

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 nagrade 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/>

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

NAUČNI RAD

UDK 66.095.64:547

Hem. Ind. 69 (5) 485–492 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND140625066D

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.

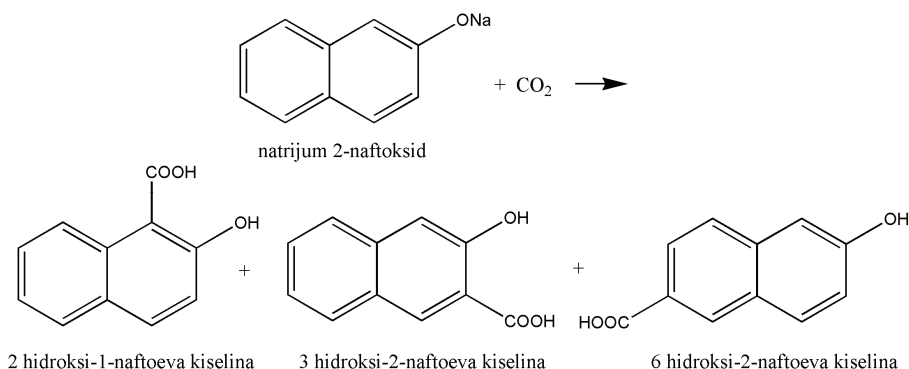
Između nekoliko ranih postulata o mehanizmu reakcije karboksilacije NaONaph, koje je Lindsey prikazao u revijalnom radu [6], ističemo rad u kome Hales smatra da reakcija CO₂ sa metalnim ariloksidom započinje slabim helatiranjem gasa sa metalom, pri čemu nastaje nestabilni kompleks, slično kao u reakciji 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). Iznenadujuć 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



Slika 1. Opšta šema reakcije karboksilacije natrijum-2-naftoksida.

Figure 1. General scheme for the carboxylation reaction of sodium 2-naphthoxide.

Sa druge strane, Rahim i sar. predložili su mehanizam direktne karboksilacije koji podržavaju brojni eksperimenti [9–11]. Oni su potvrdili nastajanje intermedijernog kompleksa, koji, međutim, ne reaguje dalje do aromatičnih hidroksi kiselina, već se raspada do fenoksida ili naftoksida. Po njima, nastajanje MOPh-CO₂ ili MONaph-CO₂ kompleksa se takođe odvija, i kompetitivno je reakciji karboksilacije. Eksperimenti vršeni sa kompleksom KONaph-¹³C₂O₂, koji je pripremljen korišćenjem ugljen-dioksida sa obeleženim ¹³C, potvrdili su mehanizam direktne karboksilacije. GC/MS analiza, kao i CP-MAS NMR spektar KOPh-¹³C₂O₂ kompleksa u saglasnosti su sa mehanizmom direktne karboksilacije, jer su pokazali da se upotrebom kompleksa sa obeleženim ¹³C atomom ne dobijaju hidroksikarboksilne kiseline sa obeleženim C-13, već nastaju one sa “normalnim” ugljen-dioksidom.

Dakle, do današnjih dana ostala je nerazjašnjena kontradiktornost između mehanizma direktne karboksilacije i mehanizma koji podrazumeva da reakcija započinje formiranjem MOPh-CO₂ ili MONaph-CO₂ kompleksa. Uz to, u teorijskim radovima koji podržavaju mehanizam zasnovan na MOPh-CO₂ ili MONaph-CO₂ kompleksu [12–19], pojavljuju se reakcioni koraci sa veoma visokom energijom aktivacije. Konačno, mehanizam karboksilacije NaONaph u položajima 3 [18] i 6 [19] koji se ne zasniva na elektrofilnom napadu ugljenika na C3 i C6, danas više nije ubedljiv. Važno je istaći da su svi teorijski radovi o Kolbe-Schmitt-ovoj reakciji izvedeni pomoću metode B3LYP [12–20]. Danas postoje mnogo sofisticiraniji funkcionali, kao što su meta-hibridni funkcionali, koji su tako parametrizovani da se uspešno primenjuju u ispitivanju termohemije i kinetike hemijskih reakcija [21,22]. Sve ove činjenice navele su nas na ponovno ispitivanje mehanizma reakcije karboksilacije NaONaph.

