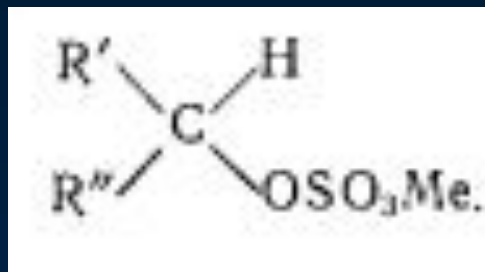


Беттік белсенді заттарды синтездеудің химиясы мен технологиясы

**5-8 Лекциялар. Екіншілік спирттердің
сульфоэфирлерінің тұздары**

Кайралапова Гультайруз Жумабаевна

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, α – 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°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.

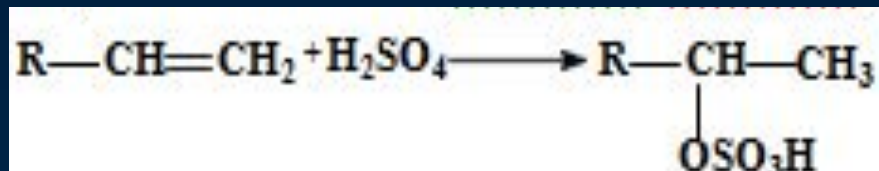
Қолданылатын күкірт қышқылының концентрациясы мен мөлшерін сульфозэфирлердің сапа көрсеткіші мен шығымы көрсетеді. Олардың көбеюімен сульфаттаудың толықтығы артады. Бірақ бұл параметрлердің шектен тыс артуы қажетсіз қосымша реакция өнімдердің, бірінші кезекте полимеризация өнімдерінің түзілуіне алып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

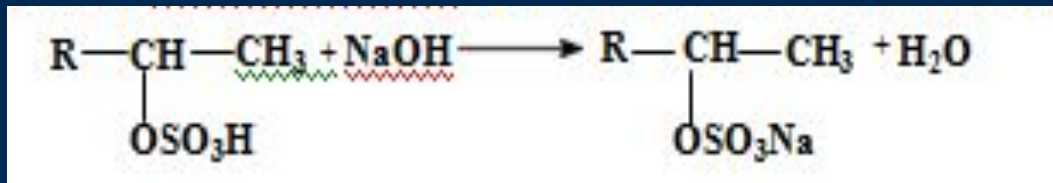
Екіншілік алкилсульфаттар және олардың тұздары

Екіншілік алкилсульфаттар және олардың тұздарын алу 2 реакцияға негізделеді:

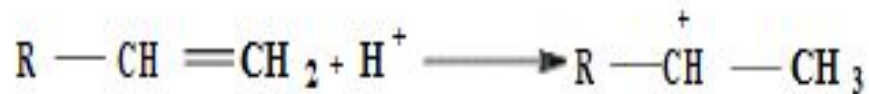
а. жоғарғы алкендерге күкірт қышқылын қосу:



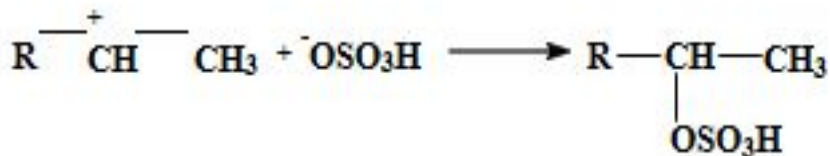
б. сульфэфирлерді натрий гидрокстді ерітіндісімен бейтараптау:



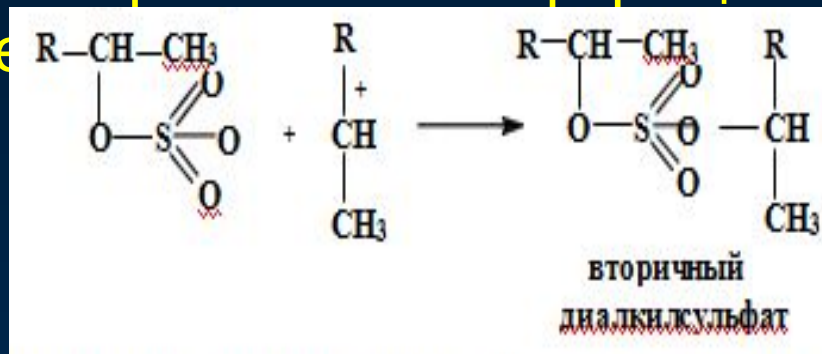
Алкендерге күкірт қышқылының қосылуы Марковников ережесі бойынша және электрофильді қосылу механизмі бойынша оңай жүреді. Реакция механизмі иондық түрінде жүреді. Бастапқыда қышқыл протоны алкенге қосылады, нәтижесінде біріншілік карбкатионға қарағанда тұрақтырақ екіншілік карбкатион түзіледі:



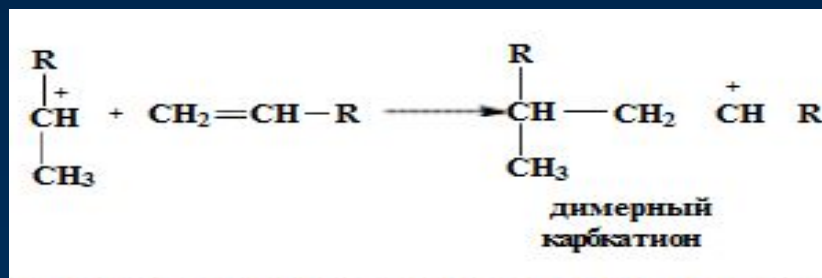
Екінші сатыда қышқыл анионы карбкатионға қосылады, нәтижесінде екіншілік алкилсульфат түзіледі:



Екіншілік алкилсульфаттарды алу жанама реакциялармен: диалкилсульфаттар түзілуі, алкендер және т.б. олигомерленуі жүреді. Диалкилсульфаттар карбкатионға қатысты нуклеофильді агент ролін алкилкүкірт қышқылының анионы атқарғанда түзіледі.



Олигомерледің түзілуі карбкатионды механизм бойынша жүреді:



Протонның үзілуі кезінде қанықпаған димер, тример және т.б. түзіледі. Тізбектің үзілуі сәйкес аниондарда да жүруі мүмкін.

Екіншілік алкилсульфаттар сонымен қатар екіншілік алканолдарды сульфаттаудың қайтымды реакциясы бойынша екіншілік спирттерден де алынады.

Алкиларенсульфонаттар

Алкиларенсульфонаттар алкил ароматты қосылыстардың сульфоқышқылдарының тұздары болып саналады. СМС құрамында натрий алкилбензолсульфонаты – сульфаноидар болады. СМС өндірісінде сульфаноидардың жалпы үлесі қазіргі күнге дейін 80% құраған. Қазір оларды СМС құрамына қосуға тыйым салынған. Сульфаноидарды алудың технологиялық процесі алкилбензол алу сатысы бойынша ерекшеленеді. Егер бензолды алкилдеу үшін алкилхлоридтер қолданатын болса, онда «хлорлы сульфаноид» деп аталатын НП-2 сульфаноиды алынады. Егер бензолды алкилдеу үшін алкен-1 пайдалансақ, онда НП-3 сульфаноиды алынады.

Алкилхлоридтер алкилбензолсульфонаттар

негізіндегі

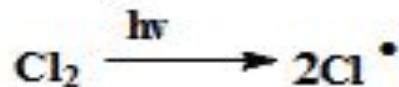
Процесс келесі сатылардан тұрады: деароматталған керосин немесе н-алкандарды хлорлау, алкилбензолдарды алу, алкилбензолдарды сульфирлеу, тауарлық өнімді алу және бейтараптау.

Көмірсутектерді хлорлау

Қаныққан алифатты көмірсутектерді хлорлау келесі схема бойынша жүреді:

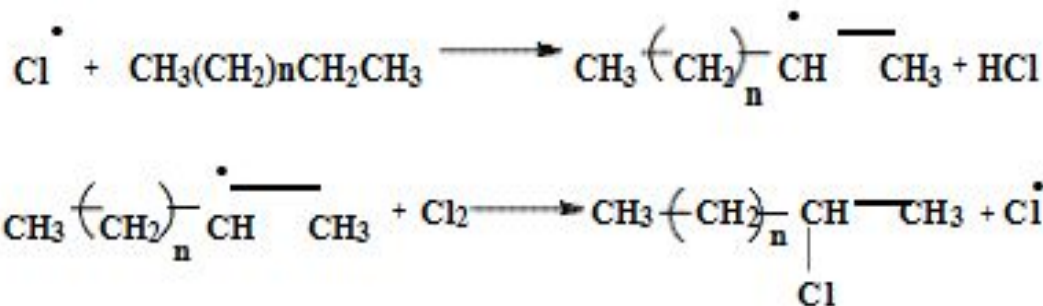


Реакция иницирлеу, тізбектің өсуі және тізбектің үзілуі секілді сатылардан тұратын бос радикалды механизм бойынша жүреді. Иницирлеу реакциясы (тізбектің пайда болуы) УК сәулелері әсерінен хлордың гомолитикалық ыдырауы нәтижесінде жүреді.



