

УДК 546.723 + 547.539.2

И.И.Чернобаев, Ю.А.Сергучев, А.А.Фокин

**МЕХАНИЗМ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ХЛОРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ
ПЕНТАХЛОРИД СУРЬМЫ—БЕНЗОДИТИОКРАУН-ЭФИР**

Механизм и *para*-селективность хлорирования толуола при действии каталитической композиции пентахлорид сурьмы—бензодитиокраун-эфир моделировали с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов. Рассчитано строение интермедиатов и комплексов переноса заряда (КПЗ) для этой реакционной системы. Показано, что ответственными за селективное хлорирование толуола являются структура и энергия образования КПЗ.

ВВЕДЕНИЕ. Важной задачей процесса хлорирования толуола с катализаторами Льюиса (FeCl_3 , SbCl_5 , AlCl_3 и др.) является получение реакционных смесей с возможно более высоким содержанием *para*-хлортолуола, потребности в котором большие, чем в *ortho*-хлортолуоле. Однако хлорирование толуола в присутствии только катализаторов Льюиса приводит к преимущественному образованию *ortho*-хлортолуола.

С целью увеличения выхода *para*-хлортолуола в качестве каталитических систем хлорирования обычно используют композиции катализаторов Льюиса с сокатализаторами, которыми являются серосодержащие соединения. Ранние патентные исследования показали, что при хлорировании толуола с каталитическими композициями катализаторов Льюиса в комбинации с сероорганическими соединениями различных типов соотношение *para/ortho* изомеров хлортолуола не превышало 1.0 [1, 2]. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск серосодержащих сокатализаторов, которые увеличивали бы это соотношение. Так, применение композиций катализаторов Льюиса с производными тиантрена, циклическими бензотиолактонами и бензотиотионолактонами приводило к соотношениям *para/ortho* хлортолуолов, равным 1.26—1.32 [3, 4]. Наиболее высокие соотношения *para/ortho* хлортолуолов в пределах 1.49—1.68 достигнуты при использовании в качестве сероорганических сокатализаторов замещенных фенокситинов [5, 6].

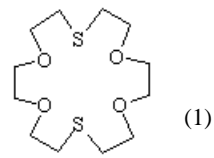
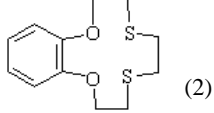
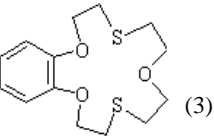
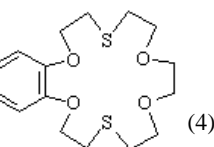
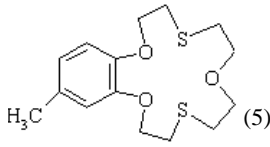
Недавно для повышения *para*-селективнос-

ти хлорирования ароматических соединений мы применили новый подход, который заключался в использовании в качестве катализаторов хлорирования комплексов хлорида железа и хлорида сурьмы с краун-эфирами, и показали, что селективность хлорирования толуола в *para*-положение при этом заметно увеличивается [7]. Полученный результат позволил объединить эти два подхода, использовав дитиокраун-эфиры в качестве сокатализаторов. Реализация этой идеи при хлорировании толуола в присутствии композиций бензодитиокраун-эфиров с пентахлоридом сурьмы показала соотношение *para/ortho* хлортолуолов, равное 1.52 [8], что соответствует уровню лучших результатов в этой области [5, 6].

С целью выяснения механизма селективного хлорирования толуола при действии композиций пентахлорида сурьмы с бензодитиокраун-эфирами мы применили компьютерное моделирование строения и свойств интермедиатов и донорно-акцепторных комплексов для этой реакционной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В таблице представлены данные по селективности хлорирования толуола, выраженные отношениями содержания *para*- и *ortho*-хлортолуолов (ХТ), в присутствии композиций пентахлорида сурьмы и дитиокраун-эфиров (ДТКЭ) различного строения и размера макроцикла, а именно: 1,10-дитио(18-краун-6) (ДТ18К6 (1)), 2,3-бензо-7,10-дитио(12-краун-4) (БДТ12К4 (2)), 2,3-бензо-7,13-дитио(15-краун-5) (БДТ15К5 (3)), 2,3-бензо-7,16-дитио(18-краун-6) (БДТ18К6 (4)), 2,3-

