

Татьяна ЛИИВ, И. КУДРЯВЦЕВ, А. КОГЕРМАН, К. ЛЭЭС

СИНТЕЗ АЛКЕНИЛСУЛЬФОНАТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ПИПЕРИЛЕНА

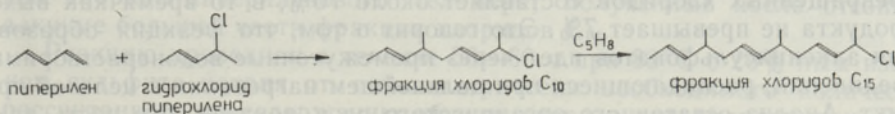
В литературе описаны известные способы получения алкилсульфонатов путем конденсации галоидалкила с сульфитом натрия [1].

Алкилсульфонаты с радикалом, который содержит в цепи более 12 атомов углерода, являются анионоактивными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Исходным сырьем для синтеза таких ПАВ могут служить также высшие галоидные алкилы типа аллила, т. е. соединения, у которых атом хлора находится в α -положении по отношению к двойной связи. Они легче вступают в реакцию обмена с сульфитом натрия, чем соответствующие насыщенные соединения. Однако получение таких ненасыщенных галоидалкилов связано с высокотемпературным хлорированием 1-алкенов [2].

В литературе описаны также способы синтеза алкенилсульфокислот действием на 1-алкены сульфурющим газом, содержащим около 5% об. свободной трехоксида серы [3-6]. Получаемые олефинсульфокислоты проявляют хорошие поверхностно-активные свойства в жесткой воде. Однако выход продукта является небольшим. Производство алкенилсульфонатов сдерживается дефицитом и дороговизной 1-алкенов.

В целях расширения круга источников сырья для получения ПАВ типа алкенилсульфонатов мы использовали пиперилен-диеновый углеводород, содержащий пять атомов углерода в молекуле. Это соединение в значительных количествах образуется вместе с изопреном, синтезируемым в нашей стране в промышленных масштабах для получения синтетического каучука путем дегидрирования пентан-пентеновых нефтяных фракций. Изопрен выделяется из реакционной смеси, а пиперилен в виде более тяжелых кубовых остатков в основном используется в качестве разбавителя топочного мазута.

Наращивание углеводородной цепи осуществляли путем теломеризации пиперилена с его гидрохлоридом, получаемым путем гидрохлорирования пиперилена сухим газообразным хлористым водородом, в присутствии катализатора — (IV) хлорида олова:



Таким образом получали алкенилхлориды C₁₀, C₁₅ и некоторое количество C₂₀. В таких соединениях атом хлора находится в α -положении по отношению к двойной связи. Алкенилхлориды C₁₅ служат исходным сырьем для синтеза сульфонов.

Получаемая в результате реакции теломеризации фракция хлоридов C₁₀ малоприспособна для синтеза сульфонов. Утилизация ее, после выделения отгонкой из реакционной смеси, возможна путем проведения повторной теломеризации с пипериленом или дивинилом. При этом вакуумная отгонка фракции хлоридов C₁₀ ведется не до конца, так как

алкенилхлориды при дистилляции дают азеотроп и, кроме того, исчерпывающее удаление хлоридов C_{10} сопряжено с потерями ценной фракции хлоридов C_{15} . В связи с этим исходное сырье для синтеза сульфонов, помимо более высокомолекулярных алкенилхлоридов, содержит до 10% фракции хлоридов C_{10} .

При проведении реакции алкенилхлоридов с сульфитом натрия в спирто-водной среде в найденных оптимальных условиях выход сульфонов составил порядка 48—52% мас. при конверсии исходного алкенилхлорида порядка 70%. На выход сульфонов, при прочих равных условиях проведения реакции, влияет соотношение алкенилхлоридов и спирто-водного раствора. Здесь оптимальным является соотношение 1 : 10.

