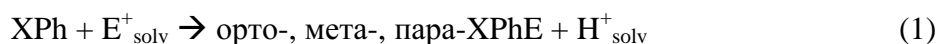


СУЛЬФИРОВАНИЕ АЛКИЛ- И ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Крылов Е.Н., Вирзум Л.В.

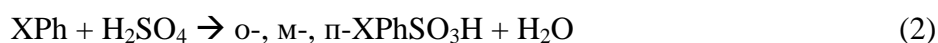
При сульфировании алкил- и диалкилбензолов серной кислотой в органических растворителях позиционная и субстратная селективности меняются в зависимости от относительного количества растворителя. Малая субстратная селективность сопровождается высокой позиционной селективностью, что связано с изменением механизма реакции. Тионилхлорид и бинарные растворители на его основе обеспечивают наибольшую пара-ориентацию сульфогруппы, которая определяется стерическим эффектом алкильных заместителей.

Ароматические углеводороды представляют собой один из наиболее важных классов нефтехимических продуктов, поэтому их функционализация до сих пор представляет собой актуальную задачу, в том числе при синтезе изомерных продуктов. Использование растворителей, как обычных, так и бинарных, является одним из способов управления результатом реакций электрофильного замещения [1]. При этом вследствие изменения сольватации реагентов и переходных состояний меняется как субстратная, так и позиционная селективность реакций ароматического электрофильного замещения (1). Здесь E^+ - электрофил.



Это позволяет получать продукты с повышенным содержанием отдельных изомеров (орто-, мета-, пара-изомеров при одном заместителе X), а также селективно выделять ароматические углеводороды из их смесей, что используется, например, при производстве мета-ксилола из каменноугольного ксилола методом селективного сульфирования-десульфирования.

Модельной реакцией при исследовании влияния относительного количества и вида растворителя на ориентацию при сульфировании алкилбензолов $C_1 - C_4$ и диалкилбензолов выбрана реакция (2), где $X = Me$.



Выбор толуола обусловлен его практической значимостью. Кроме того, $-CH_3$ обладает минимальными стерическими препятствиями при орто-замещении, что увеличивает чувствительность орто-/пара-ориентации к стерическим препятствиям при орто-замещении и позволяет отделить влияние сольватационных факторов от электронных эффектов заместителей.

Выбор растворителей обусловлен их способностью связывать выделяющуюся в реакции воду ($SOCl_2$ [2], Ac_2O) и наличием экспериментального материала по сульфированию некоторых углеводородов в $PhNO_2$. Первые два представляются предпочтительными, в особенности $SOCl_2$ в связи с высокой степенью пара-ориентации [3] и легкостью отделения побочных (газообразных) продуктов реакции (3), образующихся при связывании воды.



Экспериментальные данные таблицы 1 показывают, что увеличение относительного количества растворителя (N) до 2 моль на моль MePh и H₂SO₄ приводит к постепенному установлению постоянства состава смеси образующихся изомеров толуолсульфокислот вследствие перехода от сернокислотной среды к среде растворителя.

Таблица 1.
Влияние относительного количества растворителя (N, моль на моль MePh) на региоселективность реакции сульфирования MePh (1 моль) 100%-ной H₂SO₄ (1 моль) при 50⁰ С. Время реакции τ = 60 мин.

Растворитель	N	Изомерный состав сульфокислот толуола, % от суммы		
		Орто-	Мета-	Пара-
Ac ₂ O	0	28.6	3.4	63.0
	0.5	11.6	1.5	86.9
	1.0	15.8	0.9	83.3
	1.2 5	10.0	1.4	88.6
	2.0	10.1	1.7	88.2
	3.0	9.0	1.7	89.3
	4.0	9.3	0.7	90.0
	8.0	10.2	2.8	87.3
SOCl ₂	0	28.6	3.4	63.0
	0.5	17.5	1.1	81.4
	1.0	10.8	0.3	88.9
	1.2 5	9.0	0.3	90.7
	2.0	11.5	2.0	86.4
	2.2 5	9.7	2.3	88.0
	2.7 5	6.9	0.3	92.8
	3.0	13.1	3.7	83.2
	4.0	8.5	1.3	90.2

Далее сульфирование толуола проводили промышленной 96%-ной серной кислотой как наиболее доступной. Характер изменения изомерного состава толуолсульфокислот при изменении состава бинарного растворителя свидетельствует о существенной роли сольватационных эффектов при ориентации сульфогруппы (таблица 2).