Хлорирование толуола в присутствии каталитической композиции SbCl₅—серосодержащее соединение

Опыт	Серосодержащий сокатализатор	SbCl ₅ : сокатализатор	T, °C	Соотношение <i>para/ortho</i>
1	 (1)	1:1	25	1.10[8]
2	 (2)	1:1	15	1.22[8]
3	 (3)	1:1	15	1.31[8]
4	 (4)	1:1	15	1.34[8]
5	(4)	2:1	15	1.08[8]
6	(4)	1:2	15	1.11[8]
7	 (5)	1:1	20	1.52[8]
8	CS ₂	1:1	20	0.92
9	SCl ₂	1:1	15	0.98

(6'-метилбензо)-7,13-дителио(15-краун-5) (МБДТ15-К5 (5)). Большинство значений отношения *para/ortho* хлортолуолов получены при использовании соотношения компонентов композиции катализатор : сокатализатор 1:1, поскольку, как показывают опыты 4–6, отношение SbCl₅—БД18К6 (4) 2:1 и 1:2 приводит к худшим результатам.

Как видно из таблицы, отношения содержания *para/ortho* хлортолуолов, полученные при использовании в качестве сокатализаторов дитио(18-краун-6) (1) и бензодитиокраун-эфиров (2)—(5) (опыты 1–7), в целом превышают подобные значения опытов, в которых применяли сероуглерод (*para/ortho* = 0.92, опыт 8) и двуххло-

ристую серу (*para/ortho* = 0.98, опыт 9), обычно используемых в процессах промышленного хлорирования толуола и хлорбензола.

Особенностью хлорирования толуола в присутствии систем SbCl₅ с бензодитиокраун-эфирами (2)—(5) является образование интенсивного темно-вишневого окрашивания реакционной смеси. Подобное окрашивание наблюдается также при насыщении хлором растворов бензодитио-18-краун-6 (4) и SbCl₅ в *n*-ксилоле или пентаметилбензоле. Напротив, каталитические системы SbCl₅ с не содержащим бензольного ядра дитио-18-краун-6 (1), сероуглеродом и двуххлористой серой при хлорировании толуола имеют слабое желтое окрашивание.

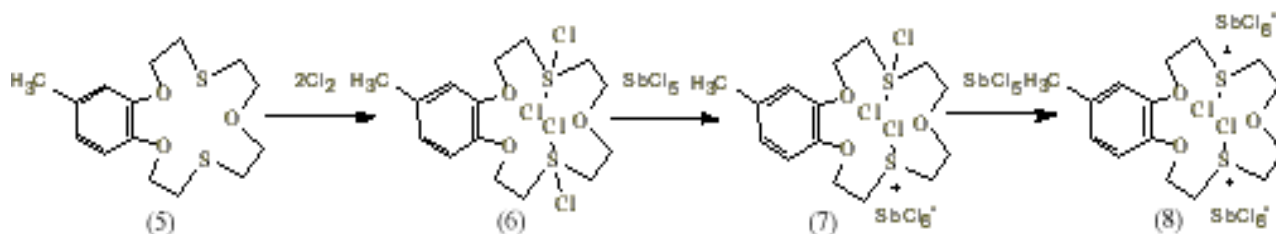
Мы предположили, что темно-вишневое окрашивание указывает на образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) аналогично образованию окрашенных КПЗ в видимой области спектра в реакциях электронодонорных производных бензола, нафталина и антрацена с замещенными пиридиниевыми катионами (X-Py⁺, где X = Cl, Br) [9].

Из приведенного выше следует, что образование глубоко окрашенных в видимой области спектра комплексов при каталитическом хлорировании электронодонорного толуола происходит в случае наличия фенильной группы в структуре бензодитиокраун-эфиров. Отсюда можно сделать вывод, что именно эта особенность строения сокатализатора способствует повышенной селективности хлорирования толуола в *para*-положение.

Как было показано нами при исследовании механизма селективного хлорирования хлорбензола в присутствии SbCl₅ и серосодержащих соединений ключевыми интермедиатами являются хлорсульфоний гексахлорантимонаты ([R₂S⁺-Cl]SbCl₆⁻), которые образуются в результате хлорирования двухвалентной серы в сокатализаторе и последующего быстрого взаимодействия образующихся хлорсульфуранов с пентахлоридом сурьмы [10].