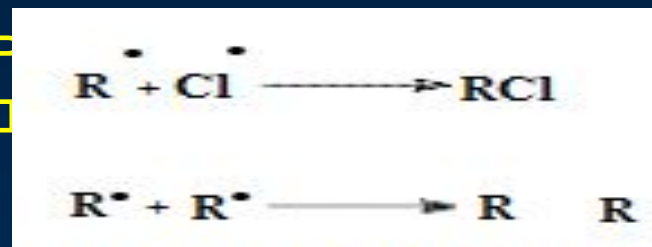
Хлор радикалдары қасиеті жағынан электронға ұқсас, сол себепті алкандардан бос алкил радикалын түзе отырып сутегі атомын үзіп алуға бейім. Процесс біріншілік радикалдың тұрақтылығына қарағанда жаңадан түзілген радикал тұрақтылығы жоғары болғанда ғана жүреді.

Алкилді радикал өз кезегінде хлор молекуласымен әрекеттесіп хлор атомын тартып алады және хлорлы көмірсутек – хлоралкан түзіледі. Реакциялық жүйеде тағы да хлорды бос радикалы түзіледі.

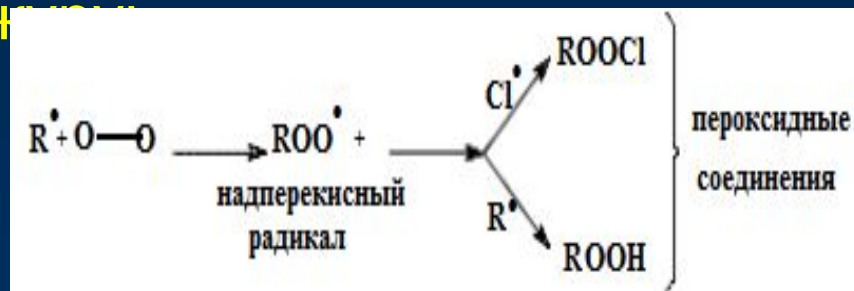


Барлық бос радикалдардың жойылуынан кейін аяқталатын тізбекті процесс осылай жүреді. Әдетте алкандармен жүретін реакцияларды изомерлі хлоралкандар қоспасы түзіледі. Галогендеу реакцияларындағы алкандардың белсенділігі алкан тізбегіндегі көміртек атомдарының санының өсуімен артады.

Тізбектің үзілуі бос радикалдардың (димеризациясы) нәтижесінде жүреді:



Тізбектің үзілуі хлорда болатын оттегіде де жүзуге мүмкін:

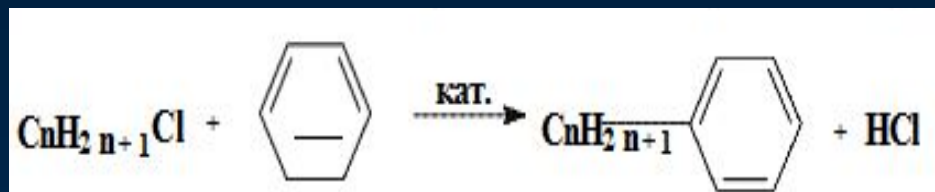


Метил тобындағы (СН₃) С-Н байланыстарының энергиясы 390 кДж/моль құрағандықтан, метилен тобындағы (СН₂) байланыс энергиясы 368 кДж/моль, хлор н-алканның метилен тобындағы көмірсутектердің барлық көмірек атомдарына статистикалық таралады. Мысалы, н-гексадеканның хлорлануы кезінде тек 6,2% біріншілік алкилхлорид түзіледі, ал қалған 93,8% екіншілік алкилхлоридтер құрайды.

Монохлорлау реакциялары н-алкандардан ди-, три- және полихлоридтер түзілуімен жүреді. Процесстің таңдамалылығын жоғарылату үшін және алкилмонохлоридтердің максималды шығымын алу үшін процессті н-алкандардың артық мөлшерінде: алкан/хлор мольдік қатынасы 1/0,3 жүргізеді.

