

TECHNOLOGIA CHEMICZNA – PROCESY

Sulfonowanie i siarczanowanie

Pod pojęciem sulfonowania rozumie się wszystkie reakcje, pozwalające na wprowadzenie w strukturę związku organicznego grupy sulfonowej ($-\text{SO}_2\text{OH}$ lub $-\text{SO}_2\text{ONa}$) lub grupy chlorosulfonowej ($-\text{SO}_2\text{Cl}$). Grupy te mogą łączyć się z atomem węgla lub atomem azotu. Związki sulfonowe drugiego typu nazywa się N-sulfonianami lub amidosulfonianami.

Rozróżnia się następujące specyficzne rodzaje reakcji sulfonowania:

- **sulfochlorowanie** - wprowadzanie do cząsteczki alkanu grupy $-\text{SO}_2\text{Cl}$, w reakcji alkanu z mieszaniną dwutlenku siarki i chloru,
- **chlorowcosulfonowanie** - działanie na związek aromatyczny lub heteroaromatyczny kwasem chlorowcosulfonowym, np. HOSO_2Cl lub HOSO_2F , w celu wprowadzenia grupy SO_2Cl lub $-\text{SO}_2\text{F}$,
- **sulfoutlenianie** - sulfonowanie alkanów przy pomocy mieszaniny dwutlenku siarki i tlenu,
- **sulfoalkilowanie, sulfoacylowanie i sulfoarylowanie** - wprowadzenie do cząsteczki związku organicznego grupy sulfoalkilowej, sulfoacylowej lub sulfoarylowej.

Proces sulfonowania związków aromatycznych był jednym z pierwszych realizowanych w przemyśle organicznym.

Siarczanowaniem nazywa się przyłączenie do atomu węgla grupy $-\text{OSO}_2\text{OH}$ w wyniku czego otrzymuje się kwaśne (ROSO_2OH) lub obojętne (ROSO_2OR) siarczany.

Alkilosiarczanowaniem nazywa się wprowadzenie do cząsteczki związku organicznego grupy alkilosiarczanowej.

PODZIAŁ SULFONIANÓW

Sulfoniany można podzielić na cztery główne grupy chemiczne:

1. alifatyczne i alicykliczne,
2. aromatyczne,
3. heterocykliczne,
4. N-sulfoniany (amidosulfoniany).

W sulfonianach należących do pierwszych trzech grup, grupa sulfonowa związana jest z atomem węgla, którego charakter chemiczny decyduje o tym, do jakiej grupy dany sulfonian

zostanie zaliczony, np. związek typu $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{SO}_2\text{ONa}$ (sól sodowa kwasu fenoksymetanosulfonowego) jest według tej klasyfikacji uważany za sulfonian alifatyczny.

WYBRANE PRZEMIANY SULFONIANÓW

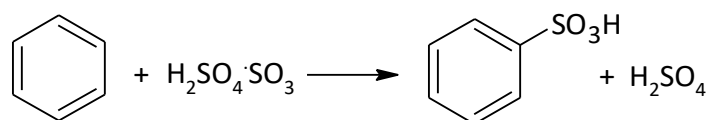
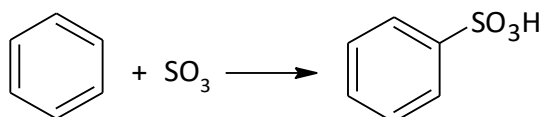
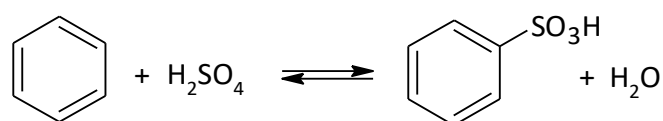
Grupa sulfonowa może być stosunkowo łatwo zamieniona na inne podstawniki, które innym sposobem jest trudno wprowadzić w określone położenie do związku organicznego. Do najważniejszych reakcji podstawienia należą:

- alkaliczna hydroliza związków arylosulfonowych do fenoli,
- amonoliza związków arylosulfonowych do amin,
- wymiana grupy sulfonowej w związkach arylosulfonowych na grupę nitrową.

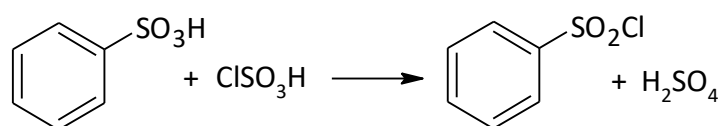
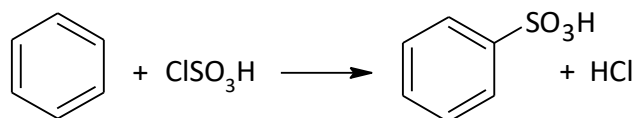
CZYNNIKI SULFONUJĄCE

Do podstawowych czynników sulfonujących należą:

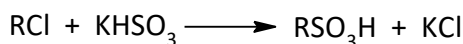
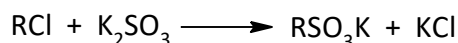
- SO_3 , kwas siarkowy stęż. lub tzw. monohydrat $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oleum, które są stosowane do sulfonowania związków aromatycznych, np.



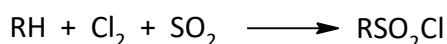
- kwas chlorosulfonowy, stosowany do sulfonowania związków aromatycznych i alifatycznych, zwłaszcza wtedy, gdy pragnie się uniknąć izomeryzacji produktów,



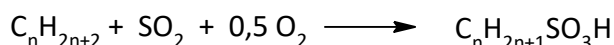
- siarczany(IV) lub wodorosiarczany(IV) metali alkalicznych (np. K_2SO_3 i $KHSO_3$), stosowane do sulfonowania połączeń z ruchliwym atomem chlorowca, np. o-chloronitrobenzenu, jodków alkilowych,



- mieszanina chloru i dwutlenku siarki (reakcja Reeda), stosowana do sulfonowania związków alifatycznych, z wyjątkiem metanu, przy napromieniowaniu promieniami UV,



- mieszanina tlenu i dwutlenku siarki, stosowana do sulfonowania związków alifatycznych.



Najważniejszymi czynnikami określającymi szybkość i przebieg reakcji sulfonowania lub siarczanowania przy użyciu SO_3 lub jego związków to:

1. stężenie SO_3 w czynniku sulfonującym,
2. budowa chemiczna substancji organicznej,
3. czas trwania procesu w zależności od temperatury i mocy reagenta,
4. rodzaj użytego katalizatora,
5. rodzaj rozpuszczalnika.

Konieczne jest utrzymanie minimalnego stężenia SO_3 w czynniku sulfonującym by doprowadzić reakcję do końca. Nawet, gdy stosowany jest czysty SO_3 , to tworzy on kompleksy ze związkiem sulfonowym o różnych aktywnościach.

W przypadku stosowania oleum i kwasu siarkowego w miarę postępu reakcji wzrasta stężenie wody i ilość SO_3 maleje (gdyż tlenek reaguje z wodą łatwiej). Dla każdego związku w określonej temperaturze przy określonym czynniku sulfonującym istnieje wielkość charakterystyczna zwana π -sulfonowaniem. Jest to graniczna wartość stężenia SO_3 poniżej którego reakcja nie zachodzi, np. dla wprowadzenia $-SO_3H$ do benzenu π -sulfonowanie wynosi 66,4% SO_3 , co odpowiada stężeniu H_2SO_4 - 81,4%. Trzeba zastosować takie stężenie kwasu siarkowego, aby po zakończeniu reakcji jego

stężenie było co najmniej 81,4%. Z tego wynika, że trzeba użyć znaczny nadmiar czynnika sulfonującego.

Dla wielu substancji π -sulfonowanie jest większe od zawartości SO_3 w kwasie siarkowym. W takim wypadku należy stosować oleum.

Aby doprowadzić reakcję sulfonowania do końca należy więc:

- stosować nadmiar kwasu,
- usuwać wodę z układu, np. metodami fizycznym (destylacja azeotropowa), co ma miejsce np. przy sulfonowaniu benzenu lub toluenu.

Węglowodory aromatyczne łatwo ulegają sulfonowaniu, przy czym stosunkowo trudno sulfonuje się benzen, łatwiej naftalen, jeszcze łatwiej antracen. W obecności grup donorowych, takich jak OH, NH_2 czy CH_3 sulfonowanie przebiega bardzo łatwo. Obecność podstawników akceptorowych, np. Cl, NO_2 , utrudnia sulfonowanie.

W praktyce przemysłowej dąży się do skracania czasu reakcji przez podwyższenie temperatury i stosowanie intensywnych środków sulfonujących. Jednakże nie można stosować zbyt wysokiej temperatury, gdyż w takich warunkach rosną własności utleniające kwasu siarkowego i pojawiają się produkty smoliste. W wyższych temperaturach może zachodzić izomeryzacja grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ (np. w naftalenie w niższej temperaturze grupa sulfonowa podstawia się w położenie 1, w wyższej zaś w położenie 2).

W procesach sulfonowania bardzo często stosuje się rozpuszczalnik, najczęściej jest to nadmiar kwasu siarkowego, czasami jest to rozpuszczalnik organiczny.

Istotnym problemem w procesach sulfonowania jest wydzielanie produktów z mieszaniny poreakcyjnej. Bardzo często produkty te łatwo rozpuszczają się w kwasie siarkowym. Jeśli obecność Na_2SO_4 nie przeszkadza w środowisku reakcji, to nadmiar kwasu zobojętnia się zasadą sodową. Otrzymuje się wówczas mieszaninę soli sodowych kwasów sulfonowych i siarczanu sodu. Nie przeszkadza to np. przy produkcji środków piorących (otrzymywania alkiloarylosulfonianów).

Jeśli chcemy otrzymać czyste związki to stosuje się:

- rozcieńczenie wodą - stosowane gdy kwas sulfonowy trudno rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym,
- wysalanie - polega na wydzieleniu soli sodowych kwasu sulfonowego przez dodanie do kwaśnej mieszaniny poreakcyjnej wodnego roztworu soli kuchennej albo siarczynu sodowego. Otrzymane wówczas sole sodowe kwasów sulfonowych trudno rozpuszczalne w niskich temperaturach wydzielają się z rozcieńczonego kwasu siarkowego z dość dobrą wydajnością,

- zobojętnianie za pomocą wapna - nadmiar H_2SO_4 strąca się wówczas jako trudno rozpuszczalny CaSO_4 , który się odsącza. W przesączu pozostaje natomiast kwas sulfonowy w postaci soli wapniowej (dobrze rozpuszczalnej), który strąca się sodą.

Niepożądanymi procesami towarzyszącymi procesom sulfonowania są:

- tworzenie pochodnych wielosulfonowych,
- izomeryzacja grupy sulfonowej,
- tworzenie sulfonów wskutek reakcji wytworzonych kwasów sulfonowych ze związkiem sulfonowanym,
- tworzenie produktów utleniania związków sulfonowych.

ZASTOSOWANIE SULFONIANÓW I SIARCZANÓW

Rocznie wytwarza się miliony ton sulfonianów. Największą tonażowo produkcję stanowią sulfoniany ligniny, otrzymywane jako produkt uboczny przy produkcji papieru. Większość z nich stosowana jest bezpośrednio (w postaci soli lub kwasów) tam, gdzie silnie polarna, hydrofilowa grupa $-\text{SO}_2\text{OH}$ nadaje własności hydrofilowe niepolarnym związkom organicznym. Kilka związków sulfonowych występujących w handlu w postaci kwasowej, m.in. kwasy metano- i toluenosulfonowe stosowane są jako katalizatory, a kwas fenylosulfonowy używany jest jako dodatek galwanizerski. Większość jednak tych związków w handlu występuje w postaci soli, a stosowana jest w przemyśle w postaci kwasu. Do związków tych zalicza się barwniki, środki antymolowe i antystatyczne garbniki. W tych przypadkach sole stosuje się w środowisku kwaśnym, w którym tworzą się wolne kwasy, wiążące silnie cząsteczki związku organicznego z tkaniną lub skórą.

Większość związków sulfonowych i siarczanów oferowana jest i stosowana w postaci soli. Zalicza się do nich detergenty, emulgatory, substancje deemulgujące, zwilżające, czynniki hydrotropowe i roztwarzające oraz dodatki do smarów i środki zapobiegające rdzewieniu. Do sulfonianów polimerycznych zalicza się środki dyspergujące, elastomery, rozpuszczalne w wodzie żywice syntetyczne i zagęszczacze, żywice jonowymienne, które zachowują się jak mocne kwasy, będąc całkowicie nierozpuszczalne w wodzie.

Chlorki aromatycznych kwasów sulfonowych (ArSO_2Cl) znajdują zastosowanie w produkcji sulfonamidów, obejmujących leki, barwniki, garbniki, plastyfikatory i środek słodzący (sacharyna) oraz insktycydy (estry kwasów sulfonowych).

Związki sulfonowe i siarczany znajdują także zastosowanie jako półprodukty do otrzymywania związków organicznych niezawierających siarki – fenoli (przez stapianie różnych

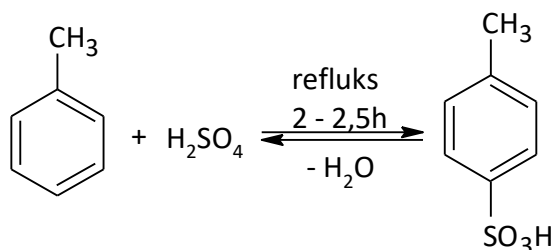
sulfonianów z alkaliami) i alkoholi (otrzymywanych w wyniku hydrolizy siarczanów alkilowych). Do fenoli otrzymywanych w ten sposób należą: *p*-krezol, rezorcyna, naftole, antrahydrochinon i 8-hydroksychinolina. Przykładem alkoholi otrzymywanych z siarczanów są etanol i alkohol izopropylowy.

Poprzez sulfonowanie polimerów i kopolimerów (szczególnie styrenu z diwinylobenzenem) otrzymuje się najbardziej rozpowszechniony typ żywic jonowymiennych, wykorzystywanych do wyodrębniania kationów metali rzadkich, czy zmiękczenia wody.

Procesy sulfonowania i siarczanowania używane są na wielką skalę do produkcji anionowych środków powierzchniowo-czynnych, odpowiednio alkiloarylosulfonianów (RArSO_2O^-) oraz alkilosiarczanów (ROSO_3^- lub $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3^-$).

Ćwiczenie 20

Synteza kwasu *p*-toluenosulfonowego



Odczynniki:

- toluen cz.
- kwas siarkowy(VI) stęż.
- dichlorometan/chloroform (schłodzony)
- etanol (eterówka)
- 0,1 M roztwór NaOH/KOH
- fenoloftaleina (wsk.)

Aparatura:

- kolba okrągłodenna o poj. 50 ml (preferowana gruszkowa)
- nasadka Deana-Starka + chłodnica zwrotna
- mieszadło magnetyczne + magnetyczny element mieszający (duży, o wrzecionowatym kształcie)
- czasza grzejna lub łaźnia umożliwiająca ogrzanie do ok. 200°C
- bagietka szklana płaska – 1 szt.
- bagietka szklana zagięta – 1 szt.
- pipeta wielomiarowa o poj. 10 ml – 2 szt.
- kolba ssawkowa
- lejek ze spiekem szklanym P3/G3 (poj. ok. 70-100 ml)
- szalka Petriego/szkło zegarkowe – 1 szt.
- zlewka poj. 50 ml – 1 szt.
- cylinder miarowy poj. 10 ml – 1 szt.
- krystalizator ok. 300-500 ml – 1 szt.
- szklany korek pełny – 1 szt. (do odciskania osadu)
- szklany lejek
- kolbka stożkowa poj. 100 ml – 3 szt.
- biureta poj. 25 ml

Wykonanie:

Do kolby okrągłodennej odmierzyć pipetą 6 ml stęż. H_2SO_4 (**Uwaga 1**) oraz 10 ml toluenu. Do kolby wprowadzić magnetyczny element mieszający i połączyć kolbę z nasadką Deana-Starka. Nasadkę napełnić toluenem i połączyć z chłodnicą zwrotną. Zawartość kolby ogrzać do wrzenia, przy intensywnym mieszaniu (**Uwaga 2**). Intensywność ogrzewania powinna być taka, aby pary skraplały się niemal w całości zaraz po dotarciu do pionowej części nasadki Deana-Starka. W momencie, gdy zauważalnie zmniejszy się intensywność skraplania par w nasadce (**Uwaga 3**), należy dodać poprzez

chłodnicę ok. 2 ml toluenu (w razie potrzeby czynność można powtórzyć 1-2 razy). Reakcję prowadzić do momentu zgromadzenia się w nasadce ok. 1,8 - 2 ml wody (zazwyczaj zajmuje to ok. 2-2,5h). Po tym czasie zawartość kolby ochłodzić do ok. 40-50°C za pomocą łaźni wodnej, a następnie dodać do mieszaniny reakcyjnej w jednej porcji 3 ml wody i 7 ml toluenu (można użyć zawartość nasadki Deana Starka). Wytrącony osad należy jak najdokładniej rozdrobnić wewnątrz kolby przy pomocy szklanej bagietki (bez usuwania kolby z łaźni). Do łaźni chłodzącej można dodać lodu i ochłodzić w niej kolbę jeszcze przez ok. 5 min. Po tym czasie osad należy odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem i odcisnąć szklanym korkiem (osad można przemyć schłodzonym chlorkiem metylenu). Następnie osad przenieść z powrotem do kolby okrągłodennej i przekrystalizować go z mieszaniny rozpuszczalników etanol/woda ($v/v = 5/1$). W tym celu do kolby z osadem należy dodać ok. 6 ml tej mieszaniny rozpuszczalnika i ogrzewać zawartość kolby aż do rozpuszczenia osadu na łaźni wodnej w temp. 80°C (najwygodniej zrobić to wykorzystując wyparkę obrotową) (**Uwaga 4**). Kolbę z roztworem pozostawić w temperaturze otoczenia aż do wykrywania osadu, a następnie przenieść do zamrażarki na ok. 20 min. Produkt odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem szklanym i przemyć niewielką ilością schłodzonego chlorku metylenu. Osad suszyć na powietrzu, a następnie w eksykatorze z bezw. CaCl_2 .

Oznaczyć temperaturę topnienia oraz zawartość kwasu w produkcie (**Uwaga 5**) w otrzymanym produkcie. Wydajność otrzymanego produktu obliczyć w odniesieniu do użytego kwasu siarkowego(VI).

Uwagi:

1. Kolbę należy zważyć przed i po dodaniu kwasu, w celu ustalenia dokładnej jego masy.
2. Mieszanie powinno być na tyle intensywne, aby niemożliwe było obserwowanie granicy faz.
3. Zbyt mała ilość toluenu w kolbie prowadzi do wzrostu temperatury mieszaniny reakcyjnej i tworzenia smół (mieszanina intensywnie ciemnieje).
4. Gorący roztwór, w razie potrzeby, można przesączyć na gorąco przez watę lub sączek celulozowy do zlewki.
5. Do kolby stożkowej o poj. 100 ml odważyć na wadze analitycznej ok. 0,2500 g produktu i rozpuścić go w 20 ml wody. Miareczkować 0,1 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika.

Przygotowanie merytoryczne do zajęć obejmuje informacje dotyczące:

1. Podstaw teoretycznych procesów sulfonowania i siarczanowania.
2. Technicznie ważnych procesów sulfonowania i siarczanowania oraz zastosowania produktów.
3. Destylacji azeotropowej.

4. *Charakterystyki fizyko-chemicznej substancji wykorzystywanych do przeprowadzenia ćwiczenia (reagentów i substancji pomocniczych) oraz produktów.*