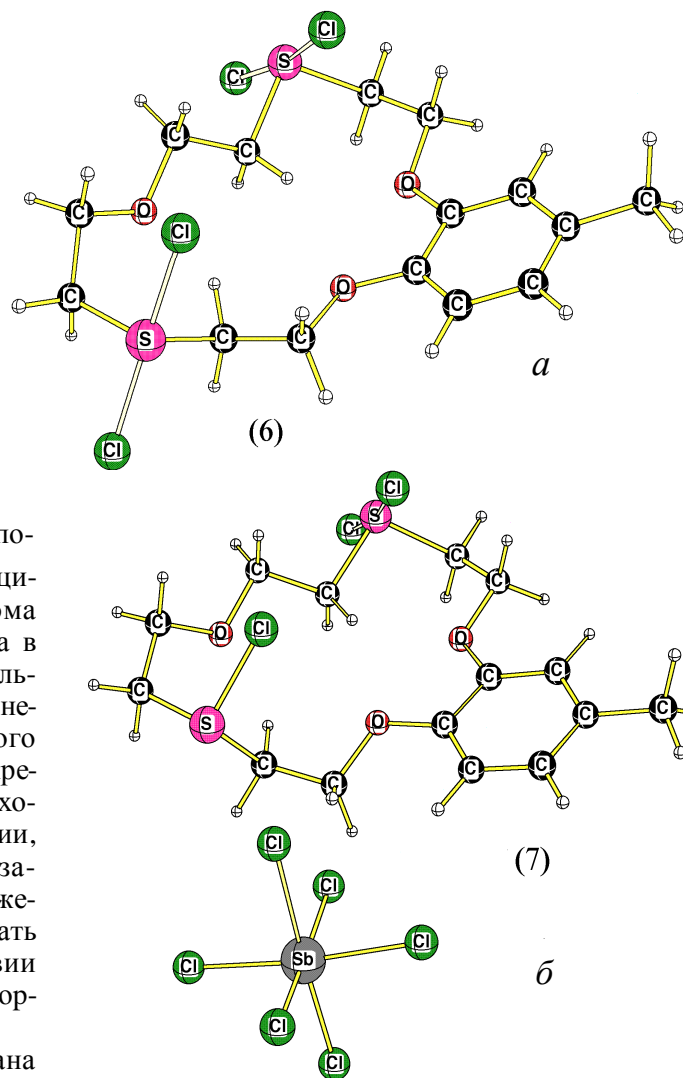
Наиболее вероятно, что при взаимодействии хлора, например, с бензодитиокраун-эфиром (5) хлорируются оба атома серы с образованием тетрахлорсульфурана (6), который в присутствии SbCl₅ может давать моно- (7) или бис-хлорсульфониевые соли (8) (см. схему).

Поскольку при двукратном молярном из-



бытке SbCl_5 по отношению к бензодитио-18-краун-6 эфиру (4) *para*-селективность хлорирования толуола резко снижается (опыт 5). С большой долей вероятности можно предположить, что ответственными за селективное хлорирование толуола являются монохлорсульфониевые соли (7).

Расчет структур возможных интермедиагов в каталитической системе хлорирования толуола проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) в программе GAMESS [11] для системы МБДТ15К5 (5)— SbCl_5 . В оптимизированной на уровне B3LYP/6-21+G(d,p) структуре (6) тетрачлорсульфурана метилбензодитиокраун-эфира (5), представленной



на рис. 1,а, группы Cl-S-Cl имеют различное положение по отношению к плоскости макроциклического кольца: в одной группе два атома хлора находятся в аксиальном положении, а в другой группе связи S-Cl близки к экваториальному положению. Толильная группа образует небольшой угол с плоскостью макроциклического кольца, формируя конформацию типа “полукресла”. Интересно, что атомы хлора, которые находятся с толильной группой в анти-положении, обладают более высоким отрицательным зарядом (-0.331), чем атомы хлора в син-положении (-0.288 — -0.295). Это может способствовать их более легкому отщеплению при действии SbCl_5 с образованием хлорсульфоний гексахлорантимонатов.

