

**4 Лекция. Біріншілік алкилсульфаттар  
және алкилэтоксисульфаттар немесе  
біріншілік спирттегі сульфозэфирдің  
тұздары (біріншілік алкилсульфат)**

**Кайралапова Гүльфайруз Жумабаевна**

A stylized, dark blue silhouette of a mountain range with jagged peaks, positioned at the bottom of the slide against a gradient background.

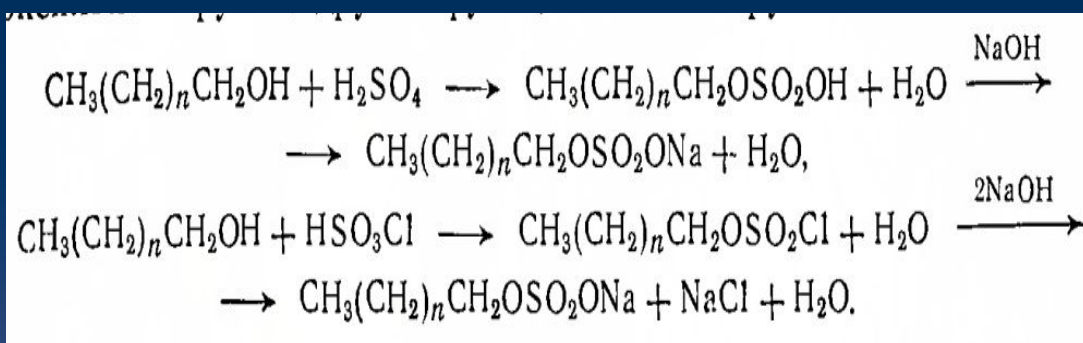
## Біріншілік спирттегі сульфозэфирдің тұздары (біріншілік алкилсульфат)

Біріншілік спирттердің натрилі және триэтаноламинді сульфозэфир тұздары синтетикалық беттік-белсенді заттардың маңызды өкілдері болып табылады. Натрийлі тұздар - Жалпы пайдалану үшін өте жақсы жуғыш заттар. Триэтаноламинді тұздар әртүрлі сусабынды дайындауда негізгі зат болып табылады. Біріншілік спирттегі сульфозэфирлерінің натрий тұздары тұрақты, олардың ұнтақтары гигроскопиялық емес және су объектілерінде биохимиялық тотығуға жеңіл ұшырайды.

Біріншілік алкилсульфатта C10 –C16 жоғары қажеттіліктің болуы өндірісте алкилсульфаттың бірнеше әдіспен синтездеу жолын дамытуға 20-30жыл бойы басты себеп болды. Олардың ішіндегі бастылары: май қышқылдарының эфирлерін гидрлеу, май қышқылдарының эфирлерін металдық натриймен тотықсыздандыру, май қышқылдарын тура гидрлеу, оксосинтез әдісі, көмірсутек (II) оксиді мен сутектен спирт алу, металл органикалық қосылыстар арқылы біріншілік спирттерді алу, теломеризация және т.б.



Лабораториялық практика мен зерттеу жұмыстарында біріншілік алкилсульфатты алу әртүрлі спиртпен әртүрлі әдіспен сульфоэтерификациялау жолы арқылы жүзеге асады. Сульфатирлеу агенті ретінде: күкірт қышқылы, күкірт қышқылының моногидраты, хлорсулфон қышқылы, күкірттің диоксан мен пиридиннің триоксидті комплексі және т.б. Сульфатирлеудің арнайы әдісін басқа функционалды топ маңында гидроксильді топ бар болғанда қолданады.



