерода (α и β) для атаки нуклеофильного реагента HSO_3^- с раскрытием цикла



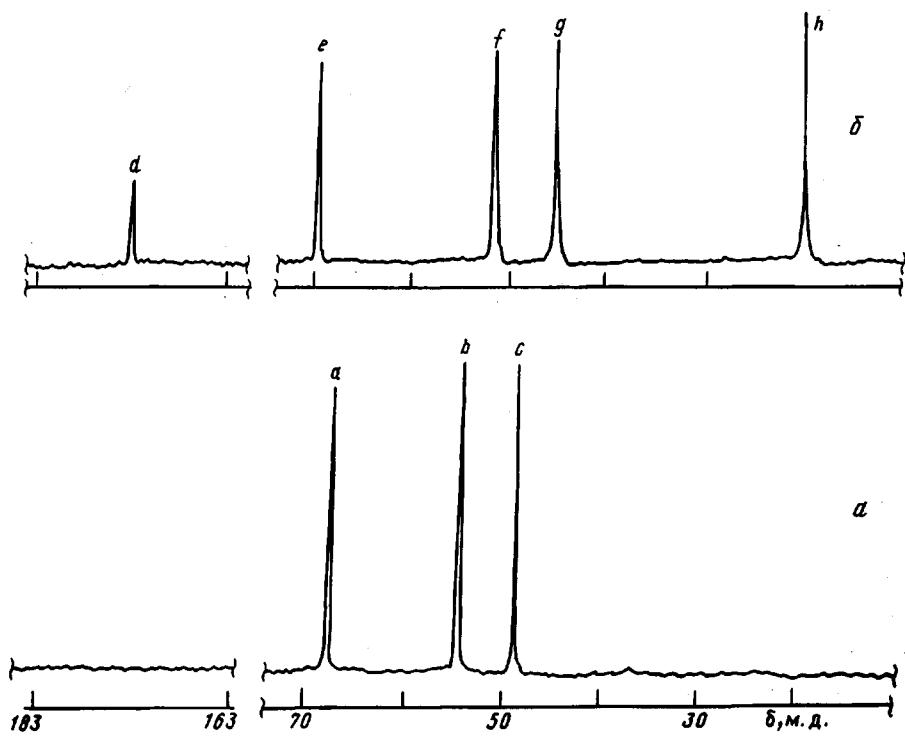


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C продукта взаимодействия эпихлоргидрина с гидросульфитом натрия (a) и его ацетильного производного (b) в D_2O

С целью установления места присоединения группы $-\text{SO}_3\text{Na}$ было проведено ацетилирование продукта взаимодействия эпихлоргидрина с гидросульфитом натрия. В ходе этой реакции соединение (1) с вторичной гидроксильной группой превращается в эфир $\text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, а соединение (2) с первичной гидроксильной группой — в эфир $\text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$.

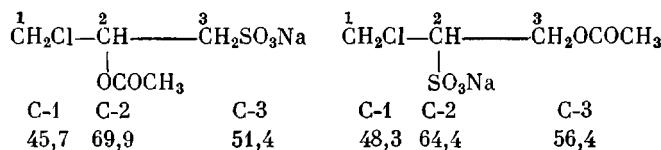
Спектр ЯМР ^{13}C продукта ацетилирования представлен на рис. 2, б. В этом спектре произошли (по сравнению со спектром на рис. 2, а) следующие изменения: исчезли сигналы исходного соединения (a, b, c); появились сигналы d и h, отвечающие сложноэфирному карбонилу и метильной группе остатка уксусной кислоты; сигнал группы CH (пик e) наблюдается теперь в более слабом поле, а сигналы группы CH_2 (пики f и g) — более сильном поле (табл. 2).

Таблица 2

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C модельных соединений

Название	Формула	Атом C (обозначение на рисунках)	Хим. сдвиг δ , м. д.
Глицерин	$\text{HOCH}_2-\overset{1}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{OH}}$ OH	C-1 C-2 C-3	62,49 71,85 62,49
Монохлоргидрин глицерина	$\text{ClCH}_2-\overset{1}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{OH}}$ OH	C-1 C-2 C-3	45,91 71,13 62,71
1-Хлор-2-гидроксипропилсульфонат-3	$\text{ClCH}_2-\overset{2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}\text{SO}_3\text{Na}$ OH	C-1 (c) C-2 (a) C-3 (b)	48,90 67,62 54,59
1-Хлор-2-ацетилоксипропилсульфонат-3	$\text{ClCH}_2-\overset{2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}\text{SO}_3\text{Na}$ OC(O)CH_3	C-1 (q) C-2 (e) C-3 (f) C-4 (d) C-5 (h)	45,77 69,50 51,82 173,02 20,77

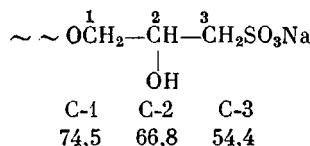
На основе спектра, приведенного на рис. 2, а, с использованием инкрементов замещения группы HO на группу OC(O)CH₃ [11] были вычислены по аддитивной схеме [12] хим. сдвиги (δ , м. д.) углеродных атомов в эфирах



Сравнение рассчитанных хим. сдвигов и наблюдаемых в спектре на рис. 2, б дает основание заключить, что при взаимодействии NaHSO₃ с низкомолекулярным аналогом ОЭП группа —SO₃Na присоединяется по группе CH₂ оксиранового цикла и образуется 1-хлор-2-гидроксипропилсульфонат-3 (табл. 2).

