

Karbonskābju katalītiskās kross-ke-tonizācijas mehānisma kvantu ķīmiskais pētījums

Mendel Fleisper, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Vladislav Stonkus, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Kristine Edolfa, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Edmunds Lukevics, *Latvian Institute of Organic Synthesis*

Kopsavilkums: Izmantojot pusempīrisko kvantu ķīmisko AM1 metodi, pētīts sistēmas etiķskābe/propionskābe kross-ke-tonizācijas mehānisms SiO₂ katalizatora klātbūtnē. Konstatēts, ka mijiedarbībā ar katalizatoru pārsvarā stāsies etiķskābes molekulas, veidojot virsmas acetāta struktūras. Propionskābes molekulas reaģē ar aktīvajām daļiņām, kas atrodas gāzes fāzē un pārvēršas par propionilkatjoniem. Reakcija starp acetātu un propionilu noris saskaņā ar bimolekulārās aizvietošanas mehānismu, un tās rezultātā veidojas CO₂ un asimetriskis ketons – 2-butanons.

Atslēgas vārdi: kross-ke-tonizācija, 2-butanons, SiO₂ katalizators, AM1 metode

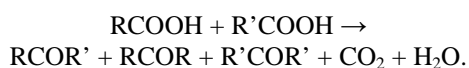
Karbonskābju ke-tonizācijas reakcija metāla oksīdu klātbūtnē ir pazīstama organiskajā ķīmijā jau kopš 1895. g. [1]. Iegūstamie ketoni tiek plaši izmantoti kā starpprodukti pesticīdu, herbicīdu, šķīdinātāju, kosmētisko līdzekļu, kā arī ārstniecisko preparātu ražošanā.

Neskatoties uz to, ka reakcijas mehānisma pētīšanai veltīti daudzi darbi, literatūrā pastāvošie viedokļi joprojām ir diezgan pretrunīgi.

Tiek piedāvāts skābes anhidrīda dekarboksilēšanas mehānisms [2]; Klaižena kondensācija ar β-ke-tonskābes veidošanos un tam sekojošo dekarboksilēšanu [3]; koncertmehānisms, kurā piedalās divas monodentāti adsorbētas karboksilāta daļiņas [4]. Pastāv arī uzskati, ka reakcijas gaitā rodas virsmas ketēns, kura mijiedarbības rezultātā ar adsorbēto karboksilātu veidojas ketons [5,6]. Tomēr šīs stadijas detaļas netiek konkretizētas.

Ir skaidrs, ka reakcijas dziļākai izpratnei, līdzās eksperimentālajiem pētījumiem, plašāk ir jāizmanto molekulāro modelēšanu un modernās kvantu ķīmijas metodes, kas dod iespēju risināt problēmas molekulārā līmenī.

Pēdējā laikā aktuāla ir kļuvusi nesimetrisko ke-tonu sintēze. Šādi savienojumi tiek iegūti divu dažādu karbonskābju dekarboksilatīvas kondensācijas rezultātā [5,7-9]. Vispārējā reakcijas shēma ir sekojoša:



Reakcijā tiek iegūti trīs dažādi ketoni: divi simetriskie – katras skābes homokondensācijas rezultātā, un asimetriskais ketons, kas rodas kross-ke-tonizācijas ceļā.

Mūsu pētījuma mērķis bija, izmantojot pusempīrisko kvantu ķīmisko metodi AM1 [10], noskaidrot sistēmas etiķskābe/propionskābe kross-ke-tonizācijas mehānismu. AM1 metode spēj ar augstu precizitāti aprēķināt aktivācijas enerģiju, protona afinitāti, kā arī katalītisko reakciju gaitu. Kā katalizatora modeli mēs izvēlējāmies silīcija dioksīdu, kas tiek

plaši izmantots praksē kā katalizators, adsorbents un nesējs. Katalizatora aktīvā virsma tika modelēta ar elektroneitrālu molekulāro klāsteri Si₈O₁₉H₆ (1a. att.). Šajā klāsterī udeņraža atomi, kuri neietilpst virsmas hidroksilgrupās, kalpo „sarauto” saišu valences kompensācijai [11].

Koordinatīvi nepiesātinātais silīcija atoms Si1 (Luisa skābais centrs) un blakus esošais terminālais skābekļa atoms O1 (Luisa bāziskais centrs) modelē aktīvo centru pāri, kas veidojas pie augstām temperatūrām uz reālo katalizatoru virsmas [12].