При взаимодействии тетрачлорсульфурана (6) с SbCl_5 нами в приближении B3LYP/3-21+G(d,p) оптимизирована структура хлорсульфоний гексахлорантимоната (7). В ней атом хлора группы $>\text{S}^+-\text{Cl}$ и фенильная группа находятся по одну сторону плоскости макроцикла, образуя син-изомерную соль (рис. 1,б). При этом атом хлора в группе $>\text{S}^+-\text{Cl}$ этой структуры имеет минимальный отрицательный заряд, равный 0.045 , что указывает на способность $>\text{S}^+-\text{Cl}$

Рис. 1. Структура комплексов тетрачлорсульфурана (6) (а) и хлорсульфоний гексахлорантимоната (7) (б), полученных квантово-химическим расчетом по методу DFT: а — базис B3LYP/6-21+G(d,p) ; б — базис B3LYP/3-21+G(d,p) .

группы к электрофильному хлорированию.

Ранее [12—15] показано, что ароматические π/π , $\text{C-H}/\pi$, катион/ π и анион/ π взаимодействия

играют важную роль в контроле конформационных равновесий органических соединений и стереоселективности органических реакций, в супрамолекулярной и координационной химии. Поэтому для понимания механизма селективного хлорирования толуола и оценки такого рода взаимодействий мы рассчитали структуры и относительные энергии ΔE комплексов, образующихся в реакции толуола с хлорсульфоний-катионом

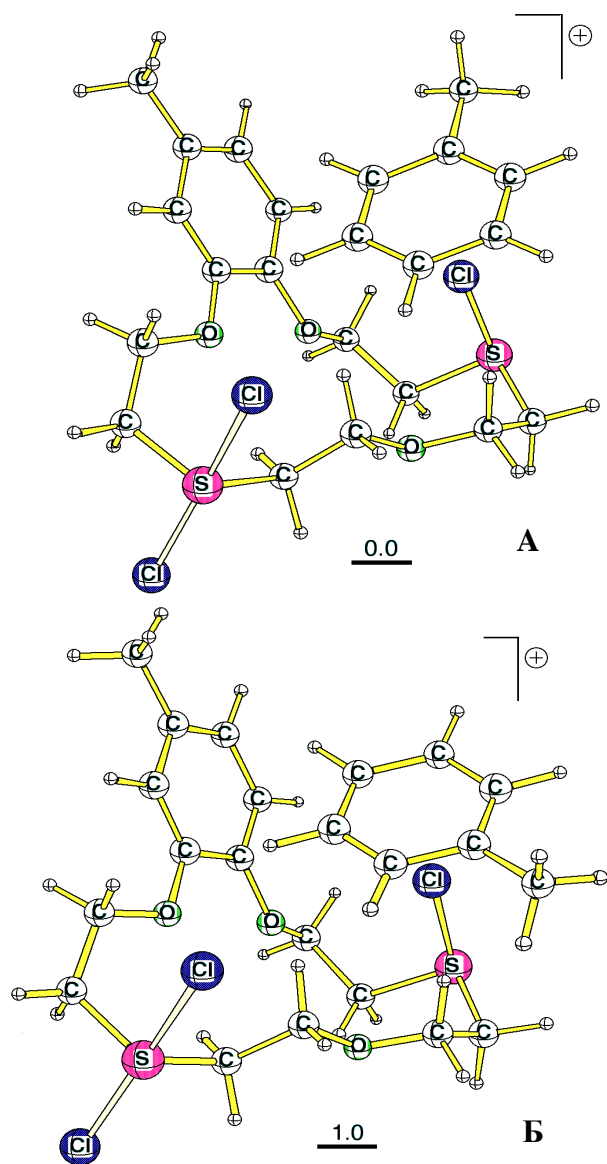


Рис. 2. Относительные энергии комплексов А и Б (M062X/cc-pVDZ, ккал/моль), образующихся соответственно при взаимодействии *para*- и *ortho*-положений толуола с хлорсульфоний катионом (7).

ном соли (7) методом M062X/cc-pVDZ, который параметризован для учета невалентных взаимодействий (рис. 2). Найдено, что комплекс А стабильнее комплекса Б на 1 ккал/моль. Это объясняет преимущественное хлорирование толуола в *para*-положение по сравнению с *ortho*-положением. Можно предположить, что величина в 1.0 ккал/моль оценивает С–Н/ π -взаимодействие метильной группы толуола с арильной группой бензодитиокраун-эфира (5). Эта величина близка значениям С–Н/ π -взаимодействий (1.8–2.8 ккал/моль), полученных с помощью неэмпирических расчетов [13, 14].

