—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1989, (5), p. 895~898)

© 1989 The Chemical Society of Japan

アルキルベンゼン類の Friedel-Crafts フェニルスルホニル化反応の速度論的研究

(1988年8月23日受理)

吉井善弘*・伊東昭芳・平嶋恒亮・真鍋 修**

1 緒 言

著者らはさきに Friedel-Crafts 反応による置換ベンゼン類のフェニルスルホニル化を速度論的に研究した¹⁾。その結果、この反応は Jensen²⁾ らが提出した機構にしたがうが、スルホニルカチオン生成速度とスルホン生成速度がほぼ等しいために基質の反応性とその濃度により律速段階が変化することを示した。また、スルホン生成段階は一般置換反応において認められている SeAr 機構にしたがい、この段階の律速は σ -錯体生成段階であることもあきらかにした³⁾。本報ではアルキルベンゼン類のフェニルスルホニル化を速度論的に研究し、反応性と配向性におよぼすアルキル基の効果について調べた結果を報告する。

2 実 験

2.1 試薬および標準スルホン

2.1.1 試薬：エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*t*-ブチルベンゼンは試薬特級品を常法により精製し、GLC により純品であることを確認した。

塩化ベンゼンスルホニル、ニトロベンゼンは減圧蒸留により精製した。

無水アルミニウムは試薬特級品をそのまま使用した。

2.1.2 標準スルホン類の合成：標準スルホンは Friedel-Crafts 反応によるベンゼンのアルキルフェニルスルホニル化により合成し、メタノールを用いて再結晶をくり返して精製した。精製物は TLC および GLC により純粋品であることを確認した。

アルキル置換ジフェニルスルホン：2-エチルジフェニルスルホン mp 70.5°C, 4-異性体 mp 94.4°C (文献値⁴⁾ 93~93.5°C), 4-イソプロピルジフェニルスルホン mp 100.4°C, 4-*t*-ブチルジフェニルスルホン mp 133.4°C。

なお、融点は Mettler FP-5 型自動融点測定により求めた値である。

2.2 実験方法

実験方法は前報¹⁾の方法に準じて行なった。また、生成スルホンは GLC により分析した。GLC の条件と保持時間を下に示す。

カラム：シリコーン SE-30, 10% ユニポート B, 60~80 メッシュ, 内径 3 mm, 長さ 2 m, キャリヤガス；窒素, 40 ml/min, 検出器：FID。

保持時間：2-エチルジフェニルスルホン 10.2 分, 3-異性体 11.6 分, 4-異性体 13.3 分 (カラム温度 200°C), 2-イソプロピルジフェニルスルホン 7.7 分, 3-異性体 9.4 分, 4-異性体 11.3 分 (同 210°C), 3-*t*-ブチルジフェニルスルホン 7.6 分, 4-異性体 9.7 分 (同 220°C)。

3 結果と考察

さきにニトロベンゼン溶液中塩化アルミニウムを触媒とするナフタレン⁵⁾, *o*-キシレン, インダンおよびテトラリン⁶⁾ならびに置換ベンゼン類¹⁾のフェニルスルホニル化を速度論的に調べ、この反応の機構は (1), (2) 式で表わされることを示した。

ここで、スルホニルカチオン生成速度とスルホン生成速度がほぼ等しいために基質の反応性とその濃度により律速段階が変わること、および、この反応の速度式は (3) 式で示された。また、

$$\frac{d[\text{スルホン}]}{dt} = \frac{(k_1 k_2 / k_{-1}) [\text{ArH}] [\text{PhSO}_2\text{Cl}] [\text{AlCl}_3]}{(k_2 / k_{-1}) [\text{ArH}] + 1} \quad (3)$$

スルホン生成段階 ((2) 式) は SeAr 機構 ((2') 式) で示さ

れ、この機構の律速段階は σ -錯体生成段階であった。本報では

大阪市立工業研究所, 536 大阪市城東区森ノ宮

** 長崎大学工学部工業化学科, 852 長崎市文教町

1) 吉井善弘, 伊東昭芳, 平嶋恒亮, 真鍋 修, 日化, 1987, 1699.

