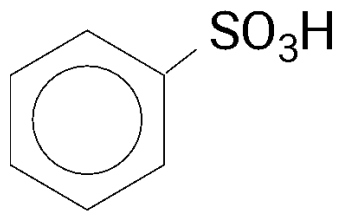
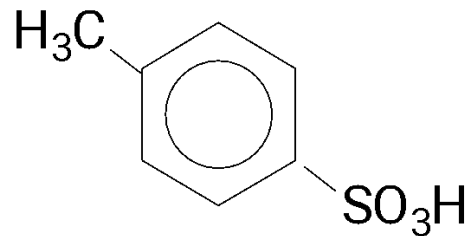


АРОМАТИЧНІ СУЛЬФОНОВІ КИСЛОТИ (АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТИ) ТА ЇХ ПОХІДНІ

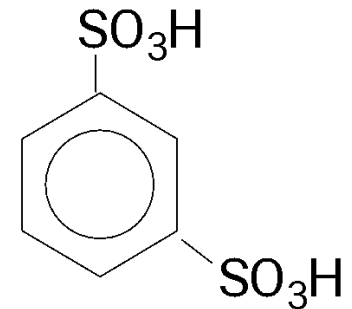
- Ароматичні сульфонові кислоти – це сполуки, що містять сульфонову групу SO_3H , зв'язану з арильним залишком. Це дуже важливий клас органічних сполук, що знаходить широке застосування в органічному синтезі.



Бензенсульфонові кислота



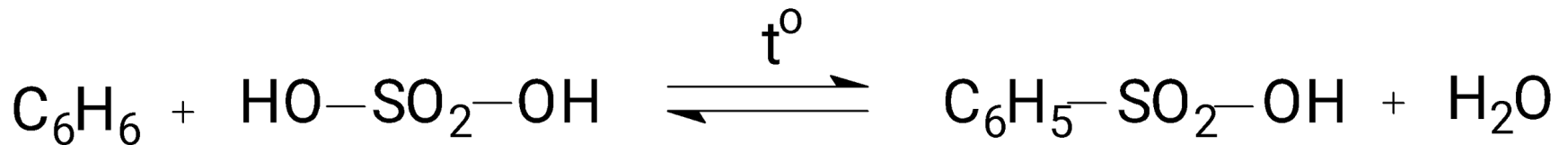
п-Толуенсульфонові кислота



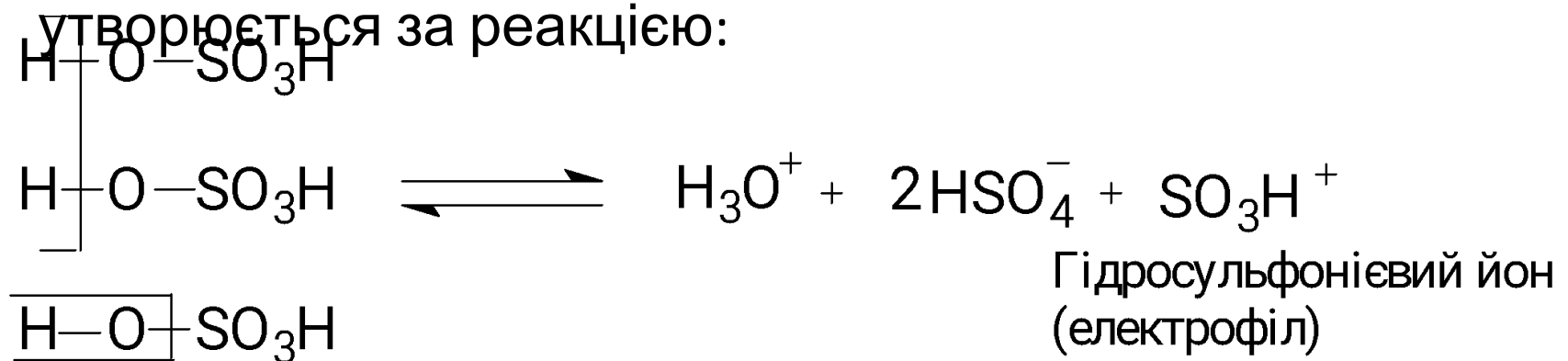
1,3-Дисульфонові кислота

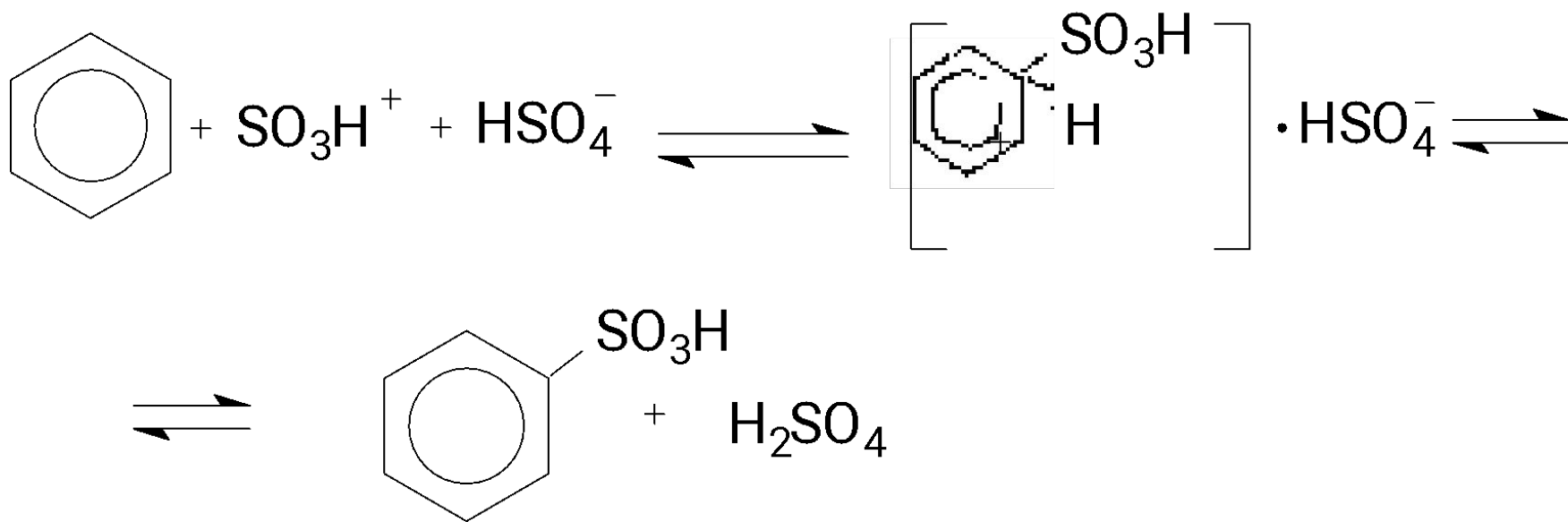
СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

