

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 (<sup>1-6</sup>, <sup>27</sup>), вторую высказал только один Лауэр при исследовании сульфирования антрахинона (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>); 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 (<sup>9</sup>). Наконец, по Е. А. Шилову (<sup>10</sup>), 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 (<sup>1-6</sup>, <sup>27</sup>), 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  $\text{SO}_3$  наряду с  $\text{H}_2\text{O}$ , что некоторым ее свойствам лучше соответствует комплексная формула общего вида  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ . Так, еще Д. И. Менделеев <sup>(11)</sup> писал, что «столь обыкновенное и, повидимому, столь прочное вещество, как (100%-ная) серная кислота, разлагается даже при низкой температуре, так как уже (при  $40^\circ$ ) выделяет ангидрид».

Далее, к вышеуказанным выводам и притом на основании совершенно разных данных пришли Сакур <sup>(12)</sup>, Вилькоккс и Неф <sup>(13)</sup>, Домке и Бейн <sup>(14)</sup>, Ланге <sup>(15)</sup>, А. Н. Горбов <sup>(16)</sup>, Баумгартен <sup>(17)</sup>, об этом же говорят Эфраим <sup>(18)</sup> и Лаури <sup>(19)</sup>. 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вероятно, содержится и серный ангидрид, и свободная вода».

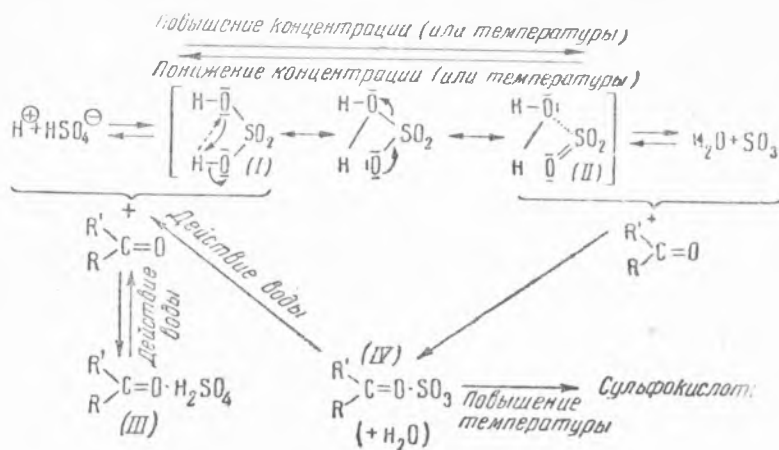
Таким образом, в серной кислоте наблюдается реакционная двойственность: с одной стороны, она реагирует как  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (I), а с другой, — как  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  (II). Ни одна из этих формул не отражает полностью всех свойств серной кислоты и ее реакционной способности, но какая-нибудь из них в отдельных случаях всегда лучше объясняет ее поведение, чем другая. В серной кислоте частично сохраняют свою автономность и  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 <sup>(20)</sup>, 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  $\text{SO}_2$  и на  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{SO}_3$  19 ккал., а для  $\text{SO}_2$  0,7 ккал. на г.-мол. <sup>(28)</sup>.

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

Обращает на себя внимание поразительное совпадение условий, способствующих проявлению в серной кислоте лабильно связанного  $\text{SO}_3$ , 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:



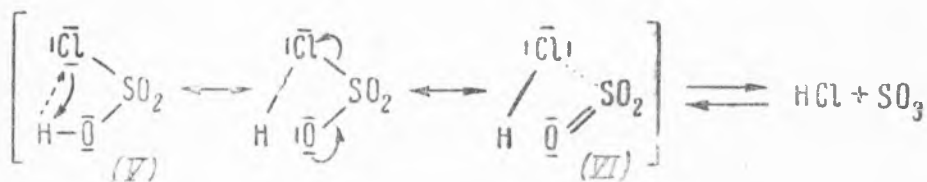
где  $\text{R}'-\text{CO}-\text{R}$  — полициклокетоны. Сдвиги в этой системе в ту или другую сторону зависят, в первую очередь, от концентрации серной кислоты, а затем от температуры: понижение концентрации и низкая температура способствуют образованию и выделению сульфатов, повышение концентрации также 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 полициклокетонных) 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  $\text{SO}_3$  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<sup>(25)</sup>, который и дал впервые правильное разъяснение данной реакции, приняв для диметилсульфата возможность существования квази-комплексной формы с лабильно связанным SO<sub>3</sub>; 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

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