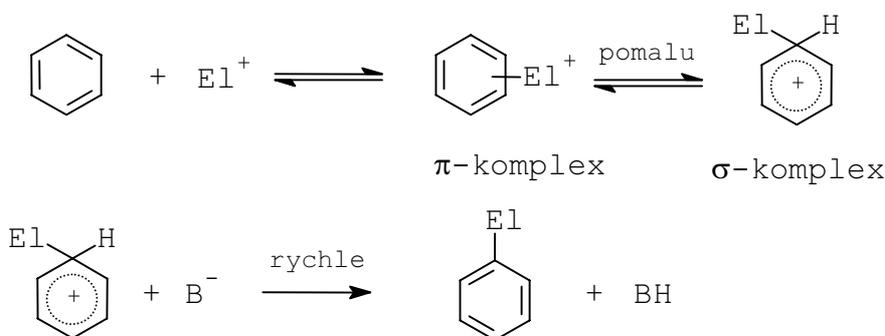


10 Elektrofílní aromatické substituce (nitrace, sulfonace, kopulace)

Jedná se o typické reakce aromatických uhlovodíků, kde atakující částicí je nějaký kationt. Reakce karboniových kationtů, čili alkylace jsme již popsali v předcházející kapitole, rovněž tak halogenace.

Mechanismus těchto reakcí je na obrázku 10.1.



Obrázek 10.1 Mechanismus elektrofilní aromatické substituce (adičně-eliminační mechanismus)

Výčet těchto průmyslově významných reakcí se základním popisem je v tabulce 10.1.

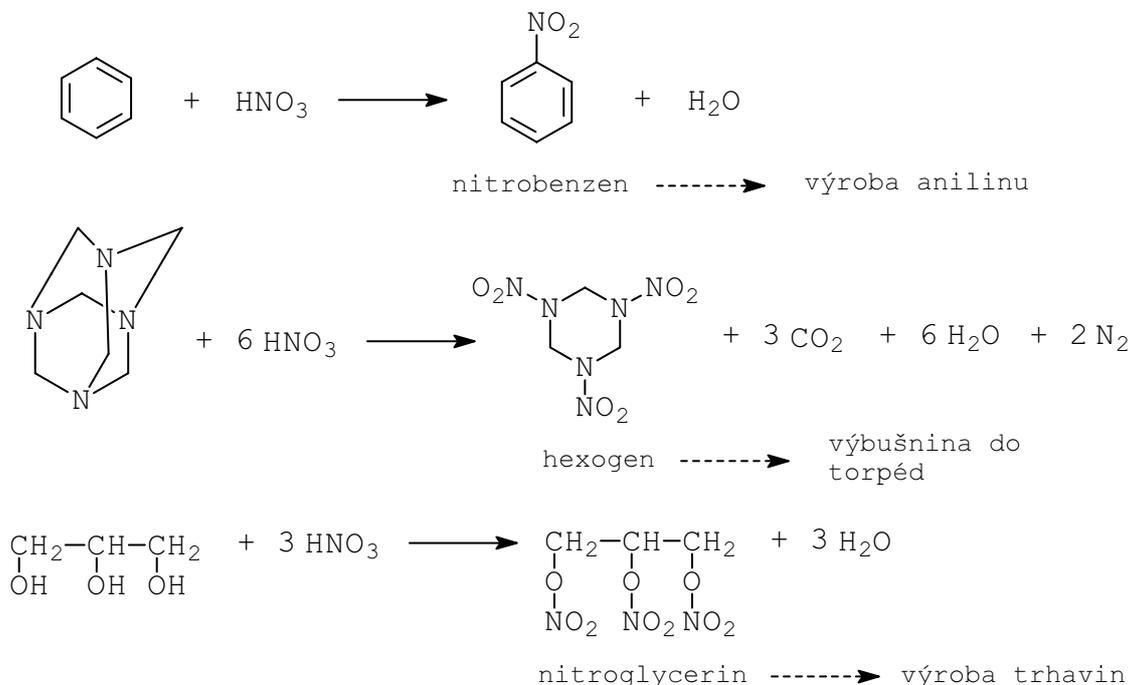
Tabulka 10.1 Přehled hlavních elektrofilních aromatických substitucí (substrát Ar-H)

Reakce	El^+	Činidlo	Produkt
Friedel-Craftsova alkylace	R^+	$R-X$, $R-OH$, olefin + $AlCl_3$	$Ar-R$
Friedel-Craftsova acylace	RCO^+	$RCOCl$, $(RCO)_2O$ + $AlCl_3$	$Ar-COR$
Chlorace, bromace	Cl^+ Br^+	Cl_2/Fe , Br_2/Fe , Fe , AlX_3	
Nitrace	NO_2^+	HNO_3 + H_2SO_4	$Ar-NO_2$
Sulfonace	SO_3	SO_3/H_2SO_4	$Ar-SO_3H$
Kopulace	ArN_2^+	$Ar^2N_2^+Cl^-$ + alkálie	$Ar-N=N-Ar^2$
Nitrosace	NO^+	HNO_2/HCl	$Ar-NO$

Pro tyto reakce platí, že elektron-donorní skupiny na aromátu (substrátu) jsou aktivující (urychlují reakci) a o- a p-dirigující. Naopak elektron-akceptorní skupiny jsou deaktivující (zpomalují reakce) a m-dirigující. Výsledek elektrofilní aromatické substituce samozřejmě závisí také na reaktivitě atakujícího kationtu. Proto nitrace jsou reakce rychlé a zvýšením teploty lze provádět i nitrace do vyšších stupňů (benzen \rightarrow nitrobenzen \rightarrow m-dinitrobenzen \rightarrow 1,3,5-trinitrobenzen). Naopak diazoniový kationt je velmi málo reaktivní (parciální kladný náboj na dusíku je cca. $0,2 e^-$), takže kopulovat můžou pouze s takovými aromáty (substrát, pasivní komponenta), které mají ve své molekule velmi silné elektron-donorní skupiny (O^- , NR_2 , NH_2). Takže benzen například kopulovat nelze.

11 Nitrace

Zcela obecně pojato, nitrace je pochod, kde se do molekuly zavádí skupina NO_2 . Tato skupina se může vázat na uhlík, dusík či kyslík (obrázek 11.1).



Obrázek 11.1 Příklady průmyslových nitrací

Používaná nitrační činidla jsou následující.

1/ Nitrační směs ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$).

2/ HNO_3 koncentrovaná, zředěná, nebo v parách.

3/ N_2O_5 – používá se pro nitrace v organických rozpouštědlech.

4/ Acetylnitrát (třaskavý, ředí se kyselinou octovou), benzoynitrát – používá se pro nitrace aromátů v organických rozpouštědlech typu CCl_4 nebo $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

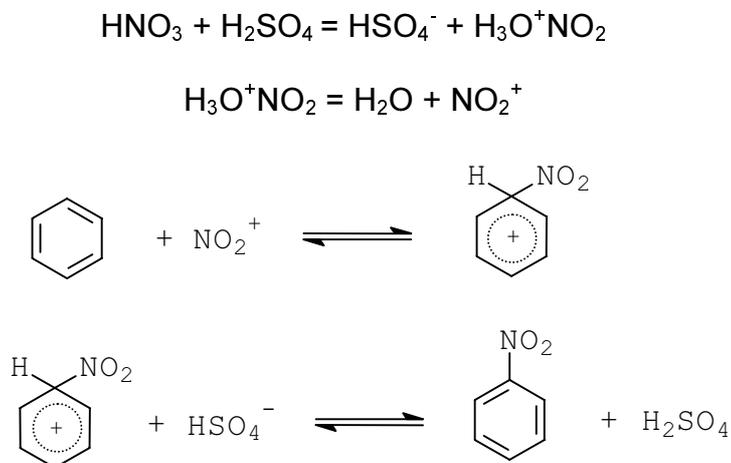
5/ Alkalické dusičnany v přítomnosti H_2SO_4 .

6/ NH_4NO_3 s kyselinou octovou.

7/ N_2O_4 ($\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^-$) nebo v přítomnosti H_2SO_4
($\text{N}_2\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO}_2^+ + \text{NO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{HSO}_4^-$).

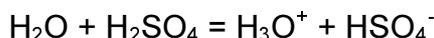
11.1 Nitrace aromátů

Nejobvyklejším nitračním činidlem je tzv. nitrační směs. Nitroniový kationt , který nitruje aromát, vzniká následujícím sledem reakcí (obrázek 11.2).



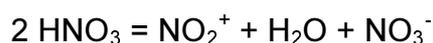
Obrázek 11.2 Nitrace nitrační směsí

Vidíme, že kyselina sírová nejen že produkuje nitroniový kationt, ale zároveň také aniont HSO_4^- , který při tomto procesu vznikne, váže proton a hraje tak roli báze (B^-). Bohužel vznikající reakční voda funguje vůči kyselině sírové jako báze



a snižuje tak její efektivní koncentraci.

Nitrace lze provádět u reaktivních substrátů i samotnou HNO_3 , kde vznik NO_2^+ lze vysvětlit autoprotonací (obrázek 11.3).