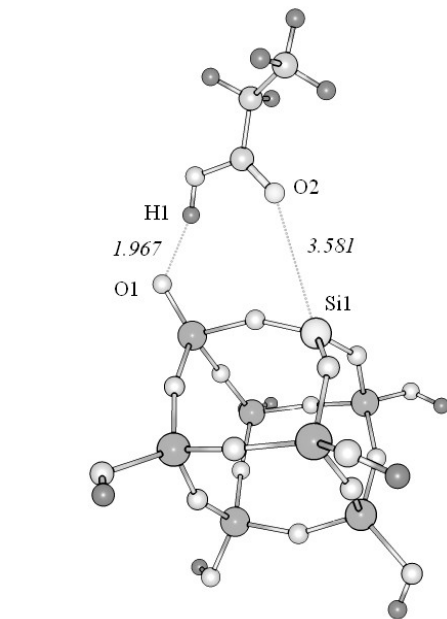
Mūsu iepriekšējā darbā, kas bija veltīts etiķskābes ke-tonizācijas mehānisma pētīšanai, tika konstatēts, ka uz blakus esošajiem katalizatora skābajiem un bāziskajiem centriem etiķskābes molekula adsorbējas disociatīvi, veidojot virsmas karboksilāta struktūru. Adsorbēcijas process noris spontāni (bez enerģijas barjeras pārvēršanas) ar entalpiju ΔH_f = -102.1 kcal/mol [11].

Turpretī, kā rāda aprēķini, propionskābe sākumā veido ar katalizatoru vāji saistītu virsmas kompleksu (ΔH_f = -9.6 kcal/mol) (1a. att.). Šajā kompleksā attālums starp virsmas atomu Si1 un molekulas skābekļa atomu O2 ir 3.581 Å, un attālums starp hidroksilgrupas atomu H1 un terminālo atomu O1 sastāda 1.967 Å.

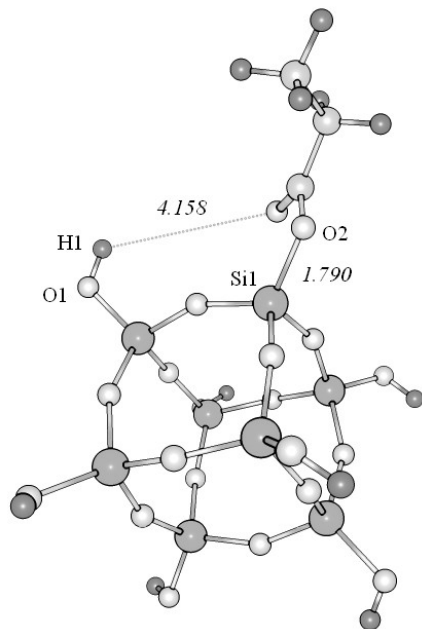
Lai noskaidrotu aktivācijas enerģiju molekulas tālākai hemosorbēcijai, izmantojām reakcijas iekšējās koordinātes metodi. Iegūtā enerģijas vērtība E_a = 8.4 kcal/mol. Talāk, kad ir pārvērsts pārejas stāvoklis, notiek disociatīvās adsorbēcijas process, kura rezultātā protons H1 pievienojas katalizatora atomam O1 un izveidojas virsmas karboksilāts (propionāta jons) (1b. att.). Jaunās saites Si1–O2 garums ir 1.790 Å un šīs saites kārtā (bond order) sastāda 0.628. Processa entalpija ir -84.0 kcal/mol.

Salīdzinot karbonskābju adsorbēcijas raksturu varam secināt, ka ekvimolārā maisījuma gadījumā, mijiedarbībā ar katalizatoru pārsvarā stāsies etiķskābes molekulas, veidojot tā rezultātā virsmas acetāta struktūras. Tā kā tādējādi tiek bloķēti katalizatora aktīvie centri, propionskābes molekulas sāks reaģēt ar aktīvajām daļiņām, kas atrodas gāzes fāzē virs katalizatora. Tiek uzskatīts, ka reakcijas apstākļos (320-400°C) šādu daļiņu avots ir ūdens molekulas [11].

Aprēķini rāda, ka propionskābes molekulas mijiedarbība ar elektrofilu – protonu - noris spontāni ar ΔH_f = -121.1 kcal/mol. Protons uzbrūk hidroksilgrupas skābekļa atomam, kuram ir visslielākais π-elektronu blīvums (4.459) molekulā. Reakcijas rezultātā veidojas ūdens molekula un propionilkatjons (H₃C-CH₂-CO⁺).