Metode B3LYP i M062X

Hibridni funkcionali izmene/korelacije konstruišu se kao linearna kombinacija egzaktog funkcionala izmene definisanog u okviru Hartree-Fock-ove teorije i funkcio-

nala izmene i korelacije definisanih u okviru teorije funkcionala gustine (DFT). Hibridna energija izmene/korelacije može se predstaviti jednačinom (1):

$$E_{XC}^{\text{hibrid}} = c_{\text{HF}} E_X^{\text{HF}} + c_{\text{DFT}} E_{XC}^{\text{DFT}} \quad (1)$$

gde E_X^{HF} i E_{XC}^{DFT} predstavljaju nelokalnu Hartree-Fock energiju izmene i lokalnu DFT energiju izmene/korelacije, dok su c_{HF} i c_{DFT} konstante. Veoma često korišćena metoda B3LYP kombinuje Hartree-Fock funkcional izmene sa funkcionalima izmene E_X^{LDA} i E_C^{B88} , funkcionalima korelacije E_C^{LYP} i E_C^{VWN} , i funkcionalom izmene/korelacije E_{XC}^{LDA} [23]. Ovaj funkcional je uspešno primenjen u rešavanju mnogobrojnih hemijskih problema, ali je pokazao i neke nedostatke, kao što su potcenjivanje aktivacionih energija, nemogućnost da se opišu Van der Waals kompleksi, nepouzdanost rezultata vezanih za hemiju prelaznih metala, itd.

U teoriji meta-hibridnih funkcionala se pretpostavlja da lokalna energija zavisi ne samo od gustine elektrona i gradijenta redukovane gustine, već i od gustine kinetičke energije. Hibridna energija se može predstaviti jednačinom (2) [21]:

$$E_{XC}^{\text{hibrid}} = \frac{X}{100} E_X^{\text{HF}} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{\text{DFT}} + E_C^{\text{DFT}} \quad (2)$$

gde X predstavlja procenat Hartree-Fock-ove izmene u hibridnom funkcionalu, a E_X^{DFT} i E_C^{DFT} su lokalne DFT energije izmene i korelacije. Funkcional korelacije obuhvata samo dinamičku korelacionu energiju, dok je statička korelaciona energija uključena u funkcional izmene, pri čemu je Hartree-Fock-ova izmena promenljiva. Metoda M062X sadrži 54 % Hartree-Fock izmene. Funkcional izmene i korelacije zasnivaju se na odgovarajućim funkcionalima M05 i VSXC. M062X ne sadrži članove za modeliranje nekovalentnih interakcija, ali je tako parametrizovan da dobro opisuje disperzione efekte na kratkim i srednjim međuatomskim rastojanjima (≤ 500 pm). Ova osobina funkcionala M062X (kao i drugih metoda iz klase M06) ublažava jednu od najvećih mana tradicionalnih metoda funkcionala gustine.

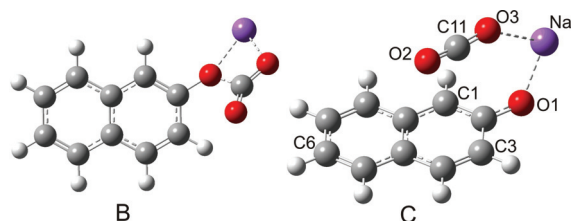
M062X se preporučuje za istraživanja hemijskih problema vezanih za sve elemente izuzev prelaznih metala, naročito onih slučajeva gde su od značaja i hemijska termodinamika i kinetika, kao i nevezivne interakcije [21,22].

METODOLOGIJA IZRAČUNAVANJA

Sva izračunavanja su izvedena pomoću programskog paketa Gaussian 09 [24] koristeći metodu M062X. Imajući u vidu obimnost izračunavanja primenjen je bazisni skup LanL2DZ, koji je i ranije korišćen u istraživanjima Kolbe-Schmitt-ove reakcije [12,13,17–19]. LanL2DZ je dvostruki zeta bazisni skup koji se u slučaju elemenata od vodonika do neona ne kombinuje sa pseudopotencijalima [25], a za elemente od natrijuma do lantana i od hafnijuma do bizmuta razvijeni su odgovarajući ECP (*effective core potential*) parametri [26–28]. Struktura u gasovitom stanju na 298 K svih učesnika u reakciji dobijena je optimizacijom geometrija bez ikakvih ograničenja. Priroda stacionarnih tačaka je određena izvođenjem frekvencionog računa: ravnotežne geometrije nemaju ni jednu imaginarnu vibraciju, dok prelazna stanja imaju tačno jednu imaginarnu vibraciju. Prelazna stanja su dodatno potvrđena izvođenjem IRC (*intrinsic reaction coordinates*) računa, da bi se potvrdilo da određeno prelazno stanje zaista povezuje dva odgovarajuća intermedijera.

REZULTATI I DISKUSIJA

Naša istraživanja pomoću M062X metode pokazala su da NaONaph i CO₂ mogu da nagrađe dva NaONaph-CO₂ intermedijera: B i C (slika 2). Formiranje oba intermedijera odigrava se spontano, uz stabilizaciju sistema od 56,8 kJ/mol u slučaju intermedijera B, odnosno 10,8 kJ/mol u slučaju intermedijera C.



