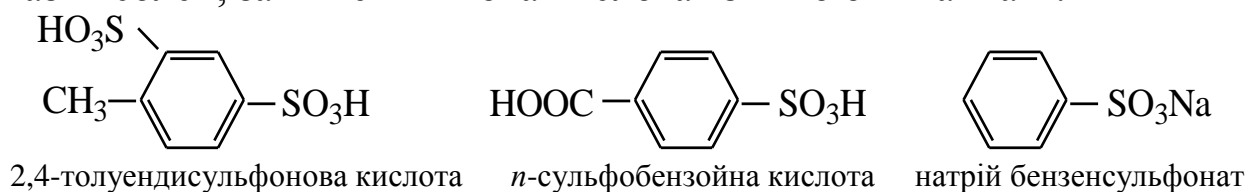


ЛЕКЦІЯ №19

РОЗДІЛ 22. АРОМАТИЧНІ СУЛЬФОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

22.1 Номенклатура, методи одержання і хімічні властивості ароматичних сульфокислот

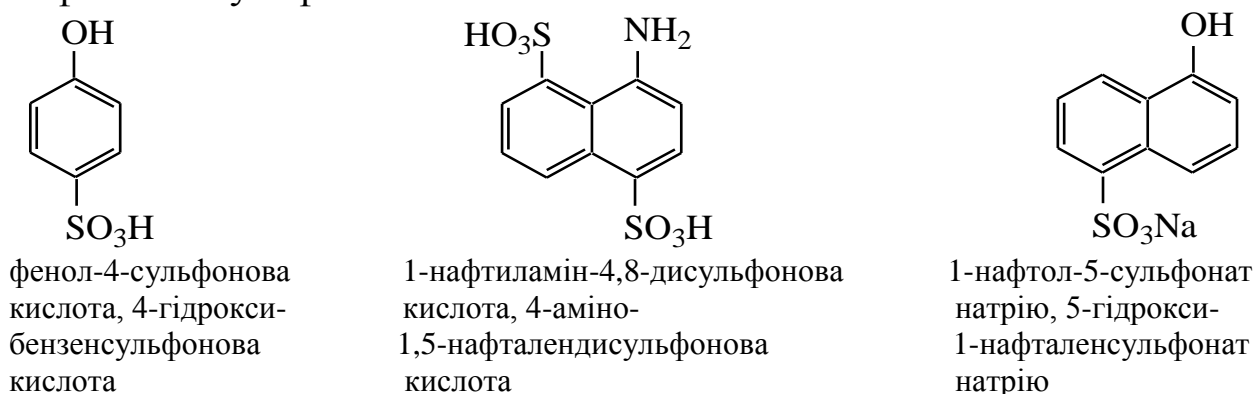
Назви ароматичних сульфонових кислот, у яких атом сульфуру безпосередньо зв'язаний з органічним залишком, за номенклатурою заміщення утворюють шляхом додавання префікса “сульфо-” або суфікса “-сульфонова” до назви ароматичної сполуки. Утворюючи назви солей, закінчення “-ова кислота” змінюють на “-ат”.



Зберігаються тривіальні назви:

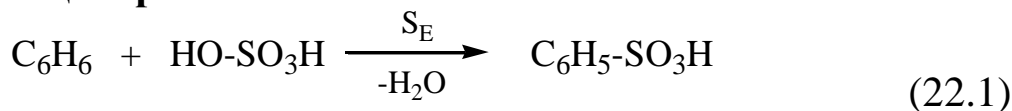


Як виняток гідрокси- і амінопохідні бензену і нафталену, які містять SO₃H-групу, можуть отримувати назви фенол-, нафтол- і нафтіламінісульфонових кислот.

