

Окислительное карбонилирование ароматических соединений в растворах Pd-катализаторов: получение нафталинкарбоновых кислот и их производных

Реферат – С целью поиска эффективных способов синтеза 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (НДК) на основе нафталина изучена возможность получения ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислительным карбонилированием ароматических соединений. Показано, что каталитическая система $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ позволяет в мягких условиях (25 °С, 2 атм. СО) получать нафталевый ангидрид (НА) прямым карбонилированием нафталина. Последующий щелочной гидролиз НА и изомеризация полученной соли 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты, как известно, приводит к получению НДК.

Ароматические карбоновые (в том числе, поликарбоновые) кислоты находят широкое применение для производства лекарственных средств, мономеров, красителей [1 мой]. Важное значение среди ароматических кислот приобрела 2,6-нафталиндикарбоновая кислота (НДК), используемая для получения полиэтиленнафталатных полимеров, а также других полиамидов, полиэфиров, полиимидов [2 Инет]. Традиционные процессы производства ароматических кислот, как правило, многостадийны и основаны на реакциях окисления алкилароматических соединений, невысокая селективность которых значительно снижает экономическую эффективность процессов. С другой стороны, методы окислительного карбонилирования позволяют получать ароматические кислоты в одну-две стадии из дешевых ароматических углеводородов с высокой селективностью в относительно мягких условиях [1, 3 О.Н.] и поэтому весьма перспективны для производства указанных продуктов.

Для получения ароматических карбоновых кислот в мягких условиях применяют, в основном, каталитические системы на основе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [1]. При использовании в качестве окислителя $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в атмосфере СО из бензола была получена бензойная кислота с выходом 100 % на исходный бензол в мягких условиях (1 атм., 20 °С) [4 Fujiwara-25]. В присутствии 1,10-фенантролина (Phen) под действием смеси СО/О₂ селективность образования 2-нафтойной кислоты из нафталина составила 92 % [5 Fujiwara-15]. Как известно, 2-нафталат калия при повышенных температурах с высоким выходом (90 %) превращается в соль 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты [6 US Pat 6,479,699]. Кроме того, в сходных условиях калиевая соль 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты изомеризуется в соль НДК с выходом 70 % [7 US Pat 4,820,868]. В настоящей работе показана возможность одностадийного получения нафталевого ангидрида окислительным карбонилированием нафталина в мягких условиях (20 °С, 2 атм.). В свою очередь, нафталевый ангидрид может быть затем превращен в НДК через промежуточное образование 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты [8 Физеры].

Методика

Эксперименты проводили по методике, опубликованной ранее [...]. В стеклянный реактор загружали компоненты каталитической системы, исходный субстрат, растворитель, нуклеофильный реагент (если необходимо). Реактор помещали в автоклав, который герметизировали и продували 3 раза СО под давлением 0,3-0,5 МПа при перемешивании. Затем создавали необходимое давление СО и добавляли О₂. Включали перемешивание и обогрев. При необходимости в ходе реакции отбирали пробы реакционной массы. По окончании процесса выключали обогрев и перемешивание и после охлаждения автоклава извлекали стеклянный реактор и анализировали полученную смесь.

Детальный анализ состава продуктов реакции окислительного карбонилирования 1-нафтойной кислоты был выполнен методами ГХ/МС и ВЭЖХ. ГХ/МС-анализ проводили на приборе AGILENT 5890 с MS-детектором 5973N. Использовалась капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой DB-5 (5 % фенил-метил-диметилполисилоксан); деление потока 1:40. Газ-носитель гелий. Программирование температуры колонки от 100 до 280 °С со скоростью 20 град./мин. Объем вводимой пробы 0,1 мкл.

ВЭЖХ-анализ выполнен на хроматографе Alliance фирмы Waters с детектором "диодная матрица", модель 2996. Колонка Thermo Hypersil-Keystone BetaBasic-18 размером 150x4,6 мм; фракция сорбента 3 мкм. Подвижная фаза: 0,1 % ТФУК в метаноле. Градиент: от 40 до 100 % метанола в течение 0-10 мин. Пробу разбавляли метанолом 1:100.

1. Окислительное карбонилирование бензола.

Реакцию проводили при следующих условиях: $[Pd(OAc)_2]=1,7 \times 10^{-2}$ моль/л; $[C_6H_6]=1,9$ моль/л, добавляли 10 ммоль $K_2S_2O_8$ и 10 мл трифторуксусной кислоты (растворитель); температура 22 °С, давление CO 2 атм. В этих условиях единственным продуктом реакции являлась бензойная кислота (БК), выход которой за 20 ч достигал 13 % в расчете на исходный бензол. Рисунок 1 показывает изменение выхода БК во времени.