2) F. R. Jensen, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4038(1958).

3) Y. Yoshii, A. Ito, T. Hirashima, S. Shinkai, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1988, 777.

4) C. A. Buehler, J. H. Masters, *J. Org. Chem.*, 4, 262 (1939).

5) 吉井善弘, 伊東昭芳, 真鍋 修, 日化, 1974, 1550.

6) 吉井善弘, 伊東昭芳, 平嶋恒亮, 真鍋 修, 日化, 1986, 1117.

Table 1 Rate constants of phenylsulfonylation for alkylbenzenes^{a)}

X in PhX	Temp (°C)	$k_3 \times 10^3$ (l ² /mol ² ·min)	Isomer distribution			E (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ at 30°C (e. u. /mol)
			<i>o</i> -(%)	<i>m</i> -(%)	<i>p</i> -(%)		
H	20	0.160±0.013					
	30	0.561±0.048					
	40	1.80 ±0.16				22.5±2.0	-4.7±0.8
	50	5.53 ±0.33					
Me	10	0.891±0.083	48.6±0.3	8.3±0.3	43.1±0.3		
	20	2.97 ±0.26	47.8±0.3	9.1±0.3	43.1±0.3	17.3±1.5	-7.4±1.4
	30	8.89 ±0.81	47.2±0.3	9.6±0.3	43.2±0.3		
	40	19.2 ±1.8	46.9±0.3	9.8±0.3	43.3±0.3		
Et	20	0.660±0.10	39.9±0.3	13.2±0.3	46.9±0.3		
	30	2.14 ±0.17	38.3±0.3	13.8±0.3	47.9±0.3	22.5±2.1	-2.0±0.4
	40	8.32 ±0.75	36.6±0.3	14.5±0.3	48.9±0.3		
	50	23.7 ±2.0	35.1±0.3	15.1±0.3	49.8±0.3		
<i>i</i> -Pr	20	0.376±0.033	22.0±0.3	18.4±0.3	59.6±0.3		
	30	1.59 ±0.13	20.2±0.3	19.3±0.3	60.5±0.3	25.1±2.3	5.8±1.0
	40	5.88 ±0.47	18.4±0.3	20.3±0.3	61.3±0.3		
	50	13.0 ±1.2	16.9±0.3	20.9±0.3	62.2±0.3		
<i>t</i> -Bu	20	0.284±0.025	<0.1	30.2±0.3	69.8±0.3		
	30	1.16 ±0.10	<0.1	30.4±0.3	69.6±0.3	23.9±2.0	1.2±0.4
	40	3.90 ±0.35	<0.1	30.5±0.3	69.5±0.3		
	50	11.5 ±1.2	<0.1	30.5±0.3	69.5±0.3		

a) Errors shown are standard deviations.

アルキルベンゼン類のフェニルスルホニル化を調べた。さきの方法に準じて反応速度を測定し、反応成分に各一次の見かけの三次速度定数を求めた。求めたすべてのアルキルベンゼンの見かけの三次速度定数は塩化ベンゼンスルホニルと塩化アルミニウムの初濃度には関係なく一定であるが、基質の初濃度が増加すると減少することが認められた。これは、さきの結果と同様、機構(1)(2)において、基質濃度により律速段階が変化することを示した。そこで、基質の初濃度と初速度の関係からスルホン生成段階((2)式)を律速とする真の三次速度定数 $k_3 (=k_1 k_2 / k_{-1})$ を求めた。求めたアルキルベンゼン類の各反応温度における三次速度定数、異性体の生成割合および活性化パラメーターを表1に示す。高級なアルキルベンゼンほど三次速度定数は小さくなる傾向を示した。これはアルキル基の超共役によるためと考えられるが、ベンゾイル化⁷⁾と比較してこの減少傾向は小さく、エチル、イソプロピル、および t -ブチルベンゼンのスルホニル化の速度定数には大きな差異は認められなかった。