Slika 2. Optimizovane geometrije dva moguća NaONaph-CO₂ intermedijera. Struktura C prikazuje način obeležavanja atoma.

Figure 2. Optimized geometries of two possible NaONaph-CO₂ intermediates. The atom labeling scheme is presented in the structure C.

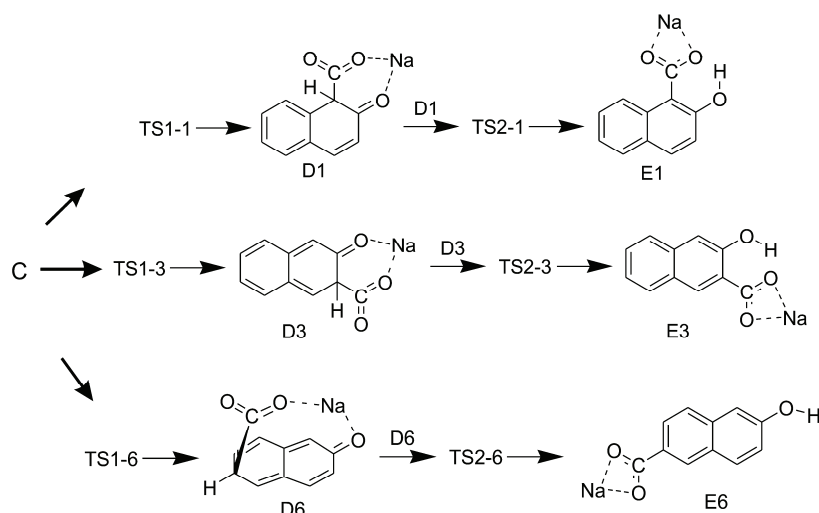
Intermedijer B se pojavljuje u starijim teorijskim radovima posvećenim mehanizmu Kolbe-Schmitt reakcije [12–19], dok kod intermedijera C ugljen-dioksidni C11 zauzima idealan položaj za elektrofilne napade u sva tri položaja (1, 3 i 6). ATP (atomic polar tensors)

parcijalna naelektrisanja na C1, C3, C6 i C11 iznose –0,452, –0,188, –0,210 i 1,330, i potvrđuju elektrofilnost ugljen-dioksidnog ugljenikovog atoma i nukleofilnost ugljenikovih atoma iz naftalenskog prstena. Osim toga ova struktura rezultira iz IRC računa za prelazno stanje TS1 u sva tri položaja. Ove činjenice ukazuju da C prikazuje strukturu polaznog NaONaph-CO₂ kompleksa koji se dalje transformiše do proizvoda karboksilacije. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa rezultatima Rahim i sar. koji su pokazali da je obrazovanje intermedijera B kompetitivno reakciji karboksilacije [8,9]. Pošto se Kolbe-Schmitt reakcija odvija na povišenim temperaturama, nagrađeni kompleks B se raspada na polazna jedinjenja koja dalje podležu reakciji karboksilacije.

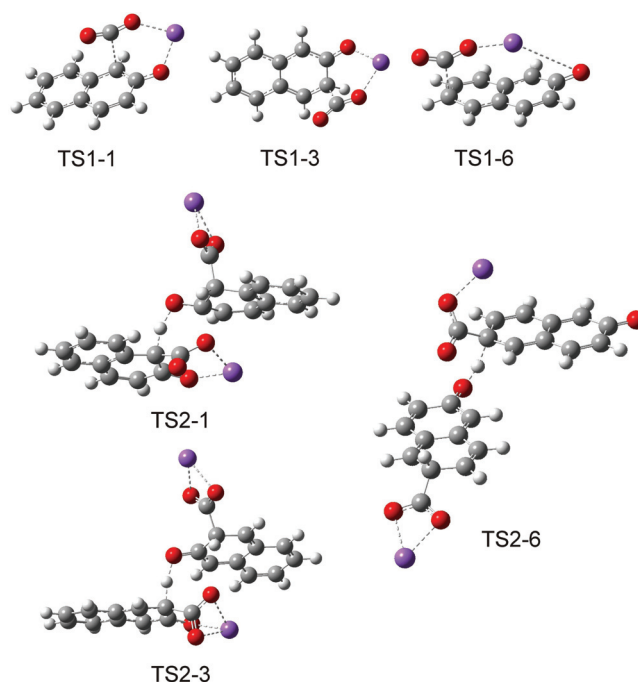
Mehanizam karboksilacije NaONaph, koji se zasniva na polaznom intermedijeru C, prikazan je na slici 3, dok su strukture prelaznih stanja date na slici 4. Međuatomska rastojanja koja prikazuju evoluciju veza tokom reakcije data su u tabeli 1. Energetske promene tokom tri reakciona puta prikazane su u tabeli 2, i ilustrovane slikom 5. Relativne slobodne energije na slici 5 izračunate su u odnosu na ukupnu slobodnu energiju razdvojenih reaktanata.