Сульфатирлеуді 1 сағат ішінде 30-40 °С жүргізеді. Температураны көтеру және сульфитирлеуші агентпен байланыстың ұзақтығын жоғарылату бірқатар қосалқы жағымсыз реакциялармен қатар жүреді:

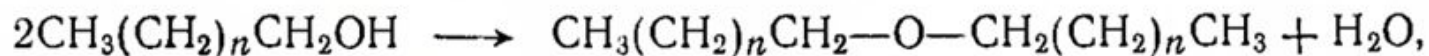
#### А) сульфоэфилердің гидролизі



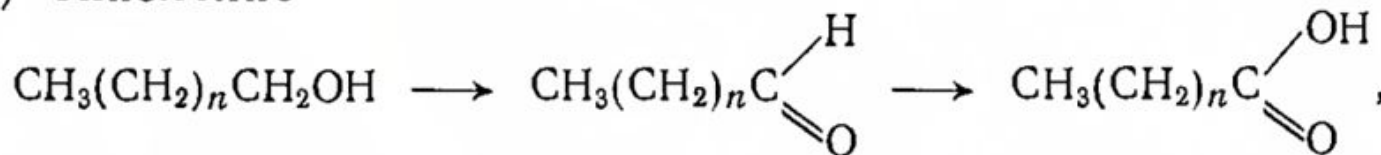
Б) спирттердің дегидратациясы алкен түзілуімен жіреді.



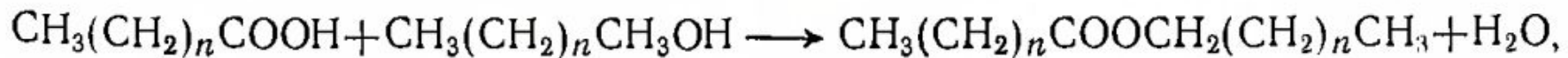
В) жай эфирлердің түзілуі



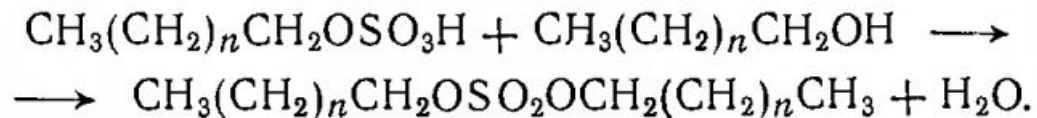
г) окисление



Д) бастапқы спирттер мен түзілген май қышқылдарынан күрделі эфирлердің түзілуі

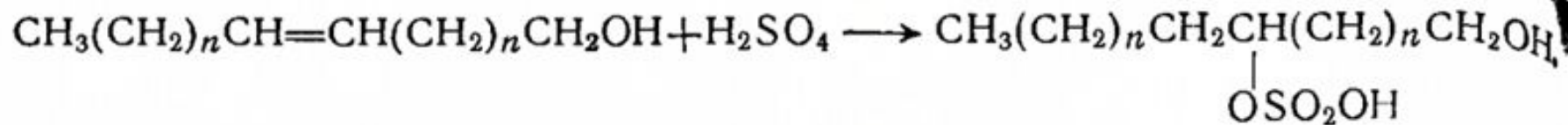


Е) диалкил сульфаттың түзілуі:



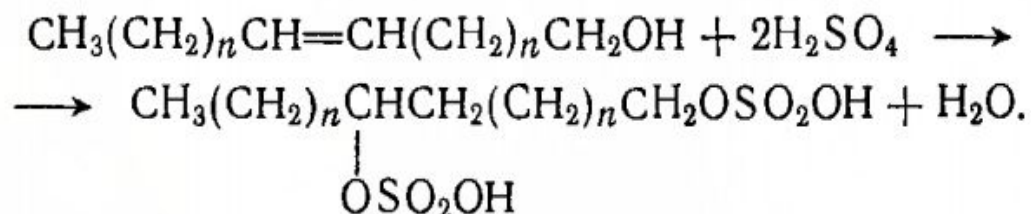
Соңғы реакция маңызды рөл атқарады және күкірт қышқылының жетіспеушілігінен сульфатирлеу процесінің басында жүреді. Қажетті мөлшерде күкірт немесе хлорсульфон қышқылы түскенде, диалкилсульфаттың ыдырауы мен моноалкилсульфаттың түзілуі жүреді. Сульфатирлеуге оптималды жағдайды таңдап, реакцияны қосымша реакциялармен қатар минимум жағдайда жүргізуге болады.

