

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.442:547.022.1:547.62:547.624:544.437.3:544.47

СТРОЕНИЕ 2-ХЛОР-3-ФЕНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

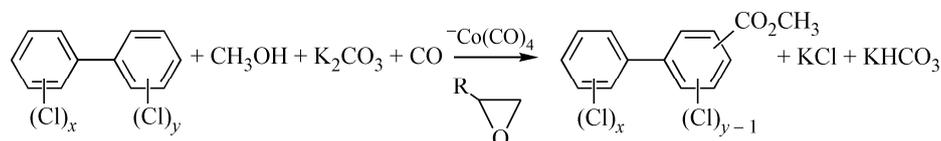
© 2009 В.П. Боярский^{1*}, М.С. Фонарь², К. Сувинска³, Ю.А. Симонов^{2*}¹Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет²Институт прикладной физики АН Республики Молдова³Институт физической химии ПАН, Варшава, Польша

Статья поступила 7 июня 2008 г.

Реакция карбонилирования 2,3-дихлорбифенила протекает с замещением атома хлора в положении 3 и приводит к получению 2-хлор-3-фенилбензойной кислоты. Структура данной кислоты установлена методом РСА. Она определяется стерическими взаимодействиями заместителей в положениях 2,4,2' и 6', устойчивым карбоксильным супрамолекулярным синтоном и слабыми взаимодействиями с участием карбонильного атома кислорода и атома хлора.

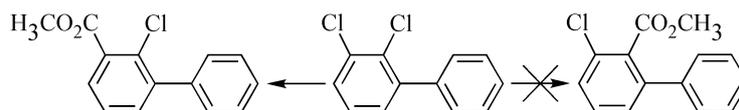
Ключевые слова: полихлорбифенилы, карбонилирование, ароматические карбоновые кислоты, синтез, кристаллическая структура.

Карбонилирование полихлорбифенилов (ПХБ) с использованием в качестве катализатора кобальткарбонильных комплексов интенсивно изучается в последние годы как один из перспективных методов утилизации этих стойких органических загрязнителей [1–4]:



При этом важную роль играет выяснение региоселективности реакции как критерий установления механизма процесса [4]. Предполагается, что активация арилгалогенида подобными катализаторами осуществляется путем анион-радикального замещения [4, 5]. Полученные в работах [4, 5] данные по региоселективности карбонилирования большинства изученных ПХБ подтверждают это предположение.

В то же время 2,3-дихлорбифенил представляет собой исключение из этого правила. По предварительным данным, полученным с использованием метода ЯМР [3], реакция карбонилирования данного субстрата протекает не по атому хлора в положении 2 (как следовало бы ожидать для классического $S_{\text{RN}}1$ механизма), а по другому атому хлора — в положении 3.



Для точного и окончательного выяснения вопроса о структуре образующегося при карбонилировании 2,3-дихлорбифенила продукта мы использовали метод рентгеноструктурного анализа.

* E-mail: vadimpb@yahoo.com, simonov.xray@phys.asm.md

Экспериментальная часть. Реакцию карбонилирования с использованием в качестве катализатора модифицированного карбонила кобальта проводили в условиях, предложенных в литературе [1, 3]: атмосферное давление окиси углерода, температура 60 °С, система метанол—поташ—тетракарбонилкобальтат калия—метилоксиран. Незначительной степени конверсии субстрата (30 %) достигали малым временем проведения процесса и низкими концентрациями реагентов и катализатора.