Усиление сольватации сульфорирующей частицы уменьшает стерически затрудненное орто-замещение, поэтому пара-изомер образуется в весьма больших количествах (до 95-96%), что для толуола при обычном электрофильном замещении нехарактерно. Как известно, при сульфировании в среде серной кислоты и особенно при нитровании доля орто-изомера в продуктах может достигать 50-60 % [4].

Зависимость изомерного распределения от состава смешанного растворителя не является гладкой и имеет экстремумы, при которых пара-замещение наиболее велико. В частности, в эквимолярной смеси Ac₂O-PhNO₂ и близких к ней по составу наблюдается весьма высокая степень пара-замещения. Аналогичная картина имеет место для бинарной системы PhNO₂-SOCl₂, однако в ней максимум пара-замещения приходится на мольное соотношение этих растворителей 0.4:1.6 (на моль толуола).

Таблица 2

Сульфирование толуола 96%-ной H₂SO₄ в бинарных органических растворителях:.
T = 50° C (τ = 60 мин). Соотношение C₇H₈:H₂SO₄ = 1:1 (моль/моль).

Молей растворителя на моль толуола			Изомерный состав сульфокислот в % от суммы		
Ac ₂ O	PhNO ₂	SOCl ₂	Орто-	мета-	Пара-
0.4	3.6		11.2	3.1	85.7
0.8	3.2		9.9	2.1	88.0
1.2	2.8		5.0	1.1	93.9
1.6	2.4		6.2	1.3	92.5
2.0	2.0		3.9	0.9	95.2
2.4	1.6		2.8	0.6	96.6
2.8	1.2		6.3	1.3	92.4
3.2	0.8		4.2	0.7	95.1
3.6	0.4		7.0	2.1	90.9
0.0	2.0		13.0	2.0	85.0
2.0	0.0		10.3	1.7	88.0
	0.0	2.0	12.4	2.0	85.6
	0.2	1.8	13.2	1.8	85.0
	0.4	1.6	1.3	2.4	96.3
	0.6	1.4	8.5	1.8	89.7
	0.8	1.2	9.6	1.9	88.5
	1.0	1.0	15.5	3.0	81.4
	1.2	0.8	14.5	2.5	83.0
	1.4	0.6	8.2	1.3	90.5

Влияние растворителя наблюдается не только на позиционной, но и на субстратной селективности. Эффекты среды представляют собой достаточно сложную картину, однако в первом приближении изменение субстратной селективности может быть объяснено подавлением орто-ориентации, вследствие сольватации реагента и увеличения его относительных размеров [5] (комплекс SO₃ с SOCl₂ имеет энергию связывания порядка 16 ккал/моль, оценка методом AM1, программа MOPAC ver. 6.0, RMS-градиент 0.01 ккал/моль*Å) и изменением свойств π-системы субстрата при электрофильной сольватации [6].

Уменьшение степени орто-замещения при увеличении размера заместителя (при переходе к EtPh и i-PrPh, табл. 3) указывает на определяющую роль стерических эффектов алкильных заместителей при ориентации сульфогруппы, поскольку индукционный эффект этих заместителей, в большей степени воздействующий на орто-положение, в этом ряду заместителей увеличивается. Увеличение степени орто-замещения при увеличении температуры (обычно наблюдается противоположный эффект) это предположение подтверждает, так как энтальпия активации пара-замещения в алкилбензолах больше таковой при орто-замещении [5], а график в координатах lg(2П-/O-) vs 1/T нелинеен.