Высокие значения ΔE образования комплексов А и Б, равные –17.0 и –16.0 ккал/моль, характерны для комплексов с переносом заряда средней прочности, а полученное расстояние в 2.6 Å между атомом хлора группы $>S^+-Cl$ хлорирующего реагента и атомом углерода ядра толуола в комплексах А и Б, которое существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов, свидетельствует о промежуточном участии этих КПЗ в ароматическом заместительном хлорировании толуола.

Таким образом, проведенное квантово-химическое моделирование позволило оценить энергии образования КПЗ, описать роль невалентных взаимодействий в их образовании и установить, каким образом структура КПЗ оказывает влияние на региоселективность хлорирования толуола. О влиянии ароматических взаимодействий на *para*-селективность хлорирования толуола косвенно указывают высокие значения соотношений *para/ortho* хлортолуолов, получаемых при использовании в качестве сокатализаторов конденсированных гетероциклических сероорганических соединений, содержащих ароматические ядра [3–6].

Методику эксперимента приводим ниже. 50 мл толуола с 0.1 % мол. катализатора перемешивали магнитной мешалкой и пропускали хлор со скоростью 10 г/ч в термостатированном трехгорлом цилиндрическом реакторе, снабженном обратным холодильником. Скорость хлорирования и продукты реакции контролировали хроматографически с помощью прибора Хром-5. Для разделения продуктов применяли колонки с фазой 10 %-й фторированной кремнийорганической жидкости ФС-16 на Инертоне АW.

РЕЗЮМЕ. Механізм та *para*-селективність хлорування толуолу при дії каталітичної композиції пентахлорид стибію—бензодитіокраун-етер моделювали з допомогою неемпіричних квантово-хімічних розрахунків. Розраховано будову інтермедіатів та комплексів переносу заряду (КПЗ) для цієї реакційної системи. Показано, що відповідальними за селективне хлорування толуолу є структура та енергії утворення КПЗ.

SUMMARY. The mechanism and *para*-selectivity of chlorination of toluene in the presence of the catalytic system SbCl_5 —benzodithiocrown ether was modeled computationally at the DFT levels. The structure of intermediates and charge transfer complexes (CTC) for this reaction system were located. It was shown that the structure and complex stability are responsible for the *para*-selectivity of toluene chlorination.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pat. 4031142 USA, C07C 25/28*. -Publ. 21.06.1977.
2. *Моцарев Г.В., Успенская И.Н.* Хлорпроизводные алкилароматических углеводов. -М.: Химия, 1983.
3. *Pat. 4031147 USA, C07C 25/04*. -Publ. 21.06.1977.
4. *Pat. 5714603 USA, C07C 291/08*. -Publ. 03.02.1998.
5. *Pat. 4444983 USA, C07C 17/12*. -Publ. 24.04.1984.
6. *Pat. 4647709 USA, C07C 17/12*. -Publ. 03.03.1987.
7. *Сергучев Ю.А., Чернобаев И.И., Лурье Л.Ф., Калинин В.Н.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2008. -**44**, № 2. -С. 111—114.
8. *Пат. 64101 України на корисну модель, C07C 17/12*. -Опубл. 25.10.2011.
9. *Lee K.Y., Kochi J.K.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans 2. -1992. -№ 7. -P. 1011—1017.
10. *Сергучев Ю.А., Чернобаев И.И.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2010. -**46**, № 2. -С. 99—103.
11. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. -1993. -**14**, № 11. -P. 1347.
12. *Krenske E.H., Houk K.H.* // Acc. Chem. Res. -2013. -**46**, №4. -P. 979—989.
13. *Castellano R.K., Diederich F., Meyer E.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -**42**, № 11. -P. 1210—1250.
14. *Umezawa Y., Tsuboyama S., Takahashi H. et al.* // Tetrahedron. -1999. -**55**, № 33. -P. 10047—10056.
15. *Desiraju G.R.* // Acc. Chem. Res. -1991. -**24**, № 10. -P. 290—296.

Институт органической химии
НАН Украины, Киев

Поступила 11.04.2014