1. Дія концентрованої H_2SO_4 на бензен та його гомологи



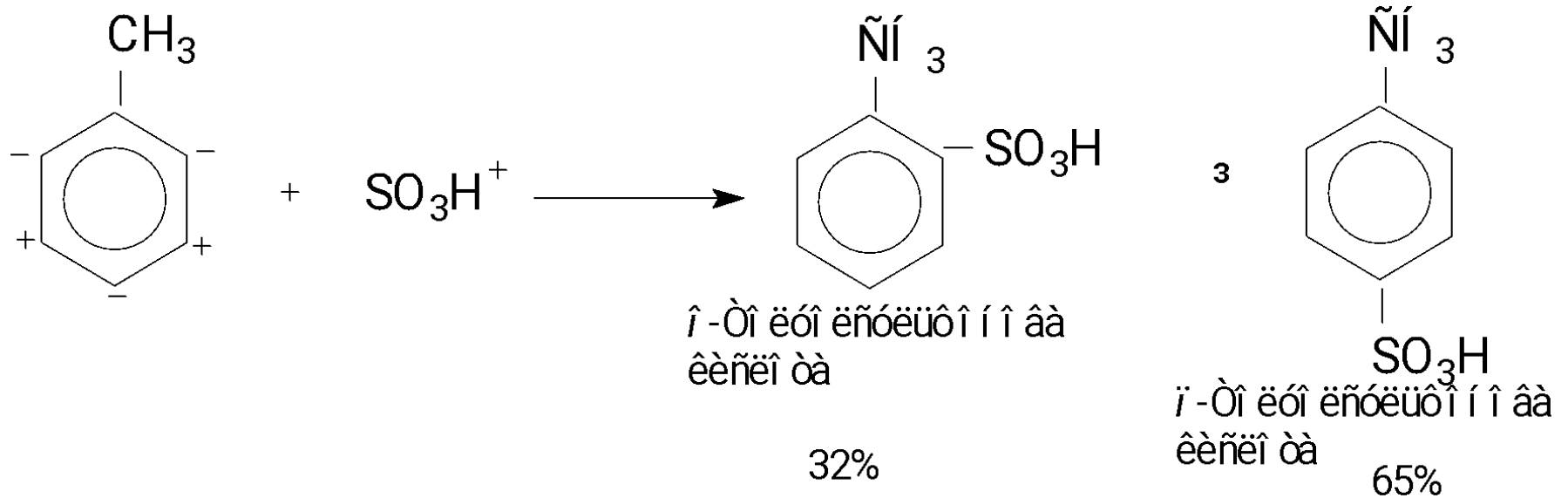
Реакція протікає за механізмом електрофільного заміщення (S_E). Очевидно, електрофільний реагент утворюється за реакцією:





- Бензен сульфується важко навіть концентрованою H_2SO_4 , легше - толуєн, ксилоли та інші гомологи бензену.

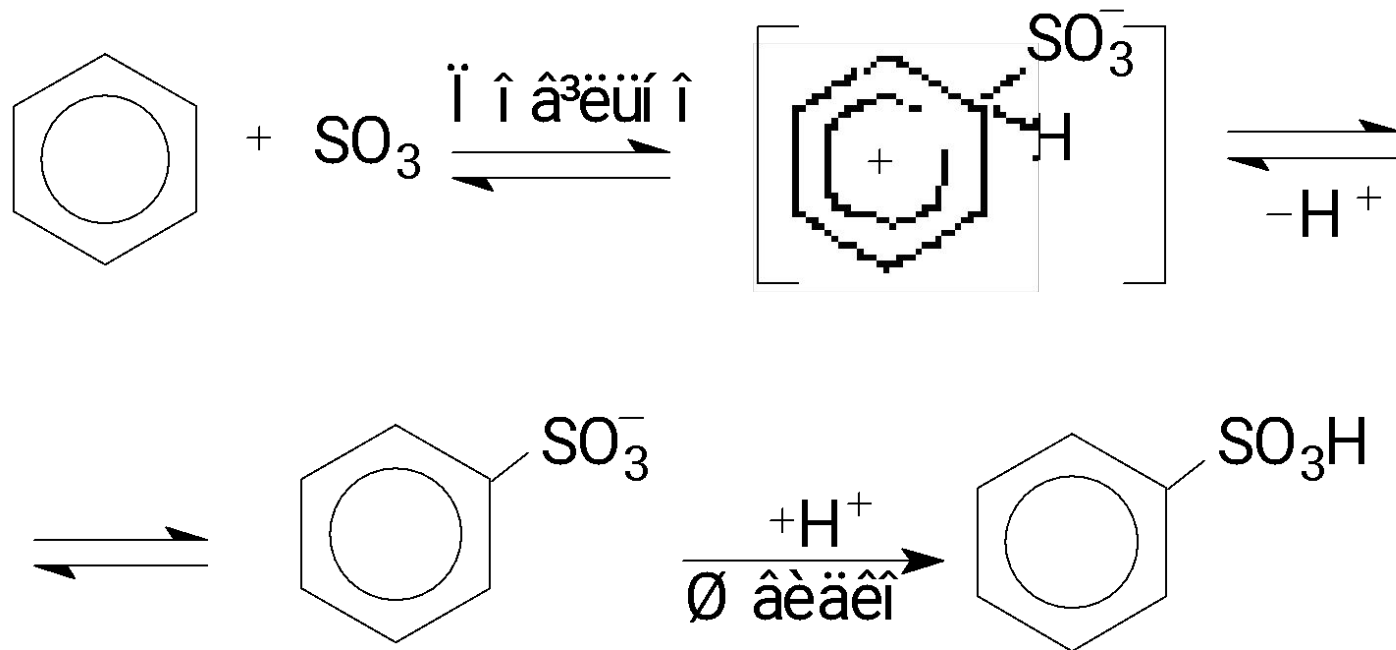
У випадку сульфування алкілбензенів сульфогрупа направляється в *o*- і *p*-положення по відношенню до алкільної групи:



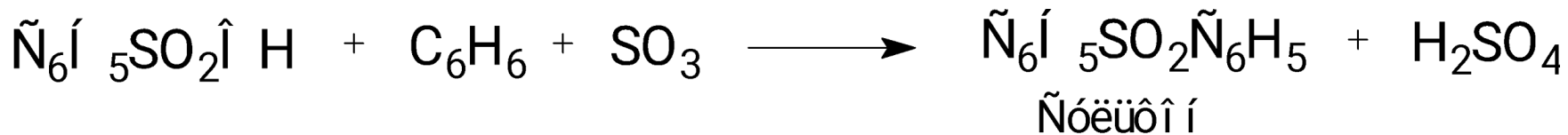
2. Сульфування олеумом (SO_3)

Олеум містить оксид сірки (VI) (сірчаний ангідрид).

Завдяки своїй будові позитивний заряд на атомі сірки у нього вищий, ніж у гідросульфонієвого йона:



- В якості побічних продуктів реакції сульфування утворюються *сульфони*.



Введення в бензинове ядро двох сульфогруп (сульфування бензенсульфонової кислоти)

Сульфогрупа, як електроноакцепторний замісник, збіднює бензенове кільце електронною густиною (особливо в *o*- і *n*-положеннях), знижує його реакційну здатність у реакціях з електрофільними реагентами (S_E) і орієнтує новий замісник у *m*-положення. Тому при подальшому сульфуванні бензенсульфонової кислоти утворюється переважно *m*-бензендисульфонова кислота.

