

УДК 661.185.223.5

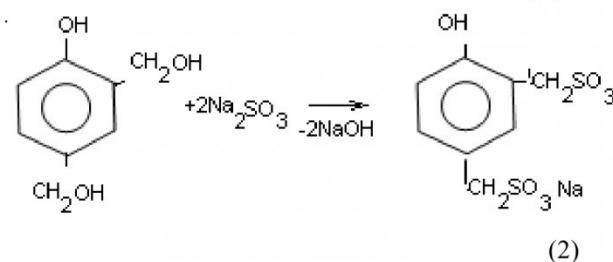
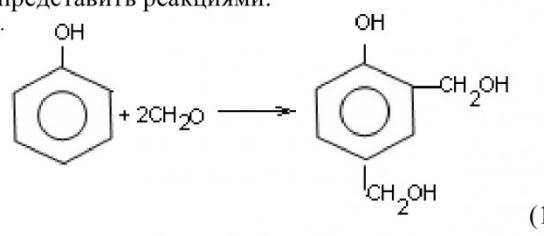
В.А. Журавлев, Т.В. Мурашкина

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И СОСТАВА ПРОДУКТОВ СУЛЬФОМЕТИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

Впервые процесс сульфометилирования был изучен N.L.Drake[1] на примере взаимодействия  $\beta$ -нафтола с формальдегидом и сульфитом натрия. Дальнейшие изучения реакций под названием «сульфометилирование» и «непрямое сульфирование» отражено в работах С.В. Богданова и Э.И. Джильберта [2, 3].

Представляет практический интерес исследование реакции сульфометилирования фенола в связи с доступностью этого продукта и возможностью синтеза на его основе водорастворимых нетоксичных соединений, используемых в качестве присадок, бактерицидных веществ, добавок к бетонным смесям и др.

Наиболее вероятным следует считать, что процесс идет в две стадии, причем первая стадия представляет собой реакцию взаимодействия формальдегида и фенола с образованием оксибензиловых спиртов [4]. В целом процесс можно представить реакциями:



Задача настоящих исследований – изучение процесса сульфометилирования фенола и состава продуктов реакции.

Первую стадию процесса проводили при температуре 65-70 °C в течение 2-3 ч. В качестве катализатора использовали водный раствор едкого натра, который вводили из расчета доведения pH реакционной среды до 9-10. По окончании указанного времени в реакционную колбу вводили определенное количество сульфита натрия в виде водного раствора, корректировали pH среды и вели вторую стадию при температуре 85-90°C в течение 2-2,5 ч. В ходе проведения второй стадии контролировали изменение цвета, консистенции и растворимости продукта в воде. Для синтеза приняты мольные соотношения фенол: формальдегид : сульфит натрия равные: 6:7:2,3; 6:7:3,5; 6:7:4,6;

6:8:2,6; 6:8:4; 6:8:5,3; 6:9:3; 6:9:4,5; 6:9:6; 6:12:4; 6:12:6; 6:12:9.

Оксибензиловые спирты с целью изучения их свойств как промежуточных продуктов исследовали на жидкостном хроматографе «Милихром – I». Молекулярно-массовое распределение (ММР) рассчитывали графическим интегрированием площади под кривой на гель-хроматограмме. Значения молекулярных масс фракций определяли из калибровочной кривой зависимости логарифма молекулярной массы ( $\log M$ ) от объема элюирования  $V_r$  (рис.1). Для определения ММ находили среднечисленную массу  $M_n = 1 / \sum (W_i / M_i)$ , где  $W_i$  – массовая доля и  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -й фракции, и среднемассовую молекулярную

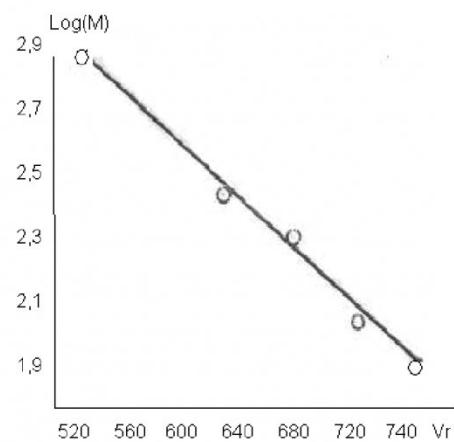


Рис.1. Калибровочная кривая зависимости между удерживающим объемом и молекулярной массой

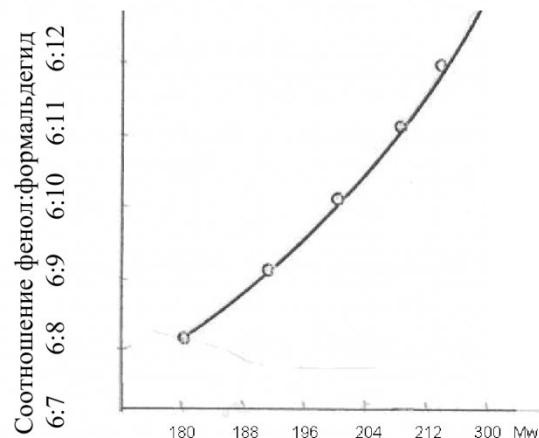
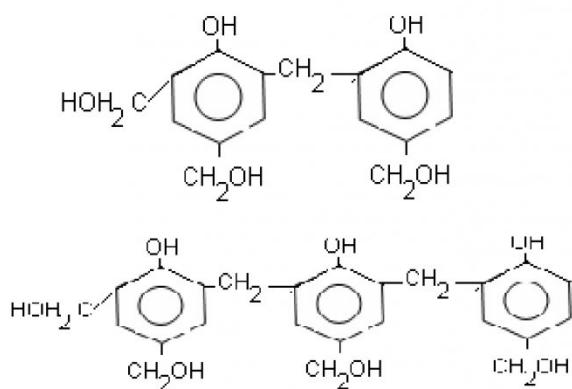


