

Karboksilacija natrijum-2-naftoksida. Preispitivanje mehanizma pomoću meta-hibridnog funkcionala gustine

Igor B. Đurović¹, Svetlana D. Marković², Zoran S. Marković³

¹Agronomski fakultet, Univerzitet u Kragujevcu

²Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu

³Državni univerzitet u Novom Pazaru

Izvod

Mehanizam reakcije karboksilacije natrijum-naftoksida (NaONaph) pomoću CO₂ u položajima 1, 3 i 6 ispitan je na nivou teorije M062X/LanL2DZ. Dobijeni rezultati se značajno razlikuju od rezultata dobijenih pomoću B3LYP metode. Nađeno je da reaktanti mogu da nagrađuju dva NaONaph-CO₂ kompleksa, od kojih se samo jedan transformiše do proizvoda. Svaki reakcioni put (1, 3 ili 6) odvija se preko dva prelazna stanja i jednog intermedijera. Put 6 je i kinetički i termodinamički nepovoljan, dok su putevi 1 i 3 kompetitivni: put 1 zahteva niže energije aktivacije, a put 3 vodi do najstabilnijeg proizvoda. Naši rezultati su u odličnoj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

Ključne reči: Kolbe–Schmitt reakcija, funkcional M062X, reakcioni mehanizam, hidroksi-naftoeve kiseline.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 66.095.64:547

Hem. Ind. 69 (5) 485–492 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND140625066D

Kolbe–Schmitt reakcija je reakcija karboksilacije fenoksida i naftoksida alkalnih i zemnoalkalnih metala, u kojoj nastaju aromatične hidroksi kiseline [1–20]. Proizvodi Kolbe–Schmitt reakcije imaju značajnu industrijsku ulogu u sintezi brojnih jedinjenja kao što su farmaceutski preparati i aktivne supstance, antiseptici, fungicidi, insekticidi i razvijajući boja, zatim u tekstilnoj industriji, proizvodnji poliestara i visoko polimerizovanih tečnih kristala, itd. [1,6,7].

Iako je Kolbe–Schmitt reakcija poznata više od 150 godina, sam mehanizam nije u potpunosti razjašnjen. Brojni istraživači su smatrali da reakcija karboksilacije započinje tako što se formira intermedijerni kompleks sa fenoksidom ili naftoksidom (MOPh-CO₂ ili MONaph-CO₂, M označava metal). Prisustvo NaOPh-CO₂ kompleksa potvrđeno je pomoću IR apsorpcionih spektara [5], kao i pomoću FT-IR spektara i DTA analize [8].

Teorijska istraživanja mehanizma Kolbe–Schmitt reakcije fenoksida alkalnih metala potvrdila su nastajanje intermedijernog MOPhCO₂ kompleksa [12–17]. Dokazano je da prinos para supstituisanog proizvoda raste sa povećanjem jonskog radijusa prisutnog alkalnog metala [13]. Ispitan je i uticaj rastvarača na kinetiku Kolbe–Schmitt-ove reakcije kod natrijum-fenoksida [14,15]. Svi ovi rezultati odnose se na monomolekulske sisteme, tj. u njima učestvuje kao reaktant samo jedan molekul fenoksida. Novija istraživanja su pokazala da reakcija može biti i bimolekulska sa dva molekula

fenoksida, i to simetrična i asimetrična, pri čemu je pokazano da je asimetrični put povoljniji [20].

Natrijum-2-naftoksid (NaONaph) je još jedan zanimljiv reaktant u Kolbe–Schmitt reakciji, zato što pokazuje reaktivnost u položajima 1, 3 i 6 koji su međusobno konkurentni. Opšti pregled reakcije karboksilacije natrijum-2-naftoksida prikazan je na slici 1.

Između nekoliko ranih postulata o mehanizmu reakcije karboksilacije NaONaph, koje je Lindsey prikazao u revijalnom radu [6], ističemo rad u kome Hales smatra da reakcija CO₂ sa metalnim ariloksidom započinje slabim helatiranjem gasa sa metalom, pri čemu nastaje nestabilni kompleks, slično kao u reakciji karboksilacije fenoksida [5]. U novijim radovima je ispitan i uticaj različitih alkalnih metala, pritiska i temperature na distribuciju proizvoda karboksilacije naftoksida, pri čemu je nađeno da vrsta alkalnog metala bitno utiče na odnos dobijenih proizvoda [10]. Pokazalo se da je NaONaph potrebno zagrejati iznad 200 °C, pri čemu nastaje smesa 2-hidroksi-1-naftoeve kiseline, kao i 3- i 6- hidroksi-2-naftoevih kiselina (slika 1). Nedavna teorijska istraživanja reakcionog mehanizma karboksilacije NaONaph u položajima 1, 3 i 6 ponovo su potvrdila da reakcija teče preko intermedijernog NaONaph-CO₂ kompleksa [18,19]. Prema ovim istraživanjima ugljenik iz CO₂ vrši elektrofilni napad na naftalenski prsten u položaju 1, što vodi do obrazovanja natrijum-2-hidroksi-1-naftoata (E1). Iznenadujući je podatak da prelazna stanja za elektrofilne napade u položajima 3 i 6 nisu pronađena. Obrazovanje natrijum-3-hidroksi-2-naftoata (E3) je objašnjeno 1,3-premeštanjem CO₂Na grupe, a obrazovanje natrijum-6-hidroksi-2-naftoata (E6) započinje elektrofilnim napadom na prsten u položaju 8, što je praćeno nizom uzastopnih premeštanja.

Prepiska: I.B. Đurović, Agronomski fakultet u Čačku, Univerzitet u Kragujevcu, Cara Dušana 34, 32000 Čačak, Srbija.

E-pošta: igor.djurovic@kg.ac.rs

Rad primljen: 25. jun, 2014

Rad prihvaćen: 3. septembar, 2014