При снижении избытка спирто-водного раствора по отношению к исходным алкенилхлоридам до трех выход сульфонов не превышает 33%, а при пятикратном избытке он равен 36,7%. Было также установлено, что концентрация спирто-водного раствора практически не влияет на выход продукта. Поэтому все дальнейшие опыты по получению алкенилсульфонатов проводили в 10%-ном спирто-водном растворе. Такая концентрация спирта необходима для ингибирования реакции окисления сульфита натрия в ходе процесса. При продолжительности реакции 60 ч выход алкенилсульфонатов является наибольшим и составляет 50—52%. При меньшей продолжительности наблюдается снижение выхода продукта. Так, после 5 ч выход составляет 6,8%, после 20 ч — 25,1%, после 30 ч — 34,2%.

В условиях проведения реакции представляла интерес динамика превращения алкенилхлоридов в сульфонаты. Поэтому через определенные промежутки определяли содержание хлора в исходном сырье, а также выход алкенилсульфонатов (табл. 1).

Таблица 1
Динамика превращения алкенилхлоридов в сульфонаты

| Показатель | Время реакции, ч | | | | | | |
|---|------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 60 |
| Количество превращенных исходных хлоридов, % мас. | 48,6 | 68,2 | 69,6 | 70,5 | 71,1 | 72,0 | 73,2 |
| Выход алкенилсульфонатов, % мас. | 1,7 | 6,8 | 12,5 | 19,3 | 25,1 | 34,2 | 51,8 |

Как видно из табл. 1, уже в течение первых пяти часов количество превращенных хлоридов составляет около 70%, в то время как выход продукта не превышает 7%. Это говорит о том, что реакция образования алкенилсульфонатов идет через промежуточные водонерастворимые соединения, распадающиеся при дальнейшем нагревании в целевой продукт. Анализ остаточного органического слоя показал, что часть алкенилхлоридов гидролизуеться с образованием спиртов (см. табл. 3) и часть, возможно, дегидрохлорируется. В дальнейшем представляет интерес установить химическую природу образующегося промежуточного соединения, а также механизм его превращения.

Раствор алкенилсульфонатов после отделения от органического слоя промывали бензином и упаривали в вакууме. Остаток экстрагировали этанолом и сушили при 30—40°C.

Статическое поверхностное натяжение водных растворов различной концентрации определяли сталагмометрическим методом при 20°C (табл. 2).

Характеристика поверхностной активности алкенилсульфонатов с различной средней эквивалентной массой

| Образец | Поверхностное натяжение, 10^{-5} Н/см, водных растворов ПАВ, % мас. | | | |
|--------------------------------|---|------|-------|-------|
| | 0,5 | 0,25 | 0,125 | 0,063 |
| Додецилсульфат натрия (эталон) | 39,2 | 39,3 | 41,3 | 52,8 |
| Алкенилсульфонат | | | | |
| экв. масса 293 | 33,4 | 37,0 | 44,8 | 51,5 |
| экв. масса 324 | 31,3 | 32,1 | 33,8 | 39,4 |

Как видно из табл. 2, хорошими показателями по снижению поверхностного натяжения обладает сульфонат с эквивалентной массой 324 (среднее число атомов углерода 15), в то время как продукт с эквивалентной массой 293 (среднее число атомов углерода 13) близок по своим свойствам эталону (12 атомов углерода в алкильной цепи).

Как правило, углеводородный радикал сульфоната имеет несколько меньшее среднее число атомов углерода, чем этого следует ожидать исходя из средней молекулярной массы исходного алкенилхлорида. По-видимому, это связано с реакционной способностью хлоридов, которая убывает с увеличением их молекулярной массы. Такое предположение подтверждается также и тем, что после реакции величина средней молекулярной массы остаточного сырья выше, чем у исходных хлоридов (табл. 3).

Биохимическое окисление алкенилсульфонатов оценивалось стандартным методом инкубационных флаконов Воронежским филиалом ВНИИ синтетического каучука. Степень биохимического окисления составила 80%. Такой результат соответствует современным требованиям, предъявляемым к синтетическим ПАВ.