Obrázek 11.3 Vznik nitroniového kationtu autoprotonací kyseliny dusičné

Vznikající voda zde ovšem velmi rychle deaktivuje nitrační činidlo (ředí kyselinu dusičnou). Existují postupy, kdy se vznikající voda odstraňuje z reakční směsi azeotropickou destilací (azeotrop = voda/nitrolátka). Tyto postupy se v průmyslové praxi příliš nepoužívají a pro nitrace se všeobecně používá "různě silná" nitrační směs. Její složení závisí na reaktivitě aromátu. Kyselina sírová funguje totiž v nitrační směsi jako dehydratační činidlo a napomáhá tak vzniku NO_2^+ . Dále kyselina sírová funguje jako rozpouštědlo nitrovaného substrátu, i když většina aromátů je v nitrační směsi málo rozpustná a obvykle se tak jedná o reakce v heterogenních fázích. Protože se nitrace převážně probíhají v kyselinové fázi ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) je nutné zabezpečit dobrou výměnu hmoty mezi fázemi.

Nitrace jsou v podstatě reakce nevratné, silně exotermní. Platí, že při nitracích do prvního stupně se uvolní asi 100 kJ/mol. Při nitracích do druhého a třetího stupně se reakční teplo zmenšuje. Celkový tepelný efekt nitrace se neskládá jen z vlastního

reakčního tepla, ale navíc se uvolňuje teplo ředěním nitrační směsi vznikající reakční vodou.

Jak už bylo řečeno, rychlost nitrace závisí na složení nitrační směsi, hlavně na obsahu kyseliny sírové. Při nitracích v homogenní fázi platí, že maximální reakční rychlost je při 90%tním obsahu kyseliny sírové. Při nitracích v heterogenní soustavě platí, že rychlost nitrace stoupá rovnoměrně s koncentrací kyseliny sírové. Je tomu tak proto, že patrně s rostoucí koncentrací H_2SO_4 roste rozpustnost nitrovaného uhlovodíku v kyselinové fázi.

Hlavní problém nitrace a vedení celého procesu spočívá v tom, že reakční voda ředí nitrační směs (navíc jak roste konverze, tak se snižuje koncentrace nitrovaného substrátu) a dochází ke zpomalování reakce. Vzhledem k tomu, že při nitracích obvykle žádáme, aby konverze byla takřka 100 %, musí být složení nitrační směsi i na konci reakce dostatečně účinné. Proto se nitrační směs dává v nadbytku. Stechiometrický poměr HNO_3 a nitrované látky se charakterizuje tzv. nitračním poměrem (NP).

$$NP = m \cdot 100 \% HNO_3 / m \text{ substrátu}$$

Přepočítání na moly se provede z molekulárních hmotností. Pro výpočet koncentrace

$$DS = \frac{\% H_2SO_4 \text{ v nitrační směsi}}{\text{obsah } H_2O \text{ v odpadní kyselině, vztažený na 100 kg výchozí nitrační směsi}}$$

kyseliny sírové v nitrační směsi se používá empirický pojem dehydratační schopnost kyseliny sírové (DS), která se definuje následovně.

$$DS = \frac{S}{\frac{N}{NP} \cdot \frac{M_{\text{voda}}}{M_{\text{substrát}}} + V}$$

Takže například při nitraci benzenu má výchozí nitrační směs složení 30 % HNO_3 / 55 % H_2SO_4 / 15 % H_2O (N/S/V), takže platí:

Nitrační poměr u průmyslových reakcí je v podstatě vždy stechiometrický, tzn., že:

$$NP = 63 (HNO_3) / 78 (C_6H_6) = 0,81$$

$$DS = (55) / (30 / 0,81 \cdot 18 / 78 + 15) = 2,33$$

Velikost DS udává do jisté míry účinnost nitrační směsi se zřetelem na reaktivitu nitrovaného substrátu (tabulka 11.1).

Tabulka 11.1 Hodnoty parametru DS pro některé aromáty

Nitrovaný substrát	Hodnota DS
Naftalen	2,04
Toluen	2,20
Benzen	2,40
Nitrobenzen	7,40

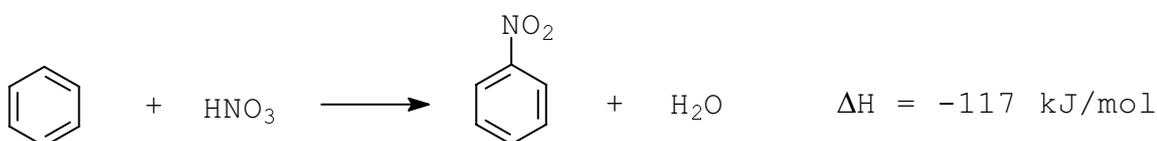
Z výkladu mechanismu elektrofilních aromatických substitucí a z této tabulky je zřejmé, že nastavením složení výchozí reakční směsi lze snadno zabránit následným nitracím do vyššího stupně.

Naředění nitrační směsi vodou může mít ještě jeden fatální důsledek a to ten, že při poklesu koncentrace kyseliny sírové pod určitou mez začne kyselina dusičná fungovat jako oxidační činidlo a vznikají vedlejší produkty. Kyselina sírová potlačuje disociaci HNO_3 na oxidačně působící ionty NO_3^- .

Přesto lze konstatovat, že při správném nastavení nitrační směsi je selektivita nitrací takřka 100%.

Výroba nitrobenzenu

Způsob výroby nitrobenzenu v podstatě zůstává stále nezměněn, jenom se přechází od diskontinuálních postupů k postupům kontinuálním (obrázek 11.4).



Obrázek 11.4 Výroba nitrobenzenu

Při diskontinuálním postupu se pracuje následovně. Do litinového nitrátoru se napustí benzen a během 8 - 10 hodin se připouští nitrační směs (30% HNO_3 , 50-60% H_2SO_4 , 10-15% H_2O). Teplota reakce nesmí přestoupit 45°C . Množství kyseliny dusičné je asi jen o 4% vyšší, než odpovídá stechiometrii.

Po skončení reakce se reakční směs přetlačí do separátoru, kde se oddělí odpadní kyseliny. Nitrobenzenová vrstva se propírá vodou a alkáliemi a znovu vodou pro dokonalé odstranění kyselin a solí. Produkt se obvykle čistí destilací. Výtěžek je až 98%, vztaheno na benzen. Jako vedlejší produkt se získá malé množství m-dinitrobenzenu.

Kontinuální nitrační jednotka se skládá z kaskády tří míchaných průtokových reaktorů, ve kterých se postupně zvyšuje teplota reakce 40°C , 50°C , 60°C . Za reaktorovou částí následují usazovací a separační kotle.

Nitrobenzen se používá především k výrobě anilinu (výroba barviv, hlavně pak arylimidových vláken), dále pak jako rozpouštědlo v chemickém průmyslu.

Výroba 1-nitronaftalenu

V nitrátoru se rozptýlí naftalen a to v odpadní kyselině z předcházejících operací obsahující asi 65% H_2SO_4 . Při teplotě $35-50^\circ\text{C}$ se připouští čerstvá nitrační směs obsahující 56,6% H_2SO_4 , 28,3% HNO_3 a 15,1 % H_2O . Opět je asi 3% přebytek (stechiometrický) kyseliny dusičné. Po připuštění veškeré nitrační směsi se reakční směs ještě asi hodinu zahřívá a míchá při 70°C .

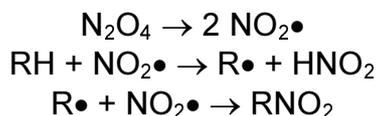
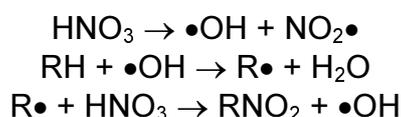
Po skončení reakce se reakční směs nechá rozdělit v separátoru, kyselinová fáze se vrací do reakce. Organická fáze se pere vodou a alkáliemi při teplotě až 100°C . Malé množství nezreagovaného naftalenu vydestiluje s vodní parou (zachytí

se v kondenzátoru). Surový produkt se, pokud je potřeba, čistí krystalizací z tzv. solventnafty (směs aromátů).

1-Nitronaftalen se hlavně používá k výrobě 1-naftylaminu.

11.2 Nitrace alifatických sloučenin (C-H)

Nitrace alifatických uhlovodíků probíhá radikálovým mechanismem. Nitrující částicí není nitroniový kationt a proto se nepoužívá nitrační směs, ale samotná HNO_3 nebo oxid dusičitý. Pracovní podmínky jsou drastické. Obvykle se pracuje v plynné fázi při teplotách do 450°C a předpokládá se následující řetězový mechanismus (obrázek 11.5).