Prvi korak reakcije je elektrofilni napad C11 na C1, C3 ili C6. Pomoću metode M062X otkrivena su sva tri prelazna stanja: TS1-1, TS1-3 i TS1-6 (slika 4). Kod sva tri prelazna stanja stvara se nova C-C veza: C1–C11, C3–C11, odnosno C6–C11, što u daljem toku reakcije vodi do obrazovanja odgovarajućih intermedijera D1, D3 i D6 (tabela 1). Premda smo intermedijer C optimizovali i na nivou teorije B3LYP/LanL2DZ, naši brojni pokušaji da otkrijemo TS1-3 i TS1-6 ostali su, kao i u ranijim radovima [18,19], bezuspešni. Ovaj korak reakcije odlično prikazuje različitost u funkcionisanju i superiornost metode M062X u odnosu na B3LYP. Obrazovanjem intermedijera D3 i D6 preko jednog prelaznog stanja izbegnut je niz premeštanja [18,19], što opis reakcionog mehanizma čini realističnim. I sama struktura intermedijera C optimizovnog na nivou teorije B3LYP/LanL2DZ ilustruje manjkavost metode B3LYP u opisu intermolekulskih interakcija, u ovom slučaju privlačenja između elektrofilnog C11 i ugljenikovih atoma u prstenu. Naime, rastojanja C1–C11, C3–C11 i C6–C11 značajno su duža (318,9, 440,8 i 610,1 pm, redom) od odgovarajućih rastojanja dobijenih pomoću modela M062X/LanL2DZ (tabela 1).

Što se tiče drugog koraka Kolbe-Schmitt reakcije ispitane su dve elementarne reakcije: intramolekulsko premeštanje protona susednog CO₂Na grupi na O1, i intermolekulska razmena protona susednih CO₂Na grupama (slika 3). Pronađena su prelazna stanja za intramolekulsko premeštanje protona sa C1 i C3 na O1. Ova prelazna stanja vrlo su slična već objavljenim prelaznim stanjima [18,19], i zahtevaju dosta visoke energije akti-



Slika 3. Predloženi mehanizam za obrazovanje natrijum-2-hidroksi-1-naftoata (E1), natrijum-3-hidroksi-2-naftoata (E3) i natrijum-6-hidroksi-2-naftoata (E6). D1, D3 i D6 predstavljaju intermedijere a TS1 i TS2 prelazna stanja u položajima 1, 3 i 6.
 Figure 3. The proposed mechanism for the formation of sodium 2-hydroxy-1-naphthoate (E1), sodium 3-hydroxy-2-naphthoate (E3), and sodium 6-hydroxy-2-naphthoate (E6). D1, D3 and D6 represent intermediates, and TS1 and TS2 stand for transition states in the positions 1, 3 and 6.



Slika 4. Optimizovane geometrije prelaznih stanja u reakciji karboksilacije natrijum-2-naftoksida u položajima 1, 3 i 6.
 Figure 4. Optimized geometries of transition states in the carboxylation reaction of sodium 2-naphthoxide states in the positions 1, 3 and 6.

vacije od 258,0 i 231,6 kJ/mol. Odgovarajuće prelazno stanje u položaju 6 nije pronađeno zbog veoma velike udaljenosti H6 od O1. Bimolekulska elementarna reakcija podrazumeva da dva D intermedijera prvo zauzmu pogodan položaj gradeći dimere 2D1, 2D3 i 2D6 (tabela 1) i zatim razmene protone susedne CO₂Na grupama. Bimolekulska razmena protona odigrava se na sledeći način. Prvo dolazi do prelaza protona sa C1, C3 ili C6 na O1' preko prelaznih stanja TS2-1, TS2-3 ili TS2-6, pri

čemu nastaje protonovani i deprotonovani oblik intermedijera D. Zatim H1', H3' ili H6' protonovanog intermedijera D spontano prelazi na O1 deprotonovanog oblika. Na ovaj način nagrade se po dva molekula E1, E3 ili E6, koji su međusobno povezani elektrostatičkim i Van der Waals-ovim interakcijama.

Naša istraživanja su pokazala da svaki par intermedijera D može da razmeni protone. Na slici 6 prikazana su prelazna stanja i odgovarajući prethodni intermedijeri.