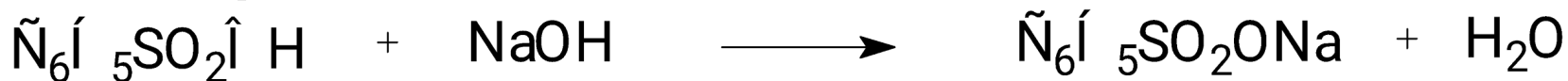


ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Аренсульфонові кислоти - переважно кристалічні речовини, розчинні у воді. Це – сильні кислоти і у водному середовищі вони повністю йонізовані.
- Сульфогрупа є дуже реакційноздатною і для аренсульфонових кислот характерні такі типи перетворень:
 - 1. Реакції сульфогрупи;
 - 2. Реакції заміщення сульфогрупи на інші функціональні групи;
 - 3. Реакції заміщення водню в бензеновому кільці.

1. Реакції сульфогрупи

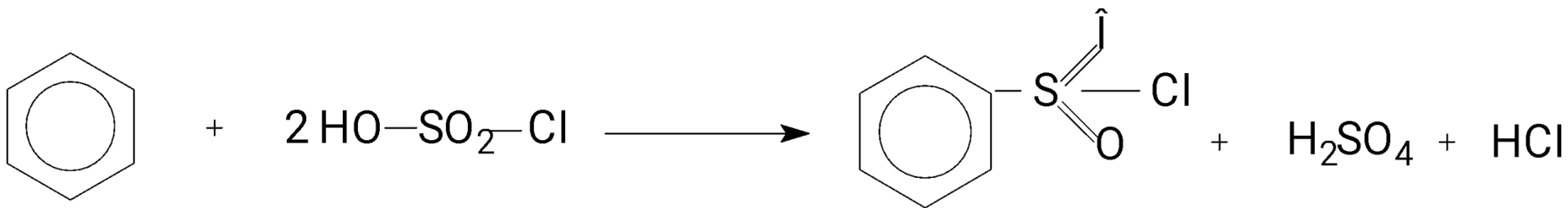
- **Утворення солей**



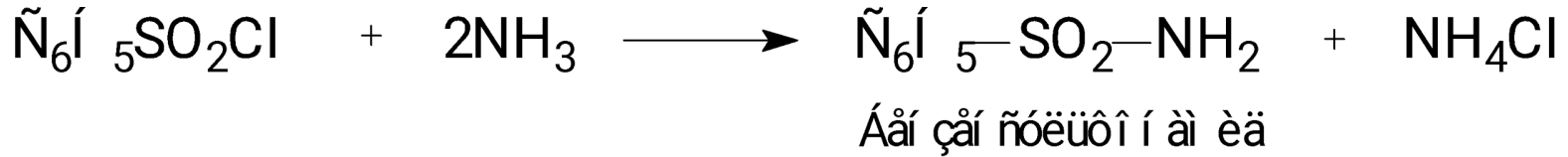
- **Утворення хлорангідридів (сульfoxлоридів)**



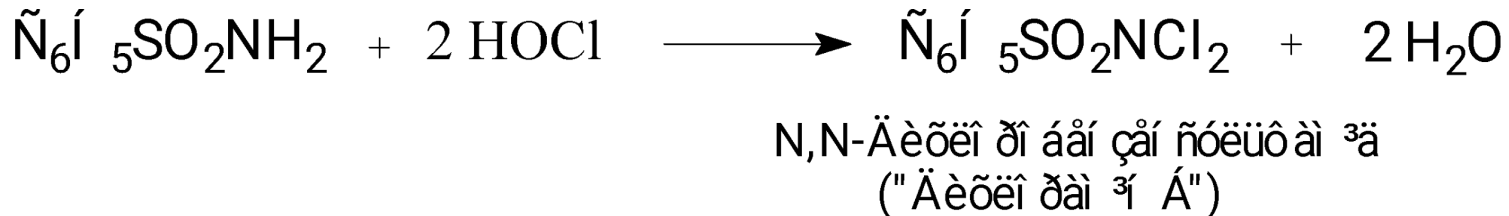
- У промисловості для одержання сульfoxлоридів застосовують сульфування аренів хлорсульфоною кислотою:



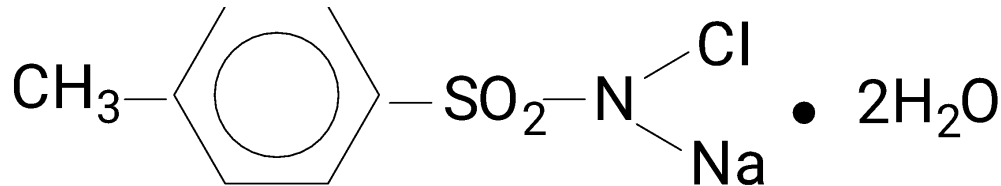
Утворення сульфонамідів



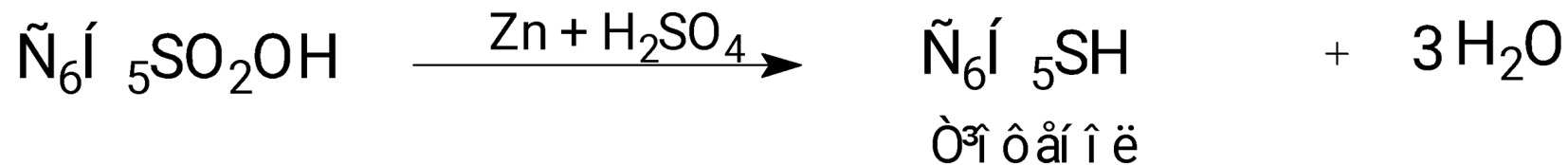
- Атоми водню можуть обмінюватись на хлор



- Утворений хлорамін є сильним окиснювачем і застосовується для дезинфекції. Для цього також широко застосовується "хлорамін-Т" (натрієва сіль N-хлоро-*p*-толуенсульфаміду).