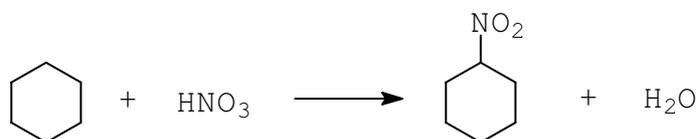
Obrázek 11.5 Mechanismus radikálové nitrace alifatů

Vedle toho samozřejmě probíhají i jiné terminační reakce radikálů. Z hlediska použití oxidu dusičitého stojí za připomenutí, že má 23 elektronů a tudíž jeden nepárový a chová se jako volný radikál. Elektronový septet může být lokalizován na dusíku či kyslíku a proto může také docházet ke vzniku esterů kyseliny dusičné ($\text{R}\bullet + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RONO}$), které se snadno termicky rozkládají na alkoxyradikály ($\text{RONO} \rightarrow \text{RO}\bullet + \text{NO}\bullet$). Tyto potom reakcí s RH poskytnou alkoholy. Rovněž se nesmí zapomenout, že radikál $\text{R}\bullet$ může reagovat s kyslíkem za vzniku peroxyradikálů $\text{ROO}\bullet$ a nastartovat tak reakce, které jsme probrali u radikálových oxidací. Proto při těchto nitracích vznikají i látky kyslíkaté jako vedlejší produkty.

Vlastní nitrace alifatů je reakce nevratná a exotermní. Obvykle se používají trubkové reaktory, kde vnitřní povrch se potahuje vrstvou skla nebo alkalického dusičnanu (ocelový povrch má nežádoucí katalytické účinky). Prostorový čas (reakční doba) je velmi krátká (0,1 - 5 sekund), přebytek alifatického uhlovodíku je až patnáctinásobný. Nezreagovaný uhlovodík se recykluje, nitrosní plyny se zachycují a zpracovávají znovu na HNO_3 .

Výroba nitrocyklohexanu

Vyrábí se obvykle v plynné fázi působením NO_2 nebo v kapalně fázi působením HNO_3 (obrázek 11.6).



Obrázek 11.6 Výroba nitrocyklohexanu

Tento se posléze redukuje vodíkem na cyklohexanonoxim a odtud na ϵ -kaprolaktam.

12 Sulfonace

Jedná se o proces zavádění skupiny SO_3H do molekuly substrátu a to na uhlík nebo dusík (zavádění sulfoskupiny na kyslík označujeme jako sulfatace).

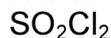
Sulfonační činidla jsou následující.



Koncentrovaná H_2SO_4

Oleum ($\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, poznámka: 20% a 60% oleum je tekuté)

Adiční sloučeniny SO_3 s dioxanem, pyridinem



$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ (sulfochlorace)

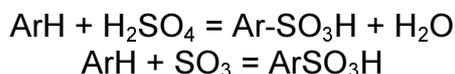
$\text{SO}_2 + \text{O}_2$ (sulfooxidace)

Siřičitany a kyselá siřičitany

HSO_3Cl , HSO_3F , HSO_3NH_2

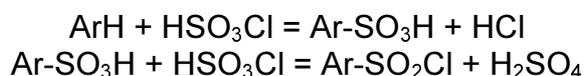
Kyselá sulfáty a polysulfáty.

Nejběžnějším sulfonačním činidlem aromátů je koncentrovaná kyselina sírová, nebo oxid sírový, nebo oleum (obrázek 12.1)



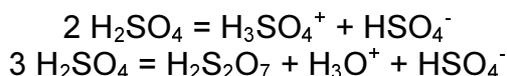
Obrázek 12.1 Sulfonace aromátů kyselinou sírovou a oxidem sírovým (oleem)

Kyselina chlorsulfonová aromát v prvním stupni sulfonuje a ve druhém stupni tvoří sulfochlorid (obrázek 12.2)



Obrázek 12.2 Chlorsulfonace aromátů

Za atakující částici se považuje molekula SO_3 , která existuje jako volná, nebo ve formě solvatovaných molekul $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (obrázek 12.3).



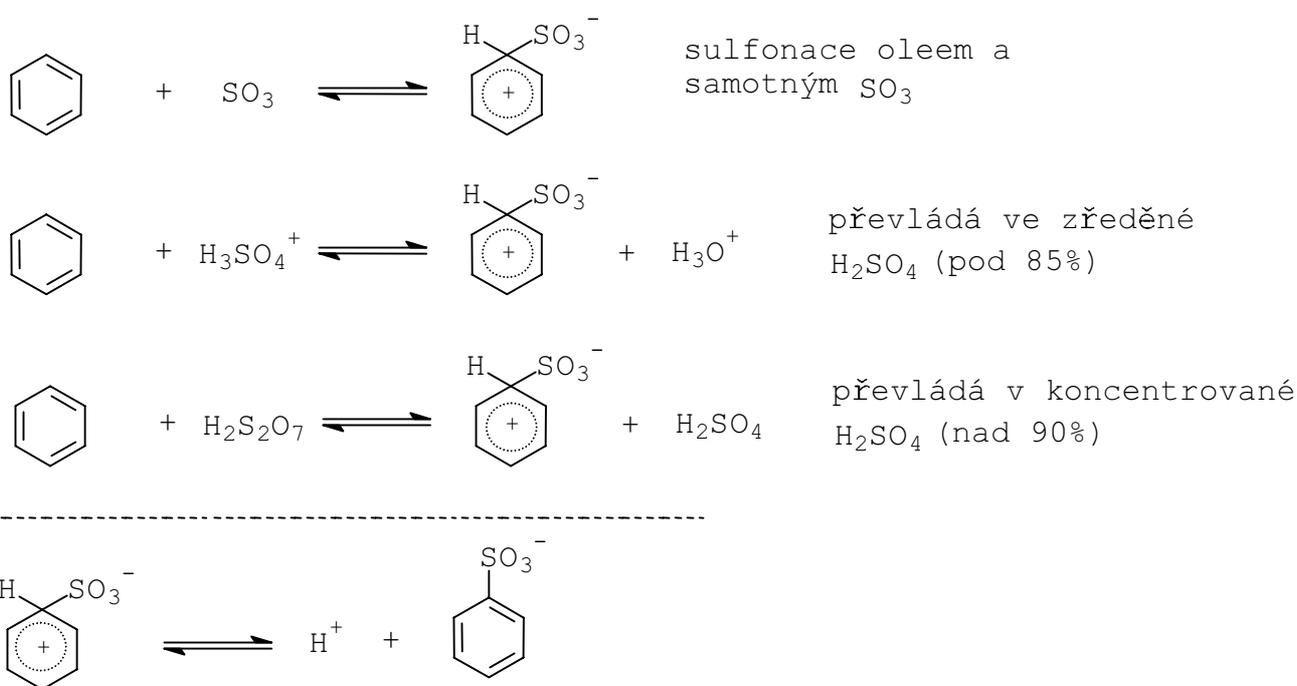
Obrázek 12.3 Vznik solvatovaných molekul SO_3

Při použití HSO_3Cl se za atakující částici považuje HSO_3^+ (obrázek 12.4).



Obrázek 12.4 Vznik částice HSO_3^+

Mechanismus sulfonací je zobrazen na následujícím obrázku 12.5 .

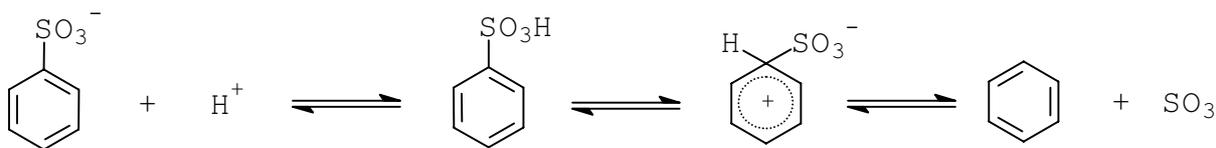


Obrázek 12.5 Sulfonace jednotlivými částicemi

Sulfonace kyselinou sírovou jsou reakce slabě exotermní (cca 20 kJ/mol) a jsou o řád nižší než u nitrací. Sulfonace SO_3 jsou středně exotermní (cca 100 kJ/mol). Rozdíl se dá vysvětlit tím, že vznik oxidu sírového z kyseliny sírové je endotermní reakcí ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = 80$ kJ/mol).

Opět platí, že vznikající voda ředí nasazenou kyselinu sírovou (zde se také uvolňuje zředovací teplo veliké asi 30 kJ/mol).

Jak už bylo řečeno, sulfonace je reakce vratná. Desulfonační proces probíhá ovšem pouze za přítomnosti silné kyseliny, protože musí dojít k protonaci sulfonátového aniontu (obrázek 12.6).



Obrázek 12.6 Mechanismus desulfonace

Plynulé odstraňování desulfonačních produktů z reakční směsi nebo ředění reakční směsi vodou posouvá rovnováhu směrem k desulfonaci. Při příslušném naředění vodou poklesne ovšem acidita natolik, že se desulfonace zastaví.

Rychlost sulfonací je dána následujícími rovnicemi.

$$r \sim [\text{ArH}] \cdot [\text{SO}_3] \quad \text{nízkoprocentní oleum}$$

$$r \sim [\text{ArH}] \cdot [\text{SO}_3]^2 \quad \text{samotný SO}_3$$

$$r \sim [\text{ArH}] \cdot [\text{SO}_3]^{1-2} \quad \text{vysokoprocentní oleum}$$

Pro sulfonace koncentrovanou kyselinou sírovou jsou tyto závislosti komplikované, protože dochází v průběhu reakce k ředění vznikající reakční vodou.