アルキルベンゼン類のFriedel-Craftsベンゾイル化の速度定数に対する直線自由エネルギー関係はBrown-岡本の $\sigma^{+8)}$ と良好な関係にある。また、著者らは置換ベンゼン類のフェニルスルホニル化においても σ^{+} と直線関係が成立すると報告¹⁾した。そこで、アルキルベンゼン類についてこの関係を調べた。さきの置換ベンゼン類と今求めたアルキルベンゼン類のフェニルスルホニル化の25°Cでの部分速度定数を表2に示す。表2からエチル、イソプロピル、 t -ブチルベンゼンの p -位の部分速度定数にはほとんど差異がないことがわかる。さきの σ^{+} 値を置換基定数とする直線関係にこれらのアルキルベンゼンの類をプロットするとい

Table 2 Partial rate factors for the phenylsulfonylation at 25°C

X in PhX	Position	f	$\sigma + 0.6 \Delta \sigma_{R^+}^{a)}$	Entry
H		1	0	1
Me	<i>m</i> -	4.9	-0.082	2
	<i>p</i> -	46	-0.24	3
Et	<i>m</i> -	1.6	-0.066	4
	<i>p</i> -	11	-0.23	5
<i>i</i> -Pr	<i>m</i> -	2.4	-0.060	6
	<i>p</i> -	15	-0.23	7
<i>t</i> -Bu	<i>m</i> -	1.7	-0.075	8
	<i>p</i> -	7.5	-0.22	9
OMe	<i>p</i> -	203	-0.51	10
Cl	<i>p</i> -	0.13	0.18	11
Br	<i>p</i> -	0.15	0.21	12

a) Ref. 9.

ずれも下方に大きくずれており、 σ^{+} 値との直線関係とよい一致をみなかった。そこで、表2のすべての置換ベンゼン類のフェニルスルホニル化の結果について置換基定数との直線関係を調べた。その結果、図1に示すように湯川-都野式⁹⁾((4)式)が満足すべき直線関係を与えることがわかった。

$$\log f = \rho(\sigma + \gamma \Delta \sigma_{R^+}) \quad (4)$$

ここで、 $\rho = -4.8$, $\gamma = 0.6$ であった。湯川-都野式とよい直線関係を与えることは(2)'式の反応機構でスルホニルカチオンが置換ベンゼンを攻撃する段階であること、また、この反応の遷

7) H. C. Brown, B. A. Bolto, F. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **23**, 414(1958).8) H. C. Brown, Y. Okamoto, *ibid.*, **79**, 1913(1957).9) a) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 971(1959).b) Y. Yukawa, Y. Tsuno, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2274(1966).

Fig. 1 Hammett plots for the phenylsulfonation (at 25°C)

(see Table 2 for the numbers indicated)
 $\log f = \rho(\sigma + \gamma\Delta\sigma_R^+)$, $\rho = -4.8$, $\gamma = 0.6$

Fig. 2 Correlation between $1/T$ and $\log (a/b)$

- : Toluene $a/b : o/p$
 ● : " : m/p
 ○ : Ethylbenzene $a/b : o/p$
 ● : " : m/p
 △ : Isopropylbenzene $a/b : o/p$
 ▲ : " : m/p
 □ : *t*-Butylbenzene $a/b : m/p$

移状態において、(5)式に示すような共鳴寄与 (γ) が 0.6 関与していると思われる。

つぎに表 1 の異性体の生成割合はアルキルベンゼンのアルキル基が高級になるほど *m*-および *p*-異性体の生成割合が大きく、そ

Table 3 The activation parameters and isokinetic temperatures of the phenylsulfonation of alkylbenzenes (cat. AlCl_3 , soln. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)