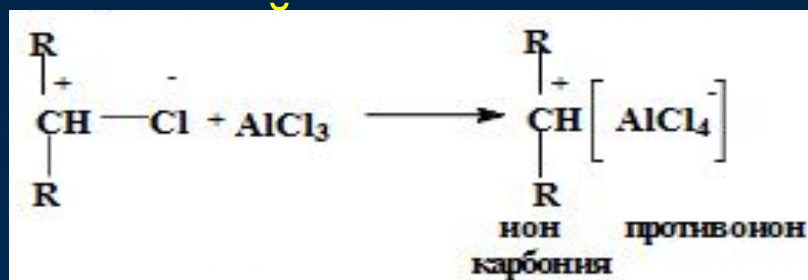
Бензолды алкилхлоридтермен алкилдеу

Сульфанолды алу процесінің келесі сатысы бензолды алкилхлорид-термен алкилдеу болып табылады. Процесс Фридель-Крафтс реакциясы бойынша жүреді:

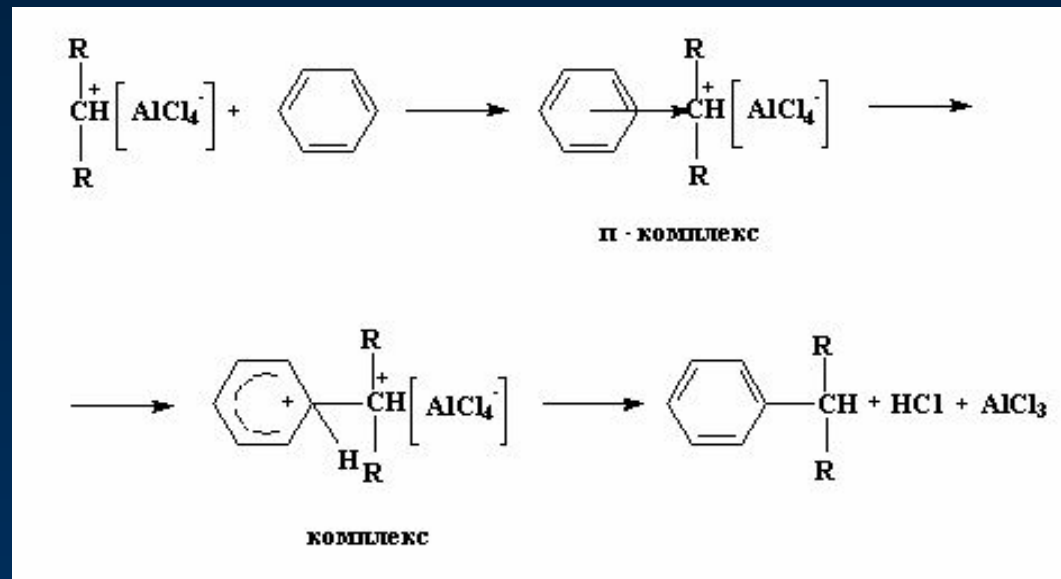


Н-алкандарды хлорлау кезінде негізінен екіншілік алкилхлоридтер түзіледі, сонымен қатар ароматтық сақинасы әртүрлі жағдайда болатын алкилбензолдар қоспасы түзіледі. Алкилдеу реакциясының қайтымды болғанына қарамастан, практика жүзінде бұл процесс қайтымсыз болып келеді.

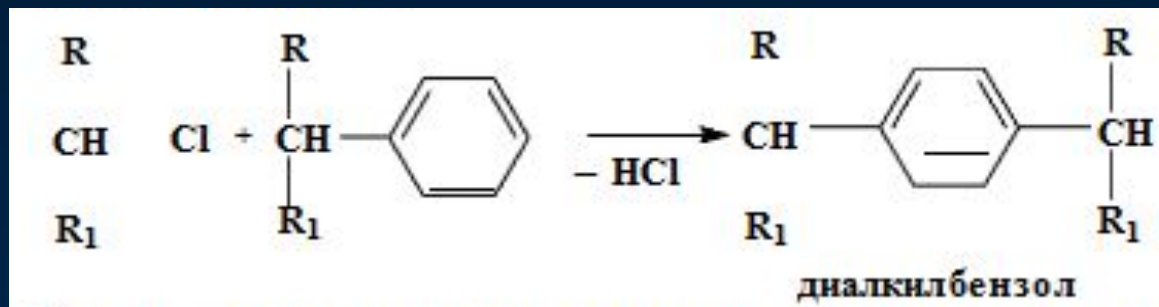
Бензолды алкилхлорид-термен алкилдеу реакциясы электрофильді орынбасу механзміне бағынады. Процесс катализаторлары ретінде протонды қышқылдар немесе Льюис қышқылдары қолданылады. Бұл реакцияда электрофильді агент ретінде алкилхлоридтен түзілетін карбоний ионы қолданылады. Алюминий галогениді галогеналканмен әрекеттесе отырып, көміртек-галоген байланысын галогеналандардың электрофильді-лігін арттыра отырып



Түзілген электрофильді агент ароматы сақинаның π-электронды жүйесінің поляризациясын туғызады. Аралық π-комплекс түзіледі, ол қайтадан карбоний ионына топтасып σ-комплекс түзеді. Соңғысы протонын жоғалта отырып, сутегі хлориді бөлінуімен және алюминий хлориді катализаторының регенерациясы арқылы алкилбензолға айналады