V důsledku poklesu sulfonační účinnosti kyseliny sírové s narůstající koncentrací vody není nikdy možné použít stechiometrické množství H_2SO_4 a je nutné pracovat s takovým nadbytkem kyseliny sírové, aby i na konci reakce byla reakční rychlost dostatečná. Při řešení tohoto problému se používá empirická tzv. π -hodnota. Je to koncentrace kyseliny sírové, při které již nedochází k sulfonaci. Koncentrace se přitom vyjadřuje jako obsah % SO_3 ať už ve formě H_2SO_4 či volného (zbytek je voda) (tabulka 12.1)

Tabulka 12.1 π -Hodnoty pro některé aromáty

Sulfonovaný substrát	π -Hodnota (% SO_3)	Poznámka
benzen	64	78,4 % H_2SO_4
toluen	52	63,7 % H_2SO_4
nitrobenzen	82,5	oleum

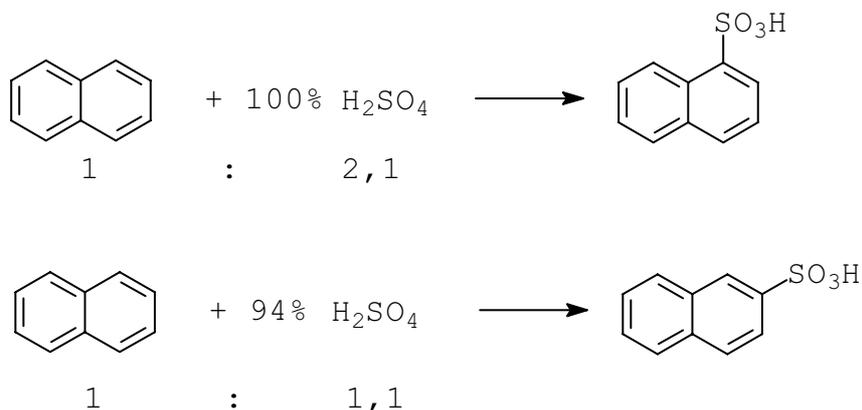
Hlavní význam π -hodnoty spočívá v tom, že nám umožní vypočítat potřebné

$$[\text{kg}]G = 80 \cdot \frac{100 - \pi}{a - \pi}$$

množství sulfonačního činidla G na 1 kgmol substrátu:

kde a = koncentrace volného i vázaného SO_3 v sulfonačním činidle.

U sulfonačních reakcí jsou problémy se selektivitou, protože jsou to reakce vratné a sulfonace obvykle může probíhat do různých poloh. Naštěstí volbou podmínek, kinetickým či termodynamickým řízením reakce, lze sulfonaci řídit tak, aby probíhala do žádoucí polohy. Praktickým příkladem je sulfonace naftalenu. Při teplotách pod 80°C a krátké reakční době vzniká přednostně naftalen-1-sulfonová kyselina (prakticky 96 %). Za vysokých teplot, 160 - 165°C a delší reakční době získáme naopak asi 82 % naftalen-2-sulfonové kyseliny (obrázek 12.7).

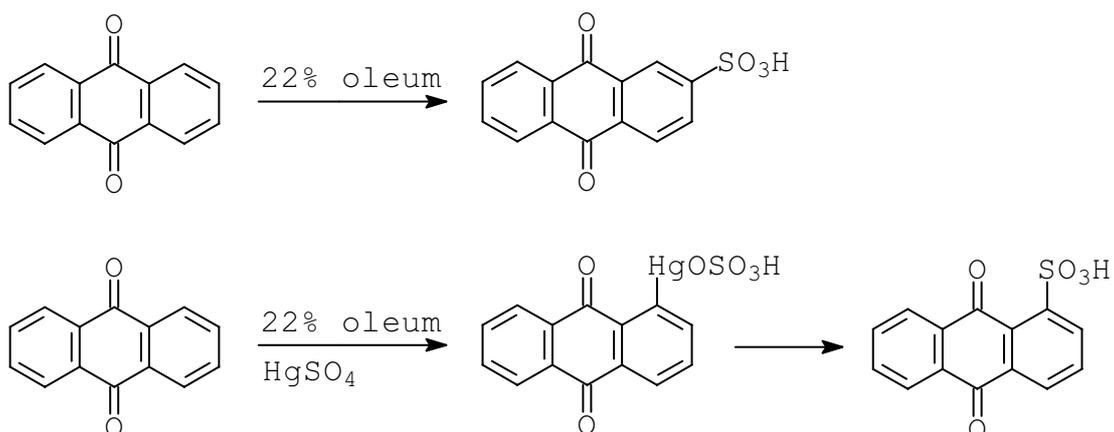


Obrázek 12.7 Sulfonace naftalenu do 1. stupně

Při sulfonaci toluenu za mírných podmínek dostaneme směs o- a p-toluen-sulfonové kyseliny (odpovídá mechanismu elektrofilní aromatické substituce). Za vysoké teploty a dlouhé reakční době získáme naopak až 60 % m-toluen-sulfonové kyseliny.

Krátká reakční doba potřebuje samozřejmě silnější sulfonační činidlo a vyžaduje práci v přebytku sulfonačního činidla.

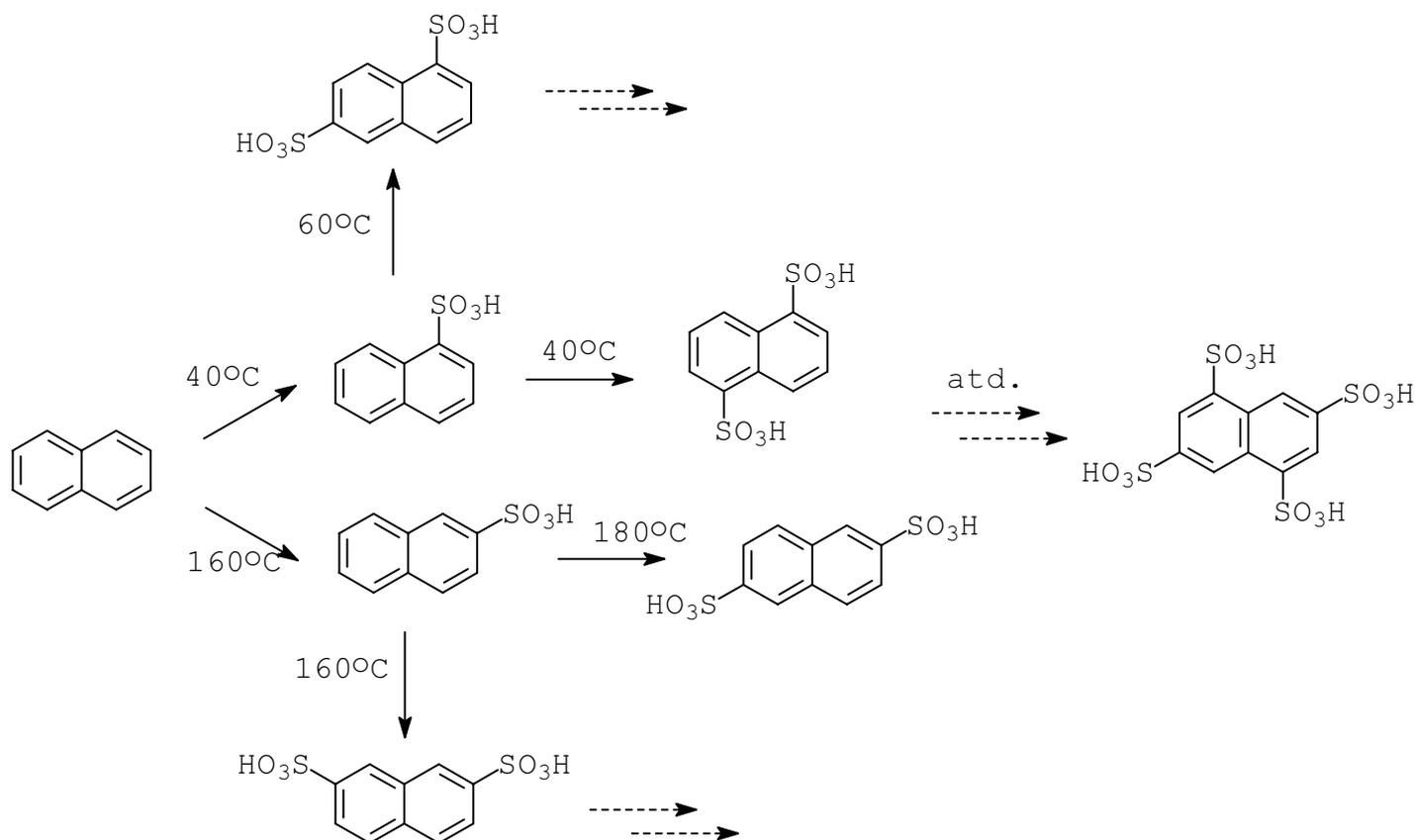
V jistých případech lze ovlivnit polohu sulfonace katalýzou. Klasickým příkladem je sulfonace anthrachinonu (obrázek 12.8).



Obrázek 12.8 Sulfonace anthrachinonu

Sulfonace do vyšších stupňů vzhledem k tomu, že sulfoskupina je silně elektron-akceptorní, vyžaduje tvrdší podmínky a vyšší koncentraci SO_3 . Vzhledem k tomu, že i druhá sulfoskupina může vstupovat do různých poloh, musí se volbou podmínek opět reakce řídit kineticky či termodynamicky.

V prvním přiblížení platí pravidlo Armstrong - Wynneovo, podle kterého nikdy nevstupuje sulfoskupina do polohy o-, p- a peri vzhledem k již jiné přítomné sulfoskupině (obrázek 12.9).

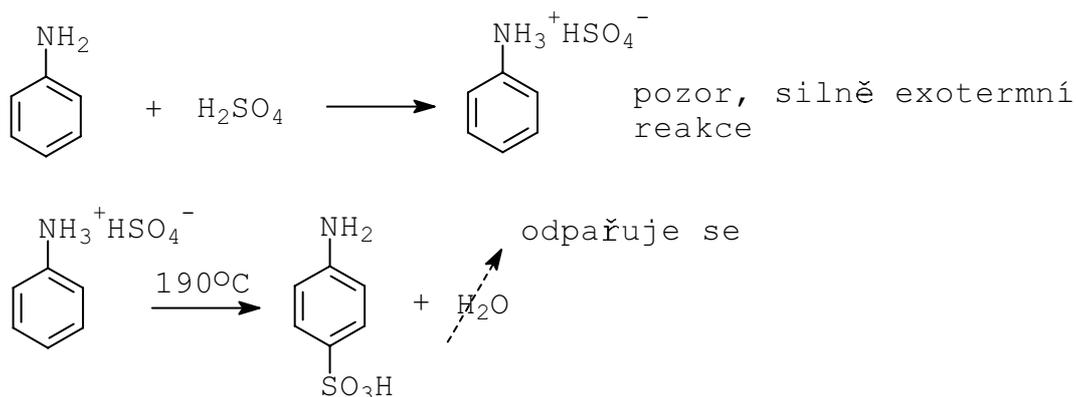


Obrázek 12.9 Sulfonace naftalenu do vyšších stupňů

Technické sulfonace kyselinou sírovou či oleem se provádí nejčastěji vsádkově v ocelových či litinových sulfonátorech vybavených kotvovým či vrtulovým míchadlem. Obvykle se jedná o duplikátory.

Sulfonace oxidem sírovým se naopak často provádí v kontinuálních procesech, kde se používá naředěný 5-10%tní plynný SO_3 (jeho teplota varu je 44,5°C).

Pro sulfonace aromatických aminů (anilinu, naftylaminu) se používá speciální postup, který se nazývá **sulfonace pečením**. Aromatický amin nejprve s kyselinou sírovou vytvoří kyselý sulfát, který se pak v tuhé fázi zahřívá (peče) při teplotách 190 - 210°C (obrázek 12.10). Potřebné teploty okolo 200°C lze docílit i zazhříváním kyselého sulfátu ve vysokovroucím organickém rozpouštědle (např. dichlorbenzen, trichlorbenzen), problém je ale pak se zpracováním reakčních směsí a recyklací rozpouštědel.



Obrázek 12.10 Sulfonace anilinu pečením

Technologický proces pečení jsme probrali v kapitole pojednávající o reaktorech.

Další speciální postup se nazývá **parofázová sulfonace**. Provádí se v kapalně fázi, ale vyznačuje se tím, že se reakční směs plynule probublává pára sulfonovaného uhlovodíku či pomocného rozpouštědla. Tím se z reakční směsi azeotropní destilací odstraňuje reakční voda a posouvá se rovnováha k sulfonovanému produktu. Tím se snižuje spotřeba kyseliny sírové na téměř teoreticky potřebné množství. Tento postup se především využívá při sulfonaci benzenu. Také se používá při sulfonaci toluenu při výrobě toluen-4-sulfonové kyseliny, kdy sulfonace do této polohy probíhá selektivněji než při klasickém způsobu sulfonace. Tento jev je vysvětlován tím, že částice H_3SO_4^+ je selektivnější než částice $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ a při nižší koncentraci kyseliny sírové se přednostně tvoří právě částice H_3SO_4^+ (viz obrázek 12.3).

Zpracování reakčních směsí po sulfonaci předpokládá především oddělení sulfonovaného produktu od zbytkové kyseliny. Většinou se postupuje tak, že se reakční směs naředí přiměřeně vodou, kde často sulfonovaný produkt vypadne ve formě sraženiny, která se odfiltruje.

Pokud naředěním vodou sulfonovaný aromát nevypadne, postupuje se tak, že se do roztoku přidá chlorid sodný ($\text{ArSO}_3\text{H} + \text{NaCl} = \text{ArSO}_3\text{Na} + \text{HCl}$) ve značném množství (tzv. vysolení, vytváří se takřka nasycené roztoky chloridu sodného) a sodná sůl sulfonovaného aromátu vykristaluje v dobře filtrovatelné formě.

Univerzální metodou je rovněž tzv. vápnění, při kterém se využívá dobré rozpustnosti vápených solí aromatických sulfokyselin a velmi malé rozpustnosti síranu vápenatého. Do reakční směsi se přidá voda a posléze se neutralizuje přidávkem hydroxidu vápenatého nebo mletým vápencem. Síran vápenatý se odfiltruje a filtrát vápenaté soli aromatické sulfokyseliny se převede na sodnou sůl přidávkem stechiometrického množství sody. Roztok sodných solí sulfokyselin se pak zpracovává vysolením, nebo se použije jako takový (například alkalické tavení při výrobě fenolů a naftolů), nebo se odpařuje do sucha.

Výroba 2-naftalensulfonové kyseliny

Do sulfonátoru se předloží naftalen a zahřeje se na 90⁰C, čímž se roztaví. Posléze se za míchání připouští 93%tní kyselina sírová. Teplota vystoupí na 160⁰C a při této teplotě se ještě zahřívá několik hodin. Během reakce při této teplotě část naftalenu oddestilovává, zachycuje se v kondenzátorech (má 90⁰C) a po usušení se vrací do další operace. Pro odstranění 1-naftalensulfonové kyseliny (vedlejší produkt) se posléze do reakční směsi zavádí vodní pára. Tím dochází k desulfonaci 1-naftalensulfonové kyseliny na naftalen, který vydestiluje (asi 18 % nasazeného naftalenu).

Z předcházejícího výkladu by mělo být zřejmé, že vztah mezi sulfonací a desulfonací je ten, že nejsnadněji desulfonují ty sulfokyseliny, které se nejsnáze tvoří.

Reakční směs se vypustí do kádě, ve které je předložena voda. Přídavkem soli (NaCl) se získá krystalický naftalen-2-sulfonan sodný, který se odfiltruje a usuší. Filtrace se uskutečňuje na kalolisech nebo rotačních filtrech.

Výroba antrachinon-2-sulfokyseliny

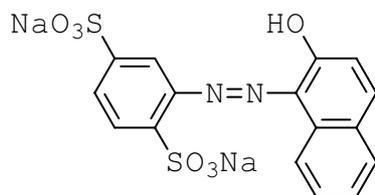
Do sulfonátoru se nasadí antrachinon a 22%tní oleum. Reakční směs se zahřeje na 145⁰C, reakční doba je 4 hodiny. Reakční směs se vypustí do vody a získaná suspenze se filtruje. Na filtru zůstane nezreagovaný antrachinon, který se po usušení vrací do reakce. Z filtrátu se přídavkem NaCl vyloučí sodná sůl produktu, který se odfiltruje a usuší.

Výroba antrachinon-1-sulfokyseliny

Proces je obdobný jako u 2-sulfoderivátu, pouze s tím rozdílem, že se do reakční směsi přidá katalytické množství síranu rtuťnatého. Rtuťnaté ionty je posléze potřeba velmi pečlivě odstranit z odpadních vod.

13 Diazotace a kopulace

Sledem těchto dvou reakcí se vyrábí nejdůležitější skupina barviv, která se označují jako barviva azová. V technologické praxi aromatický amin, který se diazotuje se označuje jako **komponenta aktivní**, substrát na který se diazoniová sloučenina kopuluje se označuje jako **komponenta pasivní**. Seznam vyráběných barviv, včetně jejich konstitucí, koloristických vlastností a výrobců je uveden v tzv. Colour Indexu (C.I.), který vydává "The Society of Dyers and Colourists" ve spolupráci s "American Association of Textile Chemists and Colorists". Výroba například azobarviva je zde naznačena následovně (obrázek 13.1)



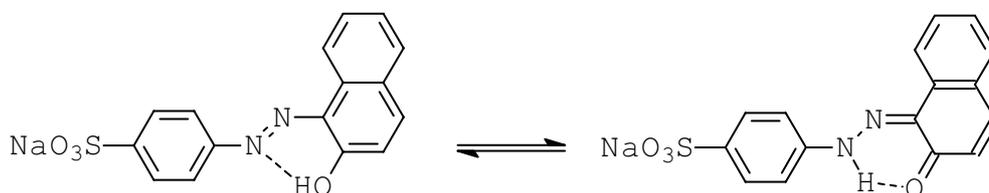
2-amino-p-benzenedisulfonic acid \longrightarrow 2-naphtol

(aktivní komponenta)

(pasivní komponenta)

Obrázek 13.1 Konstituce azobarviva a způsob jeho výroby (C.I.)

Uvedená konstituce se takto uvádí proto, aby bylo zřejmé, jaké aktivní a pasivní komponenty bylo při syntéze použito. Ve skutečnosti je struktura azobarviv složitější, protože u hydroxyderivátů azosloučenin se vyskytuje azo-hydrazonová tautomerie a převládající forma závisí nejen na struktuře barviva, ale i okolních podmínkách, azosloučenina může existovat ve dvou formách trans a cis (v tuhém stavu je obvyklá forma trans) a navíc se uplatňují vodíkové můstky (obrázek 13.2).



Obrázek 13.2 Azo-hydrazonová tautomerie azobarviva

Zcela obecně podle aplikace rozdělujeme barviva na barviva rozpustná ve vodě, disperzní a pigmenty.

Vodorozpustnými barvivy se barví především přírodní hydrofilní vlákna. Jedná se o tzv. barviva přímá na celulosu a barviva kyselá na vlnu (a syntetické polyamidy). Rozpustnosti ve vodě se obvykle docílí přítomností skupiny SO_3H (resp. SO_3Na), která je ve vodě disociována.

Disperzními barvivy, jak už napovídá název se barví z vodné disperze umělá vlákna hydrofobního charakteru (např. polyesterová vlákna). Disperzní barvivo je v podstatě ve vodě nerozpustné, je rozpustné v organickém rozpouštědle.

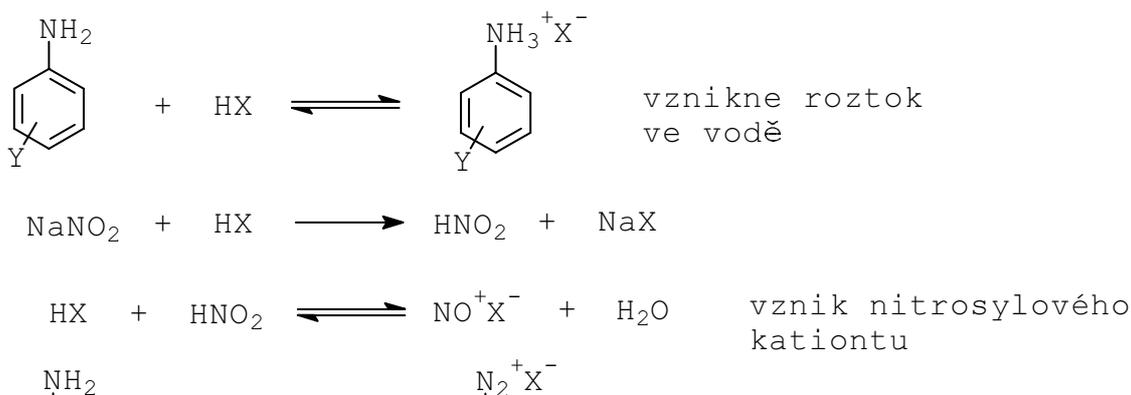
Pigment je nerozpustný jak ve vodě, tak i v organických rozpouštědlech. Po jeho přípravě se musí namlít na velmi malé částice a barví se s nim plasty tzv. ve hmotě, dále slouží do nátěrových hmot, často se také používají pro textilní tisk, laserové tiskárny, potisk papíru, apod..

13.1 Diazotace

Jedná se o proces výroby diazoniové sloučeniny z aromatického aminu. V zásadě existují čtyři základní postupy.

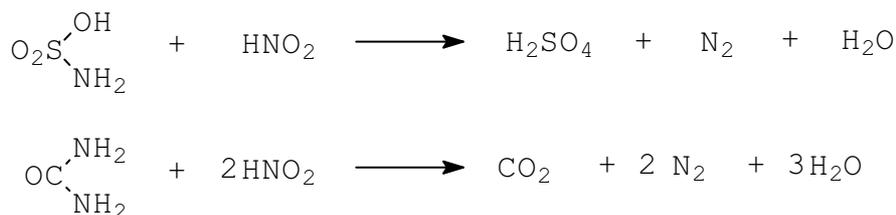
Přímá diazotace

Provádí se ve vodně kyselém prostředí, kde do diazotační kádě (pogumované) opatřené míchadlem se předloží voda, aromatický amin a minerální kyselina (obvykle HCl , nebo H_2SO_4). Aromatický amin se v důsledku vzniku amoniové sloučeniny rozpustí ve vodě. Přidávkem ledu se ochladí reakční směs a při teplotě $0-5^\circ\text{C}$ se připustí obvykle 5N NaNO_2 . Vzniklá kyselina dusitá diazotuje aromatický amin na diazoniovou sloučeninu, vznikne její roztok (obrázek 13.3).



Obrázek 13.3 Přímá diazotace aromatických aminů

Minerální kyseliny (nejčastěji HCl, protože kyselina sírová je dražší) se obvykle dává 2,5 násobek ekvivalentu aromatického aminu, dusitan sodný se dává přesně. Na konci reakce se případný přebytek kyseliny dusité odstraňuje přidáním močoviny, nebo lépe kyseliny aminosírové (reaguje rychleji). Zde se využívá faktu, že alifatické aminy tohoto typu reagují s kyselinou dusitou za vzniku dusíku. (obrázek 13.4). Přebytek kyseliny dusité se detekuje tzv. jodoškrobovým papírkem, kde HNO_2 oxiduje KJ na jod a vznikne se škrobem modré zbarvení (obrázek 13.5).



Obrázek 13.4 Způsob likvidace přebytečné kyseliny dusité



Obrázek 13.5 Indikátorová reakce kyseliny dusité

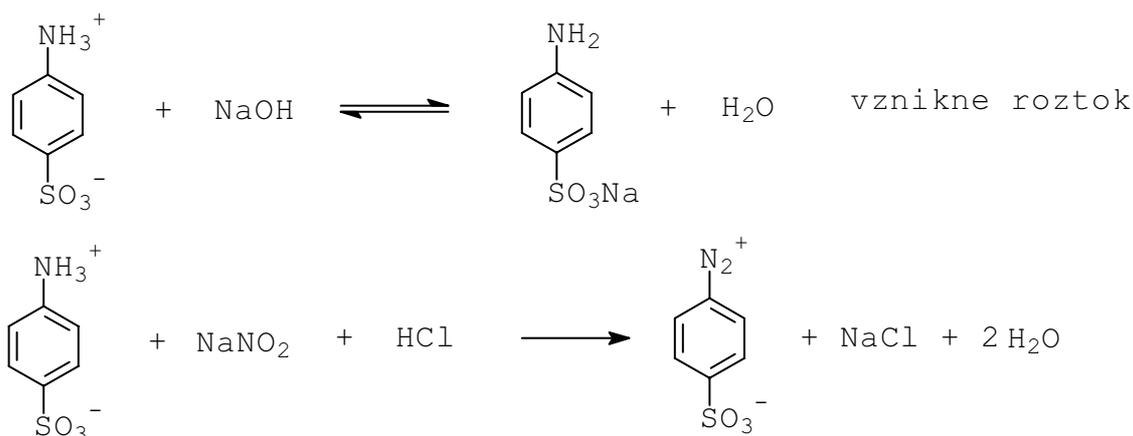
Diazotace se provádí za nízkých teplot a to ze dvou příčin. Za prvé, při nižší teplotě stoupá rozpustnost nitrosních plynů ve vodě, takže hrozí menší nebezpečí jejich uvolnění do atmosféry (nitrosní plyny dělají tzv. "díry do mozku"). Za druhé, diazoniové sloučeniny jsou termicky nestálé a tudíž za nižších teplot neprobíhá jejich rozklad příliš rychle.

Přímou diazotací diazotujeme aromatické aminy, které neobsahují ve své molekule solubilizační skupiny (SO_3H , COOH), takové jako jsou například anilin,

chloraniliny, toluidiny, anisidiny, 1-naftylamin. Diazoniové sloučeniny tohoto typu se neizolují (v suchém stavu účinné třaskaviny).

Diazotace nepřímá

Provádí se u aromatických aminů, které mají ve své molekule solubilizační skupiny (SO_3H , COOH). Jelikož jsou tyto sloučeniny v kyselé vodě nerozpustné a diazotace klasická by probíhala velmi pomalu v heterogenní fázi, postupuje se opačně. Nejprve se aktivní komponenta rozpustí ve vodě přidavkem alkálie ($\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3\text{Na}$), potom se připustí 5N NaNO_2 , přidavkem ledu se ochladí na $0-5^\circ\text{C}$ a pak se připustí konc. HCl v potřebném množství. Jelikož je diazotace v podstatě reakce iontová, je velmi rychlá, takže dříve než se stačí aktivní komponenta vysrážet, tak z valné části odreaguje. Zbytek vypadne ve velmi jemné formě, která také rychle reaguje. Diazoniová sloučenina (obrázek 13.6) se vyloučí ve formě své vnitřní soli, kterou lze odfiltrovat (čistící operace) a nasadit do kopulace jako vodnou pastu (50-60% sušiny). Opět platí, že diazoniovou sloučeninu nesusíme.



Obrázek 13.6 Diazotace kyseliny sulfanilové

Diazotace v suspenzi

Jedná se o diazotaci středně slabě bázičických aminů, takových jako je např. 4-nitroanilin, kde k diazotaci je potřeba více než teoretických dvou ekvivalentů minerální kyseliny (HCl). 4-Nitroanilin se rozpustí v horké 5 - 10 N HCl a nalitím na led se vysráží ve formě amonium hydrochloridu ve velmi jemné formě. Dříve, než se stačí obnovit volná báze ($\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$), provedeme diazotaci připuštěním 5N NaNO_2 . Vznik roztoku indikuje konec diazotace.

Diazotace nitrosylsírovou kyselinou

Provádí se u velmi slabě bázičických aminů, takových jako jsou na obrázku 13.7.

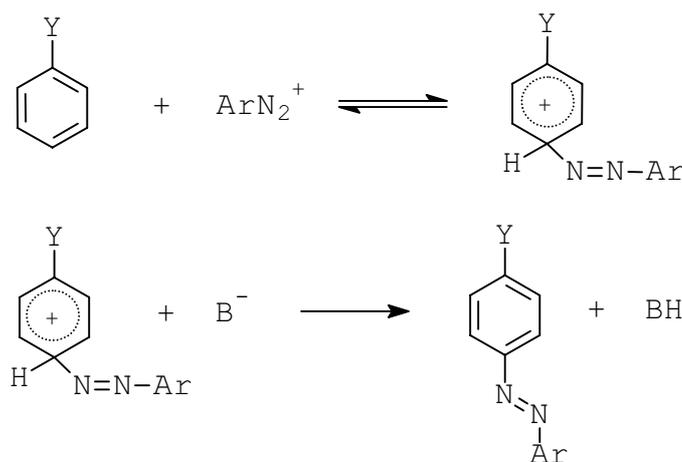


Obrázek 13.7 Slabě bázičické aktivní komponenty

Tyto aktivní komponenty diazotují tak, že do diazotační kádě se předloží obvykle 10%tní nitrosylsírová kyselina (vznikne vnesením ekvivalentu NaNO_2 do koncentrované H_2SO_4 , nutno externě chladit na $5-10^\circ\text{C}$) a za chlazení se vnáší postupně aktivní komponenta. Posléze se reakční směs nechá míchat několik hodin. Kyselina sírová nejen že rozpouští výchozí aktivní komponentu (pracuje se v homogenní fázi), ale navíc svými dehydratačními účinky (při diazotaci odpadá reakční voda) napomáhá reakci. Vzniklý roztok diazoniové sloučeniny se pak použije do kopulace.

13.2 Kopulace

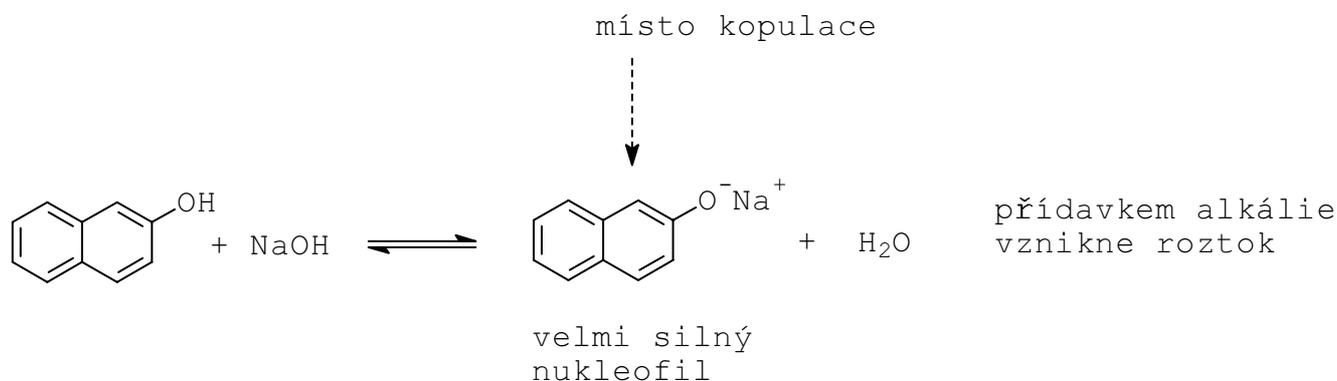
C-kopulace na sp^2 hybridizovaném uhlíku jsou nejdůležitější reakce diazoniových solí, protože vedou k azobarvivům. Protože diazoniový kationt je velmi slabý, znamená to, že reakce probíhá pouze tehdy, je-li aktivovaný komplex stabilizován elektron-donorní skupinou (obrázek 13.8), navíc se použije přídavek nějaké báze (alkálie) - jedná se o bázičickou katalýzu.



Obrázek 13.8 Mechanismus azokopulační reakce

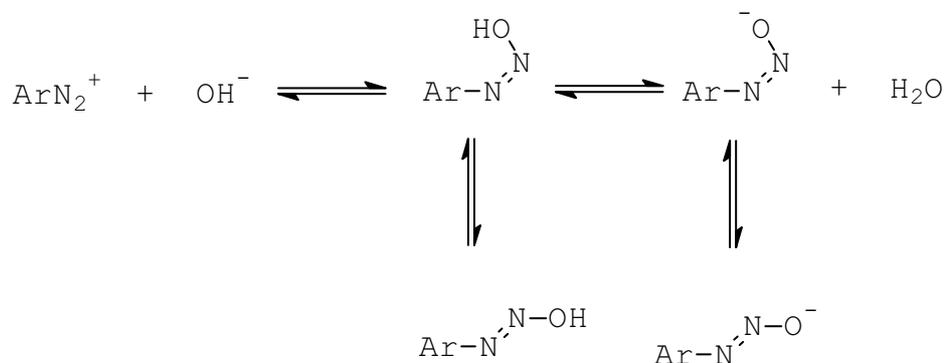
Jako pasivní komponenty se proto používají aromatické aminy, fenoly, naftoly, pyrazolony, acetoacetanilidy.

Aromatické hydroxysloučeniny jsou v alkalickém vodném roztoku v rovnováze zobrazené na obrázku 13.9.



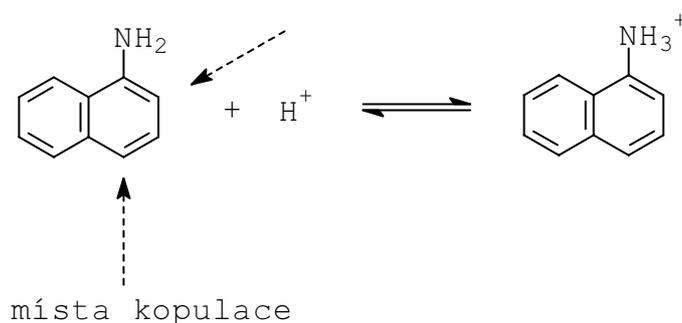
Obrázek 13.9 Rovnováha mezi naftolem a naftolátem
($\text{pK}_a \approx 10$)

Protože sloučeniny tohoto typu kopulují jako enoláty (ArO^-), roste rychlost kopulace s rostoucím pH. Ideální oblast pH kopulace fenolů a naftolů je mezi 8-12. Vyšší pH pak už kopulaci zpomalí díky vzniku diazohydroxidu a diazotátu (obrázek 13.10). V kyselé oblasti pH rychlost kopulace prudce klesá a lze říci, že při $\text{pH} < 3$ je takřka nulová.