Методика проведения реакции карбонилирования. В стеклянный реактор с рубашкой для термостатирования помещали 2 г (14 ммоль) поташа, 10 мл метанола и 0,50 г (2,0 ммоль) 2,3-дихлорбифенила и в течение 0,5 ч при перемешивании магнитной мешалкой барботировали через реакционную смесь окись углерода, пропущенную через метанол. После этого с помощью шприца добавляли раствор 29 мг (0,13 ммоль) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ в 0,7 мл метанола. Затем прекращали выход газа из реактора, температуру повышали до 60 °С и добавляли с помощью шприца 0,35 г (6,0 ммоль) окиси пропилена. Реакцию проводили до конверсии 30 %, контролируя глубину ее прохождения по расходу окиси углерода. Далее подачу газа прекращали, добавляли для омыления сложных эфиров 1 г КОН и перемешивали при 60 °С 3 ч. После завершения омыления в реакционную смесь добавляли диэтиловый эфир, и продукт реакции экстрагировали водой. Водный раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой и оставляли до выпадения осадка кислоты. Осадок отфильтровывали, высушивали, растворяли в 10 мл метанола и осторожно добавляли при охлаждении 0,6 г (5 ммоль) хлористого тионила. Реакционную смесь оставляли на сутки. Избыток хлористого тионила и растворитель удаляли при уменьшенном давлении. Полученный метиловый эфир очищали методом колоночной хроматографии (элюент—этилацетат—гексан, 1:5). Полученное маслообразное вещество омыляли кипячением в растворе 0,4 г КОН в 10 мл метанола 5 ч. Метанол удаляли, добавляли 10 мл воды и подкисляли соляной кислотой до $\text{pH} < 1$. Полученный осадок отфильтровывали и высушивали. Получили 60 мг (79 %) **2-хлор-3-фенилбензойной кислоты**, $T_{\text{пл}} 156$ °С ($T_{\text{пл}} 154$ °С [3]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,37—7,53 м ($7\text{H}_{\text{аром}}$), 7,78 д. д (1H, $\text{C}^6\text{-H}$). Аналитический образец для РСА был получен кристаллизацией из смеси *n*-гексан—дихлорметан, 5:1.

Рентгеноструктурный анализ. Определение параметров элементарной ячейки и сбор экспериментальных данных для кристалла, пригодного для рентгеновского эксперимента, был проведен на дифрактометре NONIUS KAPPA CCD, оснащенный криосистемой (Оксфорд) при температуре 100 К (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямыми методами с помощью комплекса программ SHELX-97 [6]. Атомы водорода (за исключением протона карбоксильной группы, выявленного на разностном синтезе Фурье) были установлены геометрически и уточнялись в модели "наездника". Кристаллоструктурные данные: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}_2$ $M = 232,65$, кристалл ромбический, пространственная группа *Pbca*, $a = 6,911(1)$, $b = 7,498(1)$, $c = 40,743(6)$ Å, $V = 2111,2(5)$ Å 3 , $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,464$ г/см 3 , $\mu = 0,340$ мм $^{-1}$, всего отражений 1971, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 1141 ($R_{\text{int}} = 0,0284$), добротность уточнения 1,154. Заключительные *R* факторы [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0,0509$, $wR2 = 0,1303$, *R*-факторы (все отражения) $R1 = 0,0592$, $wR2 = 0,1357$. Структура зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), номер депозита CCDC 688468.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлен вид молекулы 2-хлор-3-фенилбензойной кислоты. Ароматические кольца характеризуются обычной геометрией. В карбоксильной группе расстояния С—О до карбонильного и гидроксильного атомов кислорода принимают значения 1,223(5) и 1,331(5) Å соответственно, расстояние С—Cl равно 1,736(5) Å. Молекула имеет угольковое строение с диэдральным углом между ароматическими кольцами, равным 48,7(1)°, этот же угол в ближайшем аналоге 2-хлор-3-фенилбензойной кислоты, 3-хлор-4-фенилбензойной кислоте, равен 46,2° [7], а в 4-(2'-хлорфенил)бензойной кислоте — 48,8° [8]. Его величина определяется стерическими взаимодействиями заместителей в положениях 2,2' и 6,6' молекулы замещенного бифенила. Диэдральный угол между плоскостью, проведенной через карбоксильную группу, C13, O1, O2, и плоскостью ближайшего бензольного кольца

