

Я. ИЙЕРС, Хелье УРБЕЛЬ, Лилья ЛАХЕ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ АЛКИЛФЕНИЛЭТИЛСУЛЬФАТОВ

Среди поверхностно-активных веществ (ПАВ) интерес представляют сульфаты нового типа, полученные сульфатированием первичных алкилфенилэтиловых спиртов (АФЭС) [1].

Синтезировались некоторые представители гомологического ряда сульфатов АФЭС для более подробного изучения условий синтеза и свойств их в зависимости от длины алкильной цепи молекулы. Так как исходные спирты синтезировались на базе фенилалканов, полученных алкилированием бензола 1-алкенами, в исследуемых препаратах длинноцепочечный алкильный радикал обладал вторичным положением [2]. Исследование инфракрасных спектров сульфатов АФЭС показывает, что при синтезе их путем присоединения к вторичным длинноцепочечным фенилалканам оксирана последний поступает в *пара*-, *орто*- и *мета*-

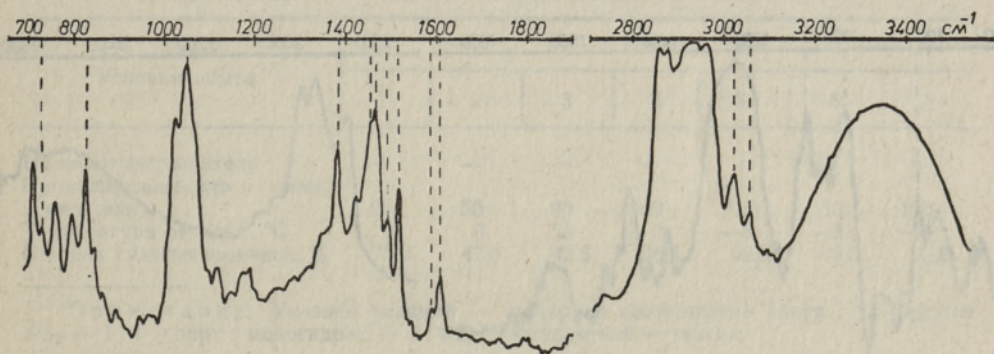
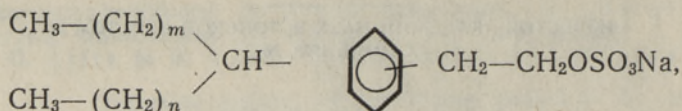


Рис. 1. ИК-спектр октилфенилэтилового спирта, полученный на UR-10. 725 см^{-1} — наличие алкильной цепи, максимум становится интенсивнее с ростом алкильной цепи от C_6 — C_{10} ; 822, 750, 700 см^{-1} — *п*-, *о*- и *м*-положение алкильных заместителей в бензольном ядре; 1050 см^{-1} — наличие первичной гидроксильной группы; 1379, 1455, 2870 и 2960 см^{-1} — метильные группы; 1465, 2860, 2910—2940 см^{-1} — метиленовые группы; 1490, 1515, 1590, 1605, 3020 и 3050 см^{-1} — ароматическое ядро.

положение (рис. 1). Таким образом, 5 синтезированных нами образцов натриевых солей алкилфенилэтилсульфатов (сульфаты АФЭС) имеют следующую формулу:

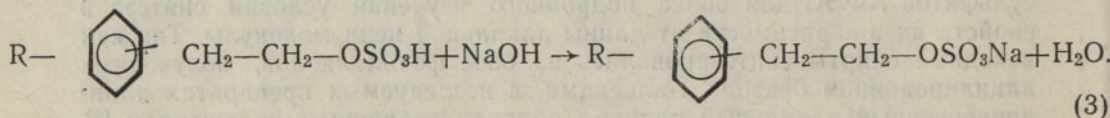
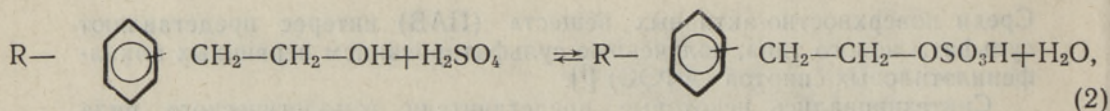
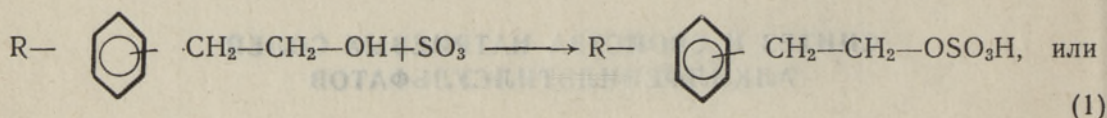


где $m+n=3, 4, 5, 6$ или 7 с общей длиной алкильного радикала от 6 до 10 атомов углерода.

Синтез сульфатов АФЭС

В качестве сульфатирующих агентов применялись олеум с различным содержанием свободного SO_3 и комплекс сульфотриоксида и диоксана в 1,2-дихлорэтано.

Синтез сульфатов АФЭС протекает по следующим уравнениям:



Сульфатирование ядра в этих условиях не протекает, так как реакционная способность гидроксила первичных спиртов во много раз превышает реакционную способность ядра. Отсутствие сульфонатной группы в ядре подтверждается спектральным анализом препаратов (рис. 2).

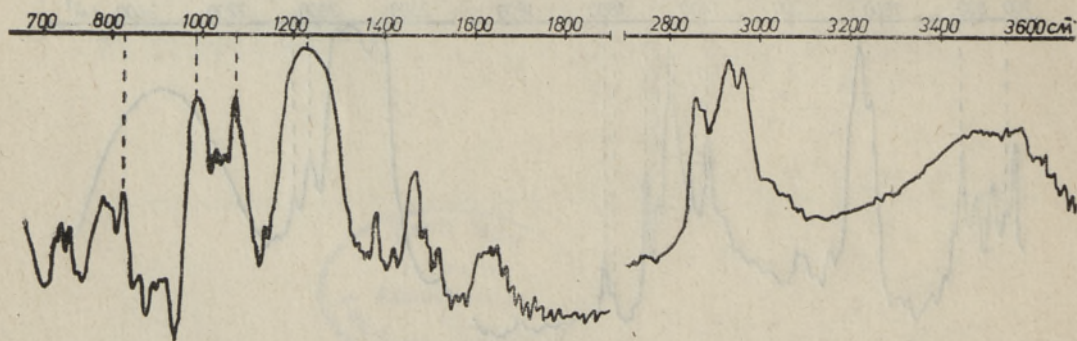


Рис. 2. ИК-спектр натриевой соли сульфата октилфенилэтилового спирта. Характерные для бензолсульфонатной группы области поглощения при $1220-1170$, $1064-1030$, $685-667$ см^{-1} не наблюдаются. Также не наблюдаются максимумы трехзамещенного бензольного ядра при 893 см^{-1} . Сульфатная группа характеризуется максимумами при $826-840$, $1215-1245$, 1075 , $995-1000$ см^{-1} .

Побочными реакциями в данном случае являются гидролиз сульфатэфиров, дегидратация спиртов и полимеризация получающихся при этом олефинов, образование простых эфиров, окисление спиртов до соответствующих кислот с последующим образованием сложных эфиров, а также диалкилсульфатов и сульфонов [3-6]. Степень протекания

этих процессов в значительной мере зависит от температуры реакции. Из АФЭС благодаря их хорошим физико-химическим свойствам по сравнению со свойствами алифатических спиртов такого же молекулярного веса можно получить соответствующие сульфозэфиры при более низкой температуре, предотвращающей протекание упомянутых побочных реакций.

Глубина реакции сульфатирования зависит от кинетических параметров процесса, оптимальные величины которых исследовались по следующей методике.

Сульфатирование АФЭС олеумом, как правило, осуществлялось в растворе *n*-гексана при весовом соотношении веществ 1:2. Реакция проводилась в охлажденной снаружи трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой для дозирования олеума. Нейтрализация сульфозэфиров и выделение активного вещества проводились путем выливания сульфомассы в 20%-ный раствор едкого натра с последующей экстракцией несulfатированных веществ *n*-гексаном из спиртоводного раствора. Для получения чистых препаратов, образовавшееся активное вещество перекристаллизовывалось из 95%-ного этанола. Содержание сульфата натрия в таких препаратах не превышает 0,08%. Кристаллизация из абсолютного спирта приводит к образованию некристаллической формы сульфатов АФЭС с большими потерями продукта. Выход продукта (глубина сульфатирования) вычислялся по количеству несulfатированных спиртов.

Экспериментальные данные подтверждают, что при сульфатировании АФЭС олеумом наиболее чистый продукт с хорошим выходом получается при проведении реакции в *n*-гексане. Так, степень сульфатирования гексилфенилэтилового спирта при одинаковых условиях в гексане составляет 75,5%, а без растворителя — 47% (табл. 1; опыты 1 и 2).

Таблица 1

Сульфатирование гексилфенилэтилового спирта 20%-ным олеумом

Условия опыта	Опыт						
	1	2	3	4	5	6	7
Наличие растворителя	+	—	—	+	+	+	+
Продолжительность реак- ции, мин	60	60	90	60	11	60	120
Температура реакции, °С	0	0	25	—8	—8	—8	—8
Степень сульфатирования, %	75,5	47,0	42,5	96,5	88,8	93,0	93,0

Примечание: Условия реакции — молярное соотношение спирт : свободный SO_3 — 1:1 (спирт : моногидрат — 1:4,2). Растворитель — гексан.

Увеличение температуры и продолжительности реакции приводит к некоторому снижению выхода (опыт 3). Применение парафиновых растворителей не исключается также в промышленном масштабе, так как по окончании процесса реакционная смесь расслаивается и всплывающий слой парафина может быть повторно использован. Применение растворителя желательно и потому, что при этом несulfатированные спирты собираются в верхнем парафиновом слое и продукт меньше загрязняется органическими примесями.

При обработке АФЭС $\text{C}_6\text{—C}_{10}$ 35%-ным олеумом в гексане глубина сульфатирования достигает 96,4%, при этом молярное отношение АФЭС

к свободному SO_3 составляет 1:1 или в пересчете на моногидрат — 1:2,5.

Максимальный выход продукта достигается при оптимальной температуре реакции (от -8 до 0°C), которая возрастает с увеличением числа углеродных атомов в боковой цепи молекул АФЭС. Превышение оптимальной температуры реакции приводит к резкому уменьшению выхода и потемнению продукта (табл. 1; опыты 2, 1 и 3). Как правило, сульфозетерификация АФЭС осуществляется при более низких температурах, чем сульфозетерификация алифатических спиртов такого же молекулярного веса.

Так как реакция сульфатирования происходит почти моментально, продолжительность процесса существенно не влияет на выход продукта. Однако при слишком быстром дозировании олеума выход несколько уменьшается (табл. 1; опыт 5) в результате неравномерного перемешивания реакционной смеси (образование простых эфиров).

Таблица 2

Сульфатирование октилфенилэтиловых спиртов 35%-ным олеумом при 0° и продолжительности реакции 45 мин

	Молярное количество сульфатирующего агента на 1 моль АФЭС						
Свободный SO_3	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
H_2SO_4 в пересчете на моногидрат	2,47	2,24	2,00	1,73	1,47	1,23	1,00
Степень сульфатирования, %	94,4	94,4	88,0	88,5	88,5	78,3	46,0

Сульфатированием октилфенилэтилового спирта 35%-ным олеумом (табл. 2) установлено, что оптимальное молярное количество дозированного свободного SO_3 должно быть не более 0,9 моля на 1 моль спирта (2,24 моля в пересчете на моногидрат), при этом степень сульфатирования составляет 94,4%. Уменьшение количества SO_3 от 0,8 до 0,6 (соответственно от 2,00 до 1,47 моля моногидрата) на выход не влияет. Интересно отметить, что по данным литературы [7-9] сульфозетерификация алифатических спиртов C_{12} — C_{14} при аналогичных условиях протекает со значительно более низкой степенью превращения. Так, путем сульфатирования алифатических спиртов олеумом (1,2 моля моногидрата) в растворе эфира выход достигает 57,7%, а глубина сульфатирования АФЭС при аналогичных условиях в гексане равна 78,3%.

В лабораторных условиях для достижения максимальной степени сульфатирования АФЭС наиболее целесообразно использовать 35%-ный олеум, так как 20%-ного олеума расходуется довольно много, а 60%-ный олеум часто кристаллизуется в результате поглощения влаги. Сульфатирование комплексом диоксансульфотриоксида. Для изучения процессов сульфатирования АФЭС в более мягких условиях использовали свежеприготовленный комплекс диоксансульфотриоксида в 1,2-дихлорэтане [7-10].

Сульфатирование проводилось в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой для дозирования комплекса. Реакция осуществлялась при 10° путем перемешивания 16,4 г (0,07 моля) октилфенилэтилового спирта и 85,29 г комплекса (содержание SO_3 5,6 г, т. е. 0,07 моля) с равномерной скоростью дозировки последнего.

Продукт нейтрализовали 20%-ным раствором NaOH и для выделения активного вещества испаряли дихлорэтан с последующей экстракцией по известной методике. Степень сульфатирования достигала 96%. Однако при перекристаллизации активного вещества как из абсолютного, так и из 95%-ного спирта образовалась лишь однородная прозрачная пластическая масса без оформления кристаллов, как это не наблюдалось под действием олеума.

Активное вещество выделялось центрифугированием и высушивалось в вакууме при температуре не выше 80°.

Свойства сульфатов АФЭС. Несмотря на то что АФЭС относятся к первичным спиртам, свойства их сульфозетерифицированных производных (табл. 3) намного отличаются от свойств соответствующих представителей алифатического ряда. Это объясняется главным образом наличием бензольного ядра между углеродными атомами алифатического радикала.

Растворимость натриевых солей сульфатов АФЭС в воде многократно превышает соответствующие параметры алифатических первичных алкилсульфатов даже при значительно большей молекулярной массе их (см. табл. 3). Более близкими к сульфатам АФЭС по структуре гидрофобной части молекулы являются алкилбензолсульфонаты,

Таблица 3

Физические свойства сульфатов АФЭС

Алкильная цепь	Общее число С-атомов	М	Растворимость в дистиллированной воде при 20 °С, г/л	Температура плавления (просветления), °С	Начало термического распада, °С
C ₆	14	308	880—900	152—154	145
C ₇	15	322	720—750	150—153	132
C ₈	16	336	650—660	148—152	120
C ₉	17	350	560—580	158—162	110
C ₁₀	18	364	500—520	130—135	105
Лаурилсульфат	12	288	60		
Додецилбензол-сульфонат	18	348	140		

которые, как правило, хорошо растворяются. Однако их растворимость также значительно уступает сульфатам АФЭС — растворимость додецилбензолсульфоната ($M=348$) составляет 140 г/л [11].

Температуры плавления, убывающие в гомологическом ряду, имеют интервал примерно в 2—5° для каждого члена. Температура термического распада сульфатов АФЭС также снижается с увеличением длины алкильной цепи спиртов. Температурный диапазон термического распада совпадает с таковым для аналогичных препаратов алифатического строения [12].

Таким образом, сульфаты АФЭС обладают некоторыми свойствами, благодаря которым они могут быть более эффективно использованы в новых технологических процессах вместо их алифатических аналогов.

Выводы

1. Показано, что сульфатирование алкилфенилэтиловых спиртов осуществляется легче и с более высокой степенью превращения, чем сульфатирование алифатических спиртов. Глубина сульфатирования

олеумом может достигать 94—95%, а диоксансульфотриоксидом — 96%.

2. Синтезированы пять новых поверхностно-активных препаратов типа натриевых солей сульфозэфиров АФЭС с длиной алкильной цепи C_6-C_{10} , с помощью ИК-спектроскопии установлена их структура.

3. Сульфаты АФЭС по сравнению с алифатическими алкилсульфатами и алкилбензолсульфонатами отличаются хорошей растворимостью в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faingold, S., Jöers, J., Alkylphenyläthanole und Tenside auf ihrer Basis. Berichte vom VI Internationalen Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Zürich, 1972.
2. Файнгольд С. И., Иьерс Я. Х., Мат. II Всес. сов. Секции синтеза и терминологии поверхностно-активных веществ. Таллин, 1973, с. 3—7 и 112—121.
3. Fedor, W., Stroin, B., Industr. and Enging Chem., 51, N 1, 13—18 (1959).
4. Hinds, G., Soap and Chem. Specialities, 35, N 5, 51—59, 144 (1959).
5. Etienne, H., 1-er Congrès mondial de la ditèrgence et des produits tensioactifs. Section 2. Paris, 1954.
6. Woodbridge, J., J. Amer. Oil Chem. Soc., 35, N 10, 528—531 (1958).
7. Джильберт Э. Е., Сульфирование органических соединений. М., 1969, с. 20.
8. Gale, L. E., Scott, P. M., J. Amer. Pharm. Assoc., 42, 283 (1953).
9. Eastman Chemical Products. In: Eastman Neoalcohols, 1961.
10. Реакции и методы исследования органических соединений. М., 1952, с. 275.
11. Неволин Ф. В., Химия и технология синтетических моющих веществ. М., 1971, с. 98, 138.
12. Beach, Willis, J. Soap and Chem. Specialities, 40, N 9, 63—66 (1964).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/I 1976

J. JÖERS, Helje URBEL, Lilja LAHE

ALKUÜLFENUULETUÜLALKOHOLIDE SULFOESTRITE NAATRIUMISOOLADE SÜNTEES JA OMADUSED

Artiklis on käsitletud alküülfenuületüülalkoholide (AFEA) sulfateerimist ooleumiga ja vääveltrioksiidi dioksaankompleksiga ning esitatud optimaalsed reaktsioonitingimused. AFEA sulfoestrite naatriumisoolade baasil on sünteesitud viis uut pindaktiivset preparaati, mille alküülalähela pikkus on C_6-C_{10} . On uuritud saadud ainete mõningaid füüsikoemilisi omadusi ja selgitatud nende struktuur infrapunase spektroskoopia abil.

J. JÖERS, Helje URBEL, Lilya LAHE

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SODIUM SALTS OF SULPHOESTERS OF ALKYLPHENYLETHYL ALCOHOLS

Sulphation of alkylphenylethyl alcohols (AFEA) with an oleum and sulphur trioxide complex with dioxane was investigated. Optimal reaction conditions are presented. On the basis of sodium salts of sulphoesters of AFEA, five new surface-active agents with an alkyl chain C_6-C_{10} were synthesized. Some physical-chemical properties of the surfactants obtained were studied and their structure was determined by infra-red spectroscopy.