Obrázek 13.10 Acidobázické rovnováhy diazoniových sloučenin kombinované s přeměnami Z - E

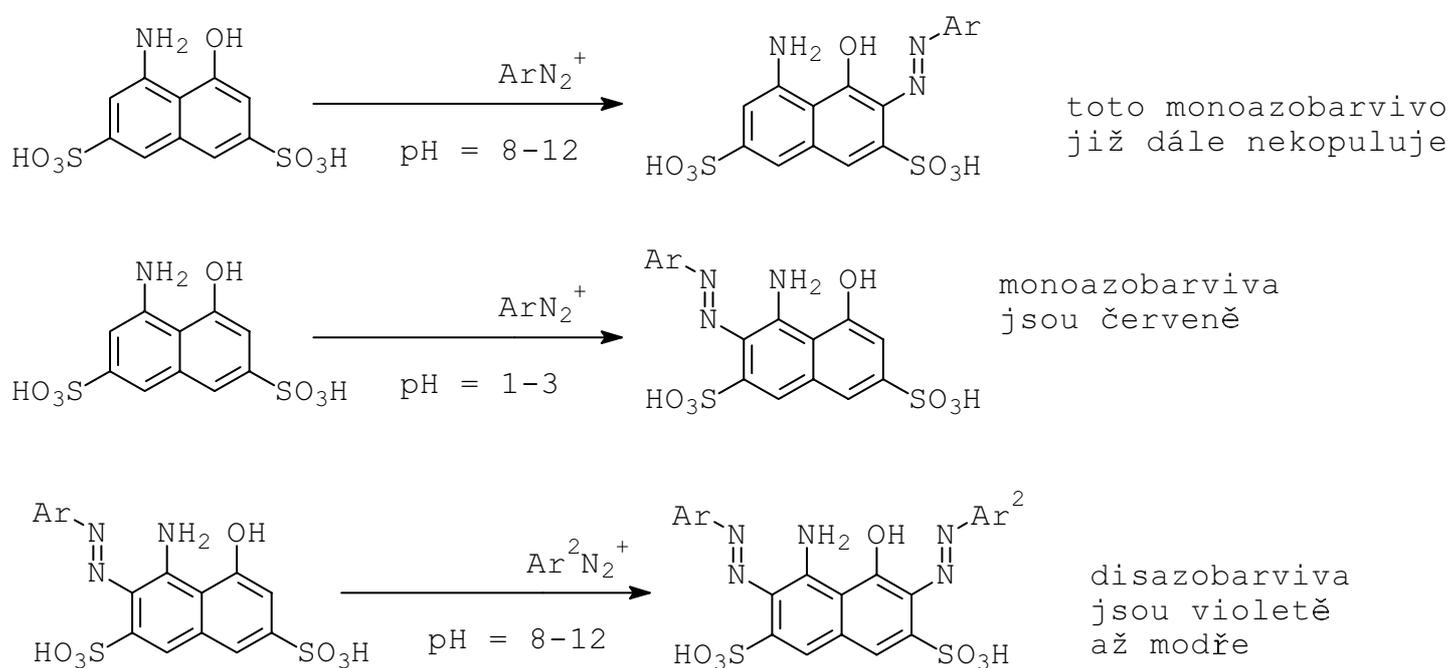
Pro aromatické aminy, které mají své pK_a v mírně kyselé oblasti pH (obrázek 13.11) roste rychlost kopulace s rostoucím pH a to tak, že maximální rychlost kopulace je v oblasti $\text{pH} = 4,5 - 11$.



Obrázek 13.11 Rovnováha mezi aminem a jeho amoniovou sloučeninou

Při vyšším pH opět rychlost klesá. Aromatické aminy na rozdíl od fenolů a naftolů kopulují i v oblasti silně kyselé (samozřejmě pomaleji). Toho se využívá při syntézách azobarviv, založených např. na H-kyselině (obrázek 13.12).

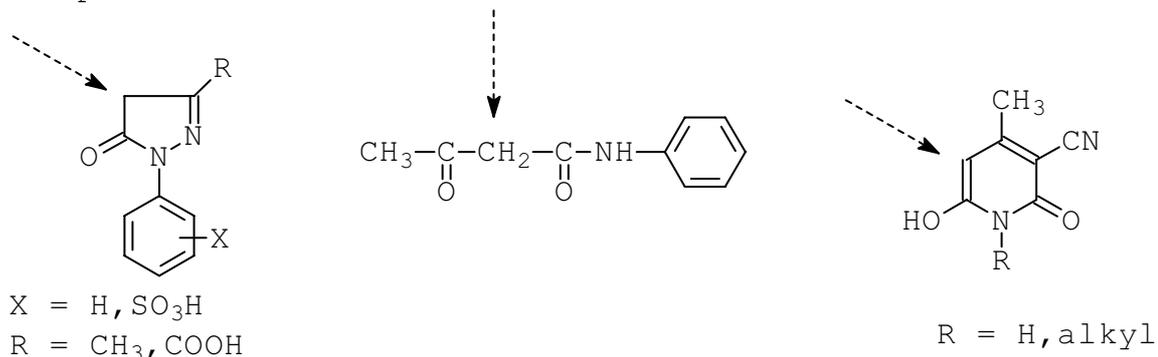
Pasivní komponenty, které mohou kopulovat do dvou poloh nazýváme bifunkční.



Obrázek 13.12 Azobarviva založená na H-kyselině (vliv pH na kopulační reakci)

V barvářském průmyslu existují ještě řada dalších pasivních komponent, kde nejpoužívanější jsou v obrázku 13.13.

místo kopulace



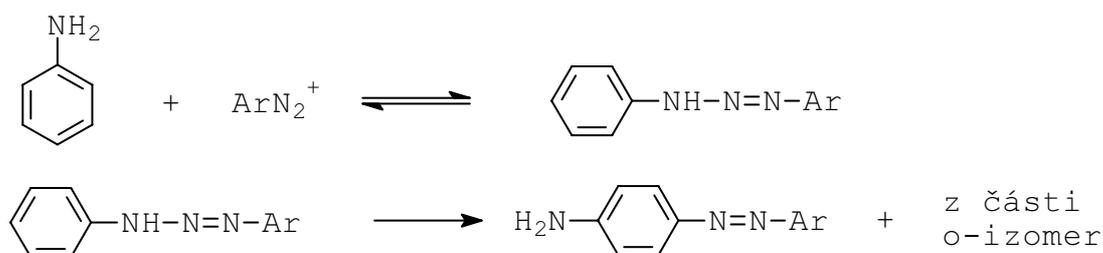
Obrázek 13.13 Příklady některých pasivních komponent (používají se pro syntézu velmi stálých žlutí až oranží)

Technologicky se kopulace obvykle provádí tak, že v míchané kádě se rozpustí pasivní komponenta ve vodě (přidavkem alkálie), přidá se led, tak, aby teplota reakční směsi byla 0-5°C a za míchání se připustí roztok (či suspenze) diazoniové sloučeniny. Během reakce se kontroluje a upravuje pH na požadovanou hodnotu přidavkem alkálií (roztok NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH).

Po skončení reakce, pokud se jedná o barvivo vodorozpustné, se obvykle z roztoku vysolí (20% soli na hmotnost vody), odfiltruje a usuší. V tzv. mísírně barviv se posléze barvivo umele, nanuancuje (úprava odstínu přidavkem jiných barviv) a nastaví síla barviva na konstantní hodnotu (přidavkem NaCl, sody, občas cukru, apod.).

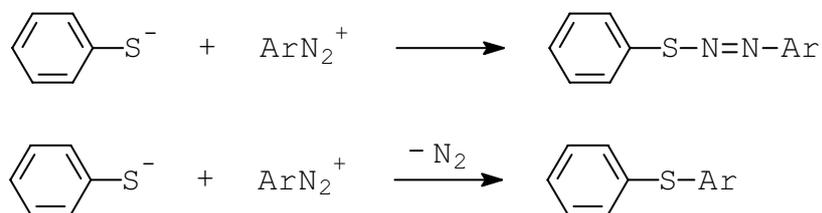
Poznámka: pozornému čtenáři jistě neunikla jedna zajímavá věc. Proč se jako pasivní komponenty nepoužívají thiofenoly, když skupina SH, resp. S⁻ je silnou elektron-donorní skupinou. Je tomu tak proto, že vedle C-kopulací existují i další kopulace, např. N-kopulace, O-kopulace, P-kopulace, a také S-kopulace.

Nejprve se zastavíme u N-kopulace. V anilinu největší elektronová hustota je na dusíku, takže elektrofil vstupuje na dusík za tvorby triazenů. Naštěstí se jedná o rovnovážnou reakci, kdy triazen za mírně alkalických podmínek přesmykuje nevratně na stabilní azosloučeninu (obrázek 13.14).



Obrázek 13.14 Vznik triazenu a jeho přesmyk

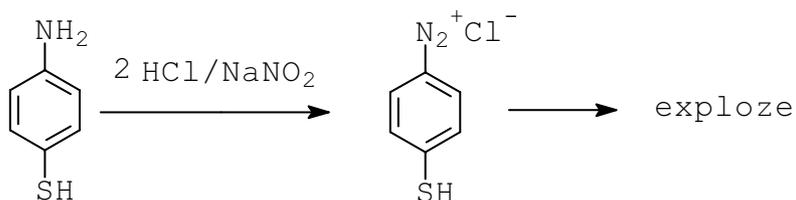
Naprostu obdobně je tomu u O- a P-kopulací. Vyjimku tvoří S-kopulace, kde produkt této reakce je stabilní (S-kopulace je reakce nevratná) (obrázek 13.15), navíc současně probíhá dediazotace za vzniku diarylsulfidu).



Obrázek 13.15 Produkty S-kopulace (diazotioether a diarylsulfid)

Vysvětlení tohoto jevu spočívá v tom, že thioalkoholové anionty jsou silnější nukleofily než kyslíkové analogy, a proto diazothioethery jsou stabilnější než diazoethery.

Jako poslední poznámku uvádíme, že může vzniknout otázka, zda-li by nešel diazotovat aromatický amin obsahující ve své molekule skupinu SH. Diazotovat jej lze, problém je v tom, že SH skupina způsobí explozivní rozklad vznikající diazoniové sloučeniny (obrázek 13.16) i ve vodném roztoku.



Obrázek 13.16 Nedoporučená diazotace