Алкилбензол орынбасардың +I-эффектісі бойынша бензолға қарағанда күшті нуклеофильді реагент болып табылады. Бұл ди-, три- және полиалкил- бензолдар түзілуіне ықпал етеді



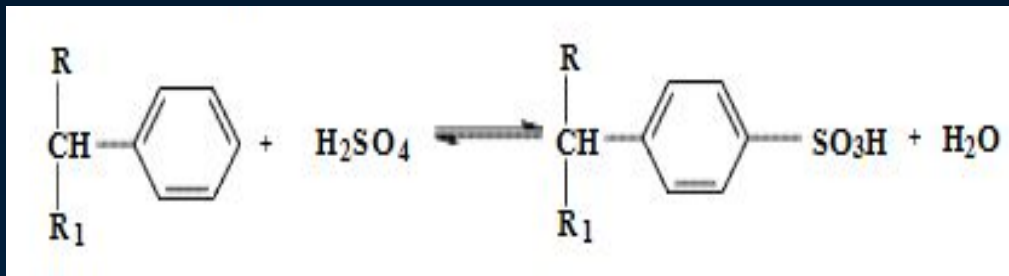
Реакцияны моноалкилдеу сатысында тоқтату үшін, оны бензолдың артық мөлшерінде жүргізеді.

Дихлоралкандар қатысында молекулаішілік алкилдеу реакциясы жүреді, нәтижесінде тетралин және индан туындылары түзіледі. Соңғы өнімдер сульфондарға күңгірт түс беретін бояғыш заттарының шикізат көзі.

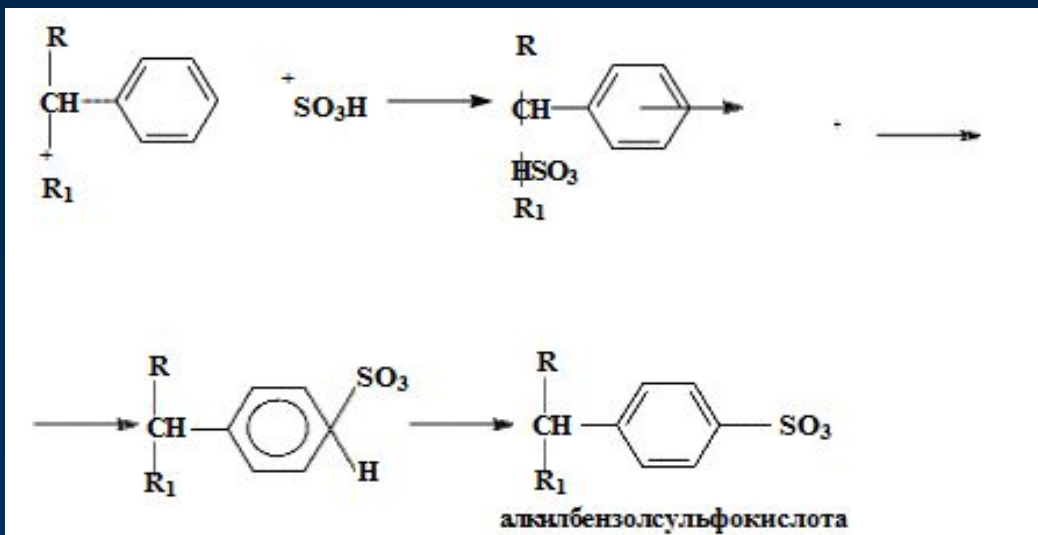
Алкилбензолдарды сульфирлеу

Алкилбензолдарды сульфирлеудің келесі сатылары: сульфоқышқыл-дарды бейтараптау және тауарлық алкилбензолсульфонат алу. Сульфирлеуші агент ретінде күкірт қышқылы, олеум және күкірт III оксиді қолданылады.