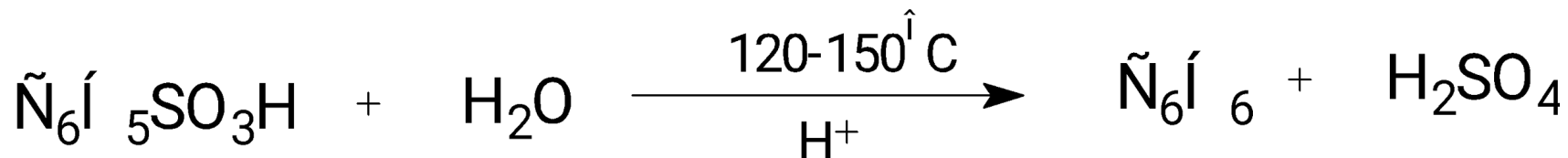
Відновлення сульфогрупи



2. Реакції заміщення сульфогрупи

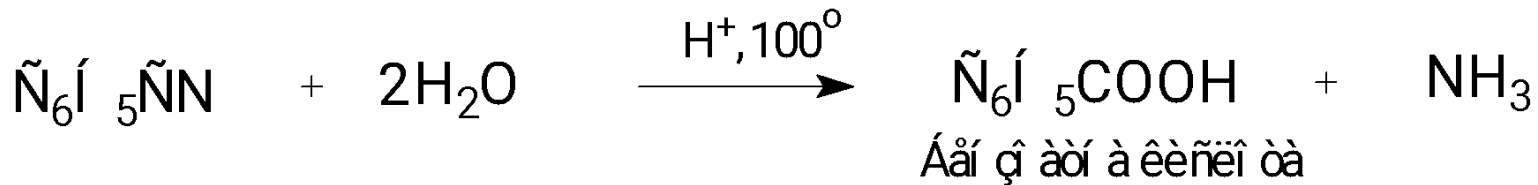
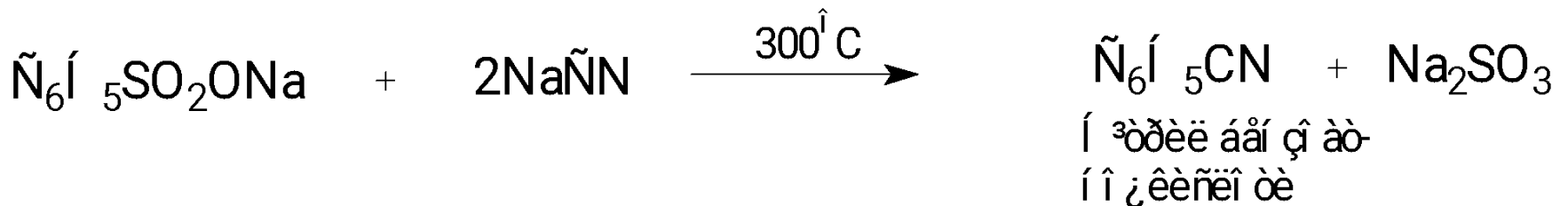
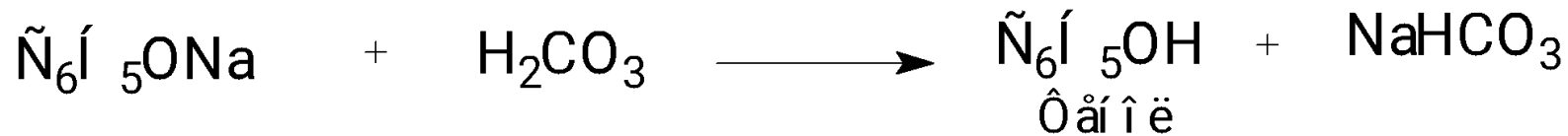
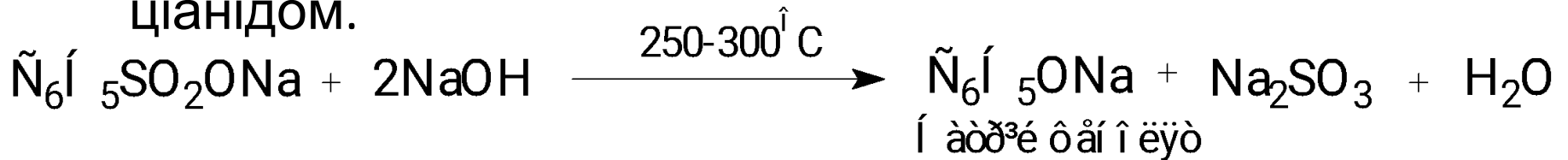
Сульфогрупа зв'язана з вуглецевим атомом бензенового кільця доволі полярним зв'язком і може бути відщеплена за допомогою як електрофільних, так і нуклеофільних реагентів

Реакції гідролізу



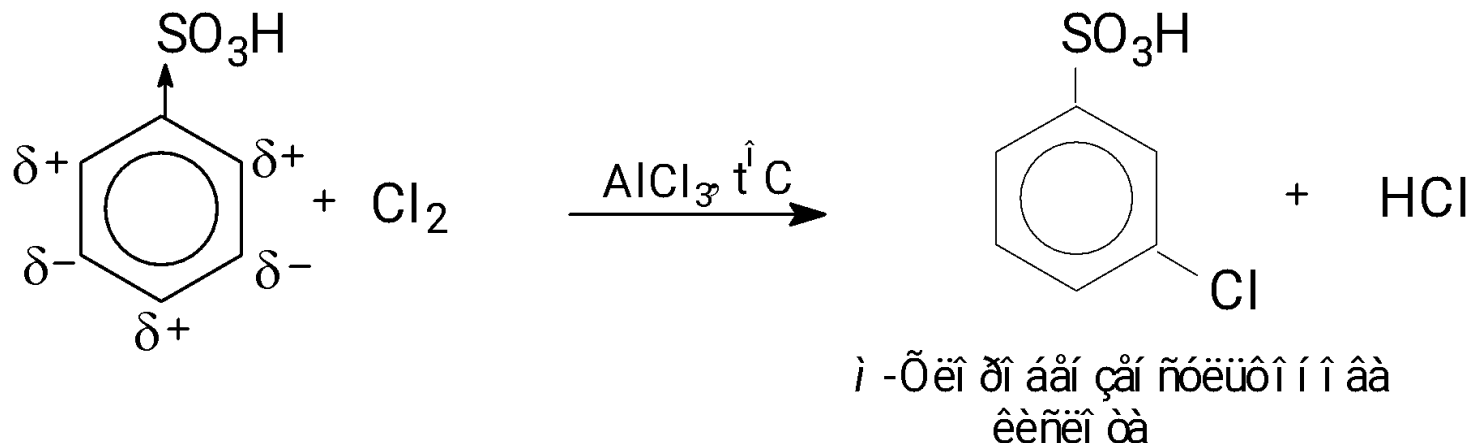
Реакції лужного плаву

- Цим методом можна одержувати феноли, нітрили, карбонові кислоти. Реакція протікає при сплавленні кристалічної сульфокислоти з твердим лугом або ціанідом.