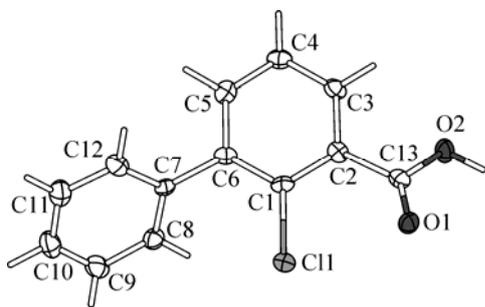


Рис. 1. Вид молекулы 2-хлор-3-фенилбензойной кислоты

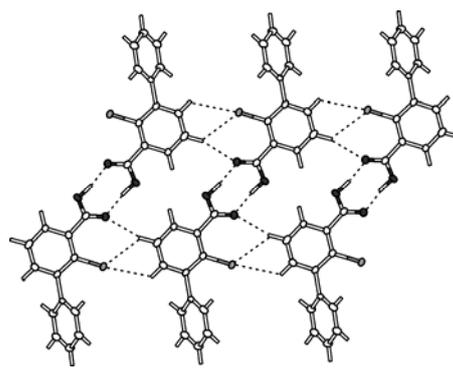


Рис. 2. Фрагмент ленты в кристалле 2-хлор-3-фенилбензойной кислоты, сформированной за счет классических и слабых водородных связей

$C1 \cdots C6$ равен $31,7(1)^\circ$. За счет устойчивого карбоксильного супрамолекулярного синтона [9] $O2-H(1O2) \cdots O1$ ($-x+2, -y+1, -z+1$) ($H \cdots O$ 1,74(5), $C \cdots O$ 2,650(4) Å, угол CHO $171(5)^\circ$, рис. 2) связанные центром инверсии молекулы объединены в димеры. За счет более слабых $C=O \cdots H$ [$H \cdots O$ 2,50, $C \cdots O$ 3,409(6) Å, угол CHO 166°] и $C-Cl \cdots H$ [$H \cdots Cl$ 2,81 и 2,93 Å, $C \cdots Cl$ 3,456(5) и 3,523(5) Å, угол $CHCl$ 127 и 123°] взаимодействий с участием карбонильного атома кислорода и атома хлора эти димеры объединены в ленту, развивающуюся вдоль оси b в кристалле (см. рис. 2).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Академией наук Р. Молдова, проект 08-03-90104 Мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жеско Т.Е., Боярский В.П., Ланина С.А., Никифоров В.А. Способ обезвреживания полихлорбифенилов: Пат. РФ 2215729, МКИ 7 С 07 С 15/12, 15/14. заявл. 01.04.02; опубл. 10.11.03. Бюл. N 31.
2. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А., Терещенко Г.Ф. // Журн. прикл. химии. – 2007. – **80**, № 7. – С. 1120 – 1126.
3. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Творогов К.Е. // Журн. орган. химии. – 2007. – **43**, № 12. – С. 1759 – 1764.
4. Ланина С.А., Боярский В.П., Жеско Т.Е. и др. // Журн. общ. химии. – 2008. – **78**, № 1. – С. 134 – 139.
5. Боярский В.П., Полякова С.М., Ларионов Е.В. и др. // Там же. – 2007. – **77**, № 5. – С. 819 – 827.
6. Sheldrick G.M., SHELXS-97 and SHELXL-97. Programs for Crystal Structure Solution and Refinement. – University of Göttingen, Germany, 1997.
7. Sutherland H.H., Hoy T.G. // Acta Crystallogr. – 1969. – **B25**, N 6. – P. 1013 – 1022 [doi:10.1107/S0567740869003475].
8. Sutherland H.H. // Ibid. – N 2. – P. 171 – 178 [doi:10.1107/S0567740869001981].
9. Etter M.C. // Acc. Chem. Res. – 1990. – **23**, N 4. – P. 120 – 126.