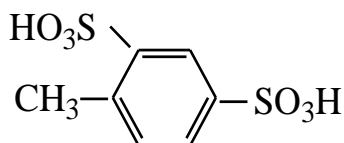


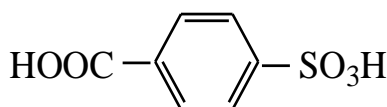
РОЗДІЛ 22. АРОМАТИЧНІ СУЛЬФОНОВІ КИСЛОТИ  
ТА ЇХ ПОХІДНІ

22.1 Номенклатура, методи одержання і хімічні властивості ароматичних сульфокислот

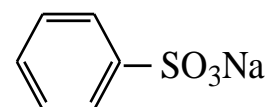
Назви ароматичних сульфонових кислот, у яких атом сульфуру безпосередньо зв'язаний з органічним залишком, за номенклатурою заміщення утворюють шляхом додавання префікса “сульфо-” або суфікса “-сульфонова” до назви ароматичної сполуки. Утворюючи назви солей, закінчення “-ова кислота” змінюють на “-ат”.



2,4-толуендисульфонова кислота  
бензенсульфонат

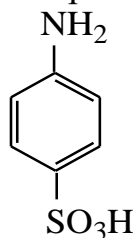


*n*-сульфобензойна кислота

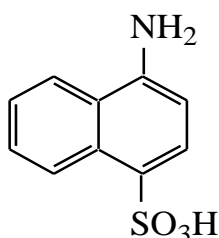


натрій

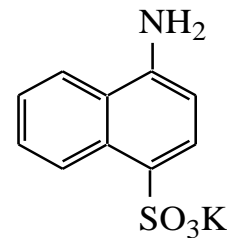
Зберігаються тривіальні назви:



сульфанілова кислота  
калію

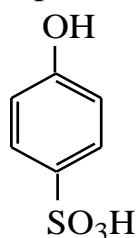


нафтіонова кислота

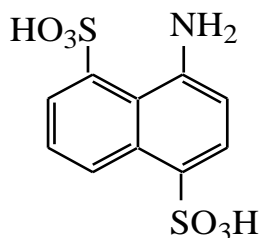


нафтіонат

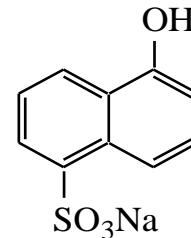
Як виняток гідрокси- і амінопохідні бензену і нафталену, які містять SO<sub>3</sub>H-групу, можуть отримувати назви фенол-, нафтол- і нафтіламінісульфонових кислот.



фенол-4-сульфонова  
нафтол-5-сульфонат  
кислота, 4-гідрокси-  
гідрокси- бензенсульфонова  
1-нафталенсульфонат  
кислота



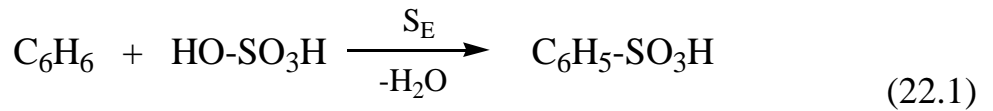
1-нафтіламін-4,8-дисульфонова  
кислота, 4-аміно-  
1,5-нафталендисульфонова  
кислота



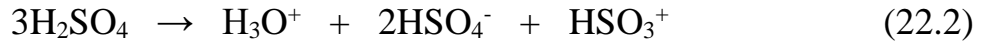
1-  
натрію, 5-  
натрію

Методи одержання

1. Дія концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на бензен:

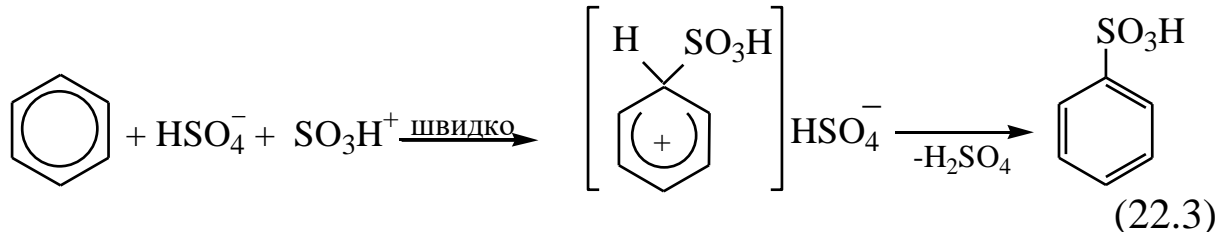


Вважають, що нуклеофільний реагент утворюється за реакцією:



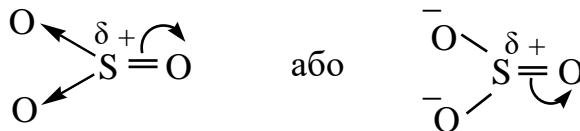
гідрогенсульфонієвий катіон

Позитивний заряд розташований у гідрогенсульфонієвому іоні на атомі сульфуру:

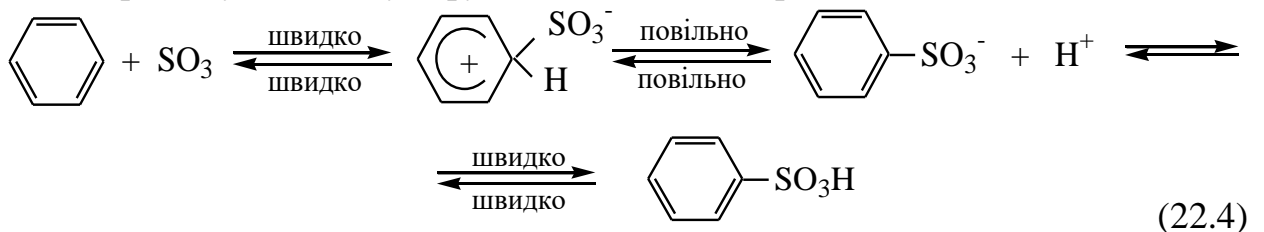


Бензен сульфується концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  важко, легше – толуен, ксилени та інші алкілзаміщені гомологи бензену.

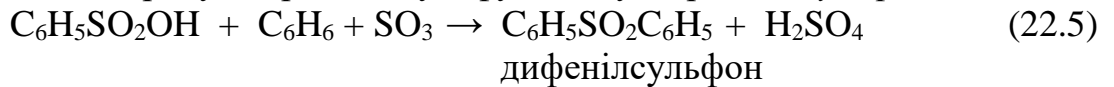
**2. Дія олеуму на бензен.** Атом сульфуру в молекулі  $\text{SO}_3$  (розчин  $\text{SO}_3$  в сульфатній кислоті – олеум) характеризується значним дефіцитом електронів і, як наслідок, саме цей атом повинен зв'язуватися з атомом карбону ароматичного ядра.



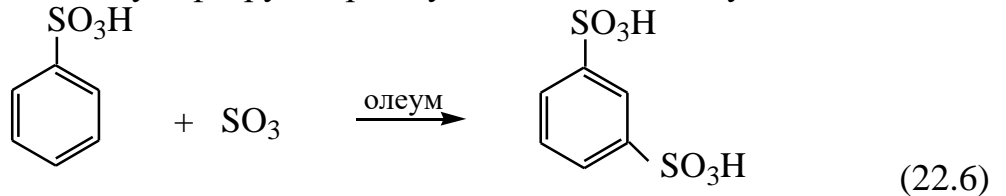
Причому  $\text{SO}_3$  як сульфууючий агент більш реакційно здатний, ніж  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Як побічні продукти реакції сульфування утворюють *сульфони*:

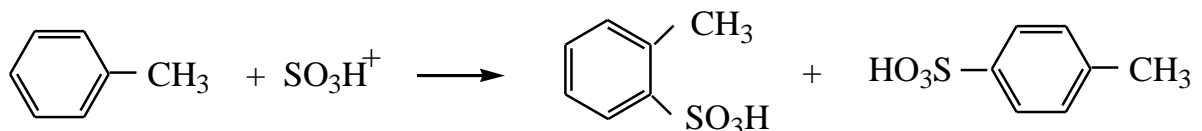


**3. Сульфування бензенсульфонової кислоти та інших гомологів бензену.** У реакціях  $\text{S}_\text{E}$  сульфогрупа орієнтує новий замісник у *m*-положення:



*m*-бензендисульфонова кислота

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.

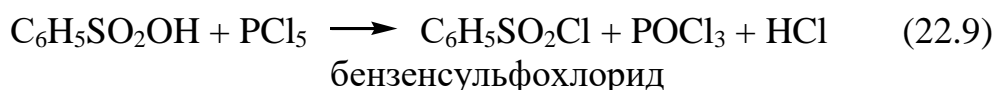
#### 1. Реакції сульфогрупи.

**1.1. Утворення солей.** Аренсульфонові кислоти утворюють стійкі солі.

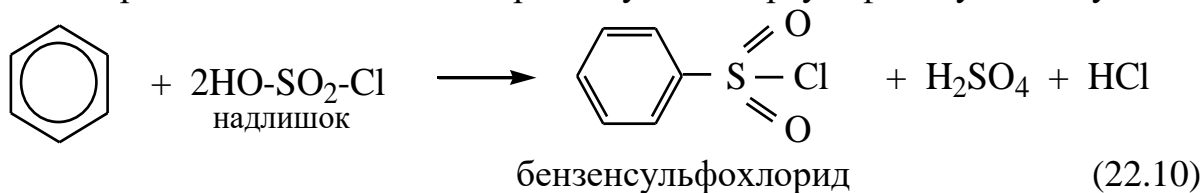


Для виділення цих солей із розчинів використовують хлорид натрію (“висолення” сульфонових кислот).

**1.2. Утворення хлорангідридів (сульфохлоридів):**

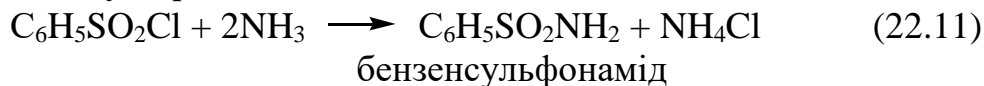


На практиці найчастіше використовують хлорсульфонову кислоту:

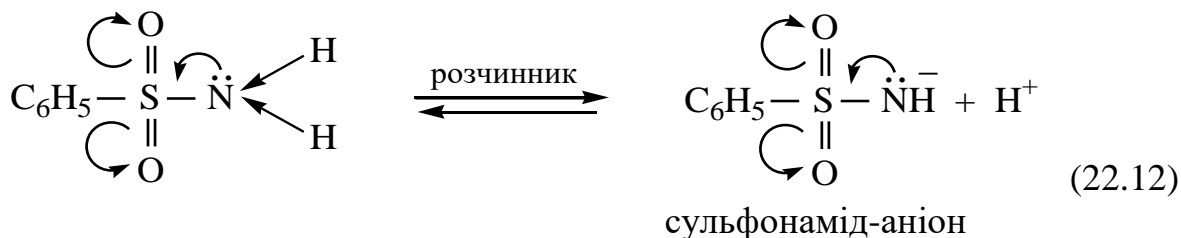


Сульфохлориди є вихідною сировиною для отримання інших напівпродуктів.