Рис.2. График зависимости среднемассовой молекулярной массы оксибензилового спирта от соотношения компонентов

массы  $\overline{M}_w = \sum W_i \cdot M_i$  (её зависимость от соотношения компонентов показана на рис.2).

Результаты хроматографического исследования оксибензиловых спиртов на примере двух образцов представлены на рис.3.

Из хроматограмм видно, что строение и состав спиртов различен и зависит от соотношения исходных компонентов. При некоторых отклонениях все же прослеживается тенденция к увеличению содержания ди- и трифункциональных спиртов при увеличении количества формальдегида. Максимальное суммарное содержание этих продуктов достигается при соотношении фенол:формальдегид 6:12. Хроматограммы показали наличие в продуктах реакции димеров и тримеров строения:



Содержание этих соединений также зависит от соотношения компонентов в исходной смеси и

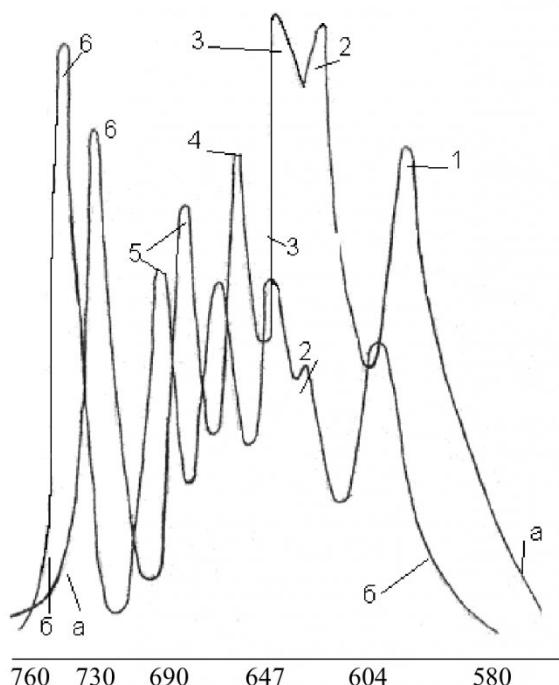


Рис.3. Хроматограммы оксибензиловых спиртов при исходном соотношении фенол: формальдегид 6:8 (а) и 6:12 (б): 1 - фенол; 2 - о-метилолфенол; 3 - 2,4-диметилолфенол; 4 - 2,4,6-триметилолфенол; 5-димеры; 6-тримеры

находится в соответствии с величиной средней молекулярной массы (рис.2).

Для подтверждения наличия в синтезированных продуктах сульфонатных групп ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ) применяли метод ИК-спектроскопии на приборе SPEKORD-75-1R. Для исследования образцы обезвоживали экстракцией воды ацетоном с последующей сушкой в вакууме. Масштаб записи 7,5 мм/100  $\text{cm}^2$ , скорость развертки спектра 4,4 мин на один бланк. Интерпретацию спектров проводили в соответствии с литературными данными [5].

Результаты спектрографических исследований сульфометилированных продуктов на примере двух образцов отражены на рис.4.

Из спектрограмм видно, что приведенная схема

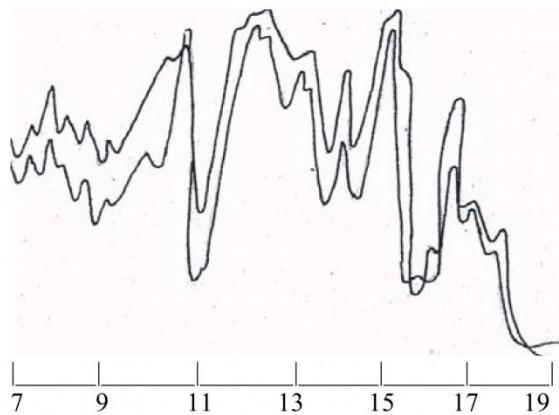


Рис.4. ИК-спектры исследуемых образов в вазелиновом масле

ма реакции с учетом поправок на метилольные группы подтверждается сопоставлением ИК-спектров образцов. В спектрах, которые очень близки по своему виду, проявляются характерные полосы поглощения в области 730-755  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенные к деформационным колебаниям C-H связей бензольного кольца, характеризующие о-замещение, и в области 830  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие п-замещение бензольного кольца. Далее в спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1040-1200  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенные к симметричным и асимметричным колебаниям сульфогрупп. Область 1620  $\text{cm}^{-1}$  характеризует скелетные колебания C-C связей ароматического кольца

Для оценки полноты замещения гидроксилов в метилольных группах оксибензиловых спиртов на группу  $\text{SO}_3\text{Na}$  использовали метод полярографии с ртутным капельным электродом, заключающийся в замещении метилольных групп на группу  $\text{NO}_2$  по реакции:

