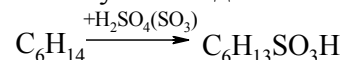
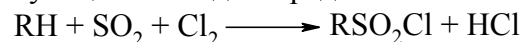


7.6.3. Сульфирование и сульфохлорирование алканов

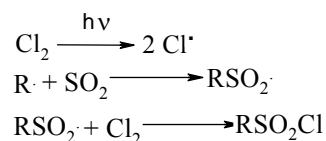
Алкановые углеводороды реагируют только с концентрированной серной кислотой, содержащей более 20 % SO₃, образуя сульфокислоты. Так, н-гексан образует гексансульфоновую кислоту с выходом 40 %:



Сульфокислоты можно получить также совместным действием оксида серы (IV) 70 % и кислорода (30 %) под влиянием УФ-облучения. Сульфокислоты не способны к дальнейшим химическим превращениям, поскольку их нельзя нагреть до высокой температуры без разложения. Соли щелочных металлов сульфокислот термически более устойчивы и могут нагреваться без разложения при 200-300 °С. Для получения таких солей используется реакция сульфохлорирования – одновременное действие сернистого ангидрида и хлора на алкановые углеводороды в условиях ультрафиолетового облучения или в присутствии веществ, образующих свободные радикалы:



В промышленности эту реакцию используют при сульфохлорировании когазина (синтетического бензина). Процесс представляет собой типичную радикально-цепную реакцию:



При действии щелочи сульфохлориды образуют соли сульфокислот RSO₂ONa, обладающие поверхностно-активными свойствами, которые применяются в качестве моющих средств.

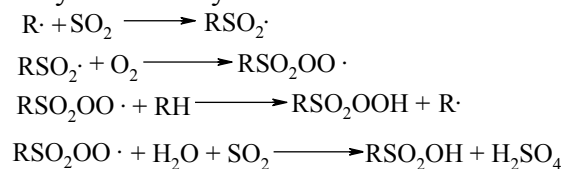


Действием аммиака на сульфохлориды получают алифатические сульфамиды:



С такими аминами, как анилин, диэтиламин сульфохлориды дают N-алкилированные сульфонамиды. Сульфохлориды реагируют также легко с фенолятами, алкоголятами, давая соответствующие алкилсульфокислые эфиры. Продукт превращения алкильного радикала (12-16 атомов С) с фенолятом натрия является хорошим пластификатором для поливинилхлорида.

Для получения алкилсульфокислот может применяться реакция сульфоокисления, которая также протекает по радикальному механизму:



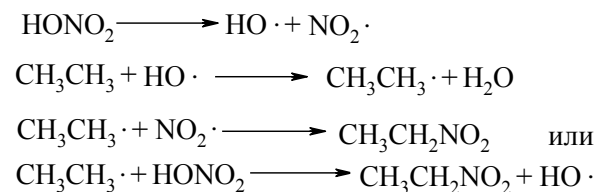
Реакционная способность атомов водорода в различных положениях при сульфохлорировании изменяется следующим образом:

втор.- > перв.- > трет.-

7.6.4. Нитрование алканов

В промышленном масштабе алканы нитруют в газовой фазе 40-70 %-ной азотной кислотой при температуре 350-500 °С или в жидкой фазе 50-70 %-ной кислотой при температуре 100-200 °С. В качестве нитрующего агента применяется также четырёхокись азота (N₂O₄), которая смешивается с алканами в любых соотношениях.

Реакция протекает по цепному механизму:



При прямом нитровании образуются смеси различных