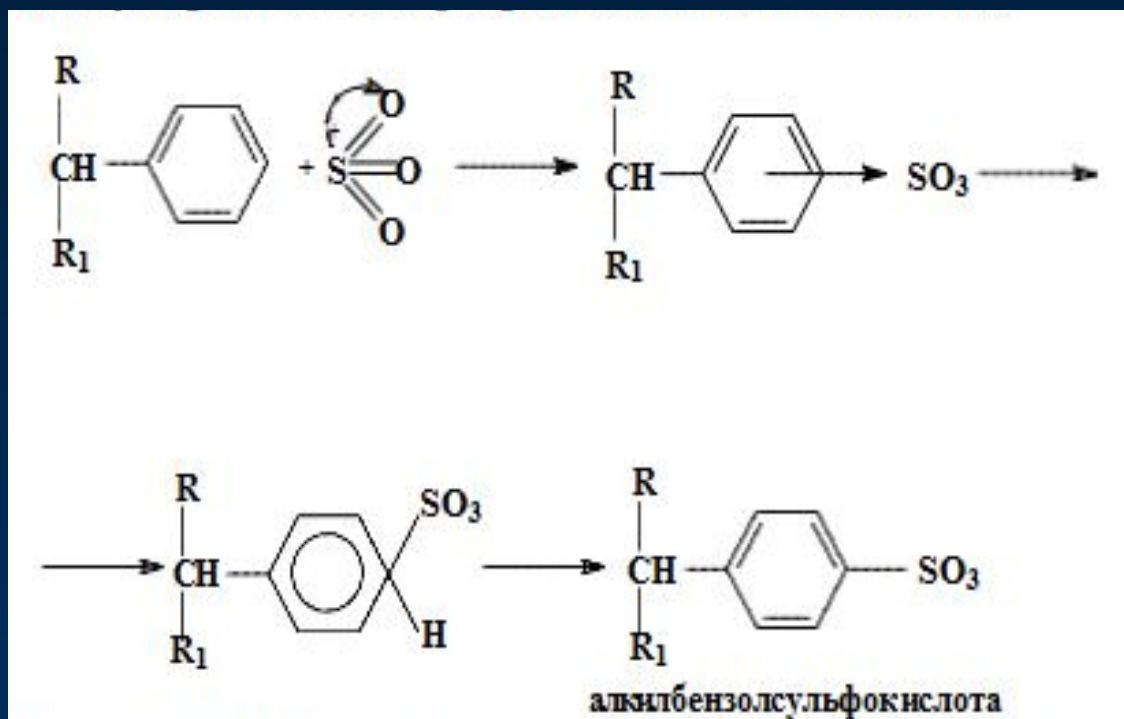
Алкилбензолдарды сульфирлеу ароматы сақинадағы сутегі атомы орнына сульфо топтың $-SO_3H$ орынбасуына әкеледі. Реакция өнімдеріне күкірт қышқылының туындысы ретінде саналатын, молекуласындағы бір немесе екі гидроксилді топтары көмірсутекті қалдықтармен орын басқан сульфон қышқылы жатады.



Реакция электрофильді орынбасу механизміне SE бағынады. Күкірт қышқылының молекулалары бір-бірімен әрекеттесіп HSO₃⁺-тің электрофильді бөлшектерін түзеді. Реакция π- және σ-комплекстер түзілуімен жүреді:



Сульфатирлеудегі сияқты ең тиімді сульфаттаушы агент – күкірт III оксиді болып табылады. Оның алкилбензолмен реакциясы бимолекулярлы электрофильді орынбасу SE заңдылықтарына бағынады:

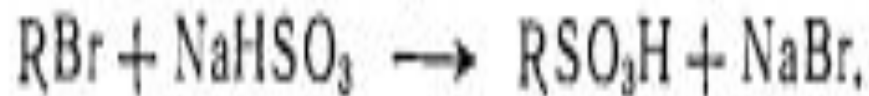


Алкилсульфонаттар

Алкилсульфонаттарды әдетте біріншілік және екіншілік туындылардың қоспасы түрінде: RSO_3Na және $\text{R}'\text{R}''\text{CHSO}_3\text{Na}$. Бұл өнімді екінші дүниежүзілік соғыс кезінде Европада «мерзолят» деген техникалық атаумен оларды сұйық құрамдастар құрамында әр түрлі мақсатта қолданады. Алкилсульфонаттарды алудың классикалық синтез әдісі алкилгалогендердің натрий немесе аммоний сульфитімен әсерлесуіне негізделген:



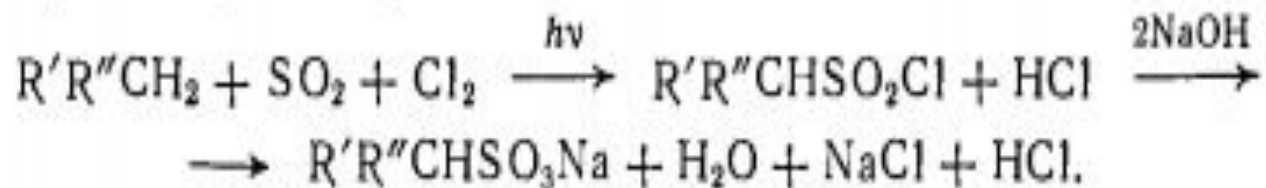
Бұл синтез төмен молекулалы алкилдермен тез жүреді. C_8 - C_{16} ұзын тізбекті алкилсульфонатын алу үшін ең жақсы нәтижені алкилгалогенидтердің натрий гидросульфитімен пероксидті қосылыстар қатысындағы реакция береді:



Препаратты мақсатта алкилсульфонаттарды сәйкес алкилсульфаттардан фосфор қышқылының қатысында алуға болады:



Алкілсульфонаттарды практика жүзінде алу 1936 жылғы Рид пен Хорнның ашқан парафинді көмірсутектердің сульфохлорлау реакциясынан кейін мүмкін болды. Реакция реакциялық қоспаны жарықпен сәулелендіру арқылы жүзеге асырылды.