Tabela 1. Krucijalna međuatomska rastojanja (pm) u reakciji karboksilacije natrijum-2-naftoksida u položajima 1, 3 i 6
 Table 1. Crucial interatomic distances (pm) in the carboxylation reactions in the positions 1, 3 and 6

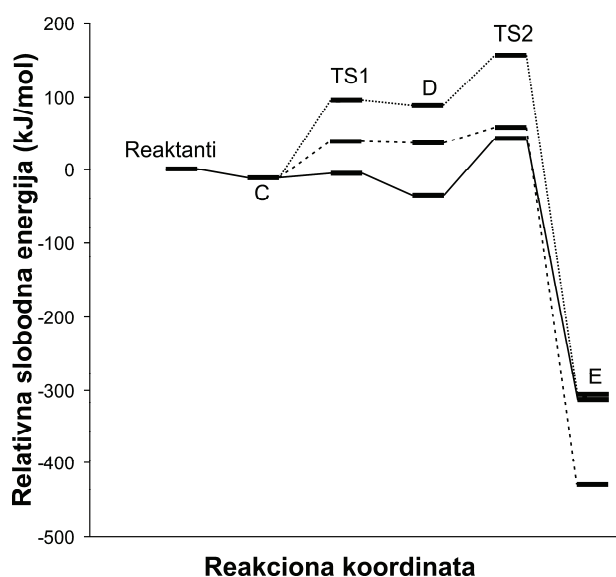
Veza	C	TS1-1	D1	2D1	TS2-1	2E1	E1
C1–C11	291,0	245,1	165,3	153,8	152,2	148,9	148,5
C1'–C11'				153,7	153,8	149,4	
C1–H1	108,9	109,0	109,8	110,6	129,0		
H1–O1'				328,4	132,4		
O1–Na	208,0	210,2	221,5	242,9	220,0		
O2–Na				241,1	376,5	228,9	225,2
O3–Na	230,3	224,9	210,9	238,4	220,4	229,4	224,1
O1–H1						108,6	102,0
O1'–H1'						103,1	
O2'–Na'				226,0	225,5	231,0	
O3'–Na'				225,3	225,0	228,5	
	C	TS1-3	D3	2D3	TS2-3	2E3	E3
C3–C11	347,8	190,1	168,5	155,7	153,5	149,9	148,8
C3'–C11'				154,5	154,9	149,2	
C3–H3	108,6	109,0	110,0	111,0	129,3		
H3–O1'				226,8	135,3		
O1–Na	208,0	215,2	217,8	235,0	226,2		
O2–Na				242,7	248,4	233,4	226,3
O3–Na	230,3	217,3	212,6	245,7	235,8	231,6	225,0
O1–H1						102,1	100,4
O1'–H1'						106,4	
O2'–Na'				226,6	227,5	232,7	
O3'–Na'				225,5	226,2	230,0	
	C	TS1-6	D6	2D6	TS2-6	2E6	E6
C6–C11	540,9	201,5	167,1	163,6	154,4	148,6	149,6
C6'–C11'				154,1	154,6	148,6	
C6–H6	108,5	108,4	108,9	109,1	140,9		
H6–O1'				295,9	119,3		
O1–Na	208,0	381,2	419,8	480,4	701,9		
O2–Na						224,8	224,7
O3–Na	230,3	214,3	207,3	209,2	214,8	226,1	224,7
O1–H1						101,5	97,6
O1'–H1'						101,4	
O2'–Na'				226,5	227,5	226,5	
O3'–Na'				226,5	227,9	224,9	

jeri za razmenu protona između neistoimenih intermedijera D. Izračunate slobodne energije aktivacije za reakciju između D1 i D3, D3 i D6, i D1 i D6 iznose 41,5, 24,7 i 67,8 kJ/mol, redom. Ove energije aktivacije po vrednosti su slične energetskim barijerama za razmenu protona između dva istoimena intermedijera D (tabela 2). Jasno je da ovakve reakcije vode do dva različita naftoata kao proizvoda reakcije. Važno je istaći da je bimolekulska reakcija kod sličnih sistema uspešno ispitana i pomoću metode B3LYP [20].