Алкенилсульфонаты хорошо зарекомендовали себя в качестве эмульгаторов для приготовления препаративной формы аналогов ювенильного гормона. Последние являются безвредными для окружающей среды химическими средствами защиты от сельскохозяйственных вредителей (тепличной белокрылки, листовой тли, паутинного клеща, мучного хрущака и др.).

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для алкенилсульфонатов служили соответствующие хлориды пипериленового теломера, полученные после отгонки в вакууме большей части фракции хлоридов C_{10} .

Реакцию проводили в течение 50—60 ч при 80°C с 20%-ным избытком сульфита натрия от стехиометрически необходимого количества, рассчитанного по содержанию общего хлора в алкенилхлоридах. Растворителем служил 10%-ный водный раствор 2-пропанола, взятый по массе в отношении к сырью 10:1. В реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, вливали воду и, перемешивая, последовательно загружали сульфит натрия, 2-пропанол и алкенилхлориды. По окончании реакции остаточное сырье отделяли от спирто-водного раствора продукта путем экстракции петролейным эфиром с $t_{\text{кип}}$ 70— 100°C , а из раствора алкенилсульфонатов при помощи вакуумной перегонки отгоняли спирто-водный азеотроп и воду до начала интенсивного пенообразования, после чего концентрат упаривали на водяной бане. В целях извлечения продукта сухой остаток обрабатывали этано-

лом. Спиртовой раствор продукта отделяли от выпадающих минеральных солей, этанол отгоняли. Густой остаток продукта высушивали до постоянной массы. Выход алкенилсульфонатов составлял порядка 50%. Остаточное сырье в петролейном эфире высушивали над хлористым кальцием (сульфатом магния), после чего петролейный эфир отгоняли.

А. Брали 160,0 г исходных алкенилхлоридов, 84,5 г сульфита натрия, 1600 г водного 2-пропанола (10%-ной концентрации). Получали 82,0 г алкенилсульфонатов со средней эквивалентной массой 324 (выход 51,3% от исходной фракции) и 83,2 г остаточного сырья.

Б. Брали 72,0 г исходных алкенилхлоридов, 38,0 г сульфита натрия, 720 г водного 2-пропанола (10%-ной концентрации). Получали 38,0 г алкенилсульфонатов со средней эквивалентной массой 293 (выход 52,8% от исходной фракции) и 36,7 г остаточного сырья.

Характеристика исходного и остаточного сырья приведена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика исходных алкенилхлоридов и остаточного сырья после реакции

| Показатель | Исходные алкенилхлориды | | Остаточное сырье | |
|-----------------------------------|-------------------------|--------|------------------|--------|
| | А | Б | А | Б |
| Содержание, % мас. | | | | |
| фракция хлоридов C ₁₀ | 10,0 | 15,0 | — | — |
| C ₁₅ | 24,0 | 55,4 | — | — |
| C ₂₀ и выше | 66,0 | 29,6 | — | — |
| суммарный хлор | 12,4 | 13,8 | 3,25 | 3,90 |
| гидроксильная группа | — | — | 1,75 | 1,71 |
| расчетное к-во спиртов | — | — | 29,0 | 26,0 |
| Молекулярная масса | 269 | 242 | 282 | 261 |
| Плотность d_4^{20} | 0,9102 | 0,8991 | — | — |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,4848 | 1,4751 | 1,4789 | 1,4777 |

Данные лабораторных исследований по параметрам процесса получения алкенилсульфонатов проверяли и дополняли на установке Опытного завода органического синтеза и биопрепаратов Института химии АН ЭССР. Были сняты материальные балансы процесса и установлены энергетические затраты. Расход сырья на 1 кг технического продукта составил, % мас.: алкенилхлориды C₁₅ и выше 1,38, сульфит натрия 0,81, 2-пропанол 0,13, экстракционный бензин 0,14.

Полученный технический продукт содержал более 92% активного вещества, 1,5% минеральных солей и не являлся токсичным соединением, его ЛД₅₀ — более 2000 мг/кг.