Қиынырақ реакция біріншілік қанықпаған спиртпен жүреді. Бұл жерде қосымша реакциялар көп жүреді және оларды жою қиынырақ. Әдеттегі гидроксильді топтағы этерификацияның орнына қосылуы мүмкін:



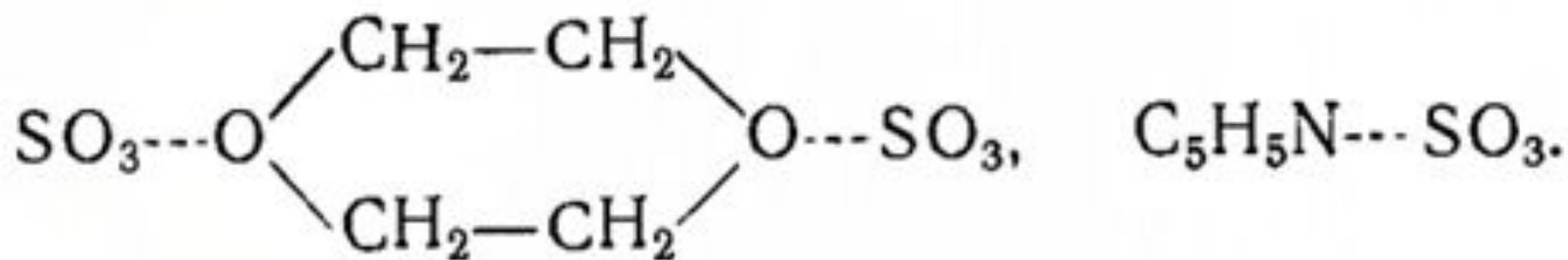


Сонымен қатар дисульфозэфир түзілуі мүмкін:



Жоғарыда көрсетілген қосымша реакциядан басқа, қаныққан спирт сульфатирлеу кезінде қосымша жанама реакциялар болуы мүмкін.

Сульфозэфирлердің сандық шығыны ,күкірт триоксиді мен диоксанның комплексі немесе пиридинмен комплексін сульфатирлеуші агент ретінде қолдануға жетеді.



Беттік активті заттарды бұдан басқа алудың көптеген жолдары бар, құрамында негізгі гидрофильді топтың сульфозэфирлі тұзы және аралық гидрофильді немесе гидрофобты сипаттағы функционалды топбы бар. Мысал ретінде төменде келтірілген біріншілік алкилсульфатты аралық күрделі эфирлі топпен және біріншілік алкилсульфатты бензолды ядромен алу әдісі жатады.



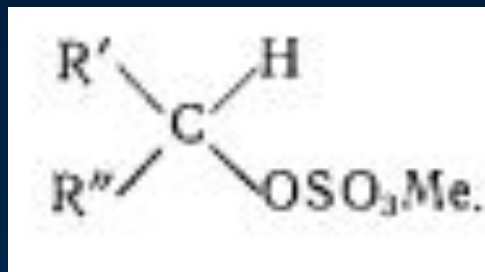
**Беттік белсенді заттарды синтездеудің химиясы мен технологиясы**

## **5 Лекция. Екіншілік спирттердің сульфоэфирлерінің тұздары**

**Кайралапова Гультайруз Жумабаевна**

A stylized, dark silhouette of a mountain range with jagged peaks, positioned at the bottom of the slide against a dark blue background.

Бұл типтегі қосылыстардың жалпы формуласы:



Сілтілік металдардың иондары (Na, K) немесе органикалық негіздер (моно-, ди- және триэтанолламин) катиондар бола алады.

Екіншілік спирттердің сульфаттары алыну әдістері мен түзілген соңғы өнімдерінің қасиеттеріне байланысты біріншілік алкил-сульфаттардан ерекшеленеді. Екіншілік алкил-сульфаттарды таза күйінде алу өте қиын. Әдетте оларды 25-30%-ды сулы ерітінді түрінде алады. Олар жақсы көбік түзгіштер болып табылады, сондықтан оларды тұрмыстық химияда өрт сөндіру құралдары ретінде қолданады.