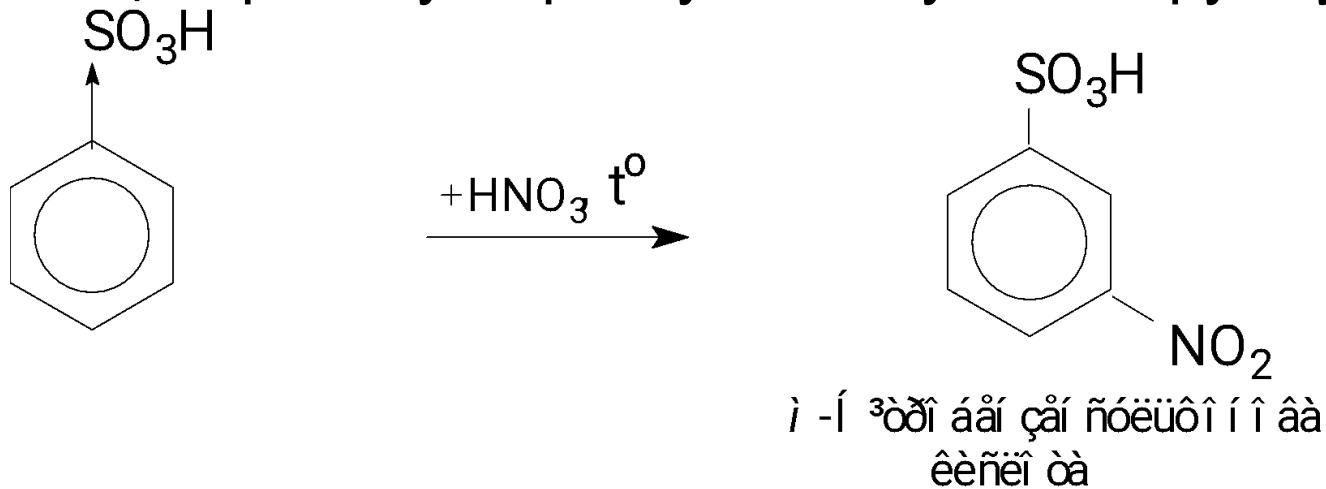


3. Реакції заміщення водню у бензеновому кільці

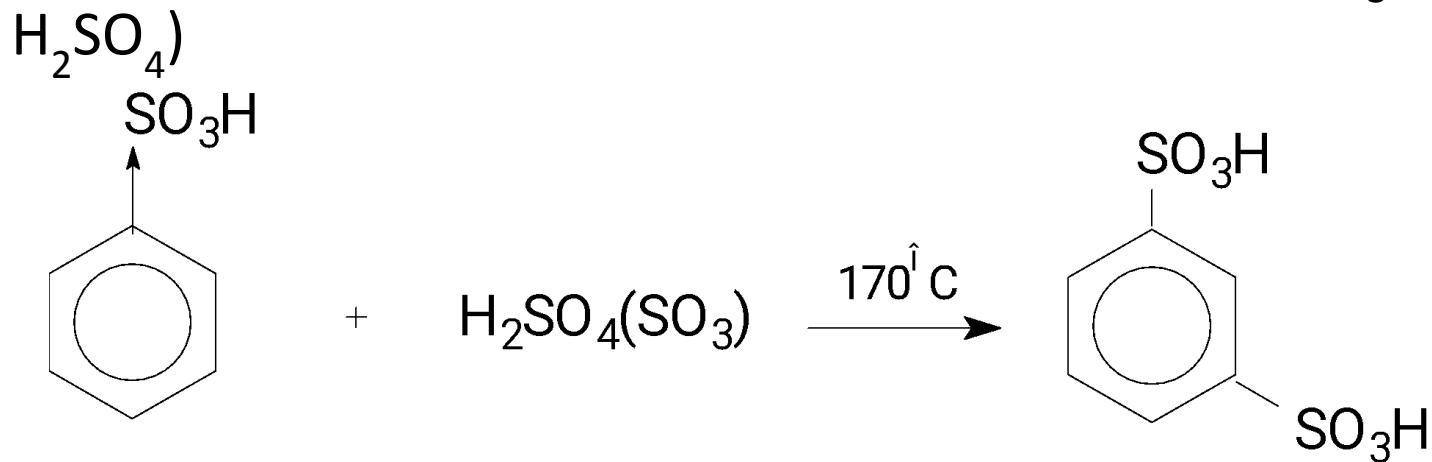
- Як було раніше сказано, сульфогрупа утруднює електрофільне заміщення і орієнтує нові замісники переважно у *m*-положення.
- **3.1. Галогенування.** Бензенсульфо кислота хлорується тільки в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса, при нагріванні.



Нітрування. Для введення нітрогрупи використовують концентровану нітратну кислоту або нітруючу суміш.

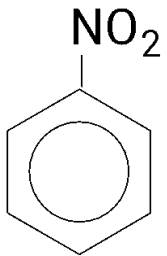


Сульфування. Ввести другу сульфогрупу в бензинове ядро можна за допомогою олеуму (розчину SO_3 в конц.

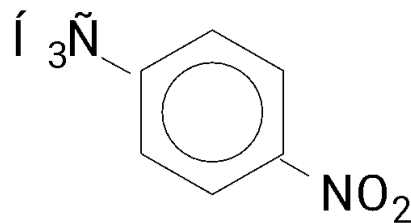


АРОМАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ (НІТРОАРЕНИ)

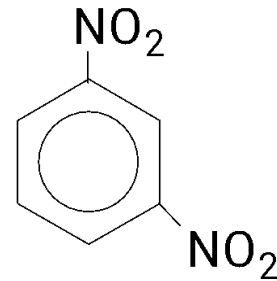
- Нітроарени — це надзвичайно важливий клас органічних сполук. Вони поділяються на сполуки з NO_2 -групою в ароматичному ядрі і - у бічному ланцюзі.