Данные по относительной реакционной способности бензола, толуола и мета-ксилола приведены в таблице 4. Использование растворителя, с одной стороны, нивелирует различие в реакционной способности. Значительную роль, вероятно, играет устранение гетерогенности процесса, которое имеет место при обычном сульфировании в среде серной кислоты вследствие ограниченной растворимости в ней углеводородов.

Таблица 3

Влияние температуры и размера заместителя при сульфировании XPh (X = Me, Et, i-Pr) 100% серной кислотой (1 моль) в As₂O (2 моль).

№	X	T, °C	Изомерный состав XPhSO ₃ H, % от суммы		
1	Me	25	5.5	2.0	92.5
2	Me	50	10.2	2.8	87.0
3	Me	75	13.1	3.4	85.5
4	Et	25	3.9	3.3	92.8
5	Et	50	5.5	3.7	90.8
6	Et	75	6.1	3.9	90.0
7	i-Pr	25	0.2	4.7	95.1
8	i-Pr	50	1.5	4.9	93.6
9	i-Pr	75	2.4	5.2	92.4

С другой стороны, наблюдается некоторая дифференциация свойств, поскольку толуол приближается по реакционной способности к пара-ксилолу, а орто-ксилол - к мета-ксилолу вследствие сходства структур. Толуол и пара-ксилол имеют соответственно два и четыре орто-положения, введение сульфогруппы в которые затруднено стерически, а орто- и мета-ксилолы имеют 4-положение, открытое для атаки сульфидирующим реагентом. На данной стадии исследования остается непонятным, почему субстратная селективность при сульфировании в растворителях (так же как и при нитровании и бромировании [7]) не увеличивается вследствие естественного уменьшения активности сульфидирующего реагента, а уменьшается. Подобное явление формально противоречит соотношению активность/селективность и, вероятно, свидетельствует о смене механизмов реакций электрофильного замещения, протекающих в органических растворителях.

Малая субстратная селективность (таблица 4) сопровождается достаточно высокой региоселективностью (таблица 2). Аналогичная картина наблюдается для нитрования и бромирования алкилбензолов [8]. Представляется вероятным, что эти селективности определяются не одной и той же стадией образования σ -комплекса, как при классическом электрофильном замещении, а различными, что соответствует реализации механизма одноэлектронного переноса (SET) [9]. Известно, что при нитровании толуола ацетилнитратом в CCl₄ реализуется классический ArS_E2-механизм, а при гидроксильном нитровании - SET [10], и что одноэлектронный перенос может инициироваться движением молекул органического растворителя [11].

Таблица 4

Конкурентное сульфирование эквимолярной смеси XPh (X = H, Me, 1,3-Me₂) 100%-ной H₂SO₄ (1 моль/моль суммы XPh) в Ac₂O (N моль/моль суммы XPh).

T	N	τ	Состав сульфокислот (XPhSO ₃ H) в % от суммы							
			H	2-Me	3-Me	4-Me	2,5-Me ₂	2,4-Me ₂	2,3-Me ₂	3,4-Me ₂
25	0.0	60	-	1.0	-	3.6	17.9	55.4	4.4	17.4
	1.0	85	0.1	1.3	-	10.2	10.8	38.2	1.7	37.7
	1.5	65	-	1.1	-	8.7	9.4	41.4	1.6	37.8
	2.0	60	-	0.5	-	5.6	8.8	44.7	1.8	38.5
	3.0	55	0.6	1.1	-	8.9	8.9	46.3	1.2	33.0
75	0.0	60	4.9	5.4	0.5	20.6	15.9	25.1	2.3	25.3
	1.0	60	0.5	2.5	0.4	19.3	29.8	22.5	1.1	23.5
	1.5	60	-	1.9	-	18.9	20.7	28.7	0.7	30.1
	2.0	60	1.2	2.2	0.3	16.0	13.7	34.3	1.0	31.3
	2.5	60	-	0.4	-	6.3	17.5	47.4	1.0	27.5
	3.0	60	0.8	0.8	-	11.8	12.2	40.2	2.1	31.4