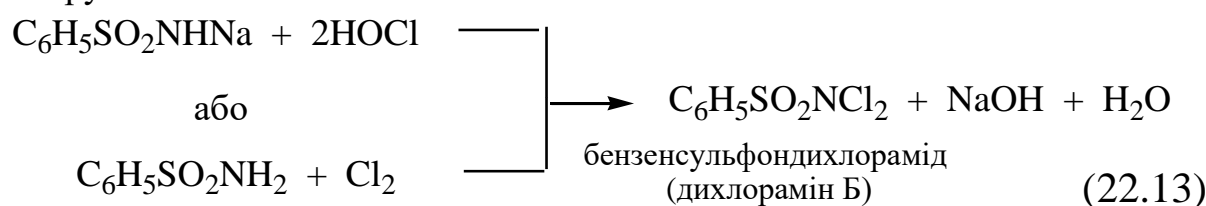
**1.3. Утворення сульфонамідів:**



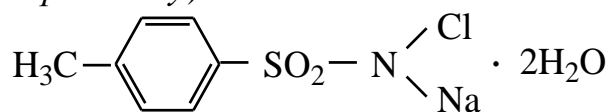
Сульфонаміди проявляють слабкі кислотні властивості й розчиняються в лугах:



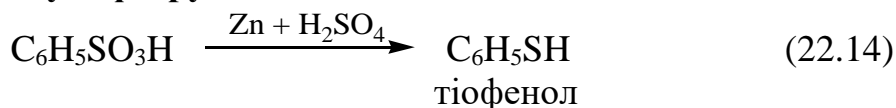
Сульфонамід-аніон виявляє нуклеофільні властивості. Його, наприклад, хлорують:



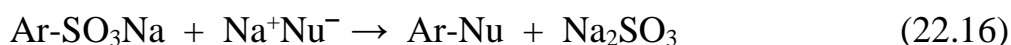
Даний галогенамін є сильним окисником, його використовують для дезінфекції. Для цієї мети широко використовується *хлорамін-Т* (натрієва сіль *N*-хлоро-*p*-толуенсульфонаміду):



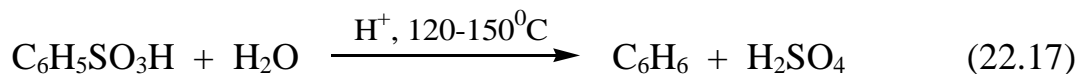
#### 1.4. Відновлення сульфогрупи:



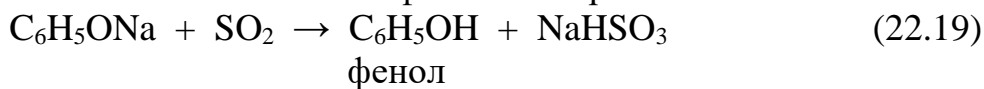
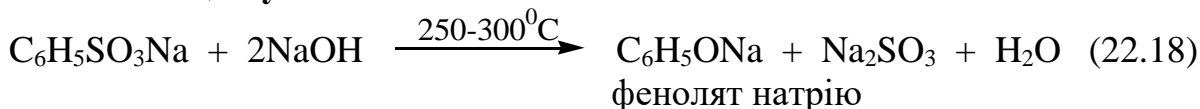
**2. Реакції заміщення сульфогрупи.** Сульфогрупа зв'язана з карбоном бензенового кільця не дуже міцно й може бути відщеплена за допомогою електрофільних і нуклеофільних реагентів за схемою:



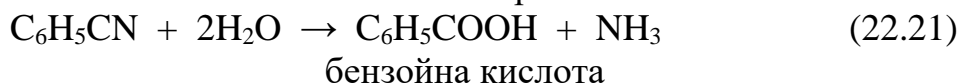
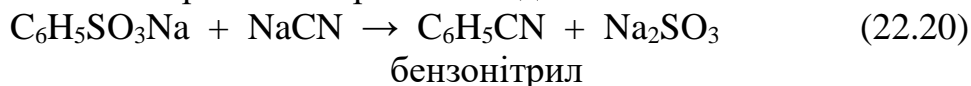
**2.1. Реакції гідролізу.** Перегріта пара здатна викликати гідроліз сульфогрупи:



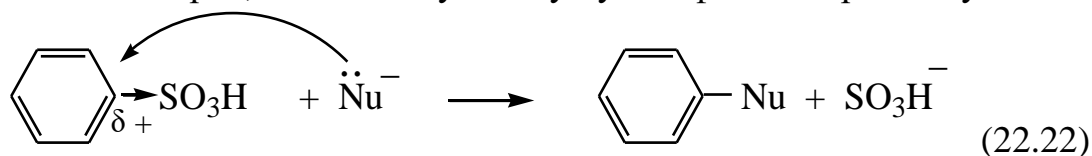
#### 2.2. Реакції лужного сплавлення:



Подібним методом можна отримати нітрили й аміди:

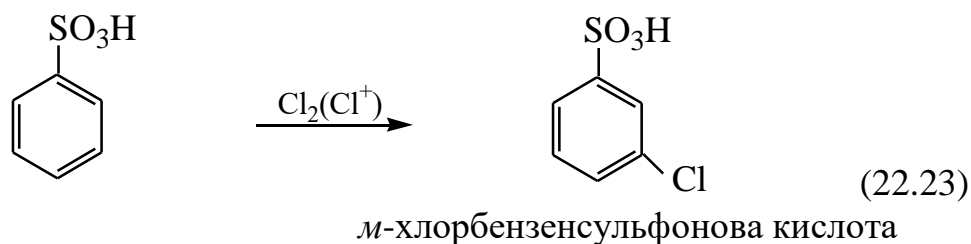


Нуклеофільному заміщенню сульфогрупи сприяють електроноакцепторні властивості сульфогрупи, завдяки чому на атомі карбону виникає деякий позитивний заряд, що полегшує атаку нуклеофільного реагенту:

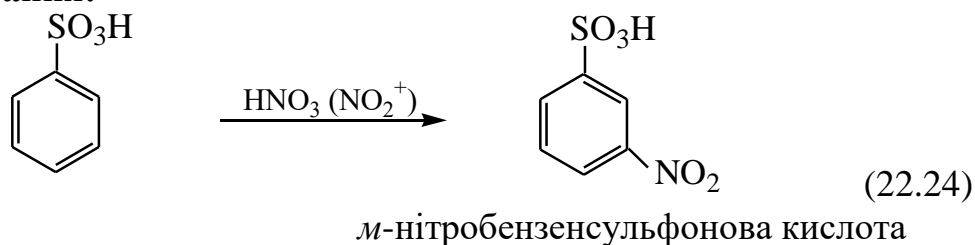


**3. Реакції заміщення гідрогену в бензенівому кільці.** Як уже зазначалося, сульфогрупа як замісник II роду затруднює електрофільне заміщення й орієнтує нові замісники переважно в *m*-положення.

#### 3.1. Галогенування:



### 3.2. Нітрування:



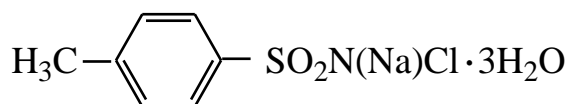
### Використання аренсульфонових кислот.

***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 C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> отримують алкіларенсульфонові кислоти, солі яких – сульфоноли – є ефективними миючими засобами.

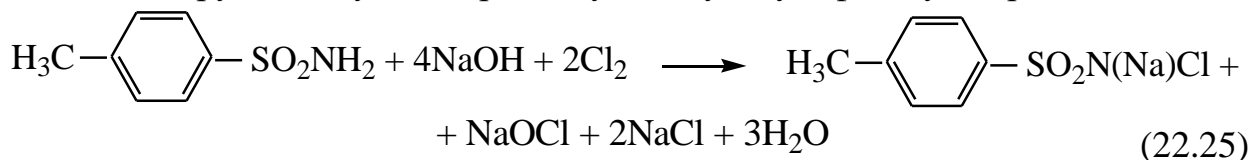
### 22.2 Способи одержання, властивості та використання натрієвої солі хлораміду *n*-толуенсульфонокислоти, монохлораміну Т, N-хлортолуенсульфамід натрій (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClNNaO<sub>2</sub>S·3H<sub>2</sub>O):



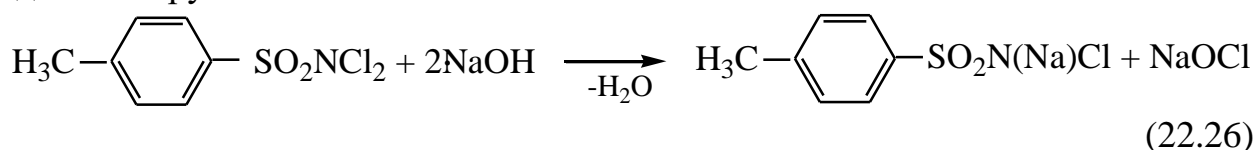
Кристалічна речовина білого кольору із запахом хлору; T<sub>топл.</sub> 160–185°C (з розкладанням). Молярна маса 281,67. Технічний монохлорамін Т являє собою кристалогідрат натрієвої солі хлораміду *n*-толуенсульфонової кислоти. Розчинність у спирті за 20°C складає 7,5 %, спиртові розчини не стійкі, 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 бурливо, із займанням. Практично нешкідливий.

### Способи одержання монохлораміну Т

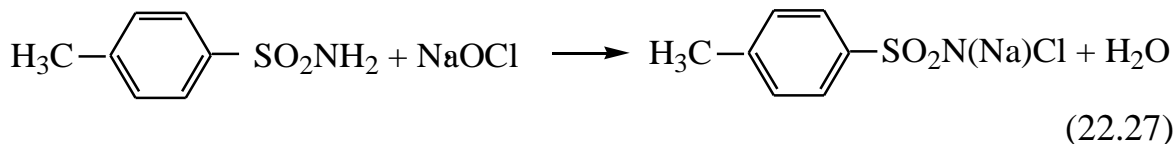
1. Хлорування лужного розчину *n*-толуенсульфаміду хлором:



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

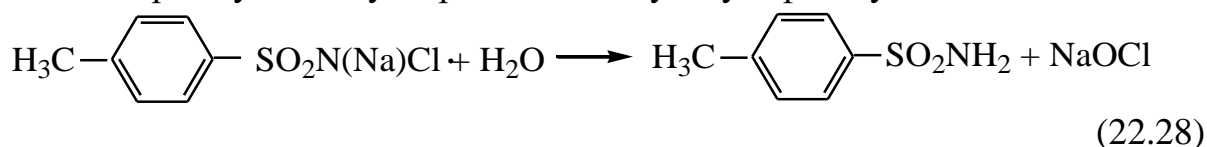


3. Взаємодія *n*-толуенсульфаміду з гіпохлоритом натрію чи кальцію:



### 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:

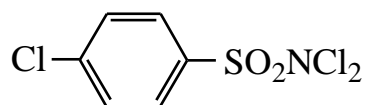


**2. Піроліз.** За нагрівання до 100°C повністю втрачає кристалізаційну воду; безводна сіль стійка, за нагрівання не плавиться, але вибухає.

### 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*-хлорбензолсульфо кислоти-дихлораміну ХБ



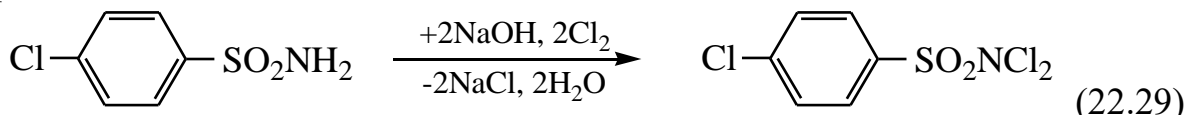
*n*-Хлорбензолсульфо кислота (дихлорамін ХБ) являє собою кристалічну речовину білого чи світло-жовтого кольору; т. пл. 83°C, насипна густина при 20°C 660 кг/м<sup>3</sup>. Молекулярна маса 256,47. У воді практично нерозчинна (при 70–75° і 85–90°C розчиняється, відповідно, 0,05 і 0,13 %). Добре розводиться в органічних розчинниках, зокрема, в дихлоретані й чотирьохлористому

вуглеці; розчинність у дихлоретані при -20, 0 і 20°C складає, відповідно, 25, 35 і 46 %.