Спектр ЯМР ¹³C продуктов реакционной смеси (ОЭП и NaHSO₃) приведен на рис. 3. В этом спектре произошли (по сравнению со спектрами ОЭП) [13] следующие изменения: исчезли сигналы оксиранового цикла (пики при 43,58 и 50,61 м. д.) и группы CH₂O в α -положении к оксирановому циклу (пик при 72,05 м. д.); появились сигналы группы CH₂ при 54,49 м. д. (f) и 74,12 м. д. (a), а также группы CH при 67,06 (d).

На основе спектра 1-хлор-2-гидроксипропилсульфоната-3 и инкрементов замещения атома Cl на группу HO¹ и группы HO на R—O— [13] были вычислены хим. сдвиги углеродных атомов в концевом звене олигозифира

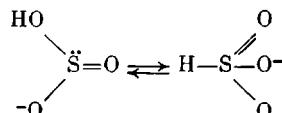


Сравнение рассчитанных хим. сдвигов и наблюдаемых в спектре сульфирированного ОЭП (рис. 3) показывает, что строение последнего соответствует производному ОЭС с вторичной гидроксильной группой.

Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что направление реакции присоединения гидросульфита натрия к оксирановому циклу ОЭП аналогично направлению кислотно-катализируемой реакции присоединения нуклеофильных реагентов к эпоксидам, т. е. в условиях реакции действует механизм S_N2. Это означает, что гидросульфит натрия в реакции взаимодействия с ОЭП выполняет две функции: электрофильного катализатора (донора H⁺) и слабого нуклеофильного агента.

Действительно, хотя реакция ОЭП с гидросульфитом осуществлялась в отсутствие вносимого катализатора, однако растворы гидросульфита натрия при тех концентрациях (1,5–1,6 моль/л), которые были использованы в эксперименте, имеют кислую среду (pH=3,8–3,9), которая становится нейтральной по окончании реакции.

Известно, что кислые соли сернистой кислоты находятся в двух тautомерных формах



Очевидно, что нуклеофильная атака осуществляется с участием сульфит-иона, имеющего на атоме серы неподеленную пару электронов. Тот факт, что при взаимодействии глицидилового эфира ОЭ с гидросульфитом натрия образуется исключительно один тип сульфонатсодержащего производного ОЭ — с вторичной гидроксильной группой свидетельствует о

¹ Найдены при сравнении спектров глицерина иmonoхлоргидрина глицерина (табл. 2).

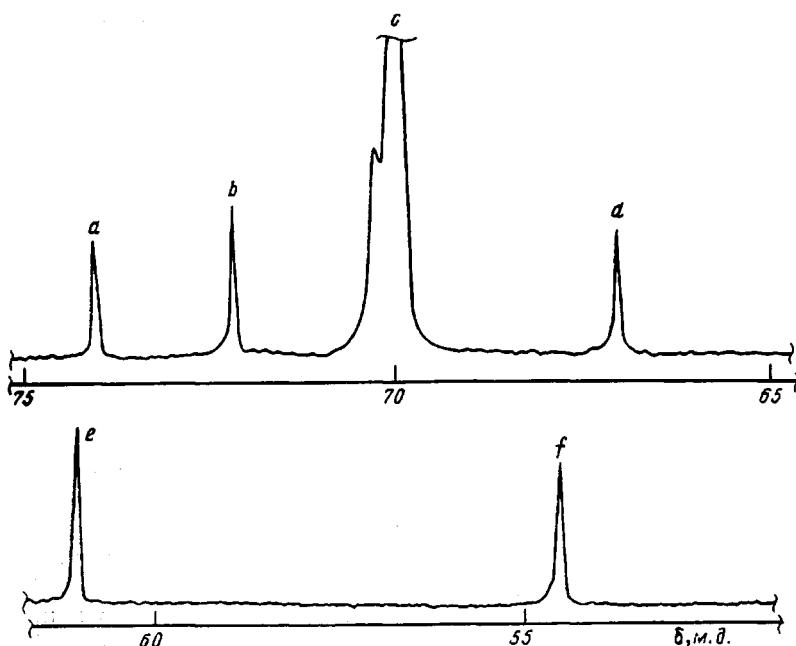
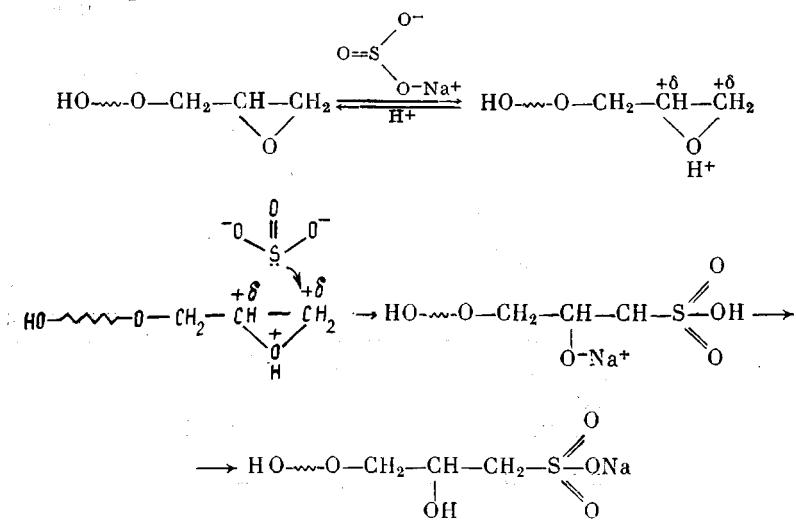


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C продукта взаимодействия ОЭП с гидросульфитом натрия. Растворитель D_2O ; число накоплений 5000

тому, что атака и присоединение сульфит-иона осуществляется предпочтительно по стерически более доступному первичному атому углерода окисного кольца. Именно по такому направлению протекают и нуклеофильные реакции низкомолекулярных алкиловых эфиров глицидола с большинством нуклеофильных реагентов [6]. Эти факты позволяют предположить, что при реакции присоединения кислой соли сернистой кислоты к глицидиловому эфиру ПЭО реализуется механизм, включающий протонирование окисного кольца с образованием иона оксония без разрыва связи С—О в переходном состоянии.

Такой механизм, как и в случае катализируемых основаниями реакций нуклеофильного замещения в оксирановом кольце, по стерическим же причинам, обусловливает ориентацию слабого нуклеофильного сульфит-иона к наиболее доступному для нуклеофильной атаки положению — концевой группе CH_2 . В результате разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ происходит с менее замещенным первичным атомом углерода с образованием вторичной гидроксильной группы, по-видимому, по следующей схеме:



В соответствии с приведенным выше механизмом реакции присоединения гидросульфита к ОЭП представляется, что сульфит-ион в момент атаки реакционного центра и присоединения в переходном состоянии из сульфитной формы превращается в сульфонатную в результате образования химической связи с атомом углерода и перехода серы из четырехв шестивалентную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982. 750 с.
2. Шульга Р. П., Лебедев В. С., Васильева Э. А., Демин В. Н. // Пласт. массы. 1982. № 9. С. 44.
3. Hodgson M., Stewart B., Tinley A. // Tenside. 1986. № 4. Р. 175.
4. Durig J. // Tenside Detergents. 1979. № 9. Р. 230.
5. Пат. 49-12599 Япония // РЖХим, 1974. 23C512II.
6. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962. 205 с.
7. Вечкасов И. А., Кручинина Н. А., Поляков А. И., Резинкин В. Ф. Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области. М., 1977. 211 с.
8. Marehi T., Scott K. // Anal. chem. 1977. V. 49. № 11. Р. 2130.
9. Смит А. Приложенная ИК-спектроскопия. М., 1982. 316 с.
10. Stothers T. // Carbon-13 NMR Spectroscopy. N. Y., 1972. Р. 150.
11. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода C¹³ для химиков-органиков. М., 1975. 296 с.
12. Булай А. Х., Бучнева Т. М., Габриелян Г. А., Урман Я. Г., Ананьева Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2112.
13. Булай А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Филипенко Д. Я., Стрекова Л. Д., Булгакова М. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 497.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
17.11.88

S. A. Yakubovskii, A. Kh. Bulai, T. I. Orekhova, A. I. Chernukhina,
G. A. Gabrielyan, L. S. Gal'braikh, I. Ya. Slonim

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF OLIGOMERS OF ETHYLENE OXIDE CONTAINING SULFONATE GROUPS

Summary

New derivatives of oligoethylene oxide containing sulfonate groups have been synthesized on the basis of oligoester epoxides. The structure of products has been studied by IR- and ¹³C NMR-spectroscopy. Addition of sulfite ion to the oxirane cycle of polyethylene glycol proceeds with participation of the less substituted primary carbon atom of the cycle. In the moment of the attack of the reactive centre the sulfite ion transforms into the sulfonate one resulting in formation of oligoethylene oxide sulfonate having the secondary end hydroxyl group.