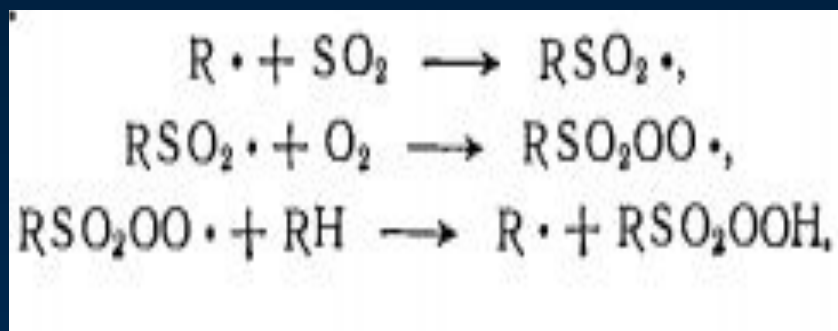


Күкірттің (IV) оксиді мен хлордың қатынасы 2:1.

Алкансульфонаттарды сульфототықтыру реакциясы да практикалық маңызға ие:



Сульфототығудың қолданылатын инициаторларына байланысты сулы-ашық және сірке ангидридті әдістері бар. Реакция бос радикалды механизммен бірнеше сатыда өтеді:

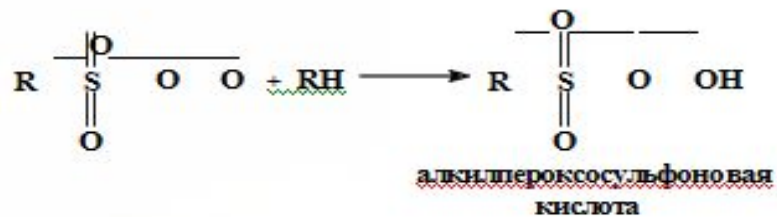
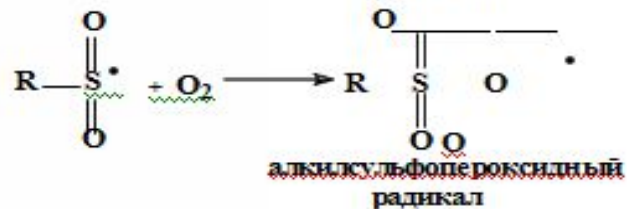
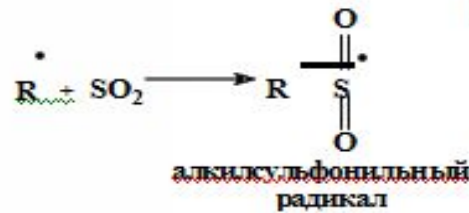
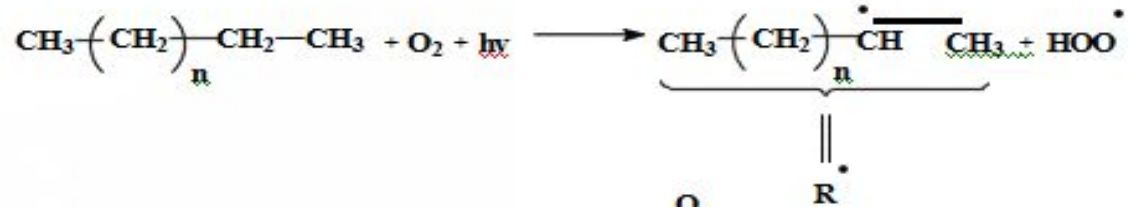