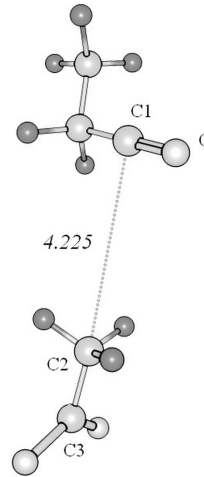
a)



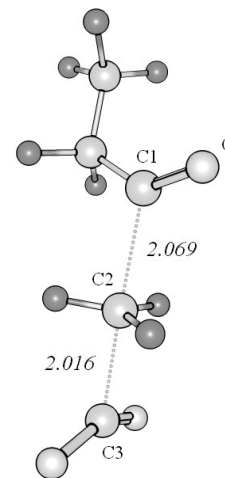
b)

1.att. Propionskābes mijiedarbība ar SiO₂ katalizatoru: a – adsorbcijas komplekss; b – hemosorbcija ar karboksilāta veidošanos (*attālumi ir doti angstrēmos*).

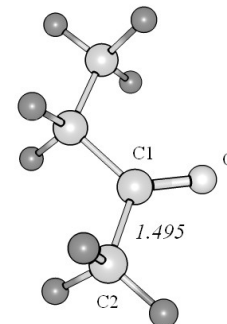
Tā kā adsorbētās acetāta daļiņas ir vērstas pret katalizatora virsmu ar savām karboksilgrupām, tad propionilkatjoni tām var uzbrukt tikai no metilgrupu puses. Izejas stāvoklī attālums starp pozitīvi lādēto (0.437) atomu C1 propionilā un negatīvi lādēto (-0.268) atomu C2 anjonā bija 4.255 Å (2a. att.). Reakcija noris spontāni ar $\Delta H_f = -176.6$ kcal/mol. Sākumā tiek novērota reaģējošo daļiņu pakāpeniska tuvošanās. Kad attālums C1-C2 ir samazinājies līdz 2.069 Å – trūkst saite C2-C3 un no atoma C2 aiziet prom CO₂ molekula (2b. att.). Sistēmas līdzsvara stāvoklis ir parādīts 2c. att.



a)



b)



c)

2.att. Reakcija starp acetāta anjonu un propionila katjonu: a – sākuma stāvoklis; b – starpstāvoklis; c – reakcijas produkti: 2-butanona molekula un CO₂.

Tādējādi, šīs bimolekulārās elektrofilās aizvietošanas reakcijas rezultātā rodas oglekļa dioksīds un kross-ketonizācijas produkts – 2-butanona molekula.

Iegūtie rezultāti ļauj arī secināt, ka 2-butanons ir reakcijas pamatprodukts. Simetrisko ketonu – acetona un dietilketona – iznākums būs daudz mazāks.

LITERĀTŪRA

1. E.R. Squibb. Improvement in manufacture of acetone. *J. Am. Chem. Soc.*, **1895**, 17, 187-201.
 2. R. Martinez, M.C. Huff, M.A. Barteau. Ketonization of acetic acid on titania-functionalized silica monoliths. *J. Catal.*, **2004**, 222, 404-409.
 3. M. Jayamani, C.N. Pillai. Reaction of carboxylic acids with carbonyl compounds over alumina. *J. Catal.*, **1984**, 87, 93-97.
 4. H. Kwart, K. King. In: The chemistry of carboxylic acids and esters. Ed. by S. Patai. Interscience. New York, **1969**, 362.
 5. R. Pestman, R.M. Koster, A. van Duijne, J.A.Z. Pieterse, V. Ponc. Reactions of carboxylic acids on oxides. 2. Bimolecular reaction of aliphatic acids to ketones. *J. Catal.*, **1997**, 168, 265-272.
 6. T.S. Hendren, K.M. Dooley. Kinetics of catalyzed acid/acid and acid/aldehyde condensation reactions to non-symmetric ketones. *Catal. Today*, **2003**, 85, 333-351.
 7. M. Gliński, J. Kijenski. Catalytic ketonisation of carboxylic acids. Synthesis of saturated and unsaturated ketones. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2000**, 69, 123-128.
 8. K.M. Dooley, A.K. Bhat, C.P. Plaisance, A.D. Roy. Ketones from acid condensation using supported CeO₂ catalysts: Effect of additives. *Appl. Catal. A*, **2007**, 320, 122-133.
 9. O. Nagashima, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa. Ketonization of carboxylic acids over CeO₂-based composite oxides. *J. Mol. Cat. A*, **2005**, 227, 231-239.
 10. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902-3909.
 11. M. Fleisher, V. Stonkus, I. Liepiņa, K. Edolfa, D. Jansone, L. Leite, E. Lukevics. Theoretical study of the mechanism of acetic acid ketonization on SiO₂. *Latv. ķīm. žurn.*, **2009**, 61-67.
 12. K. Tanabe, W.F. Holderich. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Appl. Catal. A*, **1999**, 181, 399-434.
- Mendel Fleisher**, leading researcher, Dr. chem. Latvian Institute of Organic synthesis, Group of Catalytic Synthesis. Molecular modeling, applied quantum chemistry, investigation of mechanisms of chemical reactions, phase transfer and heterogeneous catalysis, photochemistry.
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia
Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: misha@osi.lv
- Vladislavs Stonkus**, leading researcher, Dr. chem. Latvian Institute of Organic synthesis, Group of Catalytic Synthesis. Synthesis of O-containing heterocyclic compounds in liquid and vapour phase, generation of new catalysts for these reactions and reaction mechanism studies. Ketonization of aliphatic, aromatic and heterocyclic alcohols, aldehydes, acids and esters.
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia
Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: stonkus@osi.lv
- Kristine Edolfa**, researcher, Dr. chem. Latvian Institute of Organic synthesis, Group of Catalytic Synthesis. Synthesis of O-containing heterocyclic compounds in liquid and vapour phase, generation of new catalysts for these reactions and reaction mechanism studies. Ketonization of aliphatic, aromatic and heterocyclic alcohols, aldehydes, acids and esters.
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia
Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: edolfa@osi.lv
- Edmunds Lukevics**, professor, Dr. chem. hab. Latvian Institute of Organic synthesis, Laboratory of Organometallic Chemistry
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia
Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: ign@osi.lv