í ³òðî ááí çáí



î-í ³òðî òî ëóóí



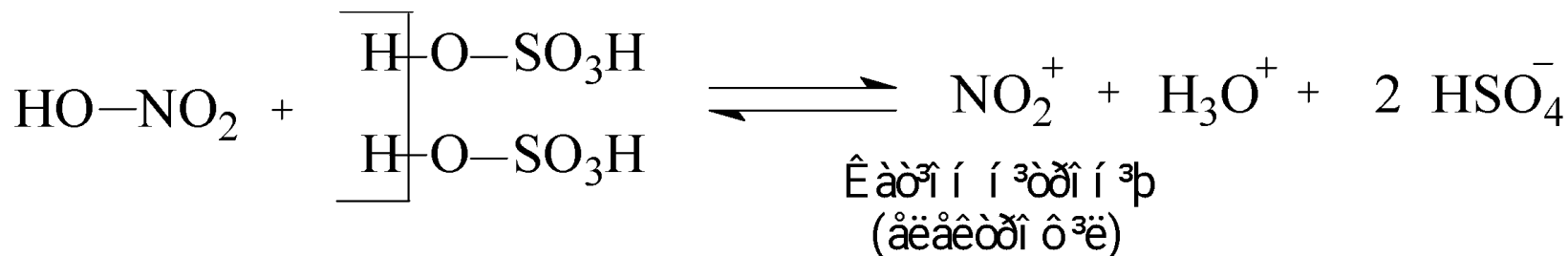
ì -Äèí ³òðî ááí çáí



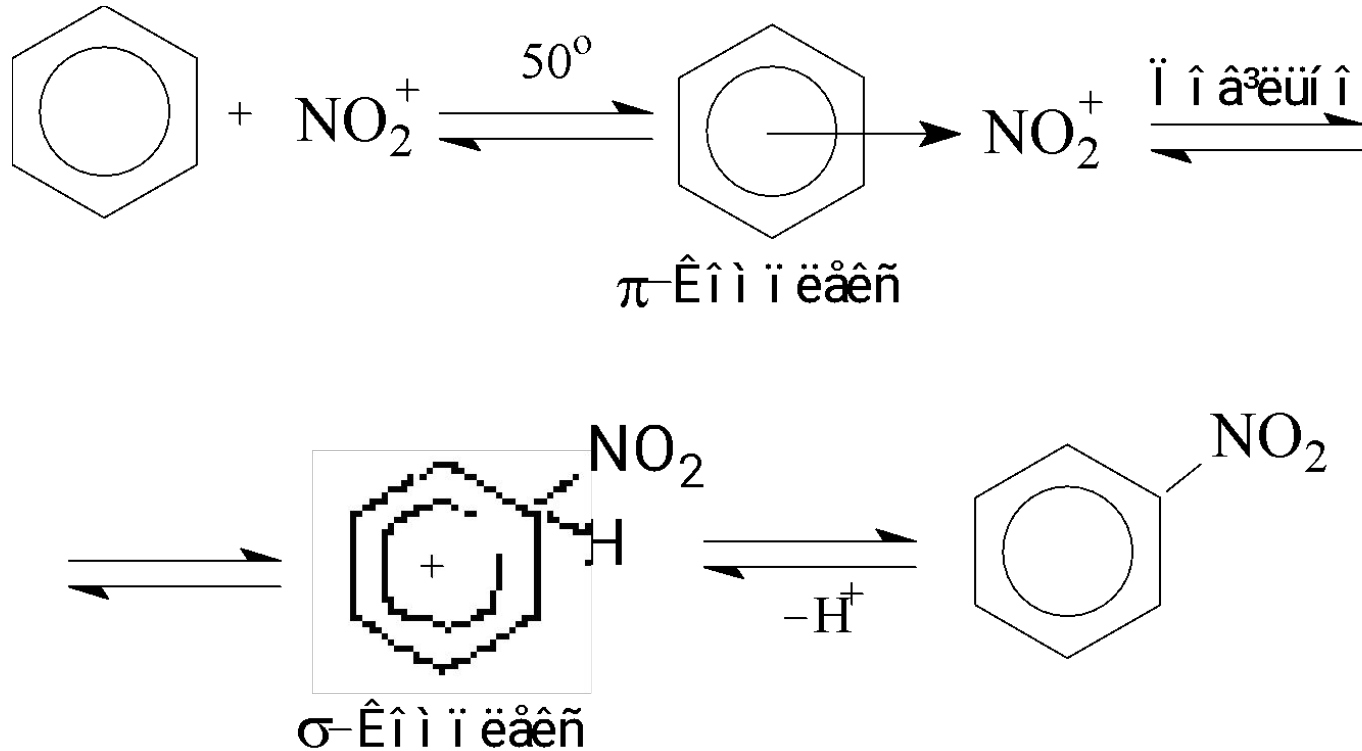
Ô áí ³èí ³òðî ì àòáí

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

- 1. Пряме нітрування аренів та їх похідних
- 1.1. Нітрування нітруючою сумішшю ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$).
- Реакція нітрування являється реакцією електрофільного заміщення.
- Електрофіл — нітроній катіон (NO_2^+) утворюється за реакцією:



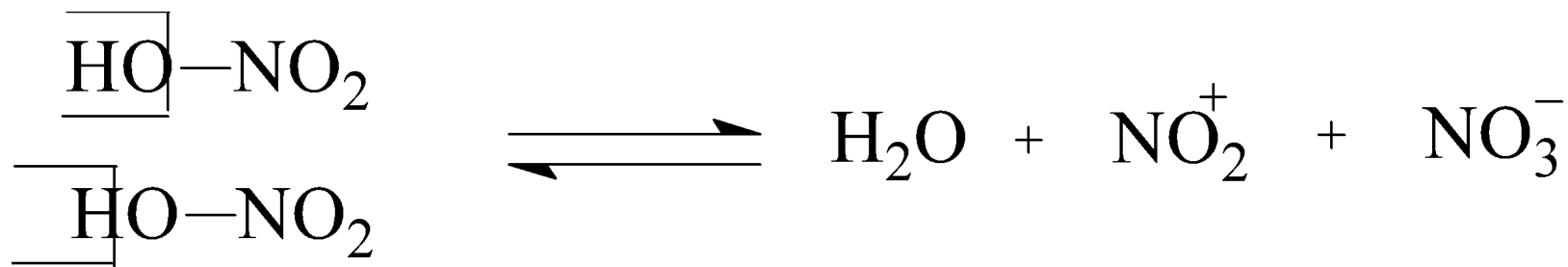
Далі реалізується звичайний механізм електрофільного заміщення:



- Замісники I-го роду прискорюють, а II-го роду сповільнюють реакцію нітрування.

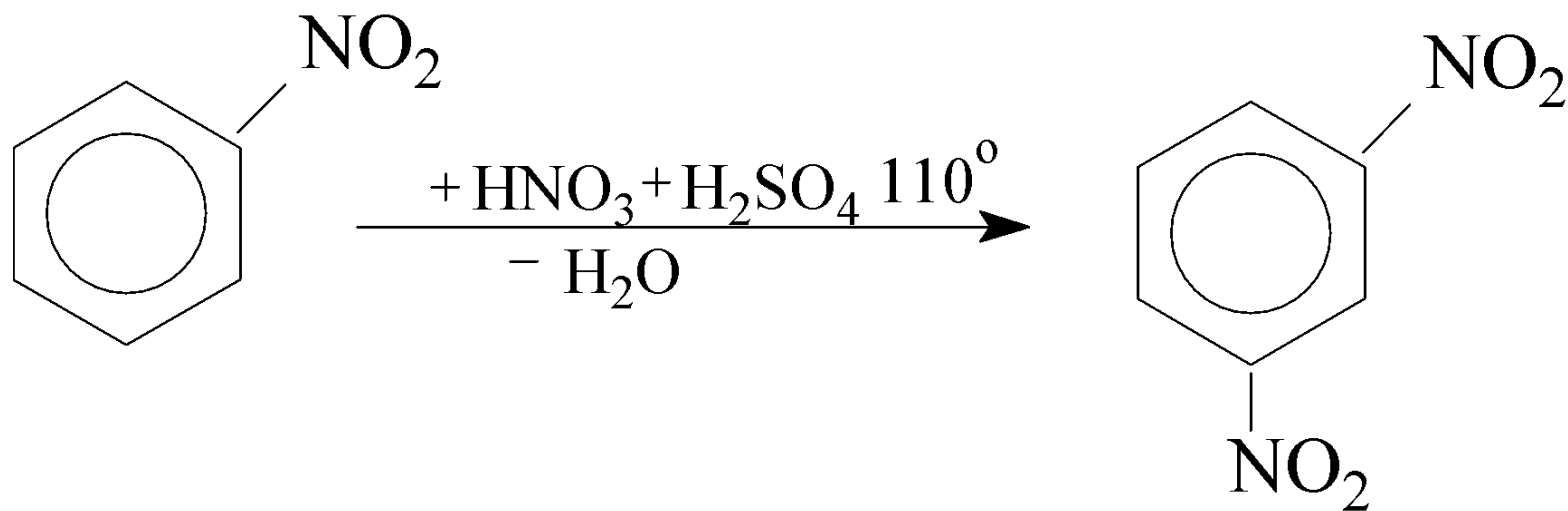
1.2. Нітрування концентрованою HNO_3 .

Концентрована нітратна кислота також є ефективним нітруючим агентом.