Екіншілік алкил-сульфаттарды олефинді көмірсутектерге күкірт қышқылымен әсер ету арқылы келесі реакция арқылы алады:



кейіннен сілтімен немесе триэтанолламинмен бейтараптандырады.

Көмірсутекті тізбектің ұзындығы 8-ден 18-ге дейінгі көміртек атомы болатын,  $\alpha$  – жағдайында қос байланысқа ие болатын олефинді көмірсутектерді сульфозэтерификацияға ұшыратады. Сульфозэтерификация нәтижесінде сульфозэфирлі топ тек екіншілік көміртек атомына ғана емес, сонымен қатар 3, 4, 5 жағдайдағы көміртек атомына да қосылады. Әдетте қоспаның тұрақтылығын барлық мүмкін болатын изомерлерінде анықталады. Алкилді тізбектің ортасына қарай сульфозэфирлі топтың миграциясы олефинді көмірсутектердің қос байланысының изомеризациясы кезінде және тізбекті реакцияда күкірт қышқылының қосылуымен және сульфозэфирлердің қышқыл мен олефинді көмірсутектерге ыдырауынан болады.

Қос байланыстың изомеризациясы күкірт қышқылының концентрациясына, температураға және реакцияның жүру ұзақтығына байланысты. Сульфаттаушы агент күші шешуші рөл атқарады.

Негізгі моноалкилсульфоэфирлер түзілуінен басқа қосымша диалкилсульфоэфирлер, біріншілік сульфоқышқылдар, тотықсыздану және полимеризация өнімдері түзіледі. Бұл өнімдердің барлығы белсенді қасиетке ие болмайды және соңғы өнім құрамында олардың болмағаны жөн. Диалкилсульфоэфирлер қышқылға қарағанда олефинді көмірсутектердің артық мөлшерінде немесе моноалкилсульфоэфирлердің ыдырауы нәтижесінде түзіледі. Әдетте диалкилсульфат мөлшерін төмендету  $70^{\circ}\text{C}$ -та 2 сағ. бойы бейтараптандырылған өнімнің гидролизі арқылы қол жеткізіледі.



**Сульфатирлеудің оптималды шарттары.** Бастапқы шикізат – олефиндер, қатты парафиндердің крекингі кезінде алынған, парафинді көмірсутектердің дәл сондай көміртек атомымен дегидрленуі немесе әртүрлі катализатор қатысында CO және  $H_2$  синтезі нәтижесінде алынған. Олефинді көмірсутектердің  $120 - 200^\circ C$ -та қайнайтын  $C_3 - C_{18}$  фракциясындағы мөлшері шамамен 50-60%. Қайта өңдеуге  $C_8 - C_{12}$  фракциясын қатыстыру арқылы бастапқы фракцияның қайнату ауқымын кеңейту қажет емес. Әдетте бұлай жылуөткізгіштікті жақсарту және сульфомасса мен салқындатқыш ерітінді арасындағы жылуалмасуды реттеу үшін жасайды. Зертхана жағдайындағы сульфатирлеудің пайдалы тереңдігі 75%, ал өндіріс жағдайында 50-60% жетеді.





Қолданылатын күкірт қышқылының концентрациясы мен мөлшерін сульфозэфирлердің сапа көрсеткіші мен шығымы көрсетеді. Олардың көбеюімен сульфаттаудың толықтығы артады. Бірақ бұл параметрлердің шектен тыс артуы қажетсіз қосымша реакция өнімдердің, бірінші кезекте полимеризация өнімдерінің түзілуіне алып келеді.

Сульфатирлеу температурасы - 10-нан 40°C-қа дейін құбылып тұрады. Көптеген зерттеушілер ең тиімі температура 5°C деп есептейді. Олефиндердің күкірт қышқылымен әсерлесу уақыты кең ауқымда 10-15 минуттан 3 сағ. дейін қолдану ұсынылады, бірақ әсерлесу уақыты неғұрлым ұзақ болған сайын қосымша реакция рөлі артып, өнімнің түсі нашарлайды.