PhX in X	Difference of activation energy δE (kcal/mol)	Difference of activation entropy $\delta \Delta S^*$ (e. u./mol)	Isokinetic temperature ($^\circ\text{C}$)
Me ^{a)}	$\delta E_{o-p} - 0.27$	$\delta \Delta S^*_{o-p} - 2.1$	-144
	$\delta E_{m-p} 1.2$	$\delta \Delta S^*_{m-p} - 1.4$	—
Et	$\delta E_{o-p} - 1.2$	$\delta \Delta S^*_{o-p} - 5.7$	-67
	$\delta E_{m-p} 0.48$	$\delta \Delta S^*_{m-p} - 2.3$	—
<i>i</i> -Pr	$\delta E_{o-p} - 1.9$	$\delta \Delta S^*_{o-p} - 9.9$	-79
	$\delta E_{m-p} 0.53$	$\delta \Delta S^*_{m-p} - 1.9$	—
<i>t</i> -Bu	$\delta E_{o-p} -$	$\delta \Delta S^*_{o-p} -$	—
	$\delta E_{m-p} 0.1$	$\delta \Delta S^*_{m-p} - 3.0$	—

a) Ref. 1.

の分 *o*-異性体の割合が小さい。この結果は他の求電子置換反応¹⁰⁾と比較して *o*-および *m*-異性体の生成割合が大きく、フェニルスルホニルカチオンの反応性が非常に大きいことを示している。

表 1 の異性体生成割合に対する Arrhenius の関係を調べた結果を図 2 に示す。反応温度の逆数と配向比の対数の間に直線関係が成立し、求めた配向比はいずれも動力学的支配の配向比であることを示した。図 2 から求めたアルキルベンゼン類のフェニルスルホニル化の各反応位置の活性化エネルギー差、エントロピー差および等速温度を表 3 に示す。表 3 から、すべてのアルキルベンゼンの *o*-と *p*-位の活性化エネルギー差は負値であり、高級なアルキル基ほどその値は大きくなる。これは、かさ高いアルキルベンゼンの *o*-位が *p*-位よりも活性化エネルギーが小さいという一見矛盾した結果を示した。しかし、この反応の攻撃種であるフェニルスルホニルカチオンの反応性が非常に高く、異性体の生成割合は σ -錯体生成段階で定まること、また、この段階ではアルキル基の立体障害よりもむしろ +I 効果が大きく働くためと考えられる。このようにかさ高いアルキルベンゼンの *o*-位が *p*-位よりも活性化エネルギーが小さいにもかかわらず、*o*-異性体の生成割合が *p*-異性体より小さいのはエントロピー差からあきらかなように立体効果による。すなわち、表 1 の反応温度は等速温度よりも高い温度であり、求めた配向比は攻撃種の反応性よりも立体効果が大きく作用するエントロピー支配の配向比に基因する。*m*-と *p*-位の活性化エネルギー差はすべてのアルキルベンに対して正值で、高級なアルキル基ほど小さくなる傾向を示した。これはアルキル基の超共役による共鳴効果が +I 効果よりも大きく作用するためと考えられる。

10) スルホン化の *o*-, *m*-異性体生成割合と比較しても表 1 の *o*-, *m*-の生成割合は大きい。

H. Cerfontain, "Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation", John Wiley and Son, New York (1967) p. 51.

A Kinetic Study of the Friedel-Crafts Phenylsulfonation of Alkylbenzenes in Nitrobenzene

Yoshihiro YOSHII*, Akiyoshi ITO, Tsuneaki HIRASHIMA
and Osamu MANABE**

Osaka Municipal Technical Research Institute ; Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi 536 Japan

*** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Nagasaki University ;
Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852 Japan*

The reaction of alkylbenzenes with benzenesulfonyl chloride in the presence of aluminum chloride was studied kinetically in nitrobenzene.

The rate constants k_3 were in good agreement with Hammett-type linear free energy relationships, that is, Yukawa-Tsuno equation ($\log f = \rho(\sigma + \gamma \Delta\sigma_R)$), $\rho = -4.8$, $\gamma = 0.6$).

Differences in activation energies and activation entropies at the *o*- and *p*-positions and the *m*- and *p*-positions were -0.27 kcal/mol, -2.1 e. u./mol and 1.2 , -1.4 for toluene, -1.2 , -2.1 and 0.48 , -2.3 for ethylbenzene, -1.9 , -9.9 and 0.53 , -1.9 for isopropylbenzene and $-$, $-$ and 0.1 , -3.0 for *t*-butylbenzene, respectively.