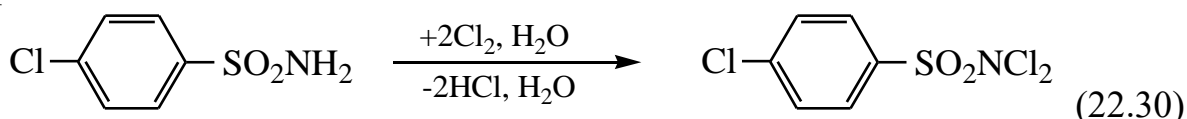
Дихлорамін ХБ використовується як дуже сильний хлоруючий, дезінфікуючий і дегазуючий засіб у різних галузях.

### Способи одержання дихлораміну ХБ

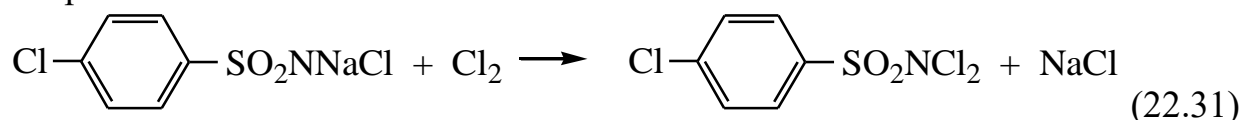
1. Хлорування лужного розчину *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



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).

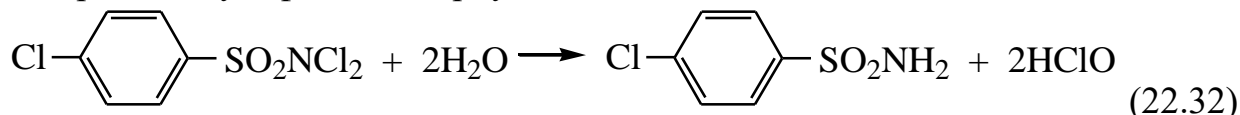
Процес одержання дихлораміну ХБ складається з трьох основних стадій:

- 1) хлорсульфування *n*-хлорбензолсульфоїкислоти;
- 2) амідування *n*-хлорбензолсульфохлориду;

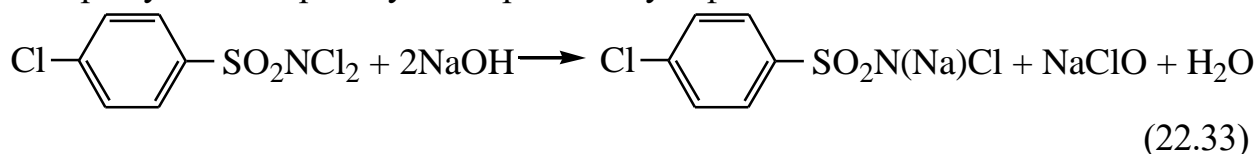
3) хлорування лужного розчину чи водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором. Як домішки в дихлораміні ХБ може міститися *n*-хлорбензолсульфамід.

### Хімічні властивості дихлораміну ХБ

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



2. При нагріванні з водним розчином їдкою 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.

### Питання для самоконтролю. Ароматичні сульфонові кислоти

1. Напишіть структурні формули сполук: *n*-хлоробензенсульфонові кислоти; 3-етилбензенсульфонові кислоти; *n*-толуенсульфонілхлориду; *m*-сульфобензойної кислоти.

2. Концентрована сульфатна кислота використовується у двох реакціях заміщення в бензеновому ядрі. Які це реакції? Як реагує сульфатна кислота в цих реакціях?

3. Проведіть сульфування бензену: сульфатною кислотою; хлоросульфонові кислотою; надлишком хлоросульфонові кислоти.

