



## Sulfonowanie

<b>Symbol</b>	<b>Nazwa otrzymywanego preparatu</b>	<b>strona</b>
	<b>Sulfonowanie – część teoretyczna</b>	<b>2</b>
<b>S1</b>	<b>Kwas sulfanilowy</b>	<b>5</b>
<b>S2</b>	<b>Kwas 2,5-dimetylobenzenosulfonowy</b>	<b>7</b>
<b>S3</b>	<b>Naftaleno-2-sulfonian sodu</b>	<b>8</b>
<b>S4</b>	<b><i>p</i>-toluenosulfonian sodu</b>	<b>10</b>

## Sulfonowanie

Sulfonowaniem nazywamy wprowadzenie grupy sulfonowej  $-\text{SO}_3\text{H}$  na miejsce atomu wodoru przy atomie węgla związku organicznego. Sulfonowaniu można poddawać związki alifatyczne i aromatyczne. Produktami takich reakcji są kwasy sulfonowe. Grupa sulfonowa jest silnie polarna i wprowadzona do cząsteczki związku organicznego nadaje mu właściwości kwasowe i hydrofilowe.

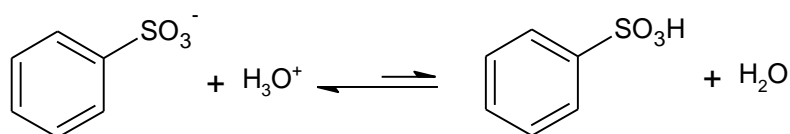
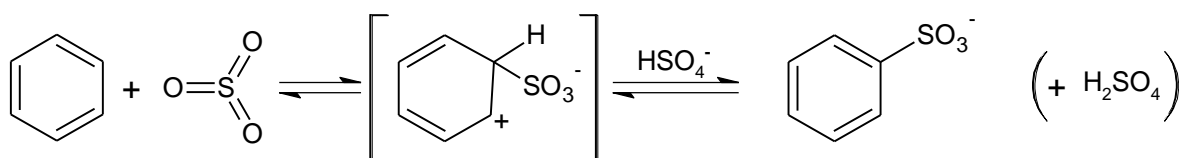
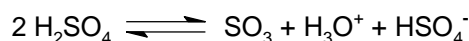
Sulfonowanie związków alifatycznych jest trudne do przeprowadzenia i praktyczne znaczenie mają jedynie reakcje sulfonowania wyższych n-alkanów. Sulfonowane związki alifatyczne wykorzystywane są jako półprodukty do produkcji środków powierzchniowo czynnych. W procesie sulfonowania alkanów zachodzą liczne reakcje uboczne takie jak izomeryzacja, utlenianie, dehydratacja i tworzenie się sulfonów.

Sulfonowanie największe znaczenie ma w chemii związków aromatycznych. Sulfonowaniu poddaje się benzen, jego pochodne, związki o pierścieniach skondensowanych (np. naftalen) i ich pochodne oraz aromatyczne związki heterocykliczne. Reakcje te zachodzą według mechanizmu substytucji elektrofilowej. W przypadku związków aromatycznych grupę sulfonową bardzo często wprowadza się po to, aby zwiększyć rozpuszczalność danego związku w wodzie. Aromatyczne kwasy sulfonowe są często wykorzystywane jako produkty pośrednie przy otrzymywaniu barwników i środków farmaceutycznych (sulfanilamid) oraz w syntezie organicznej (np. fenoli).