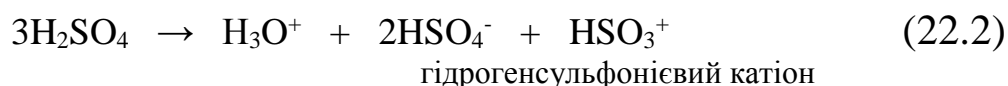


Методи одержання

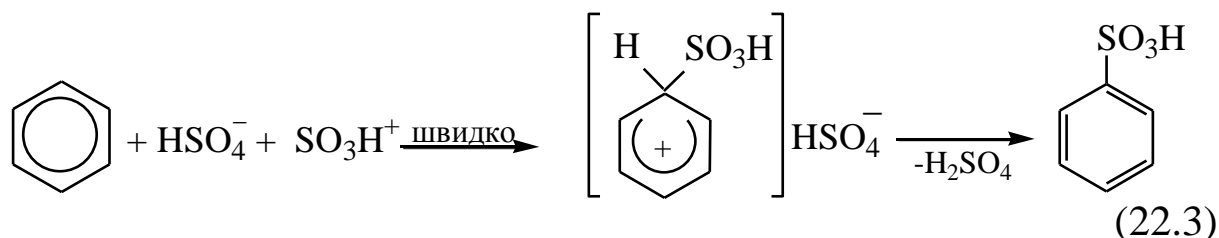
1. Дія концентрованої H₂SO₄ на бензен:



Вважають, що нуклеофільний реагент утворюється за реакцією:

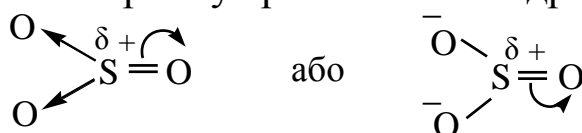


Позитивний заряд розташований у гідросульфонієвому іоні на атомі сульфуру:

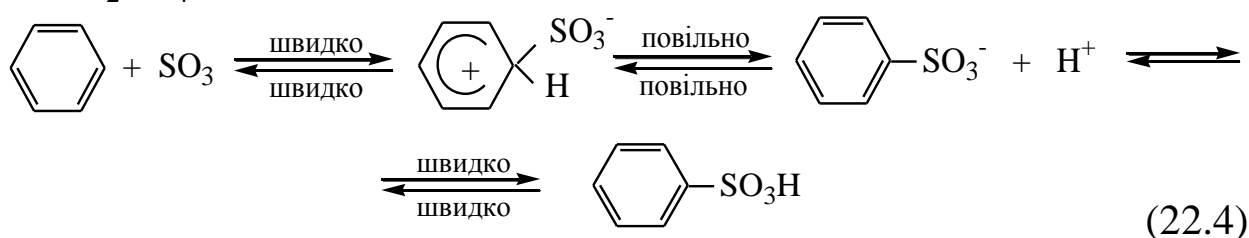


Бензен сульфується концентрованою H_2SO_4 важко, легше – толуен, ксилени та інші алкілзаміщені гомологи бензену.

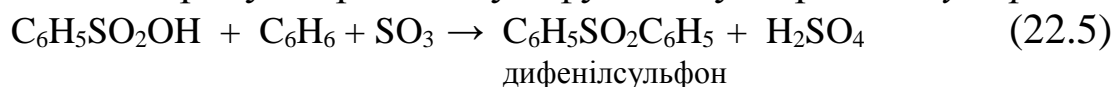
2. Дія олеуму на бензен. Атом сульфуру в молекулі SO_3 (розчин SO_3 в сульфатній кислоті – олеум) характеризується значним дефіцитом електронів і, як наслідок, саме цей атом повинен зв'язуватися з атомом карбону ароматичного ядра.