Tabela 2. Slobodne energije aktivacije (ΔG_a^\ddagger) i energije reakcije (ΔG_r) ispitanih reakcionih puteva. Energije su date u kJ/mol
 Table 2. Free activation energies (ΔG_a^\ddagger) and reaction energies (ΔG_r) of the examined reaction pathways. The energies are given in kJ/mol

Položaj	ΔG_a^\ddagger (TS1)	ΔG_a^\ddagger (TS2)	ΔG_r
1	6,1	76,5	-311,0
3	51,4	21,2	-429,3
6	105,0	67,3	-306,8

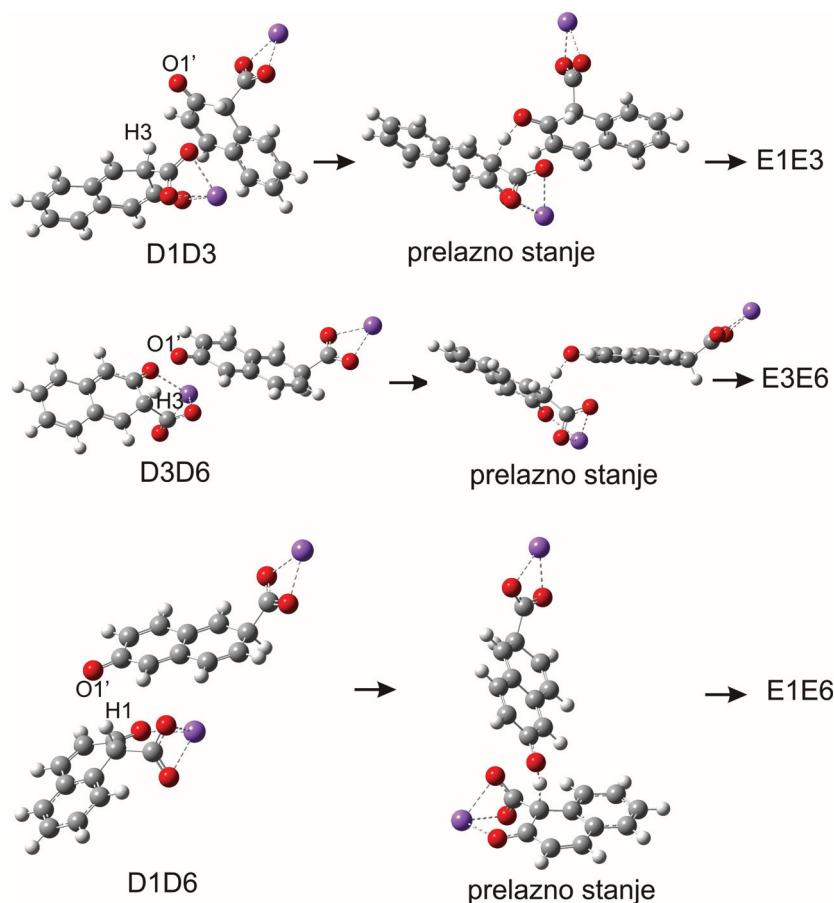
Tabela 2 i slika 5 pokazuju da je reakcija u položaju 6 i kinetički i termodinamički nepovoljna. Ovaj naš



Slika 5. Energetski profili tri ispitana reakciona puta. Puna, isprekidana i tačkasta linija predstavljaju reakcije karboksilacije u položajima 1, 3 i 6.

Figure 5. Energy profiles for three examined reaction pathways. Solid, dashed, and dotted lines represent the carboxylation reactions in the positions 1, 3 and 6.

rezultat je u saglasnosti sa eksperimentima koji pokazuju da se natrijum-6-hidroksi-2-naftoat dobija u veoma malom prinosu. Sa druge strane, reakcije u položaju 1 i 3 su kompetitivne. Korak koji određuje brzinu reakcije u položaju 1 je obrazovanje TS2-1, a u položaju 3 to je TS1-3. Ako posmatramo samo vrednosti u tabeli 2 zaključujemo da je energija prelaznog stanja TS2-1 veća od energije prelaznog stanja TS1-3, međutim, grafikon na slici 5 razjašnjava stvarno stanje. Naime, TS1-1 je rano prelazno stanje, a TS1-3 je kasno prelazno stanje. To se vidi iz tabele 1 po međuatomskim rastojanjima C1–C11 u TS1-1 i C3–C11 u TS1-3. Zato TS1-1 zahteva veoma malu energiju aktivacije, a energija intrermedijera D3 samo malo je niža od energije prelaznog stanja. Iz ovoga proizilazi da se prelazno stanje TS2-3 nalazi na višem energetskom nivou u odnosu na prelazno stanje TS2-1. Može se, dakle, zaključiti da reakcija u položaju 1 zahteva niže energetske barijere. Sa druge strane, natrijum-3-hidroksi-2-naftoat je značajno stabilniji od proizvoda reakcije u položajima 6 i 1. I ovi rezultati su u saglasnosti sa eksperimentalnim podacima. Na veoma niskoj temperaturi od 293 K obrazuje se jedino natrijum-2-hidroksi-1-naftoat u veoma malom prinosu, dok prinos natri-



Slika 6. Bimolekulska razmena protona između raznoimenih intermedijera D.