Mendel Fleisher, Vladislav Stonkus, Kristine Edolfa, Edmunds Lukevics. Quantum-chemical study of the catalytic cross-ketonization mechanism of carboxylic acids.

The mechanism of cross-ketonization of acetic acid/propionic acid mixture over SiO₂ was investigated by semiempirical quantum chemical AM1 method. We have modeled the catalyst by a molecular electroneutral cluster Si₈O₁₉H₆. The hydrogen atoms that are not involved in the surface hydroxyl groups are added to satisfy the valency of the Si-O bonds that were disrupted by cutting out the cluster from the bulk of the catalyst. It has been found that adjacent acid-base pair of the catalytic sites provokes dissociative adsorption of the acetic acid molecules resulting in the formation of surface carboxylate species. The reaction is a barrierless process with enthalpy $\Delta H_f = -102.1$ kcal/mol. When the Lewis acid sites of the catalyst surface occur to be blocked by carboxylate species, the propionic acid molecules begin to interact with the active species located in the gas phase. It can be supposed that at the temperature range of the ketonization reaction being about 250-400 °C, water molecules on the oxide surface could serve as the source of protons and hydroxyl ions, and act as acid-basic catalyst. The proton attack is directed to the hydroxyl group oxygen atom having the highest π -electron density (4.459) in the molecule, and results in the formation of a water molecule and propionyl cation. As the adsorbed carboxylate species is directed towards the catalyst surface by its carboxyl group, the attack on it by propionyl cation is possible only from the methyl group side. The reaction proceeds spontaneously with enthalpy $\Delta H_f = -176.6$ kcal/mol. The yield of this bimolecular electrophilic substitution reaction is a carbon dioxide molecule and the target product – a 2-butanone molecule.

Мендел Флейшер, Владислав Стонкус, Кристине Эдолфа, Эдмундс Лукевиц. Квантово-химическое исследование механизма каталитической кросс-кетонизации карбоновых кислот.

Полуэмпирическим методом AM1 исследован механизм кросс-кетонизации в системе уксусная кислота/пропионовая кислота в присутствии катализатора SiO₂. В качестве модели активной поверхности был выбран электронейтральный молекулярный кластер Si₈O₁₉H₆. Атомы водорода, не входящие в поверхностные гидроксильные группы, служат насыщению валентностей "оборванных" связей. Показано, что при напуске в систему эквимольной смеси кислот, с активными центрами катализатора по преимуществу будут реагировать молекулы уксусной кислоты, образуя поверхностные карбоксилатные структуры. Процесс протекает самопроизвольно с энтальпией $\Delta H_f = -102.1$ ккал/моль. После того, как Льюисовские кислотные центры поверхности окажутся блокированными карбоксилатными частицами, молекулы пропионовой кислоты станут взаимодействовать с активными частицами, находящимися в газовой фазе. Источником таких частиц, в температурных условиях реакции кетонизации над поверхностью окисных катализаторов, служат молекулы воды. Атака протона направлена на атом кислорода гидроксильной группы, имеющего наибольшую π -электронную плотность (4.459) в молекуле. В результате этой реакции образуется молекула воды и пропионил-катион. Поскольку адсорбированные карбоксилатные частицы обращены к поверхности своими карбоксильными группами, то их атака пропионил-катионом возможна лишь со стороны метильной группы. Реакция протекает спонтанно с энтальпией $\Delta H_f = -176.6$ ккал/моль. В результате этой бимолекулярной реакции электрофильного замещения образуется молекула двуокиси углерода и целевой продукт кросс-кетонизации – молекула 2-бутанона.