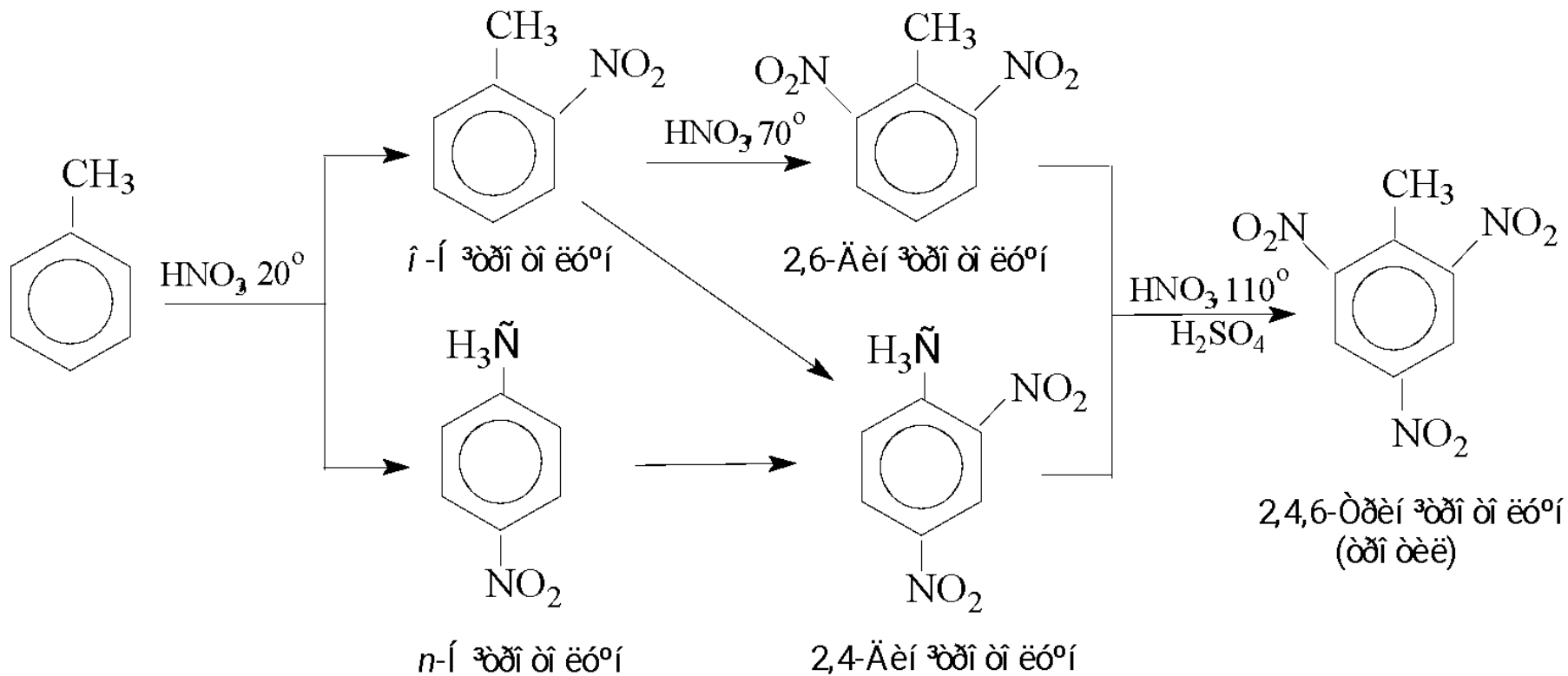
- Причому, чим менше H_2O в реакційному середовищі, тим менше катіон сольватований і тим вища його активність. Тому, 100%-на HNO_3 є дуже ефективним нітруючим реагентом.

Друга нітрогрупа може бути введена в *m*-положення у жорстіших умовах і з меншим виходом.



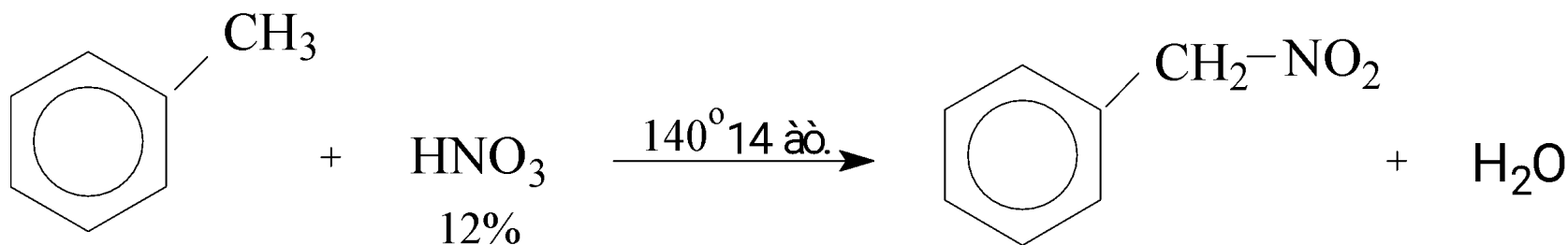
- Третю нітрогрупу можна ввести лише за допомогою спеціальних нітруючих агентів, наприклад тетрафтороборатнітронію [NO₂]⁺ BF₄⁻, але і в цьому випадку вихід 1,3,5-тринітробензену не високий.

Схема нітрування толуєну



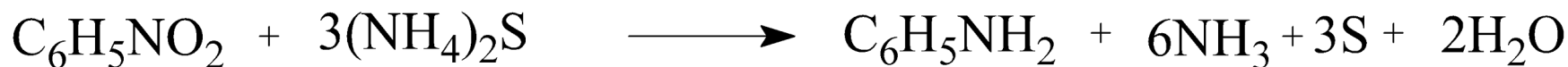
2. Нітрування бічного ланцюга аренів

- Нітрування бічного ланцюга здійснюється розведеною HNO_3 за реакцією Коновалова. Процес протікає за радикальним механізмом і завжди супроводжується окисненням вихідного арену.

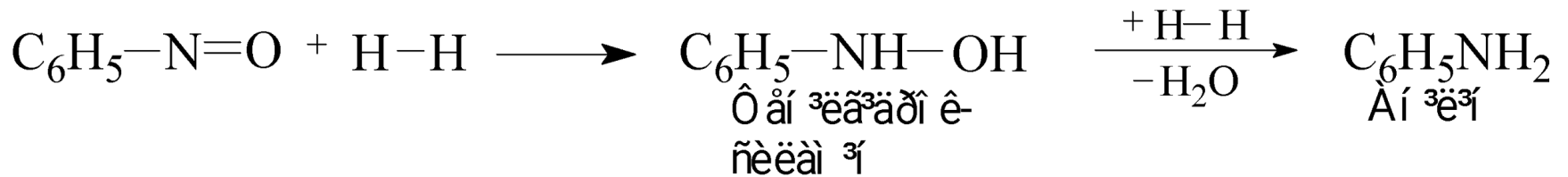
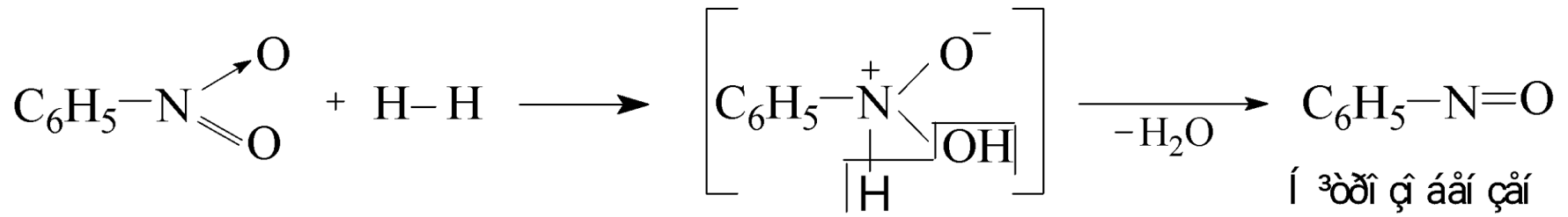


ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Мононітроарени – рідкі або тверді речовини, мають запах мигдалю і дуже отруйні. У воді не розчиняються, є сильно полярними розчинниками. Ди- і полінітроарени – кристалічні речовини.
- **1. Реакції відновлення нітрогрупи**
- Відновлення NO₂-групи в NH₂ - це складний процес, напрямок протікання якого залежить, в основному, від рН-середовища. Вперше вказану реакцію відкрив Зінін М.М. у 1842 р.



