

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНАНТРЕНА ИЗОПРОПИЛМЕЗИЛАТОМ В СИСТЕМЕ НИТРОБЕНЗОЛ — МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА

О. И. Качурин, Н. А. Зарайская

В данной работе продолжено начатое ранее [1] исследование реакционной способности полициклических аренов при кислотнo-катализируемом изопропилировании. Изучена начальная ориентация и измерены относительные (по бензолу) скорости моноизопропилирования фенантрена изопропилмезилатом в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{PhNO}_2$ (1,0—9,4 моль/кг кислотного компонента) при 298 К.

Изомерный состав моноизопропилпроизводных фенантрена определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Поскольку не удалось найти условий для четкого разделения всех пяти изомеров, анализ проводили с использованием двух колонок (I и II). При анализе на колонке I 2-изомер выходил общим пиком с 9-изомером, а на колонке II — с 1-изомером. Из табл. 1 видно, что изомерное распределение в широких пределах конверсии субстрата не зависит от времени реакции. Это свидетельствует об отсутствии влияния изомеризации и повторного алкилирования на изомерный состав моноизопропилпроизводных, который ввиду этого может рассматриваться как начальный. Из таблицы следует также, что соотношение изомеров не зависит, в пределах точности определения, от состава системы $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{PhNO}_2$.

Установленный нами изомерный состав изопропилфенантронов (см. табл. 1) отличен от найденного в работе [2], где в продуктах катализируемого хлористым алюминием изопропилирования фенантрена не обнаружены 1- и 4-изомеры, а остальные (9, 2 и 3) присутствовали в приблизительно равных количествах.

Таблица 1

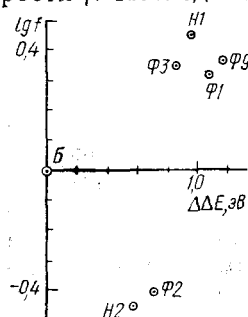
Изомерный состав продуктов моноизопропилирования фенантрена в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{PhNO}_2$ ($T=298$ К)

Начальные концентрации, моль/кг			Конверсия фенантрена, %	Время, кс	Изомерный состав моноизопропилфенантронов, %				
CH ₃ SO ₃ H	C ₁₄ H ₁₀	i-PrMes			1	2	9	3	4
Колонка I									
1,4	0,12	0,07		14,4	28,4		36,3	29,5	5,8
1,6	0,40	0,20	17	12,6	28,1		35,9	29,9	6,1
			33	36,0	29,2		35,0	30,0	5,8
7,9	0,03	0,02	9	0,9	28,7		36,6	30,8	3,8
			15	1,8	28,6		35,9	31,9	3,5
8,7	0,075	0,048	8	0,36	27,5		35,9	32,0	4,5
			27	1,08	27,8		36,1	32,3	3,8
9,4	0,04	0,04	10	0,3	30,6		34,7	30,7	4,0
			18	0,6	29,6		34,6	31,8	3,9
			40	1,2	30,6		35,5	31,1	2,3
Среднее*					28,7±1,0		35,7±0,8	30,5±0,9	5,0±1,1
Колонка II**									
							35,6±1,8	31,5±1,1	28,4±2,3
Расчетные значения состава					28,7±1,0	5,1±1,0	31,1±1,3	30,1±0,6	5,0±1,1

* По всем концентрациям $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; приведены интервалы при уровне надежности 0,95; ** средние значения для концентраций $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 5,3—9,3 моль/кг.

Относительную реакционную способность фенантрена в изопропилировании изучали методом конкурирующих реакций в паре с бензолом. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что относительная скорость изопропилирования ($k_{\Phi}/k_{\text{Б}}$) в пределах точности эксперимента не зависит от состава системы, соотношения концентраций участников реакции и глубины превращения.

Полученные в работе данные суммированы в табл. 3, в которой представлены также вычисленные значения факторов парциальной скорости f . Последние указывают на то, что в ядре фенантрена позиции 2 и 4 являются менее активными, чем единичная позиция бензола. Если для позиции 4 этот факт можно было бы объяснить стерическими затруднениями, то для позиции 2 (так же, как для β -позиции нафталина [1]) эффект должен быть обуслов-



Отсутствие линейности между логарифмами факторов парциальной скорости изопропилирования и относительными энергиями катионов AgCH_2^+ [3] (Б — бензол, Н — нафталин, Ф — фенантрен; цифры у точек указывают номер позиции).

лен только электронными факторами. Реакционная способность такого типа не описывается существующими эмпирическими (σ^+_{Ag} -константы) или теоретическими (энергии локализации и т. п.) индексными подходами. В качестве примера, иллюстрирующего отсутствие корреляции, на рисунке показано нанесение $\lg f$ изопропилирования нафталина [1] и фенантрена против относительных энергий соответствующих катионов AgCH_2^+ (метод ППДП/2) [3]. Очевидно, реакции такого типа, как описываемое здесь изопропилирование полициклических аренов, отличаются

Таблица 2

Относительные (по бензолу) скорости алкилирования фенантрена изопропилмезилатом в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{PhNO}_2$ при 298 К

Начальные концентрации, моль/кг				Конверсия $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, %	Количество опытов	$\frac{k_{\Phi}^*}{k_{\text{Б}}}$
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	C_6H_6	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	<i>i</i> -PrMes			
1,0	0,26	0,18	0,34	43—69	6	$2,2 \pm 0,3$
1,2	0,23	0,24	0,43	49; 76	2	$2,3 \pm 0,2$
2,4	0,14	0,06	0,14	72; 77	2	3,4
4,5	0,08	0,01	0,10	73	1	2,8
7,3	0,20	0,09	0,20	56	1	2,1
$8,05 \pm 0,05$	0,10	0,04	0,17	63; 72	2	$2,6 \pm 0,9$
8,2	0,27	0,18	0,35	65; 66	2	$2,4 \pm 0,1$
8,2	0,10	0,04	0,17	69	1	2,3
$9,0 \pm 0,2$	0,08	0,035	0,10	51—72	4	$2,6 \pm 0,5$

Среднее ** $2,5 \pm 0,2$

* Стандартные отклонения; ** доверительный интервал при уровне надежности 0,95.

Таблица 3

Позиционная реакционная способность фенантрена при алкилировании изопропилмезилатом в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{PhNO}_2$ при 298 К ($k_{\Phi}/k_{\text{Б}} = 2,5 \pm 0,2$)

Позиция	Изомерный состав, %	f	Позиция	Изомерный состав, %	f
1	$28,7 \pm 1,0$	$2,16 \pm 0,28$	4	$5,0 \pm 1,1$	$0,37 \pm 0,05$
2	$5,1 \pm 1,0$	$0,39 \pm 0,11$	9	$31,1 \pm 1,3$	$2,32 \pm 0,32$
3	$30,1 \pm 0,6$	$2,26 \pm 0,26$			

ся от обычных реакций электрофильного замещения внутренним механизмом элементарного акта. Кажется вероятным, что общая скорость реакции изопротилирования лимитируется стадиями π -связывания, а распределение изомеров определяется конкуренцией между отдельными позициями молекулы субстрата при превращении π -комплексных интермедиатов в σ -комплексные. Теория подобных превращений еще не разработана.

Методика постановки опытов и расчета относительных скоростей описана ранее [4]. ГЖХ-анализ остаточных количеств ароматических субстратов проводили на 3-метровой колонке с 5 % эластомера SE-30 на хезасорбе-AW (343 К для бензола и 443 К для фенантрена). При определении бензола и фенантрена в качестве внутренних стандартов применяли толуол и дибутилфталат соответственно и расчеты проводили с использованием калибровочных графиков. Для определения изомерного состава моноизопротилфенантронов методом ГЖХ использовали две колонки: I — 3-метровую набивную с 1,5 % полидиэтиленгликольфталата и 1,5 % эластомера СКТФ-В 803 на хроматоне-N-AW-HMDS ($T=428$ К); II — 50-метровый капилляр с апиезоном-L ($T=483$ К). Относительные времена удерживания изомеров при анализе следующие: на колонке I — 4 : 3 : (2+9) : 1 = 1,00 : 1,15 : 1,29 : 1,37; на колонке II — 4 : 3 : 9 : (1+2) = 1,00 : 1,18 : 1,25 : 1,36. Отнесение хроматографических пиков производили по синтезированным образцам: 9-изопротилфенантрен получали из 9-бромфенантрена, магния и бромистого изопротила по Гриньяру — Вюрцу; 1- и 2-изомеры — по известным методикам [5]. Идентификацию 3- и 4-изомеров проводили, основываясь на различии их устойчивости в реакции изомеризации (~ 30 %-ный раствор AlCl_3 в PhNO_2 , 1 ч при 343—348 К): содержание термодинамически устойчивого 3-изомера возрастало, а лабильный 4-изомер исчезал.

В опытах использовались фенантрен, очищенный зонной плавкой ($T_{\text{пл}}=373,0$ К), и трижды перегнанная в вакууме метансульфокислота.

1. Качурин О. И., Дереза Н. А. Реакционная способность нафталина в кислотно-катализируемом изопротилировании. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 767—770.
2. Исследование состава продуктов алкилирования фенантрена пропиленом и идентификация моноалкилпроизводных / Л. К. Ильина, Л. Н. Пушкина, Н. Л. Дьяченко, Г. Д. Харлампович. — Химия тверд. топлива, 1975, № 4, с. 145—150.
3. Acetolysis reactivities of substituted benzyl and polycyclic arylmethyl *p*-toluenesulfonates. Correlations with SCF- π and CNDO MO method / A. Streitwieser, H. A. Hammond, R. H. Jagow. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, N 17, p. 5141—5150.
4. Качурин О. И., Дереза Н. А. Эффекты среды в реакциях электрофильного ароматического замещения. I. Алкилирование толуола изопротилметилатом в системе нитробензол — метансульфокислота. — Реакцион. способность орган. соединений, 1976, 13, вып. 3, с. 309—317.
5. Haworth R. D., Mavin C. R., Cheldric G. Synthesis of alkylphenantrenes. Pt VI. Attempts to synthesise the hydrocarbon «C₁₆H₁₄» derived from strophanthidin. — J. Chem. Soc., 1934, N 2, p. 454—461.

Ин-т физико-орган. химии и углехимии АН УССР,
Донецк

Поступила 03.07.84