Figure 6. Bimolecular proton exchange between D intermediates of different types.

jum-3-hidroksi-2-naftoata i natrijum-6-hidroksi-2-naftoata raste sa porastom temperature reakcije. Pošto se reakcija karboksilacije izvodi na relativno visokim temperaturama (oko 500 K) glavni proizvod reakcije je termodinamički najstabilniji natrijum-3-hidroksi-2-naftoat.

ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih i teorijskih rezultata dašlo se do stanovišta da Kolbe–Schmitt reakcija započinje obrazovanjem MOPh-CO₂ ili MONaph-CO₂ kompleksa. Nasuprot ovakvog stanovišta, koje je postalo opšteprihvaćeno, je pretpostavka Rahim-a i Kosugi-ja sa saradnicima o direktnoj karboksilaciji. Naše istraživanje Kolbe-Schmitt-ove reakcije NaONaph izvedeno pomoću metode M062X pokazalo je da NaONaph i CO₂ mogu da ngrade dva NaONaph-CO₂ kompleksa: B i C, pri čemu se C dalje transformiše do reakcionih proizvoda preko tri reakciona puta: 1, 3 i 6, a B se na povišenoj temperaturi raspada. Sva tri reakciona puta odvijaju se preko dva prelazna stanja i jednog intermedijera. Podsetimo se da metoda B3LYP nije mogla da locira prvo prelazno stanje kod puteva 3 i 6, što je iziskivalo veliki broj premeštanja. Zahvaljujući sofisticiranoj parametrizaciji a i samom funkcionalnom obliku, metoda M062X je pokazala mnogo bolje performanse u modeliranju intermolekulskih interakcija. Reakcioni put 6 je i kinetički i termodinamički nepovoljan. Putevi 1 i 3 su kompetitivni, pri čemu put 3 zahteva više energije aktivacije ali vodi do stabilnijeg proizvoda. Dobijeni rezultati su u odličnoj saglasnosti sa eksperimetima Rahim-a i Kosugi-ja sa saradnicima.

LITERATURA

- [1] M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. Muller, Chemical technologies for exploiting and recycling carbon dioxide into the value chain, *Chem. Sus. Chem.* **4** (2011) 1216–1240.
- [2] M. Hölscher, C. Gürtler, W. Keim, T.E. Müller, M. Peters, W. Leitner, Carbon dioxide as a carbon resource - recent trends and perspectives, *Z. Naturforsch.* **67b** (2012) 961–975.
- [3] H. Kolbe, Über Synthese der Salicylsäure, *Liebigs Ann.* **113** (1860) 125–127.
- [4] R. Schmitt, Beitrag zur Kenntnis der Kolbe'schen salicylsäure-synthese, *J. Prakt. Chem.* **31** (1885) 397–411.
- [5] J.L. Hales, J.I. Jones, A.S. Lindsey, Mechanism of the Kolbe-Schmitt reaction. Part I. Infra-red studies, *J. Chem. Soc.* (1954) 3145–3151.
- [6] A.S. Lindsey, H. Jeskey, The Kolbe–Schmitt reaction, *Chem. Rev.* **57** (1957) 583–620.
- [7] D.C. Ayres, Carbanions in synthesis, Oldbourne Press, London, 1966, pp. 168–173.
- [8] M. Kunert, E. Dinjus, M. Nauck, J. Sieler, Structure and reactivity of sodium phenoxide – following the course of the Kolbe-Schmitt reaction, *Chem. Ber./Recueil* **130** (1997) 1461–1465.
- [9] Y. Kosugi, Md. A. Rahim, K. Takahashi, Y. Imaoka, M. Kitayama, Carboxylation of alkali metal phenoxide with carbon dioxide at terrestrial temperature, *Appl. Organometal. Chem.* **14** (2000) 841–843.
- [10] M.A. Rahim, Y. Matsui, Y. Kosugi, Effects of alkali and alkaline earth metals on the Kolbe–Schmitt reaction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 619–622.
- [11] Y. Kosugi, Y. Imaoka, F. Gotoh, M.A. Rahim, Y. Matsui, K. Sakanishi, Carboxylations of alkali metal phenoxides with carbon dioxide, *Org. Biomol. Chem. Res.* **1** (2003) 817–821.
- [12] Z. Marković, J.P. Engelbrecht, S. Marković, Theoretical study of the Kolbe–Schmitt reaction mechanism, *Z. Naturforsch.* **57a** (2002) 812–818.
- [13] Z. Marković, S. Marković, N. Begović, Influence of alkali metal cations upon the Kolbe–Schmitt reaction mechanism, *J. Chem. Inf. Model.* **46** (2006) 1957–1964.
- [14] I. Stanescu, R.R. Gupta, L.E.K. Achenie, An in-silico study of solvent effects on the Kolbe–Schmitt reaction using a DFT method, *Mol. Sim.* **32** (2006) 279–290.
- [15] I. Stanescu, L.E.K. Achenie, A theoretical study of solvent effects on Kolbe-Schmitt reaction kinetics, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 6199–6212.
- [16] S. Marković, Z. Marković, N. Begović, N. Manojlović, Mechanism of the Kolbe–Schmitt reaction with lithium and sodium phenoxides, *Russ. J. Phys. Chem.* **81** (2007) 1392–1397.
- [17] Z. Marković, S. Marković, N. Manojlović, J. Predojević-Simović, Mechanism of the Kolbe–Schmitt reaction. Structure of the intermediate potassium phenoxide-CO₂ complex, *J. Chem. Inf. Model.* **47** (2007) 1520–1525.
- [18] Z. Marković, S. Marković, I. Đurović, Kolbe–Schmitt reaction of sodium 2-naphthoxide, *Monatsh. Chem.* **139** (2008) 329–335.
- [19] S. Marković, I. Đurović, Z. Marković, Formation of sodium 6-hydroxy-2-naphthoate in the Kolbe–Schmitt reaction, *Monatsh. Chem.* **139** (2008) 1169–1174.
- [20] S. Yamabe, S. Yamazaki, An unsymmetrical behavior of reactant units in the Kolbe-Schmitt reaction, *Theor. Chem. Acc.* **130** (2011) 891–900.
- [21] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Account* **120** (2008) 215–241.
- [22] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Density functionals with broad applicability in chemistry, *Acc. Chem. Res.* **41** (2008) 157–167.
- [23] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
- [24] Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [25] T.H. Dunning, Jr., P.J. Hay, in: H.F. Schaefer III (Ed), *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum, New York, 1976, pp. 1–28.
- [26] W.R. Wadt, P.J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 284–298.
- [27] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 299–310.
- [28] P.J. Hay, W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 270–283.