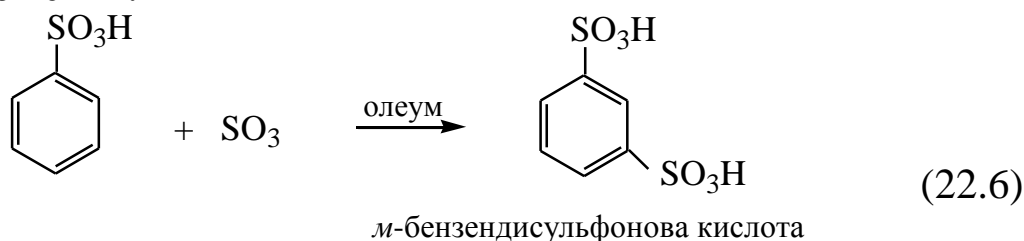
Причому SO_3 як сульфууючий агент більш реакційно здатний, ніж H_2SO_4 :



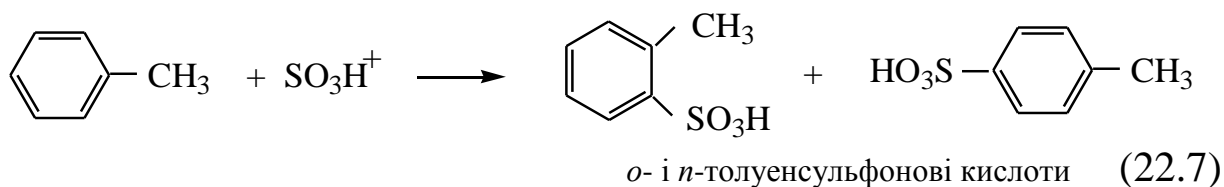
Як побічні продукти реакції сульфування утворюють *сульфони*:



3. Сульфування бензенсульфонової кислоти та інших гомологів бензену. У реакціях S_E сульфогрупа орієнтує новий замісник у *m*-положення:



У випадку сульфування алкілбензенів сульфогрупа спрямовується в *o*- і *p*-положення:



Фізичні та хімічні властивості. Аренсульфонові кислоти являють собою, в основному, кристалічні речовини, розчинні у воді. Це сильні кислоти й у водному середовищі вони повністю іонізовані. Сульфогрупа є досить реакційноздатною і для аренсульфонових кислот характерні такі типи перетворень:

- реакції сульфогрупи;
- реакції заміщення сульфогрупи на інші;
- реакції заміщення гідрогену в бензеновому кільці.

Хімічні властивості ароматичних сульфонових кислот.

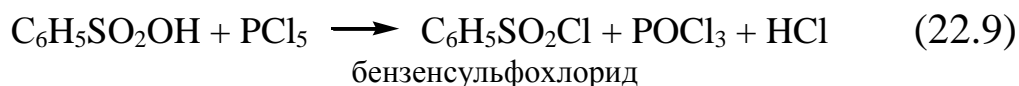
1. Реакції сульфогрупи.

1.1. Утворення солей. Аренсульфонові кислоти утворюють стійкі солі.

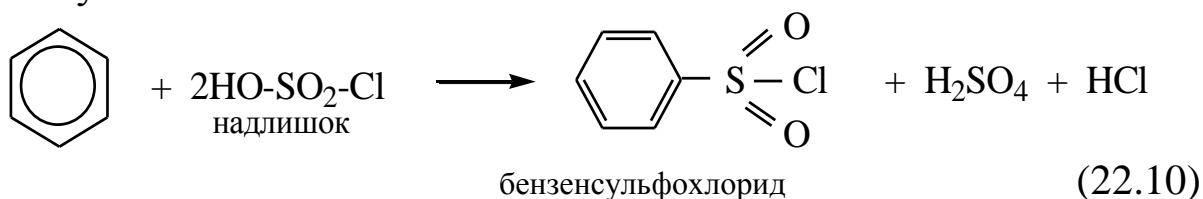


Для виділення цих солей із розчинів використовують хлорид натрію (“висолення” сульфонових кислот).

1.2. Утворення хлорангідридів (сульфохлоридів):

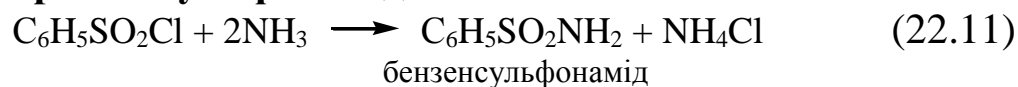


На практиці найчастіше використовують хлорсульфонову кислоту:

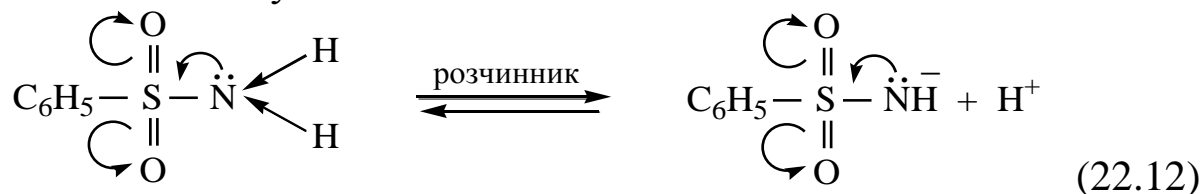


Сульфохлориди є вихідною сировиною для отримання інших напівпродуктів.

1.3. Утворення сульфонамідів:

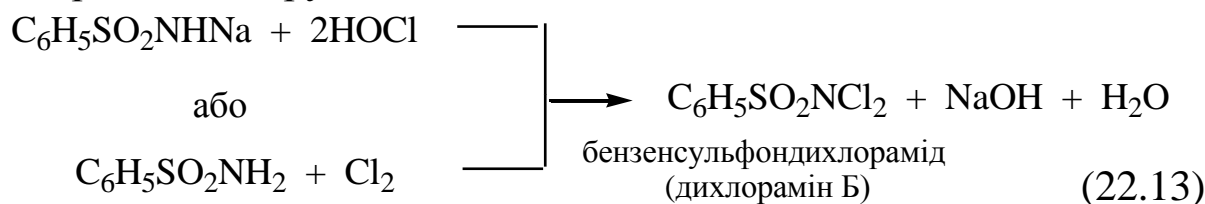


Сульфонаміди проявляють слабкі кислотні властивості й розчиняються в лугах:

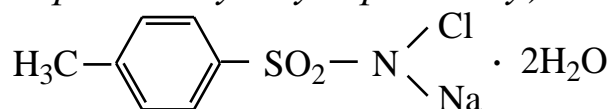


сульфонамід-аніон

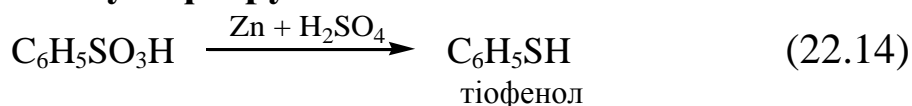
Сульфонамід-аніон виявляє нуклеофільні властивості. Його, наприклад, хлорують:



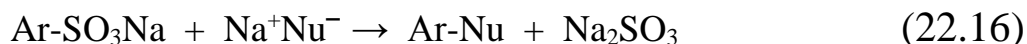
Даний галогенамін є сильним окисником, його використовують для дезінфекції. Для цієї мети широко використовується *хлорамін-Т* (натрієва сіль *N*-хлоро-*p*-толуенсульфонаміду):



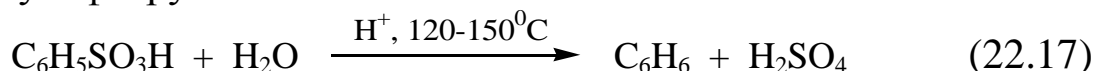
1.4. Відновлення сульфогрупи:



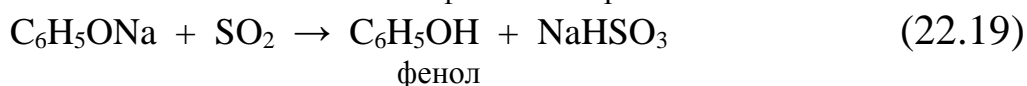
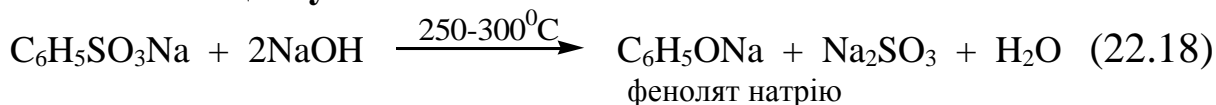
2. Реакції заміщення сульфогрупи. Сульфогрупа зв'язана з карбоном бензенового кільця не дуже міцно й може бути відщеплена за допомогою електрофільних і нуклеофільних реагентів за схемою:



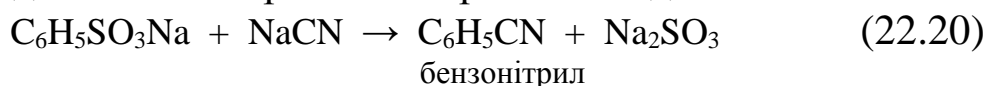
2.1. Реакції гідролізу. Перегріта пара здатна викликати гідроліз сульфогрупи:



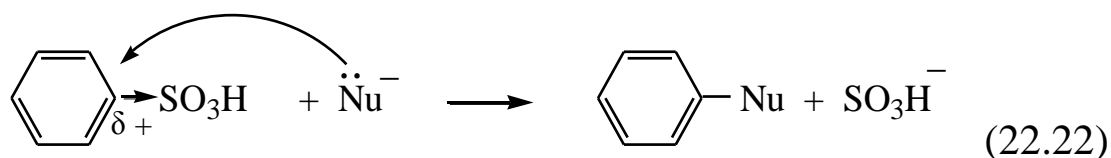
2.2. Реакції лужного сплавлення:



Подібним методом можна отримати нітрили й амід:

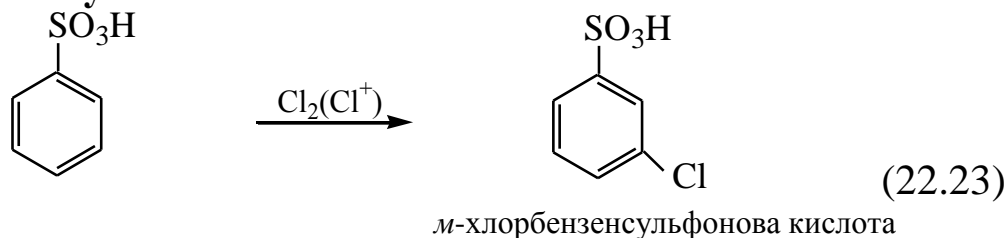


Нуклеофільному заміщенню сульфогрупи сприяють електроноакцепторні властивості сульфогрупи, завдяки чому на атомі карбону виникає деякий позитивний заряд, що полегшує атаку нуклеофільного реагенту:

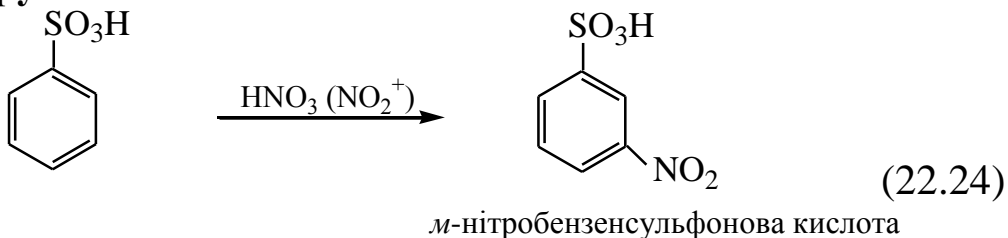


3. Реакції заміщення гідрогену в бензеновому кільці. Як уже зазначалося, сульфогрупа як замісник II роду затруднює електрофільне заміщення й орієнтує нові замісники переважно в *m*-положення.

3.1. Галогенування:



3.2. Нітрування:



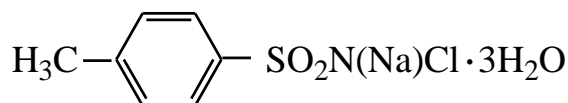
Використання аренсульфонової кислоти.

***n*-Толуенсульфонова кислота** використовується в органічному синтезі як кислий каталізатор.

Аренсульфонаміди є основою синтезу сульфамідних препаратів (ліків) – стрептоциду, норсульфазолу, фталазолу та ін.

Під час сульфування алкілбензенів алкільними групами C₆-C₁₅ отримують алкіларенсульфонової кислоти, солі яких – сульфоноли – є ефективними миючими засобами.

22.2 Способи одержання, властивості та використання натрієвої солі хлораміду *n*-толуенсульфонокислоти, монохлораміну Т, N-хлортолуенсульфамід натрій (C₇H₇ClNNaO₂S·3H₂O):

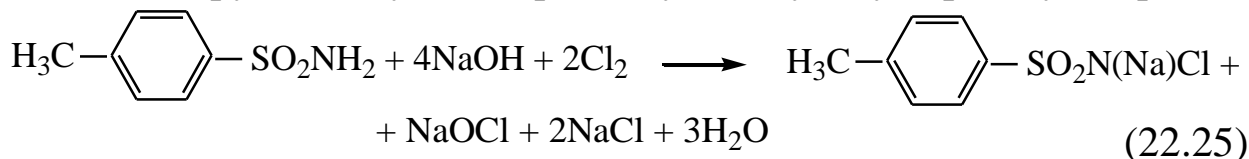


Кристалічна речовина білого кольору із запахом хлору; T_{топл.} 160–185°C (з розкладанням). Молярна маса 281,67. Технічний монохлорамін Т являє собою кристалогідрат натрієвої солі хлораміду *n*-

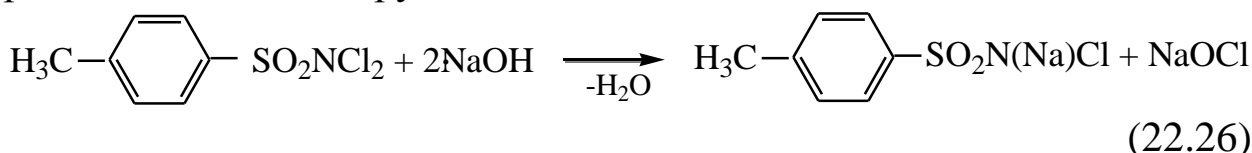
толуенсульфонові кислоти. Розчинність у спирті за 20°C складає 7,5 %, спиртові розчини не стійкі, в інших органічних розчинниках нерозчиний; у воді за 20°C розчиняється до 12 %. Монохлорамін Т під час зберігання в темряві у звичайних умовах стійкий; тривале нагрівання за 60°C і вище призводить до розкладу. При 175–180°C розклад протікає бурхливо, із займанням. Практично нешкідливий.

Способи одержання монохлораміну Т

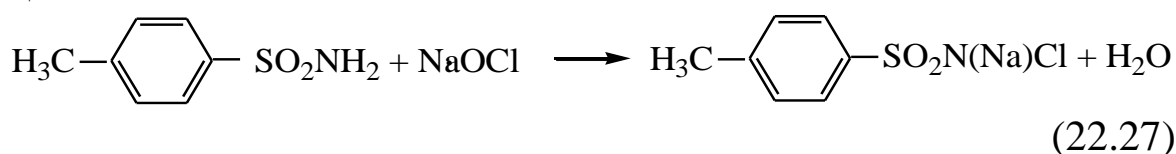
1. Хлорування лужного розчину *n*-толуенсульфаміду хлором:



2. Взаємодія дихлораміду *n*-толуенсульфо кислоти з водним розчином їдкого натру:

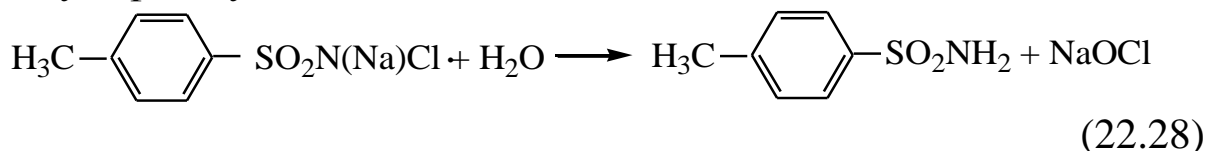


3. Взаємодія *n*-толуенсульфаміду з гіпохлоритом натрію чи кальцію:



Хімічні властивості монохлораміну Т

1. **Гідроліз.** Монохлорамін Т у звичайних умовах відносно стабільний у водних і лужних розчинах; при кип'ятінні з водним розчином їдкого натру повільно гідролізується з утворенням *n*-толуенсульфаміду:



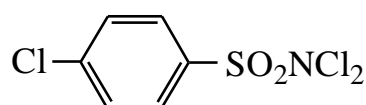
2. **Піроліз.** За нагрівання до 100°C повністю втрачає кристалізаційну воду; безводна сіль стійка, за нагрівання не плавиться, але вибухає.

Застосування монохлораміну Т

Монохлорамін Т використовують як ефективний дезінфікуючий препарат і відбілюючий засіб. Як дезінфікуючий засіб його

застосовують у вигляді 0,2-відсоткових водних розчинів проти туберкульозних, тифозних та інших мікробів. Під час обробки лікарняної білизни він не руйнує волокно тканини. Для дезінфекції рук застосовують 0,5-відсоткові розчини хлораміну. Монохлорамін Т застосовують для облагороджування текстилю; завдяки його окиснюючим властивостям, відбувається розшліхтування й відбілювання тканини. Використовують хлорамін і в аналітичній хімії як замітник розчину йоду.

22.3 Способи одержання, властивості та використання *n*-хлорбензолсульфокислоти-дихлораміну ХБ

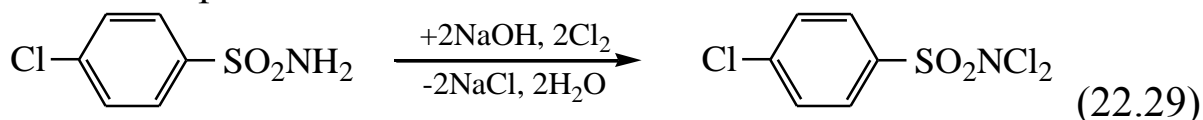


n-Хлорбензолсульфокислота (дихлорамін ХБ) являє собою кристалічну речовину білого чи світло-жовтого кольору; т. пл. 83°C, насипна густина при 20°C 660 кг/м³. Молекулярна маса 256,47. У воді практично нерозчинна (при 70–75° і 85–90°C розчиняється, відповідно, 0,05 і 0,13 %). Добре розводиться в органічних розчинниках, зокрема, в дихлоретані й чотирихлористому вуглеці; розчинність у дихлоретані при -20, 0 і 20°C складає, відповідно, 25, 35 і 46 %.

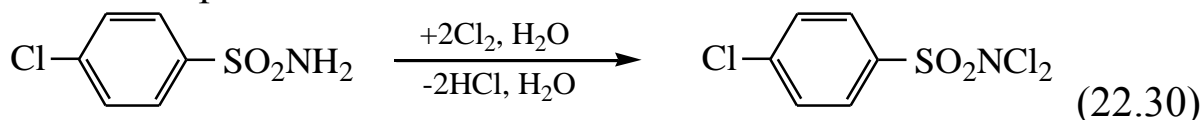
Дихлорамін ХБ використовується як дуже сильний хлоруючий, дезінфікуючий і дегазуючий засіб у різних галузях.

Способи одержання дихлораміну ХБ

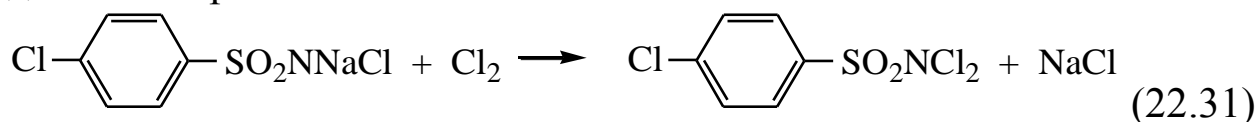
1. Хлорування лужного розчину *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



2. Хлорування водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



3. Хлорування водного розчину Na-монохлораміну ХБ газоподібним хлором:



Лабораторний метод одержання дихлораміну ХБ

Дихлорамін ХБ одержують при хлоруванні *n*-хлорбензолсульфаміду за реакцією (28.17).

До розчину їдкого натру (57 г NaOH у 350 мл води) додають 109 г *n*-хлорбензолсульфаміду. Поступово при перемішуванні й температурі 25–30°C через розчин пропускають газоподібний хлор з розрахунку 2 моль хлору на 1 моль *n*-хлорбензолсульфаміду. Відфільтровують осад дихлораміну Б, що виділився, промивають його водою до відсутності хлор-іона в промивних водах і сушать при температурі, не вищій ніж 45–50°C. Одержують так 138 г дихлораміну ХБ (вихід 95 %).

Промислові способи виробництва дихлораміну ХБ

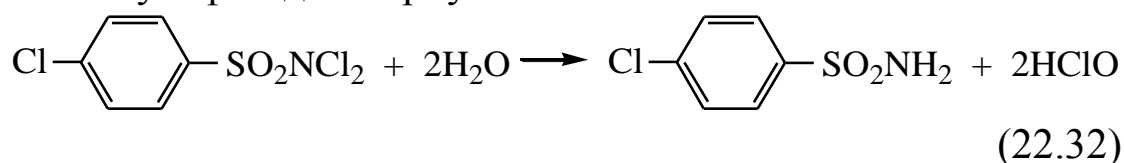
У промисловому масштабі дихлорамін ХБ одержують хлоруванням водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором за реакцією (28.17).

Процес одержання дихлораміну ХБ складається з трьох основних стадій:

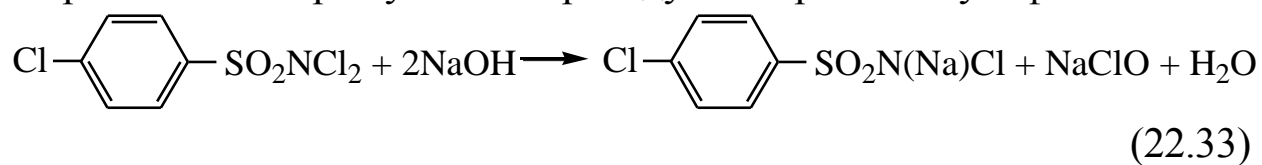
- 1) хлорсульфування *n*-хлорбензолсульфоїкислоти;
- 2) амідуювання *n*-хлорбензолсульфохлориду;
- 3) хлорування лужного розчину чи водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором. Як домішки в дихлораміні ХБ може міститися *n*-хлорбензолсульфамід.

Хімічні властивості дихлораміну ХБ

1. *Гідроліз.* Гідролізується водою, гідроліз прискорюється в кислому середовищі й при нагріванні; продуктами гідролізу є *n*-хлорбензолсульфамід і хлорнуватиста кислота:



2. При нагріванні з водним розчином їдкого натру легко перетворюється в натрієву сіль хлораміду *n*-хлорбензолсульфоїкислоти:



3. Дихлорамін ХБ розкладається на світлі із втратою активного хлору; розкладання прискорюється під дією слідів заліза й при нагріванні.