Выводы

1. Разработан способ получения поверхностно-активных веществ — алкенилсульфонатов на основе продуктов теломеризации пиперилена.
2. Реакция осуществлена между алкенилхлоридами и сульфитом натрия в среде 10%-ного водного 2-пропанола в течение 50—60 ч при температуре 80 °С. Выход продукта составляет в среднем 50%.
3. Помимо целевого продукта, в результате гидролиза хлоридов образуются высшие спирты, количество которых в отработанном сырье достигает 25—30%.

4. Синтезированный алкенилсульфонат со средним числом углеродных атомов в молекуле C_{15} обладает хорошими поверхностно-активными свойствами.

5. Степень биологического окисления нового продукта (не менее 80%) удовлетворяет существующим требованиям к поверхностно-активным веществам. Он не является токсичным соединением, его ЛД₅₀ составляет более 2000 мг/кг.

6. На Опытном заводе органического синтеза и биопрепаратов Института химии АН ЭССР проведена укрупненная проверка способа получения алкенилсульфонатов, сняты материальные балансы и определены энергетические затраты производства.

7. Полученный технический продукт с содержанием активного вещества алкенилсульфонатов более 92% зарекомендовал себя хорошим эмульгатором в составе препаративной формы аналогов ювенильного гормона — новых безвредных для окружающей среды химических средств борьбы с вредными насекомыми, причиняющими ущерб сельскому хозяйству.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zuffanti, S. Die Darstellung einiger aliphatischer Sulfonsäuren mit verzweigter Kette. — Chem. Zbl., 1940, 11, N 17, 2292—2296.
2. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества. М., 1953, 86.
3. Hänsle, S. P. F., Kosswich, K., Maat, H. Wytwarzanie i własności użytkowe alkenylsulfonianów. — Pollena, 1975, 19, N 7—8, 324—348.
4. Tuvell, M. E., Kuehnhanss, G. O., Heidelbrecht, G. D., Hu, P. C., Zielinski, A. D. AOS — an anionic surfactant system; its manufacture composition, properties and potential application. — J. Amer. Oil Chem. Soc., 1978, 55, N 1, 70—80.
5. Мельник А. П., Гаввой Г. М., Правдин В. Г., Подустов М. А. Получение анионных ПАВ. — Нефтеперераб. и нефтехим., 1979, № 8, 38—40.
6. Щукин Е. Д., Гершеневич А. И. Поверхностно-активные вещества — состояние и перспективы развития производств. — Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1980, 25, № 5, 573—581.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/XII 1986

Tatjana LIIV, I. KUDRIJAVTSEV, A. KOGERMAN, K. LAATS

ALKENÜLSULFONAATIDE SÜNTEES PIPERÜLEENI TELOMERISATSIOONI PRODUKTIDE BAASIL

Artiklis on kirjeldatud meetodit pindaktiivsete ainete — alkenüülsulfonaatide saamiseks keskmise süsinikuaatomite arvuga C_{15} piperüleeni telomerisatsiooni produktide baasil. Reaktsioon on teostatud naatriumsulfitiga 80 °C juures 10%-lise isopropanooli lahuses. Produkti saagis on ligikaudu 50% lähteainest. Saadud alkenüülsulfonaat on heade pindaktiivsete omadustega ja allub kergesti bioloogilisele oksüdatsioonile.

Tatjana LIIV, I. KUDRYAVTSEV, A. KOGERMAN, K. LAATS

SYNTHESIS OF ALKENYL SULFONATES ON THE BASIS OF TELOMERIZATION PRODUCTS OF PIPERYLENE

The authors describe a method of obtaining surface-active surfactants — alkenyl sulfonates with 15 carbon atoms in the molecule on the basis of the telomerization products of piperylene. The reaction is carried out with sodium sulphite at 80 °C in 10% aqueous isopropanol solution. The product yield makes about 50% of the initial material. The alkenyl sulfonate obtained has good surface-active properties and it is easily bio-oxidizable.