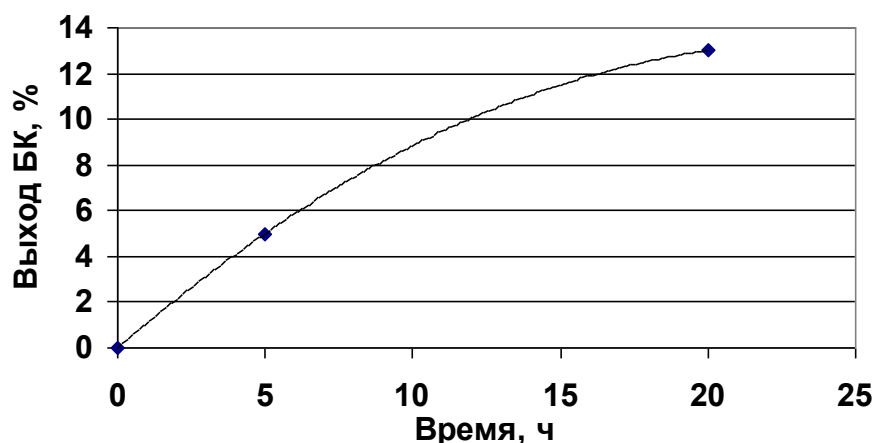


Рис. 1. Зависимость выхода БК от времени в окислительном карбонилировании бензола.

Таким образом, бензойная кислота может быть получена прямым окислительным карбонилированием бензола с хорошим выходом в расчете на исходный углеводород и весьма значительным выходом (1450 %) в расчете на Pd. При этом Pd-катализатор не теряет активность, выпадения Pd^0 не происходит.

Учитывая высокую селективность и исключительно мягкие условия, способ представляет практический интерес и заслуживает дальнейшего изучения, поскольку может быть, вероятно, распространен и на другие ароматические соединения, в том числе – на нафталин с целью получения нафтойных кислот.

2. Окислительное карбонилирование нафталина

2.1. Предварительные эксперименты

В работе [1] были опубликованы данные по получению нафталинкарбоновых кислот методом окислительного карбонилирования нафталина в присутствии системы $Pd(OAc)_2/Phen$. Однако методика [1] не обеспечивала растворимости нафталина (Н) в выбранном растворителе "уксусная кислота (УК)/циклогексан (ЦГ)" при комнатной температуре, что в наших экспериментах препятствовало анализу реакционной массы и отбору проб в ходе реакции. Поэтому основной задачей предварительных экспериментов являлся подбор растворителя и рабочих концентраций компонентов реакционной смеси,

В результате, пробные эксперименты проводили в смеси 6 мл УК и 5 мл ЦГ (растворитель) при температуре 115 °С и следующих начальных концентрациях: $[H]=1,8$ моль/л; $[Pd(OAc)_2]=1,9 \times 10^{-2}$ моль/л; $[Phen]=8,3 \times 10^{-2}$ моль/л. Данные концентрации компонентов обеспечивали полную гомогенность реакционной массы как до проведения реакции, так и после. В качестве продуктов образовались α -нафтол и β -нафтол. Результаты представлены в таблице 2 (изомерные нафтолы обозначены как α и β).

Таблица 2. Окислительное карбонилирование нафталина

№ опыта	Время, ч	Состав газа, атм.	Растворитель ^a	Результаты		
				Выход $\beta+\alpha$, % на Pd	$[\beta] \times 10^2$, моль/л	$\beta:\alpha$
1	25,7	2 CO + 2 O ₂	Без осушки	50	0,38	1:1,5
2	16,0	1,4 CO + 0,7 O ₂	Безводный	233	0,80	1:3,8
3	16,5	2 CO + 1 O ₂	—"	174	1,10	1:2,0
4	19,5	10 CO + 1 O ₂	—"	51	0,40	1:1,5
5	17,0	2 CO	—"	Следы α	-	-

^aВ безводном растворителе применялась УК после 3-кратной дробной кристаллизации

Таблица 2 показывает, что в условиях окислительного карбонилирования нафталина могут быть получены α - и β -нафтолы с преимущественным образованием α -нафтола; при этом другие продукты не обнаружены. Для образования β -нафтола необходимо присутствие кислорода. Наибольшее влияние на повышение активности катализатора оказывает отсутствие влаги в растворителе. Катализатор стабилен, образование Pd⁰ не происходит.

Дальнейшая разработка данного способа может представлять интерес с точки зрения прямого получения нафтолов из нафталина в достаточно мягких условиях, поскольку традиционный метод требует применения коррозионных сред и характеризуется большим количеством кислотно-щелочных отходов [3]. В то же время, в отличие от результатов, приведенных в работе [1], нафталинкарбоновые кислоты в продуктах реакции не были обнаружены.

2.2. Получение производных нафталинкарбоновых кислот

2.2.1. Кинетика

Поскольку бензол в растворе трифторуксусной кислоты (ТФУК) под действием CO в присутствии Pd(OAc)₂ и K₂S₂O₈ селективно превращался в бензойную кислоту (рис. 1), данные условия и каталитическая система были использованы в последующих экспериментах для получения нафталинкарбоновых кислот окислительным карбонилированием нафталина. Для проведения реакции были выбраны следующие условия (аналогично бензолу): [Pd(OAc)₂]=2,3×10⁻² моль/л; [C₁₀H₈]=1,8 моль/л; добавляли 10,6 ммоль K₂S₂O₈ и 10 мл трифторуксусной кислоты (растворитель); температура 20 °С, давление CO 2 атм.