Алкандардың сульфототығуы

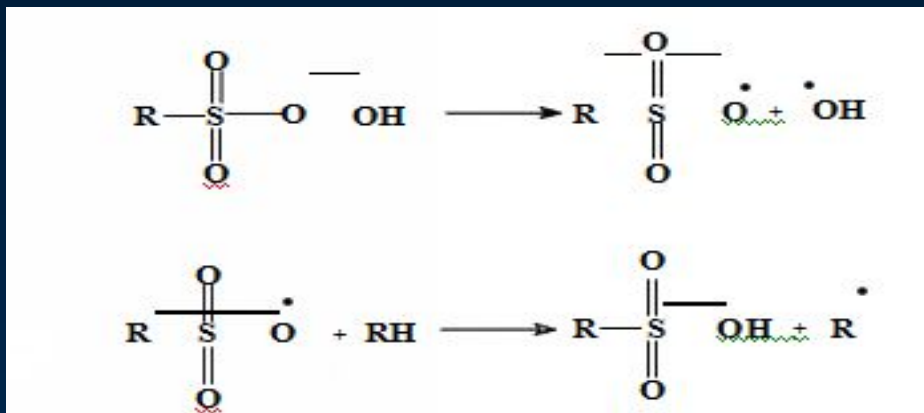
Алкандар оттегі қатысында УК сәулелену кезінде күкірт ангидридімен әрекеттеседі. Шикізат ретінде мұқият тазаланған көмірсутектерді қолданады, реакция өнімдері алкансульфонқышқылдары болып табылады:



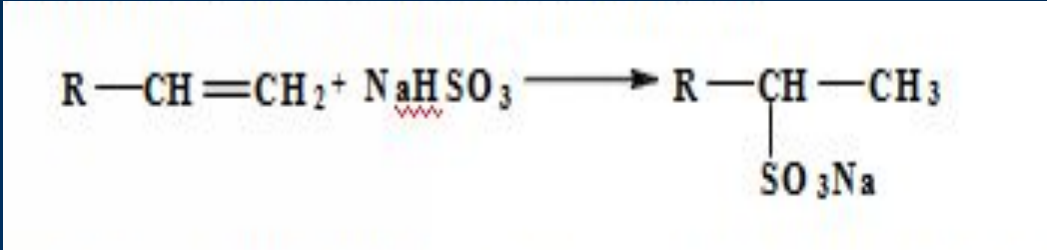
Сульфототығу да бос радикалды механиз бойынша жүреді. Процесс инициаторы ретінде УК сәулесі, пероксидтер, ү-сәулелену қолданылады. Төменде келтірілген реакциялар бойынша бос радикалдар мен бос алкил радикалдары бөлініп шығады:



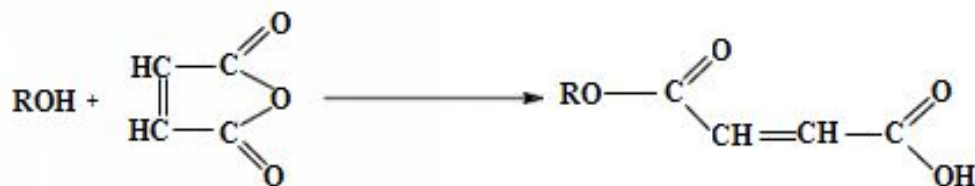
Соңғы реакция нәтижесінде алкилперсульфон қышқылы түзіледі, ол мақсатты өнім – алкилсульфон қышқылы мен еркін радикалдарға оңай ыдырайды.



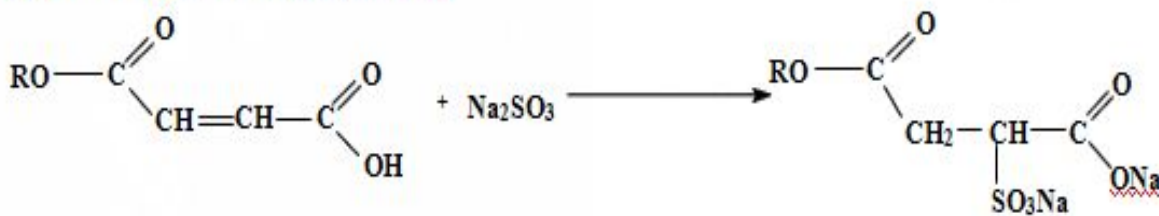
Екіншілік алкилсульфонатты алу үшін алкеннің натрий биссульфитімен, тотықтырғыш пен оттегі қатысында реакция жүргізіп алады.



Осы реакцияны қолдану арқылы моноэфир тұздары мен сульфоянтарь қышқылын алады. Процесс 2 сатыда жүреді. Бірінші сатыда гидроксилы бар қосылыстарды және малеин ангидридін, малеин қышқылының моно-эфиріне синтездейді:



Екінші сатыда алынған малеин қышқылының моноэфирін күкіртті натрий немесе натрий бисульфатымен сульфирлейді де сәйкес сульфосукцинаттың натрий тұзын ала



Сульфосукцинат иіс сабын, түйіршікті және паста түріндегі СМС, шампунь, душқа арналған гель, көбік алу кезіндегі негізгі зат.