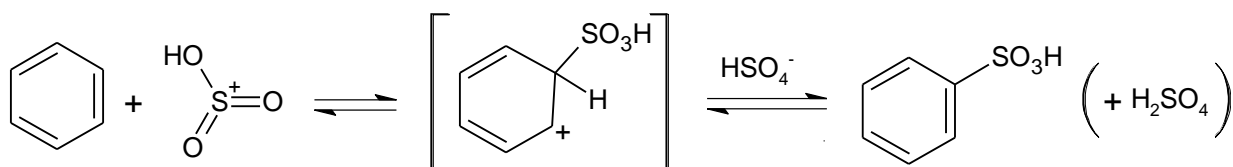
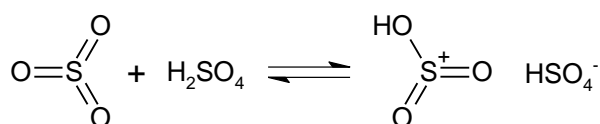
Związki organiczne sulfonuje się dodając bezpośrednio odczynnika sulfonującego w odpowiednich warunkach reakcji. Do sulfonowania najczęściej stosuje się kwas siarkowy(VI) o stężeniu od 70 do 100%, dymiący kwas siarkowy(VI), inaczej nazywany oleum - rozwór tritlenku siarki ( $\text{SO}_3$ ) w stężonym kwasie siarkowym(VI) lub rozwór  $\text{SO}_3$  w różnych rozpuszczalnikach - chloroform, dioksan czy pirydyna.

Czynnikiem sulfonującym, w zależności od warunków reakcji, może być:

a) obojętna cząsteczka  $\text{SO}_3$

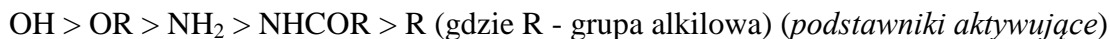


b) jon  $\text{HSO}_3^+$  powstający w reakcji

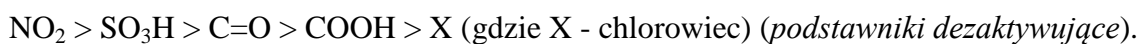


Reaktywność środka sulfonującego należy dostosować do reaktywności związku. Najłagodniejszym środkiem sulfonującym jest kwas siarkowy(VI), używa się go do sulfonowania najbardziej reaktywnych związków aromatycznych (węglowodory aromatyczne i ich pochodne). Powstająca w trakcie sulfonowania kwasem siarkowym(VI) woda rozcieńcza kwas powodując stopniowe zmniejszenie jego aktywności, aż do ustania reakcji. Aby temu zapobiec stosuje się nadmiar kwasu siarkowego(VI) bądź dodatek substancji usuwających wodę. Dla związków mniej reaktywnych do sulfonowania stosuje się najczęściej oleum o stężeniu  $\text{SO}_3$  od 5 do 30%. W czasie sulfonowania oleum lub  $\text{SO}_3$  woda nie powstaje, a tym samym reakcja przebiega szybciej.

Łatwość sulfonowania pochodnych węglowodorów aromatycznych jest uzależniona od rodzaju podstawników obecnych już w cząsteczce związku. Sulfonowanie ułatwiają:

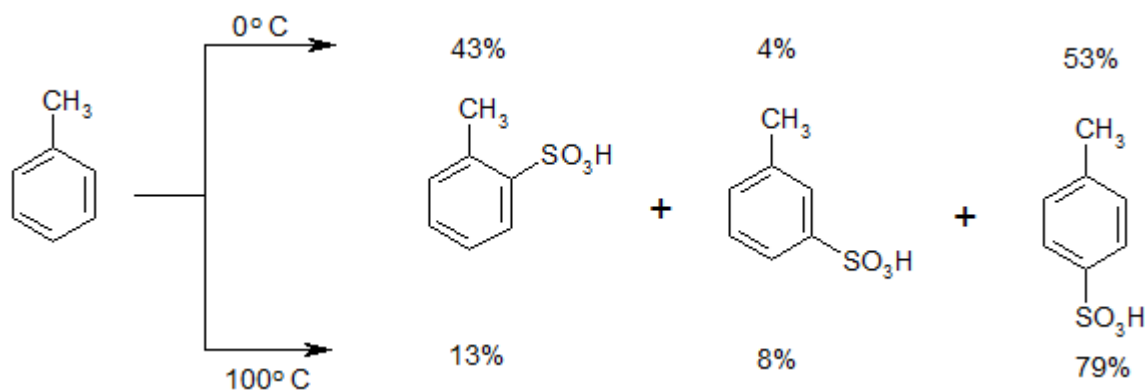


utrudniają zaś:

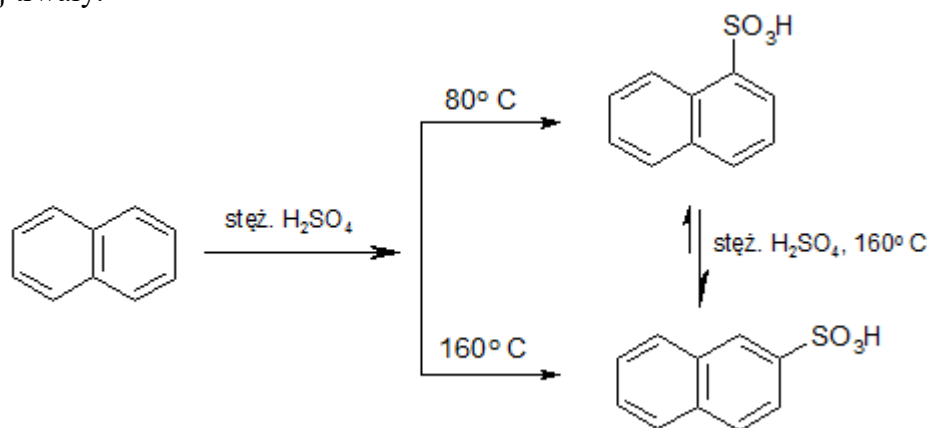


W trakcie reakcji sulfonowania oprócz kwasów sulfonowych powstają również produkty uboczne, najczęściej sulfony ( $\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}'$ , gdzie R, R' mogą być grupami alkilowymi lub aryłowymi), a także produkty utlenienia, siarczany alkilowe, itp. Rezultat sulfonowania uzależniony jest również od temperatury reakcji i czasu jej trwania oraz użytych katalizatorów.

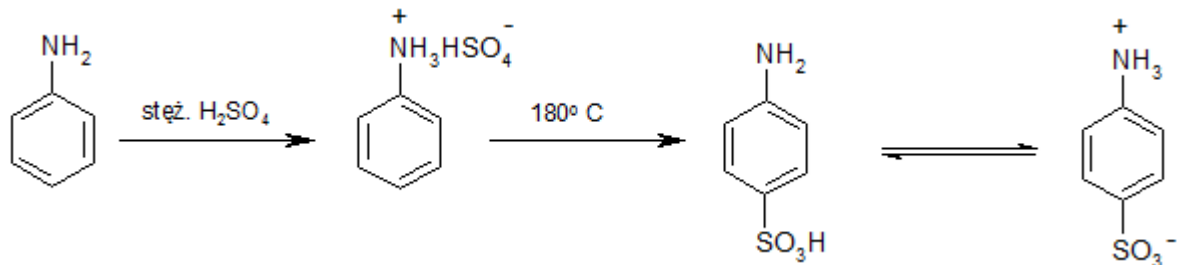
Np. sulfonowanie toluenu daje mieszaninę produktów o różnym składzie, uzależnionym od temperatury reakcji.



Podczas sulfonowania naftalenu w niższych temperaturach powstaje stosunkowo szybko i łatwo głównie kwas 1-naftalenosulfonowy (kwas  $\alpha$ -naftalenosulfonowy). Kwas ten jednak również łatwo ulega desulfonowaniu. W wysokich temperaturach powstaje kwas 2-naftalenosulfonowy (kwas  $\beta$ -naftalenosulfonowy). Sulfonowanie w pozycji  $\beta$  zachodzi wolniej ale kwas 2-naftalenosulfonowy jest bardziej trwały.