Экспериментальная часть

Анализ сульфокислот на изомерный состав проводили методом ГЖХ после перевода их в сульфонилфториды (**I**) через натриевые соли (нейтрализация и высушивание) и сульфонилхлориды (действием PCl₅ и SOCl₂). Последние при обработке KHF₂ образуют летучую форму сульфокислот (**I**), пригодную для анализа методом ГЖХ [12]. Прибор ЛХМ-80, модель 6. Газ-носитель H₂, 30 мл/мин. Питание и формирование пламени пламенно-ионизационного детектора осуществляли микрокомпрессором МК-Л2 для создания требуемого соотношения потоков H₂ и воздуха (1:10). Колонка 1000 мм x 3 мм, неподвижная жидкая фаза полинитрилсилоксан ХЕ-60, 5%, на хезасорбе N-AW-HMDS. Температура термостата колонок 120, испарителя 150, детектора 130° С. Чувствительность ИМТ-05 5*10⁻¹⁰ А.

Сульфирование толуола и ксилолов (10 ммоль) проводили в трехгорловой колбе при интенсивном перемешивании для устранения влияния гетерогенности процесса. Предварительными экспериментами показано, что при числе оборотов пропеллерной мешалки более 800-900 об/мин среда становится квазигомогенной, а выход сульфокислот и изомерный состав их не зависят от числа оборотов при его дальнейшем увеличении.

Во всех случаях сульфорирующий реагент (10 ммоль в пересчете на чистую H₂SO₄) добавляли в течение 10 мин к раствору углеводородов в бинарном растворителе. В этих условиях температура реакционной массы при термостатировании в приборе УТ-15 не изменялась более чем на 0.1° С.

Литература

- [1] Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 237 с.
- [2] Gilbert E.E. // *Synthesis*. 1969. N 1. P. 3 - 10.
- [3] Крылов Е.Н., Хутова Т.А. // *ЖОХ*. 1977. Т. 47. Вып. 10. С. 1601 - 1605.
- [4] Крылов Е.Н. Селективность реакций электрофильного замещения в алкилбензолах. / В сб. «Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений». (Серия «Панорама современной химии России»). Ярославль. 2005.
- [5] Крылов Е.Н. Образование и реакционная способность органических производных сульфонильной серы и родственные реакции. Дисс. . . . докт. хим. наук. Иваново. 2003. 383 с.
- [6] Зарайский А.П., Качурин О.И. // *Реакц. способн. орг. соедин.* 1973. Т. 10. Вып. 1. С. 57 - 72; Качурин О.И., Зарайский А.П. // *Укр. хим. ж.* 1973. Т. 39. N 1. С. 12 - 16.
- [7] Крылов Е.Н., Вирзум Л.В., Жирова Н.А. IX Int. conf. "The Problems of solvation and complex formation in solutions." Abstracts. Plyos. 2004. P. 214.
- [8] Крылов Е.Н., Вирзум Л.В., Жирова Н.А. Тез. докл. II Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования». Тамбов. 2004. С. 85 - 88.
- [9] Shaik S.S. // *Acta Chem. Scand*. 1990. Vol. 44. N3. P. 205 - 221.
- [10] Рудаков Е.С., Лобачев В.Л. // *Изв. АН СССР, сер. хим. н.* 1987. Вып. 3. N9. С. 25 - 39.
- [11] Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир. 1985. С. 266-268.
- [12] Козлов В.А., Спрысков А.А. // *Изв. вызов. Сер. хим. и хим. технол.* 1968. Т. 11. Вып. 11. С. 785 - 789.