SUMMARY

CARBOXYLATION OF SODIUM 2-NAPHTHOXIDE. REINVESTIGATION OF THE MECHANISM BY MEANS OF A HYBRID META DENSITY FUNCTIONAL THEORY METHOD

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

¹Faculty of Agronomy, University of Kragujevac

²Faculty of Science, University of Kragujevac

³State University of Novi Pazar

(Scientific paper)

Aromatic hydroxy acids, the compounds of large industrial importance, can be prepared in the Kolbe-Schmitt reaction, *i.e.*, a carboxylation reaction of alkali metal phenoxides (MOPh) and naphthoxides (MONaph). On the basis of the experimental results the two contradictory reaction mechanisms have been proposed: the one of direct carboxylation, and the other involving initial formation of the MOPh-CO₂ or MONaph-CO₂ complex. Previous theoretical investigations of the carboxylation reaction of sodium 2-naphthoxide, performed by means of the B3LYP method, confirmed the initial formation of the NaONaph-CO₂ complex, and showed that the carbon of the CO₂ moiety performs an electrophilic attack at C1 of the ring, leading to the formation of sodium 2-hydroxy-1-naphthoate (E1). Surprisingly, transition states for possible electrophilic attacks at C3 and C6 were not revealed, and the formation of other two products (E3 and E6) was explained by a number of consecutive rearrangements. In addition, this mechanism includes a reaction step with rather high activation energy. Since more sophisticated functionals are today available, the aim of this work is to reinvestigate the mechanism of the Kolbe-Schmitt reaction of NaONaph in all three positions (1, 3 and 6). Our investigations with the M062X method demonstrated that CO₂ and NaONaph can spontaneously build two complexes: B (the one previously reported) and C. While B cannot be further transformed to yield the reaction products, the CO₂ moiety in C takes perfect position for electrophilic attacks at all three sites of the ring. These attacks are realized *via* the transition states TS1, which lead to the formation of the new C-C bonds, and corresponding intermediates D. In the next, bimolecular reaction step two D intermediates exchange the protons adjacent to the CO₂ groups. These intermolecular reaction steps require significantly lower activation energies in comparison to the intramolecular proton shift from C to O. The carboxylation reaction in the position 6 is both kinetically and thermodynamically unfavourable, whereas the pathways in the positions 1 and 3 are competitive. Pathway 1 requires the lowest activation energies, but E3 is significantly more stable than other two products. In accordance with these findings are the experimental results which show that, at very low temperature (293 K) only E1 is formed at low yield, whereas the yields of E3 and E6 increase with the increasing temperature. Since the Kolbe-Schmitt reaction is experimentally performed at relatively high temperatures (around 500 K), the main product is thermodynamically most stable E6.

Keywords: Kolbe-Schmitt reaction • M062X functional • Reaction mechanism • Hydroxynaphthoic acids