Aminy aromatyczne trudno ulegają sulfonowaniu. W roztworach silnie kwaśnych aminy zostają przekształcone w sole amoniowe i znika tym samym silne działanie aktywujące grupy aminowej. Dlatego też aminy aromatyczne sulfonuje się zwykle poprzez prażenie ich soli (siarczanów) w temperaturze 170-220°C. Np. w wyniku ogrzewania aniliny ze stężonym kwasem siarkowym(VI) w temperaturze 180°C powstaje kwas *p*-aminobenzenosulfonowy (kwas sulfanilowy).

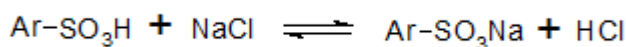


Aby uniknąć niepożądanych reakcji ubocznych w trakcie sulfonowania amin można zastosować zabezpieczenie grupy aminowej, np. poprzez reakcję acylacji (otrzymywanie sulfanilamidu).

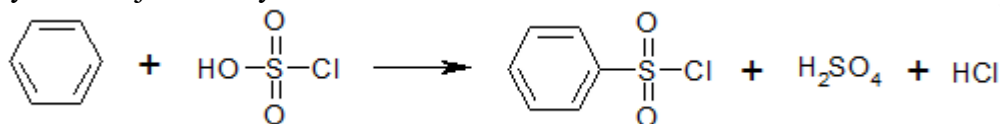
Sulfonowanie, w odróżnieniu od większości innych reakcji substytucji elektrofilowej, jest reakcją odwracalną. Tworzące się kwasy sulfonowe, w zależności od ich trwałości, hydrolizują pod wpływem wody lub mniej stężonego kwasu siarkowego(VI) w podwyższonej temperaturze

Kwasy sulfonowe (oprócz kwasów aminosulfonowych, które tworzą sole wewnętrzne) są mocnymi kwasami (mocniejsze od kwasów karboksylowych), dobrze rozpuszczalnymi w wodzie, na ogół higroskopijnymi, trudnymi do wyodrębnienia i oczyszczenia. Najłatwiej jest je wyodrębnić z mieszaniny poreakcyjnej w procesie tzw. wysalania chlorkiem sodowym.

Mieszaninę reakcyjną częściowo zobojętnia się np. wodorowęglanem sodu, wylewa się do wody i dodaje się nadmiaru chlorku sodu. Sól sodowa wytrąca się na skutek dużego stężenia jonów sodowych.



Stosunkowo często stosowane jest również chlorosulfonowanie kwasem chlorosulfonowym. Powstające w wyniku takiej reakcji chlorki kwasów sulfonowych są trudno rozpuszczalne w wodzie, a tym samym łatwiejsze do wydzielenia.



Kwasy sulfonowe wydziela się poprzez hydrolizę ich chlorków. Chlorki kwasów sulfonowych łatwiej ulegają przemianom chemicznym niż kwasy sulfonowe i ich sole, dlatego też chętniej są wykorzystywane w laboratorium. Np. w wyniku reakcji z amoniakiem otrzymuje się sulfonamidy, połączenia wykorzystywane jako leki (sulfanilamid).

A.I. Vogel, Preparatyka Organiczna; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006

R.T. Morrison, R.N. Boyd, Chemia Organiczna; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990

P. Mastalerz, Chemia Organiczna; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984

Praca zbiorowa pod redakcją J.T. Wróbla, Preparatyka i elementy syntezy organicznej; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983

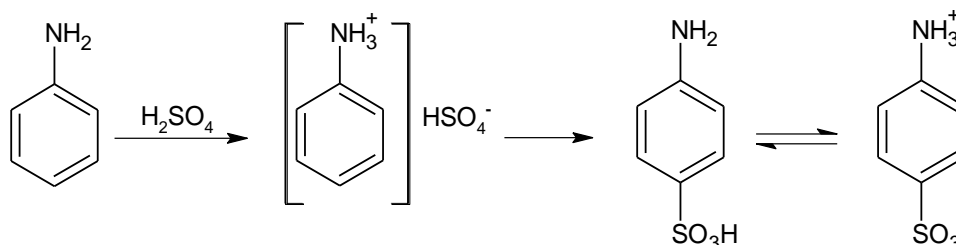
Preparatyka Organiczna pod redakcją B. Bochwica; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1969

## Sulfonowanie

### Kwas sulfanilowy

[wg IUPC – kwas 4-aminobenzeno-1-sulfonowy]

#### S1



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Anilina	3,5 cm <sup>3</sup>	* Woda
Kwas siarkowy(VI) stężony	1 cm <sup>3</sup>	

### Zalecenia

Dla otrzymanego produktu nie mierzy się temperatury topnienia. Kwas sulfanilowy ogrzewany ulega stopniowemu rozkładowi (powyżej 200°C ciemnieje i zwęgla się).

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

### BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Anilina, jak również chlorowodorek aniliny są silnymi truciznami. Anilina działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
4. Kwas sulfanilowy jest substancją drażniącą, działającą na oczy i skórę.
5. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki nieorganiczne”.
6. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

### Synteza

Do suchej dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wlewa się 7 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a następnie stopniowo, wstrząsając, 3,5 cm<sup>3</sup> aniliny. Po dodaniu całej ilości aniliny do kolby wkłada się termometr tak, aby był zanurzony w mieszaninie. Mieszaninę ogrzewa się, wstrząsając zestawem, w elektrycznym płaszczu grzejnym (kolbę należy umieścić nieco nad płaszczem grzejnym – zachodzi niebezpieczeństwo zwęglenia mieszaniny) w temperaturze **190-195°C (uwaga: nie przekraczać 200°C, może nastąpić zwęglenie produktu)**, aż rozcieńczona wodą próbka, zadana NaOH, przestanie wydzielać anilinę (2 krople próbki mieszaniny reakcyjnej mają całkowicie rozpuścić się w 2-3 ml 10% roztworu NaOH) (orientacyjny czas ogrzewania około 1,5 godziny).

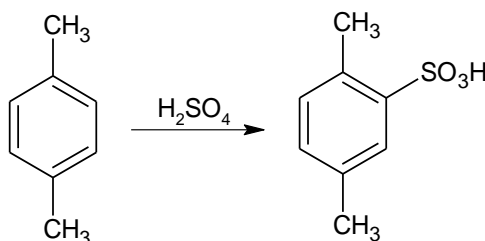
### Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Oziębioną nieco mieszaninę (do ok. 50°C) wlewa się, mieszając szklaną bagietką, do 100 cm<sup>3</sup> zimnej destylowanej wody. Wydziela się wtedy kwas sulfanilowy w postaci kryształów. Kryształy odsąca się na lejku Büchnera, przemywa dokładnie wodą destylowaną. Przesącz wylewa się do zlewki nieorganicznych. Surowy produkt krystalizuje z wody (wskazane użycie kolby okrągłodennej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>). Jeśli roztwór jest zabarwiony, to należy go nieco ochłodzić, dodać węgla

aktywnego i ogrzewać przez ok. 10 minut pod chłodnicą zwrotną, a następnie przesączyć przez lejek ogrzewany w płaszczu wodnym lub przez wcześniej ogrzany lejek Büchnera (wskazane użycie podwójnego sączka). Ług pokryształizacyjny należy wylać do zlewek nieorganicznych.

## Sulfonowanie

### Kwas 2,5-dimetylobenzenosulfonowy [wg IUPC – kwas 2,5-dimetylobenzeno-1-sulfonowy] S2



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
<i>p</i> -ksylen	3 cm <sup>3</sup>	* Woda
Kwas siarkowy(VI) stężony	5 cm <sup>3</sup>	

### Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.  
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

### BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. *p*-ksylen jest substancją łatwopalną, działającą drażniąco na oczy i skórę, szkodliwe przez drogi oddechowe.
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
4. Kwas 2,5-dimetylobenzenosulfonowy działa drażniąco na oczy i skórę.
5. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki nieorganiczne”.
6. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

### Synteza

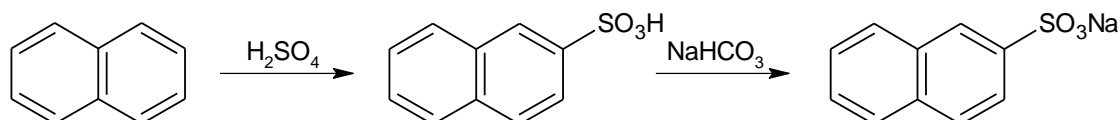
W suchej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> do 3 cm<sup>3</sup> *p*-ksylenu dodaje się 5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego(VI), mieszając zawartość łagodnie ruchem wirowym. Następnie kolbę umieszcza się w łaźni wodnej (o temperaturze 70°C) i ogrzewa ok. 1 godziny pod chłodnicą zwrotną, ostrożnie mieszając zawartość ruchem wirowym. Reakcja jest zakończona w chwili zniknięcia warstwy *p*-ksylenu z powierzchni kwasu.

### Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawartość kolby przenosi się do zlewki o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, ostrożnie dodaje 2,5 cm<sup>3</sup> wody, a następnie oziębia w lodzie. Wytrącony krystaliczny osad kwasu 2,5-dimetylosulfonowego odsącza się przez szklany lejek ze spiekim. Osad w celu oczyszczenia przelewać małymi porcjami (po 1ml) **lodowatej** wody (duża ilość) na lejku ze spiekim. Przesącz wylewa się do zlewek nieorganicznych.

## Sulfonowanie

### Naftaleno-2-sulfonian sodu [wg IUPC – naftaleno-2-sulfonian sodu] S3



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Naftalen	3,5 g	* 10% roztwór chlorku sodu
Kwas siarkowy(VI) stężony	3,4 cm <sup>3</sup>	
Wodorowęglan sodu	2,8 g	
Chlorek sodu	ok. 3 g	

### Zalecenia

Dla otrzymanego produktu nie mierzy się temperatury topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

### BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Naftalen jest substancją palną i niebezpieczną dla środowiska.
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
4. Naftaleno-2-sulfonian sodu działa drażniąco na skórę i oczy.
5. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki nieorganiczne”.
6. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

### Synteza

W suchej dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną topi się 3,5 g naftalenu, umieszczając zestaw w płaszczu grzejnym. Stopiony naftalen ogrzewa się do temperatury 160°C (niższa temperatura została naftalen), przerywa ogrzewanie i wstrząsając, wlewa się małymi porcjami, przez chłodnicę zwrotną, bardzo ostrożnie 3,4 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego(VI), uważając, aby temperatura **nie podniosła się powyżej 170°C**. Po dodaniu całej ilości kwasu, wstrząsając, ogrzewa się całość, utrzymując temperaturę 160°C jeszcze przez 20 minut.

### Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Następnie mieszaninę reakcyjną lekko oziębia się i mieszając szklaną bagietką wlewa się ostrożnie do 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Jeżeli reakcja zaszła prawidłowo, to po wlaniu mieszaniny reakcyjnej do wody powinien wytrącić się nierozpuszczalny w wodzie sulfon di(2-naftyłowy) (produkt uboczny), który należy odsączyć przez szklany lejek ze spiekim (lub lejek Büchnera - podwójny sączek). Otrzymany przesącz ogrzewa się temperaturze wrzenia w kolbie stożkowej na palniku z małą ilością węgla aktywnego i sący przez szklany lejek ze spiekim (lub lejek Büchnera - podwójny sączek). Następnie do przesącza dodaje się, mieszając szklaną bagietką, małymi porcjami 2,8 g wodorowęglanu sodu (roztwór pieni się). Po ustaniu pienienia się całość ogrzewa się do wrzenia na palniku i nasycy się chlorkiem sodu (ok. 3 g), po czym mieszaninę pozostawia się do krystalizacji. Wytrącone kryształy 2-naftalenosulfonianu sodu odsąca się na lejku Büchnera. Przesącz wylewa się do zlewek nieorganicznych. Surowy produkt krystalizuje z 10% roztworu chlorku sodu. Ług pokryształacyjny



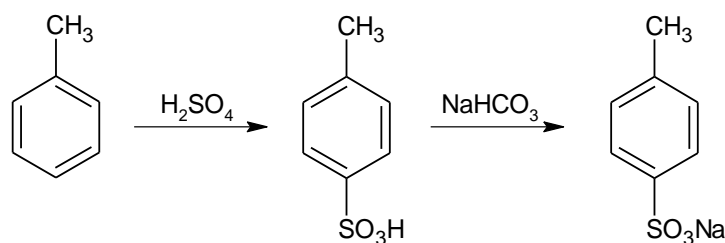
należy wylać do zlewek nieorganicznych. Otrzymany naftaleno-2-sulfonian sodu suszy się w temperaturze 70°C.

## Sulfonowanie

### *p*-toluenosulfonian sodu

[wg IUPC – 4-metylobenzeno-1-sulfonian sodu]

#### S4



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Toluen	5 cm <sup>3</sup>	* Woda
Kwas siarkowy(VI) stężony	2,8 cm <sup>3</sup>	
Wodorowęglan sodu	5,6 g	
Chlorek sodu		

### Zalecenia

Dla otrzymanego produktu nie mierzy się temperatury topnienia – sól, temperatura topnienia powyżej 300°C.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

### BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Toluen jest toksyczny, działa drażniąco na skórę i błony śluzowe.
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
4. *p*-toluenosulfonian sodu działa drażniąco na oczy.
5. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki nieorganiczne”.
6. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

### Synteza

Do suchej dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr wlewa się 5 cm<sup>3</sup> toluenu i 2,8 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego(VI). Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym. Wstrząsając zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze ok. 120°C (maksymalnie do 140°C) aż do zaniku warstwy toluenu (kolbę należy umieścić nieco nad płaszczem grzejnym – zachodzi niebezpieczeństwo zwęglenia mieszaniny).

### Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej i wlewa do ok. 20 cm<sup>3</sup> zimnej wody destylowanej. Otrzymany roztwór sączy się przez lejek Büchnera w celu oddzielenia stałych produktów ubocznych. Do przesączu w zlewce o pojemności 200 cm<sup>3</sup> dodaje się, mieszając szklaną bagietką, małymi porcjami 5,6 g wodorowęglanu sodu (roztwór pieni się). Następnie roztwór ogrzewa się do wrzenia na palniku, wysala (czyli dodaje się chlorku sodu w takiej ilości, aby otrzymać roztwór nasycony) i gorący szybko sączy się przez duży lejek z sączkiem karbowanym, umieszczony w płaszczu grzewczym (lub przez lejek Büchnera ogrzany wcześniej do temperatury ok. 100°C). Przesącz chłodzi się

w wodzie z lodem. Wytrącony krystaliczny osad odsącza się na lejku Büchnera, natomiast przesącz wylewa się do zlewek nieorganicznych. Otrzymany surowy produkt rozpuszcza się w 20 cm<sup>3</sup> wody w kolbie stożkowej, ogrzewa do wrzenia na palniku i ponownie wysala się chlorkiem sodu. Jeśli roztwór jest zabarwiony, to należy go nieco ochłodzić, dodać węgla aktywnego i ogrzewać się w temperaturze wrzenia jeszcze przez 2-3 minuty, a następnie przesączyć na gorąco przez lejek z sączkiem karbowanym, umieszczony w płaszczu grzewczym (lub przez lejek Büchnera ogrzany wcześniej - wskazane użycie podwójnego sączka). Z ochłodzonego przesączu otrzymujemy uwodnione kryształy *p*-toluenosulfonianu sodu. Przesącz należy wylać do zlewek nieorganicznych. Aby otrzymać produkt bezwodny, należy rozetrzeć w moździerz wysuszone kryształy formy uwodnionej i wysuszyć je w suszarce w temperaturze 100-110°C. (Nie zostawiać osadu do suszenia w słoiku do następnych ćwiczeń – nie wysycha.)