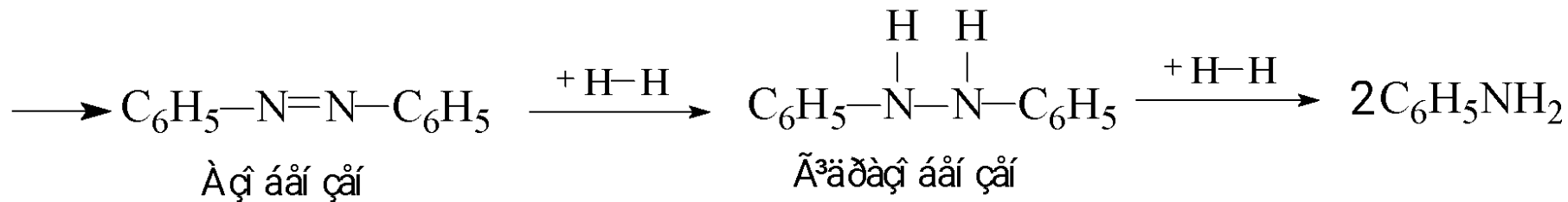
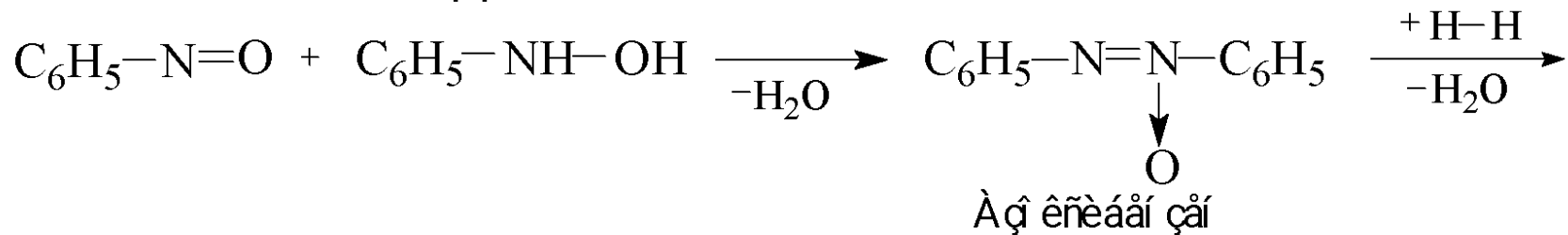
**Середовище кисле та нейтральне ($pH \leq 7$).
Основним продуктом реакції є анілін**



- Виділити проміжні продукти, як правило, не вдається.

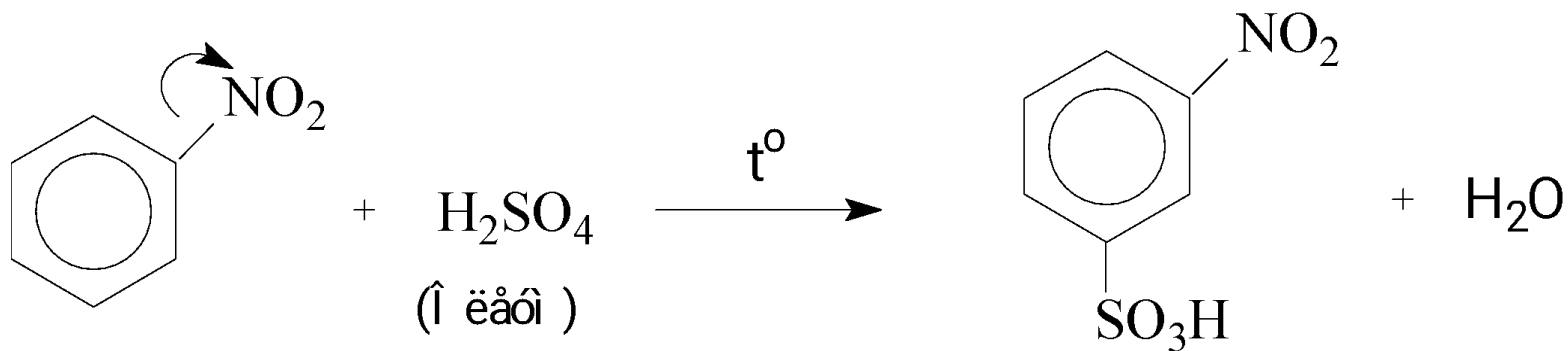
Середовище лужне (pH > 7).

- Спочатку реакція протікає за аналогією з вищенаведеною схемою. Утворені нітрозобензен та фенілгідроксиламін у лужному середовищі утворюють азоксибензен, який далі відновлюється до аніліну. Однак, проміжні продукти - азобензен та гідразобензен також можна виділити.



2. Реакції електрофільного заміщення S_E

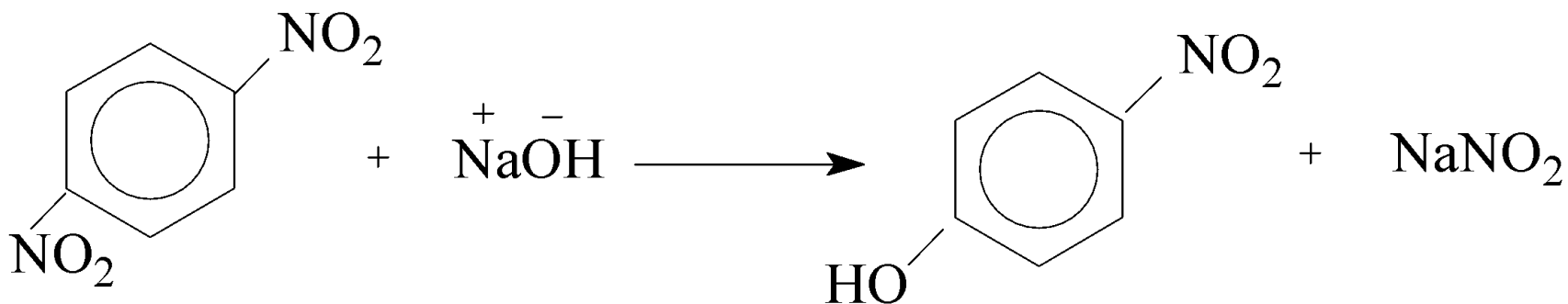
- Нітрогрупа як замісник II-го роду сповільнює взаємодію з новим електрофільним реагентом і направляє його в *m*-положення



Реакції нуклеофільного заміщення S_N.

- Наявність в бензеновому ядрі нітрогрупи – одного з найсильніших акцепторів електронів зумовлює можливість протікання реакцій **нуклеофільного заміщення**. Нітроарени з однією нітрогрупою погано взаємодіють навіть з сильними нуклеофільними реагентами.

Краще взаємодіють динітросполуки:



Вплив нітрогрупи на реакції S_N галогенонітроаренів

- Нітрогрупа – сильний акцептор електронів і помітно впливає на рухливість галогена в *o*- і *l*-положеннях. Такі галогенонітроарени легко вступають в реакції нуклеофільного заміщення.

