

УДК 541.64:546.224-31

## СУЛЬФОНИРОВАНИЕ ОЛИГО(2-ПРОПЕНИЛОКСИ)МЕТИЛОКСИРАНА СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

© 1999 г. Б. А. Трофимов\*, Е. Н. Даниловцева\*, В. В. Анненков\*,  
А. И. Михалева\*, Т. А. Skotheim\*\*

\* Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

\*\* Moltech Corporation, 9062 South Rita Road, Building 61, Tucson, Arizona, USA

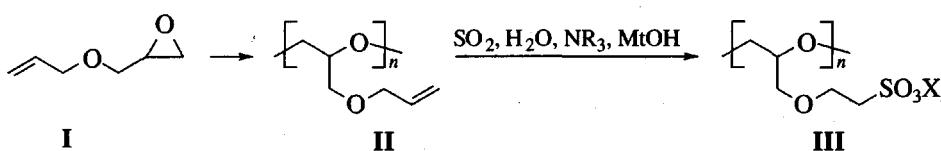
Поступила в редакцию 13.05.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Изучено взаимодействие олиго(2-пропенилокси)метилоксирана с сернистым ангидридом в присутствии аминов. Показана возможность получения (в зависимости от условий реакции) олигомерных сульфокислот и краун-полисульфоновых кислот. Образование последних происходит за счет сополимеризации сернистого ангидрида с двойными связями ненасыщенного олигомера.

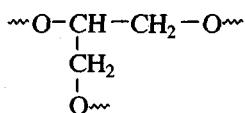
Полимерные электролиты с сульфокислотными функциями находят широкое применение в качестве ионообменных смол, катализаторов, ПАВ, сепараторов в химических источниках тока [1, 2]. Введение сульфогрупп в полимеры обычно сопряжено с применением агрессивных реагентов (серная кислота, олеум,  $\text{SO}_3$ ), способных вызывать деструкцию полимера, что ограничивает круг полимерных систем, пригодных для использования в этих реакциях. В то же время известно

[3, 4], что при реакции сернистой кислоты и ее солей с двойной связью происходит ее сульфонирование. В этой связи представлялось перспективным изучить сульфонирование олигоэтиленоксида с (2-пропенилокси)метильными боковыми группами сернистым ангидридом, сернистой кислотой или ее солями. Исходный олигомер – олиго(2-пропенилокси)метилоксиран (II) получен селективной полимеризацией (2-пропенилокси)метилоксирана (I) по оксирановому циклу



( $\text{Mt} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}; \text{X} = \text{H}, \text{Mt}, \text{NHR}_3; \text{R}$  – органический радикал).

Олигомеры типа III содержат биомиметические структурные элементы:  $\beta$ -чередование атомов кислорода, фрагменты глицерина



и сульфокислотные (сульфамидные) функции, что приближает их к синтетическим гепариноидам и делает перспективными для поиска препа-

ратов с антикоагулирующими, антитромботическими и antimикробными свойствами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию олигомера I осуществляли в массе мономера или в толуольном растворе при 90°C под действием 2–3% комплекса  $\text{BF}_3$  с диэтиловым эфирем в течение 3 ч. Продукт очищали переосаждением из толуола в гексан. ММ олигомера II, определенная анализом концевых гидроксильных групп [5] и изопиестической перегонкой [6], составляет 1000–2000. В ИК-спектре олигомера отсутствуют полосы поглощения эпоксидной группы

**Таблица 1.** Сульфонирование олигомера II сернистым ангидридом в присутствии диэтиламина (мольное соотношение олигомер II :  $\text{SO}_2$  :  $\text{Et}_2\text{NH}$  = 1.0 : 1.5 : 1.0;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Растворитель (содержание воды, %)	Продолжительность, ч	S*, %	Na*, %	Конверсия двойных связей**, %
Этанол (5)	3.0	4.64	3.23	20
Этанол (10)	0.17	1.25	0.73	4.6
	0.5	3.71	2.21	15
	1.0	7.05	4.85	33
	2.0	14.23	9.21	90
	3.0	14.37	9.33	96
Ацетонитрил (10)	3.0	7.55	4.91	36
ТГФ (10)	3.0	12.65	8.81	76
Диоксан (10)	5.0	2.32	1.42	9
Этанол (10)***	3.0	9.61	2.09	—
Этанол (10)****	3.0	12.21	4.82	—

\* После перевода в Na-соль.

\*\* Рассчитана по данным элементного анализа на S по реакции образования олигосульфокислоты III.

\*\*\* Соотношение олигомер II :  $\text{SO}_2$  :  $\text{Et}_2\text{NH}$  = 1.0 : 3.5 : 4.0 и \*\*\*\* 1.0 : 4.0 : 2.0.

(860, 950 и 2990  $\text{cm}^{-1}$ ) и сохраняются полосы двойной связи (995, 1415, 1640 и 3090  $\text{cm}^{-1}$ ).

Сульфонирование олигомера II проводили при 20–25°C в 10%-ном растворе в присутствии соответствующего амина при пропускании сухого  $\text{SO}_2$  или при добавлении его раствора известной концентрации в соответствующем растворителе. Количество сернистого ангидрида, введенного в реакционную смесь, контролировали весовым методом. Полученный продукт в виде аммонийных солей выделяли высаживанием в воду. Для синтеза натриевых солей сульфонированного олигомера II реакционную смесь растворяли в воде с добавлением  $\text{NaOH}$  (110% по отношению к введенному в реакцию амину). Водный раствор очищали от примесей низкомолекулярных солей и растворителя дialisмом через целлофановую мембрану относительно воды. Сухой продукт выделяли лиофильной сушкой раствора.

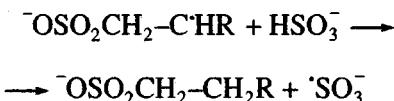
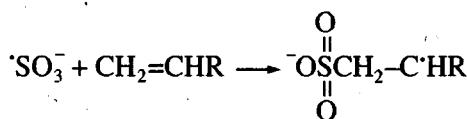
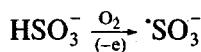
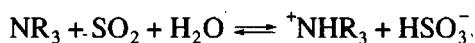
Состав сульфонированного олигомера III определяли по данным элементного анализа. ИК-спектры полимеров снимали на приборе "Bruker IFS-25" в таблетках с KBr. Спектры ПМР записывали на приборе "Bruker WP 200 SG" в дейтерированной воде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сульфонирование низкомолекулярных алканов обычно проводят взаимодействием с сульфитом или гидросульфитом натрия в воде в присутствии кислорода или инициаторов радикальных реакций [3]. В случае олигомера II данный способ мало пригоден из-за нерастворимости и несмачиваемости его в воде. Более того, оказались безуспешными попытки подобрать смешанный водно-органический растворитель для системы олигомер II–сульфит (гидросульфит) натрия. Сульфонирование II удалось осуществить при использовании в качестве основания алкиламинов (табл. 1). Образование солей сернистой кислоты происходило при пропускании газообразного  $\text{SO}_2$  через раствор олигомера II и амина или при добавлении раствора  $\text{SO}_2$  известной концентрации.

Натриевые соли сульфонированного олигомера II представляют собой порошки светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде, ДМФА и ДМСО. В их ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения двойной связи C–C (995, 1420, 3090  $\text{cm}^{-1}$ ) и появляется полоса при 1200–1220  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для солей сульфоновой кислоты. Широкая полоса в области 1640  $\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, обусловлена

поглощением остаточной воды. В спектрах ПМР наблюдается широкие сигналы при 3.60 и 4.04 м. д. метиленовых и метиновых протонов и отсутствуют сигналы метильных и виниловых групп. Учитывая данные элементного анализа и спектроскопии, можно сделать вывод о том, что реакция сульфенирования олигомера II, как и других виниловых соединений, протекает как цепное радикальное присоединение элементов сернистой кислоты против правила Марковникова с образованием сульфоновых солей



(R – главная цепь олигомера II).

Этот механизм подтверждается ярко выраженной зависимостью конверсии виниловых групп от основности амина (табл. 2), а также невозможностью протекания реакции в отсутствие воды или кислорода. Лучшим растворителем из исследованных оказался этанол (табл. 1). Зависимость степени превращения от продолжительности процесса показывает, что сульфенирование завершается в течение 2–3 ч.

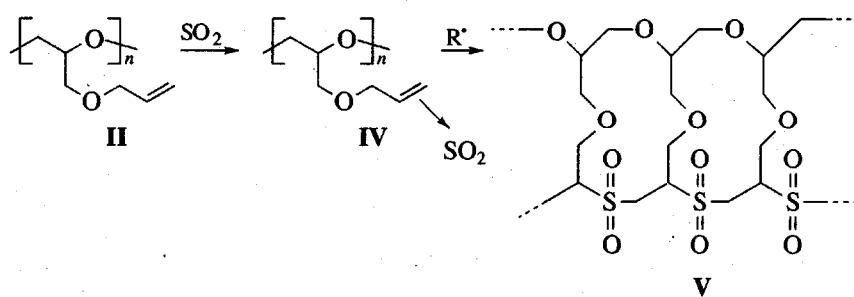
В ходе изучения реакции олигомера II с сернистым ангидридом в присутствии диэтил- или диметиламина при варьировании соотношения компонентов в некоторых случаях наблюдалось образование олигомеров, содержащих 9–12% серы и всего 3–5% натрия (после превращения в натриевую соль). Неэквивалентное соотношение серы и натрия в продуктах реакции указывает на иное направление реакции при значительном избытке

Таблица 2. Зависимость конверсии двойных связей в реакции сульфенирования от основности амина ( $T = 25^\circ\text{C}$ , этанол, 10% воды, мольное соотношение олигомер II :  $\text{SO}_2$  : амин = 1.0 : 1.5 : 1.0; 3 ч)

Амин	pK <sub>a</sub>	S, %	Конверсия двойных связей, %
–		0.83	3
Пиридин	5.2 [8]	1.92	7
Имидазол	7.0 [9]	5.11	22
Аммиак	9.3 [8]	7.35	34
Триметиламин	9.8 [8]	9.86	52
Диметиламин	10.7 [8]	11.08	62
Диэтиламин	11.1 [8]	14.37	96

амина и  $\text{SO}_2$  в растворе. Известно [7], что взаимодействие виниловых мономеров с сернистым ангидридом может приводить к образованию донорно-акцепторных комплексов с последующей чередующейся полимеризацией. Такие же превращения могут протекать между олигомером II и  $\text{SO}_2$ .

Действительно, при мольном соотношении соединение II :  $\text{SO}_2 = 1 : 3.5$  ( $20\text{--}25^\circ\text{C}$ , этанол) через 10 мин начинает выпадать осадок, содержащий 9% серы. В ИК-спектре этого продукта появляется полоса при  $1320 \text{ cm}^{-1}$ , которую можно отнести к асимметричным колебаниям связи S=O. Указанная полоса проявляется в спектрах диэтиламмониевых солей продуктов сульфенирования II и пропадает при их переводе в натриевую форму (она не наблюдается в натриевых солях сульфоновых кислот). В данном случае полоса при  $1320 \text{ cm}^{-1}$  не пропадает при обработке олигомера щелочью; это свидетельствует о том, что она принадлежит не сульфоновой кислоте, а сульфону. Учитывая известные данные по сополимеризации сернистого ангидрида с алканами [7], можно предложить следующую схему реакции:



Первая стадия – образование донорно-акцепторного поликомплекса IV между двойными связями и сернистым ангидридом при высокой концентрации  $\text{SO}_2$  в смеси.

Инициирование радикальной реакции (вторая стадия) возможно при окислении  $\text{SO}_2$  или аллильного фрагмента кислородом воздуха.

Дальнейшая сополимеризация двойных связей с  $\text{SO}_2$  в поликомплексе IV протекает весьма быстро из-за высокой локальной концентрации реагентов. Межмолекулярная сополимеризация обуславливает возможность образования сшитых продуктов, выпадающих в осадок. При этом из-за гетерогенизации системы часть двойных связей остается непрореагировавшей, что объясняет низкое содержание серы (9% против теоретического 15.1%).

Образование краун-полисульфоновых структур V может происходить и при сульфонировании II в присутствии амина, особенно при высоком содержании сернистого ангидрида в реакционной смеси, обеспечивающем смещение равновесия при взаимодействии олигомера II с  $\text{SO}_2$  в сторону комплекса. В этом случае наблюдаются две параллельные реакции, приводящие к образованию растворимых продуктов, содержащих сульфоновые группы наряду с сульфокислотными. Образованию олигосульфокислоты III благоприятствует постепенное введение сернистого ангидрида (пропускание газообразного  $\text{SO}_2$  или постепенное прибавление его раствора).

Таким образом, при взаимодействии олигомера II с сернистым ангидридом могут быть получены продукты сульфонирования двойной связи против правила Марковникова и макроциклические структуры V при чередующейся сополимеризации комплекса двойной связи и  $\text{SO}_2$  (комплекс IV).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрохимия полимеров / Отв. ред. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. М.: Наука, 1990.
2. Бектуров Е.А., Мягченков В.А., Куренков В.Ф. Полимеры и сополимеры стиролсульфокислоты. Алма-Ата: Наука, 1989.
3. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М.: Химия, 1969.
4. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М.: Химия, 1983. Т. 5.
5. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
6. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
7. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная сополимеризация. М.: Химия, 1987. С. 160.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
9. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978.

#### Sulfonation of Oligo(2-propenoxy)methyloxirane by Sulfur Dioxide

B. A. Trofimov\*, E. N. Danilovtseva\*, V. V. Annenkov\*, A. I. Mikhaleva\*, and T. A. Skotheim\*\*

\* Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

\*\* Moltech Corporation, 9062 South Rita Road,  
Building 61, Tucson, Arizona, USA

**Abstract**—The reaction between oligo(2-propenoxy)methyloxirane with sulfur dioxide in the presence of amines was studied. It was shown that, depending on the reaction conditions, oligomeric sulfo acids, as well as crown polysulfonic acids, can be synthesized. Crown polysulfonic acids are produced by the copolymerization of sulfur dioxide with the double bonds of an unsaturated oligomer.