

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 кислотно-катализируемом изопропилировании. Изучена начальная ориентация и измерены относительные (по бензолу) скорости моноизопропилирования фенантрена изопропилмезилатом в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — 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 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — PhNO_2 .

Установленный нами изомерный состав изопропилфенантренов (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.

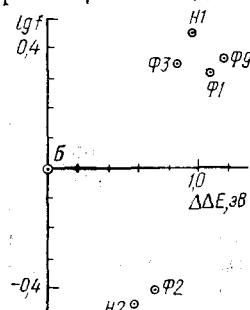
Таблица 1
Изомерный состав продуктов моноизопропилирования фенантрена в системе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — PhNO_2 ($T=298$ К)

| Начальные концентрации, моль/кг | $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ | C_6H_6 | $t\text{-PrMes}$ | Конверсия фенантрена, % | Время, кс | Изомерный состав моноизопропилфенантренов, % | | | | |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------|-----------|----------------------------------------------|----------------|----------------|---------------|---|
| | | | | | | 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* | | | | | | $28,7 \pm 1,0$ | $35,7 \pm 0,8$ | $30,5 \pm 0,9$ | $5,0 \pm 1,1$ | |
| Колонка II** | | | | | | | | | | |
| Расчетные значения состава | | | | | | $35,6 \pm 1,8$ | $31,5 \pm 1,1$ | $28,4 \pm 2,3$ | $4,5 \pm 1,6$ | |
| 28,7 $\pm 1,0$ | | | | | | $5,1 \pm 1,0$ | $31,1 \pm 1,3$ | $30,1 \pm 0,6$ | $5,0 \pm 1,1$ | |

* 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_{ϕ}/k_b) 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 обусловлен

Отсутствие линейности между логарифмами факторов парциальной скорости изопропилирования и относительными энергиями катионов ArCH_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^+_{Ar} -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 ArCH_2^+ (метод ППДП/2) [3]. Очевидно, реакции такого типа, как описываемое здесь изопропилирование полициклических аренов, отличают-

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 | $\frac{k_{\phi}}{k_b}$ |
|----------------------------------|------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ | C_6H_6 | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ | <i>t</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 ($k_{\phi}/k_b=2,5 \pm 0,2$)

| 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 изопропилирования 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 моноизопропилфенантренов 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-изопропилфенантрен получали из 9-бромфенантрена, магния и бромистого изопропила 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 изопропилировании. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 767—770.
2. Исследование состава продуктов алкилирования фенантрена пропиленом и идентификацияmonoалкилпроизводных / 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. 1. Алкилирование толуола изопропилмезилатом 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 alkylphenanthrenes. Pt VI. Attempts to synthesise the hydrocarbon « $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ » 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