4. Запропонуйте схеми отримання з толуену 5-бромо-2-толуенсульфонової кислоти.

5. Напишіть схеми отримання з бензену таких сполук (зверніть увагу на послідовність реакцій заміщення): *n*-толуенсульфонові кислоти; 3-бромо-5-нітробензенсульфонові кислоти; 2-бромо-5-нітробензенсульфонові кислоти. Назвіть усі проміжні сполуки.

6. Напишіть схеми отримання з бензену таких сполук (зверніть увагу на послідовність реакцій заміщення): 3-бромо-4-толуенсульфонові кислоти; 3-нітро-4-хлоробензенсульфонові кислоти; *m*-нітробензенсульфонілхлориду. Назвіть усі проміжні сполуки.

7. Напишіть для *n*-толуенсульфонові кислоти реакції з: а) водним розчином NaOH; б) NaOH при сплавленні; в) KCN при сплавленні; г) PCl<sub>5</sub>; д) NH<sub>4</sub>OH.

8. З *n*-гідроксибензенсульфонові кислоти отримайте *o*-хлорофенол.

9. З *n*-хлоробензенсульфонові кислоти отримайте *o*-нітроанілін, 3,4-дихлорофенол; 3-нітро-4-хлоробензойну кислоту.

10. З *n*-гідроксибензенсульфонові кислоти отримайте *o*-хлорофенол.



11. З толуену отримайте *n*-толуенсульфонову кислоту й напишіть для неї приклади реакцій нуклеофільного заміщення сульфогрупи.

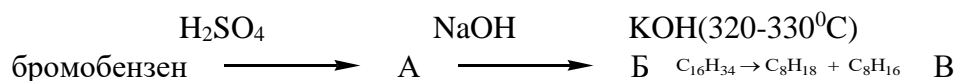
12. Розташуйте в порядку збільшення активності в реакції сульфування такі сполуки: толуен; *m*-нітротолуен; бензен; кумен; *n*-бромобензойну кислоту. Відповідь обґрунтуйте.

13. Визначте будову речовини складу  $C_6H_5SO_3Cl$ , якщо відомо, що в результаті її перегонки з водяною парою в присутності сульфатної кислоти отримують речовину  $C_6H_5Cl$ , а при сульфуванні – тільки один тризаміщений ізомер.

14. Напишіть структурну формулу речовини складу  $C_7H_7SO_2Cl$ , яка, взаємодіючи з амоніаком при кімнатній температурі, перетворюється в речовину  $C_7H_9SO_2N$ , що з гіпохлоритом натрію дає хлорамін Т.

15. Сполука складу  $C_7H_8SO_3$  при взаємодії з  $PCl_5$  перетворюється в  $C_7H_7SO_2Cl$ , при перегонці з водяною парою (у присутності сульфатної кислоти) – у  $C_7H_8$ , а при сплавленні з  $KOH$  утворює *n*-крезол.

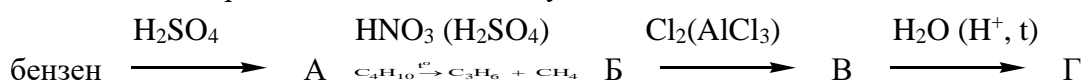
16. Наведіть схеми реакцій і назвіть усі продукти. Визначіть проміжні та кінцеві сполуки в схемі:



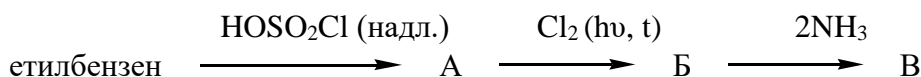
17. Визначіть проміжні й кінцеві сполуки в схемі:



18. Визначіть проміжні та кінцеві сполуки в схемі:



19. Визначіть проміжні та кінцеві сполуки в схемі:



## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.

3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.

4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.

5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).

6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).

7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.

8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.

9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:prints@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.

10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.

11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського