

А. М. ЛУКИН

**О РЕАКЦИОННЫХ ФОРМАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ ПРОСТЕЙШИХ ПРОИЗВОДНЫХ (К ТЕОРИИ
СУЛЬФИРОВАНИЯ)**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 6 III 1948)

Для выяснения сущности процесса сульфирования ароматических соединений серной кислотой весьма существенным является разрешение вопроса о том, в какой форме реагирует серная кислота. По этому вопросу существуют две точки зрения: согласно одной серная кислота взаимодействует с сульфируемым веществом как таковая, в виде H_2SO_4 ; согласно другой сульфирующим агентом является серный ангидрид; последний может содержаться в серной кислоте или в свободном состоянии (в олеуме), или возникать из серной кислоты в результате ее диссоциации в условиях сульфирования. В то время как подавляющее большинство исследователей придерживается первой точки зрения (¹⁻⁶, ²⁷), вторую высказал только один Лауэр при исследовании сульфирования антрахинона (⁷, ⁸); этот исследователь, однако, в дальнейшем отказался от своей теории, признав, что даже в олеуме сульфирует H_2SO_4 , а не SO_3 , который только способствует процессу, связывая реакционную воду (⁹). Наконец, по Е. А. Шилову (¹⁰), судя по составу его «критического комплекса», экспериментально не обоснованного, равное значение в процессе сульфирования принадлежит и SO_3 , и H_2SO_4 .

Вполне естественно, что от признания той или иной активной формы сульфирующего агента зависит во многом представление о строении и составе предполагаемых промежуточных продуктов сульфирования. Действующим началом этого процесса признается почти единодушно, как только что было отмечено, серная кислота как таковая, а потому в качестве промежуточных продуктов сульфирования до самого последнего времени принимались разного вида гипотетические продукты присоединения H_2SO_4 к ароматическим соединениям (¹⁻⁶, ²⁷), хотя ни в одном случае они не были ни выделены, ни констатированы. При обсуждении их строения обычно рассматривается природа только сульфируемой компоненты взаимодействия, ее реакционность и активные места молекулы; что же касается сульфирующего реагента, то обычно его принимают за соединение со стабильной формулой H_2SO_4 и, исходя из нее, делают соответствующие умозаключения. Однако такой подход не отражает полностью существа вопроса и является формальным и упрощенным. Для решения этого вопроса необходимо в не меньшей степени принимать во внимание свойства серной кислоты.

Вопрос о составе и строении серной кислоты, в особенности вблизи ее 100% концентрации, по данным литературы, является весьма сложным. Не менее сложным оказывается и вопрос о характере ее взаимодействия с различными веществами, если принимать ее реакционную форму только в виде H_2SO_4 . Эта классическая формула хорошо

оправдывает себя при образовании кислых и нейтральных солей, но во многих других случаях она не отражает всех свойств серной кислоты и не объясняет полностью химизма ее взаимодействия со многими соединениями неорганического и органического состава. При объяснении этих «аномальных» явлений исследователи пришли к выводу, что существуют «разные серные кислоты», что серная кислота содержит лабильно связанный SO_3 наряду с H_2O , что некоторым ее свойствам лучше соответствует комплексная формула общего вида $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$. Так, еще Д. И. Менделеев ⁽¹¹⁾ писал, что «столь обыкновенное и, повидимому, столь прочное вещество, как (100%-ная) серная кислота, разлагается даже при низкой температуре, так как уже (при 40°) выделяет ангидрид».

Далее, к вышеуказанным выводам и притом на основании совершенно разных данных пришли Сакур ⁽¹²⁾, Вилькоккс и Неф ⁽¹³⁾, Домке и Бейн ⁽¹⁴⁾, Ланге ⁽¹⁵⁾, А. Н. Горбов ⁽¹⁶⁾, Баумгартен ⁽¹⁷⁾, об этом же говорят Эфраим ⁽¹⁸⁾ и Лаури ⁽¹⁹⁾. Последний, между прочим, указывает, что содержание свободного серного ангидрида в серной кислоте по мере повышения температуры увеличивается, и «при высоких температурах в серной кислоте, имеющей состав H_2SO_4 , вероятно, содержится и серный ангидрид, и свободная вода».

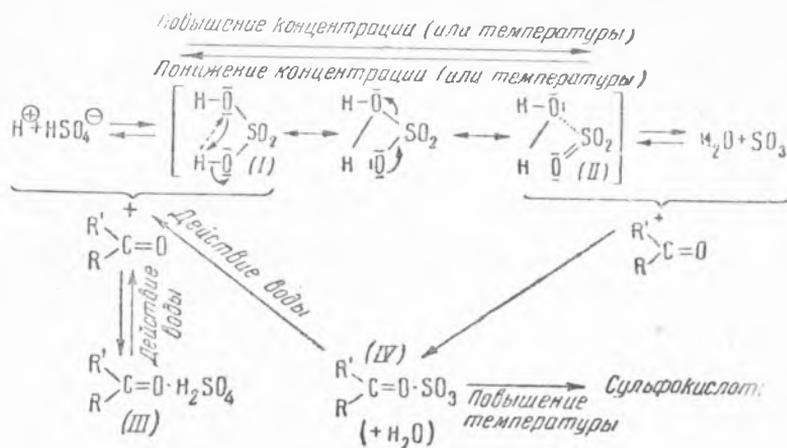
Таким образом, в серной кислоте наблюдается реакционная двойственность: с одной стороны, она реагирует как H_2SO_4 (I), а с другой, — как $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ (II). Ни одна из этих формул не отражает полностью всех свойств серной кислоты и ее реакционной способности, но какая-нибудь из них в отдельных случаях всегда лучше объясняет ее поведение, чем другая. В серной кислоте частично сохраняют свою автономность и SO_3 и H_2O , причем эта автономность проявляется наиболее отчетливо при повышении температуры и при увеличении концентрации кислоты; она даже может в конечном итоге выразиться в непосредственной диссоциации молекулы на указанные компоненты. Двойственность поведения и известная автономность составляющих компонент являются характерными признаками так называемых квази-комплексных соединений, понятие о которых введено А. Н. Несмеяновым с сотрудниками ⁽²⁰⁾, и, может быть, серную кислоту следует рассматривать именно как представительницу этого класса соединений.

Совершенно аналогичное явление, но в более яркой степени мы наблюдаем на примере сернистой кислоты, диссоциация которой на SO_2 и на H_2O по сравнению с серной кислотой, как известно, происходит весьма легко. Разница в этих явлениях несомненно качественная, а не принципиальная, что, между прочим, можно подтвердить разницей в теплотах гидратаций: для SO_3 19 ккал., а для SO_2 0,7 ккал. на г.-мол. ⁽²⁸⁾.

В качестве дополнительно экспериментального материала, подтверждающего указанную двойственность реакционной способности серной кислоты, можно указать на образование полициклокетонами с серной кислотой сульфатов (III) ⁽²¹⁾ и сульфеноксидов (IV) ⁽²²⁾, как это было установлено нами с Г. Б. Заварихиной.

Обращает на себя внимание поразительное совпадение условий, способствующих проявлению в серной кислоте лабильно связанного SO_3 , с условиями, благоприятствующими сульфированию ароматических соединений той же серной кислотой; этими условиями являются, как показала большая практика сульфирования, повышенная концентрация серной кислоты и достаточно высокая температура. С этим можно сопоставить также условия образования полициклокетонами сульфатов и сульфеноксидов: первые могут быть выделены только из относительно разбавленной серной кислоты, тогда как для существования вторых характерна более концентрированная серная кислота. Если же еще принять во внимание установленный нами факт образова-

ния сульфокислот полициклокетонов из их сульфеноксидов, а не из их сульфатов, то сущность взаимодействия полициклокетонов с серной кислотой можно изобразить в виде следующей схемы:



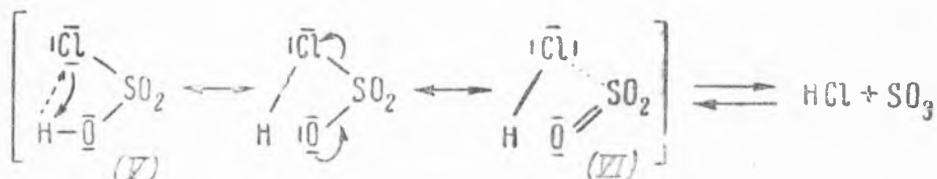
где $\text{R}'-\text{CO}-\text{R}$ — полициклокетоны. Сдвиги в этой системе в ту или другую сторону зависят, в первую очередь, от концентрации серной кислоты, а затем от температуры: понижение концентрации и низкая температура способствуют образованию и выделению сульфатов, повышение концентрации также при низкой температуре благоприятствует образованию сульфеноксидов, а одновременное с этим повышение температуры способствует, кроме того, переходу последних в сульфокислоты. Поведение этих последних в реакционной массе как вторичный процесс рассматривать здесь мы не будем, так как этот вопрос не имеет непосредственного отношения к первичной стадии взаимодействия серной кислоты с полициклокетонами.

В соответствии со всем изложенным можно считать почти несомненным, что промежуточными продуктами сульфирования (хотя бы для ряда полициклокетонov) являются не гипотетические, никем не выделенные продукты присоединения серной кислоты к сульфируемому веществу с якобы нарушением ароматического характера связей какого-нибудь кольца его молекулы, но молекулярно-комплексные соединения типа сульфеноксидов (IV). Подобный взгляд до нас был высказан сначала весьма осторожно Кендаллом и Карпентером (26), а затем вполне определенно Пфейффером (23, 24), но их трактовка состава молекулярно-комплексных промежуточных соединений оказалась ошибочной (21); указанный взгляд на характер промежуточных соединений позднейшими исследователями был почему-то полностью оставлен без внимания.

Как уже было замечено, сульфирование серной кислотой в подавляющем большинстве случаев производится ее концентрированными растворами, т. е. (II). Однако известные случаи, когда сульфлирующее действие серной кислоты может проявиться уже при таких ее концентрациях, при которых количество лабильно связанного SO_3 должно быть весьма мало, и серная кислота начнет, таким образом, реагировать в своей гидратной форме (I). В качестве примера таких соединений, обычно содержащих сильно полярные заместители, можно назвать фенол, который сульфируется достаточно разбавленной серной кислотой. В этих случаях промежуточные продукты сульфирования имеют, по видимому, иной состав и характер, чем сульфеноксиды. Таким образом, с указанными веществами серная кислота может реагировать в своей

гидратной форме, чем еще раз подтверждается двойственность ее природы.

Все сказанное о двойственности действия серной кислоты в значительной мере относится и к ее простейшим производным, как то: метилсерной кислоте, диметилсульфату и хлорсульфоновой кислоте. И для этих соединений можно допустить существование нескольких резонансных форм, одна из которых, например для хлорсульфоновой кислоты (VI), всегда предопределяет возможность последующей диссоциации:



Условия образования указанных соединений, особая легкость их диссоциации при повышенной температуре косвенно подтверждают наличие известной автономности составных частей в их молекулах. Двойственность же их поведения хорошо подтверждается их реакциями, указываемыми ниже. Так, сульфорирующее действие диметилсульфата было исследовано В. Н. Беловым⁽²⁵⁾, который и дал впервые правильное разъяснение данной реакции, приняв для диметилсульфата возможность существования квази-комплексной формы с лабильно связанным SO₃; с другой стороны, метилирующая способность диметилсульфата общеизвестна. Сульфорирующее действие хлорсульфоновой кислоты (VI) используется в технике, но, кроме того, названная кислота применяется в качестве хлорангидризирующего средства (V) для тех же сульфокислот. Все эти данные достаточно хорошо свидетельствуют в пользу признания перечисленных производных серной кислоты квази-комплексными соединениями, причем сульфирование с применением их, видимо, проходит, как и в случае концентрированной серной кислоты, через фазу образования сульфооксидов.

Отмеченная реакционная двойственность серной кислоты и известная автономность составляющих ее компонент характерны не только для серной кислоты и ее простейших производных, но, повидимому, в той или иной степени и для некоторых других неорганических соединений.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
8 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Wieland u. E. Sakellarios, Ber., 53, 201 (1900). ² A. Michael and N. Weiner, J. Am. Chem. Soc., 58, 294 (1936). ³ В. Н. Уфимцев, ПОХ, 4, 157 (1937); Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 83 (1938). ⁴ И. С. Иоффе, там же, № 5, 74 (1938). ⁵ В. А. Измаильский, там же, № 5, 10 (1938). ⁶ Н. Н. Ворожнов, там же, № 5, 97 (1938). ⁷ K. Lauer u. R. Oda, J. prakt. Chem., N. F., 142, 258 (1935). ⁸ K. Lauer u. R. Oda, ibid., 144, 22 (1935). ⁹ K. Lauer u. R. Oda, Ber., 70, 333 (1937). ¹⁰ Е. А. Шилов, ДАН, 18, 643 (1938). ¹¹ Д. И. Менделеев, ЖРФХО, 16, 455 (1884); Основы химии, 2, 1928, стр. 389. ¹² O. Sackur, Z. Elektrochem., 8, 77 (1902). ¹³ O. Willcox, Am. Chem. J., 32, 446 (1901). ¹⁴ J. Domke u. W. Bein, Z. anorg. Chem., 34, 125 (1905). ¹⁵ W. Lange, Ber., 62, 1024 (1929). ¹⁶ А. И. Горбов, ЖПХ, 3, 1233 (1930). ¹⁷ P. Baumgarten, Ber., 64, 150 (1931). ¹⁸ С. Эфраим, Неорганическая химия, ч. II, 1933, стр. 43—69. ¹⁹ Т. Лаури, Неорганическая химия, 1, 1935, стр. 357—360. ²⁰ А. Н. Несмеянов, Усп. хим., 14, 261 (1945). ²¹ А. М. Лукин и Г. Б. Заварихина, ДАН, 58, № 9 (1947). ²² А. М. Лукин и Г. Б. Заварихина, ДАН, 55, 63 (1947). ²³ P. Pfeiffer u. P. Negreani, Ber., 50, 1465 (1917). ²⁴ P. Pfeiffer, Organische Molek. Verbindungen, 1927, S. 397. ²⁵ В. Н. Белов и И. В. Мачинская, Тр. хим. технолог. ин-та им. Менделеева, в 12, 12 (1947). ²⁶ J. Kendall and C. Carpenter, J. Am. Chem. Soc., 36, 2493 (1914). ²⁷ Г. И. Гершзон, ЖОХ, 14, 447 (1944). ²⁸ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1, 1945, стр. 295 и 304.