Основным продуктом реакции (схема 1) являлась 1-нафтойная кислота (НК). Кроме того, впервые в процессе окислительного карбонилирования нафталина был получен 1,8-нафталевый ангидрид (НА).

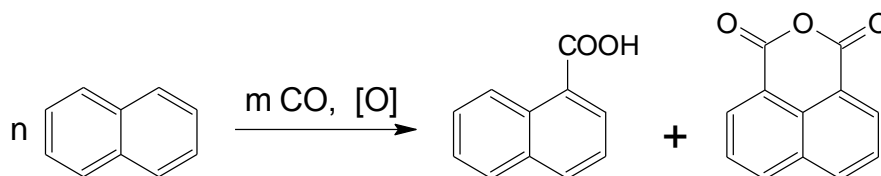


Схема 1.

На рис. 2 показано изменение концентраций продуктов реакции и их соотношения во времени:

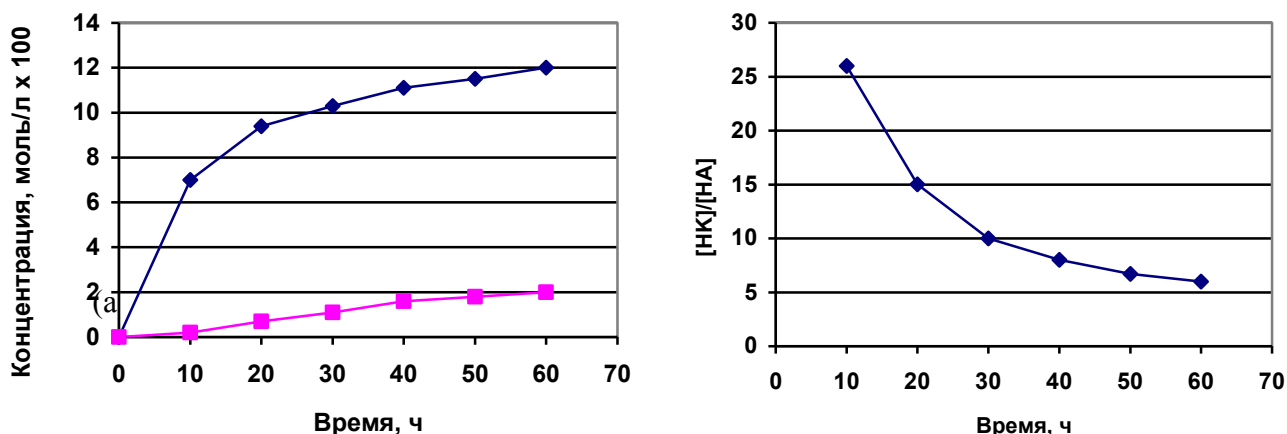


Рис. 2. Зависимость изменения концентраций НК и НА (а) и соотношения $[НК]/[НА]$ (б) от времени

Рис. 2 показывает, что в выбранных условиях продукты реакции окислительного карбонилирования нафталина (НК и НА) образуются, вероятно, в результате последовательных превращений. При этом их суммарный выход достигает 7,8 % в расчете на исходный нафталин или 608,7 % в расчете на Pd.

2.2.2. Выдбор режимных параметров и состава каталитической системы.

В специальной серии опытов было проверено влияние окислителя ($K_2S_2O_8$), состава растворителя и температуры на процессы образования нафтойной кислоты и нафталевого ангидрида (табл. 3):

Таблица 3. Влияние условий протекания реакции и состава каталитической системы на показатели процесса окислительного карбонилирования нафталина

№ оп.	$Pd(OAc)_2$ $K_2S_2O_8$, моль/моль	Растворитель	Температура, °C	Выход $\Sigma_{\text{прод}}^a$ на нафталин, %	Выход $\Sigma_{\text{прод}}$ на $K_2S_2O_8$, %	Примечание
1.	1 : 47,8	ТФУК	18	7,8	12,7	
2.	1 : 20,0	ТФУК	25	6,9	28,6	
3.	1 : 10,0	ТФУК	30	2,8	21,7	Выпал Pd^0
4.	1 : 19,6	ТФУК	30	5,1	20,4	
5. ^{б)}	1 : 21,2	<u>I стадия:</u> 2 мл ТФУК, 3 мл УК <u>II стадия:</u> доб. 2 мл ЦГ	30	-	-	<u>I стадия:</u> выпал Pd^0 <u>II стадия:</u> весь Pd растворен
6.	1 : 21,5	4 мл ТФУК, 1 мл УК	25	6,0	23,0	
7. ^{в)}	1 : 18,4	ТФУК	25	17,5	71,3	

Примечание:

а) $\Sigma_{\text{прод}} = [НК] + [НА]$;

б) опыт был продолжен с добавкой 2 мл циклогексана в тех же условиях (см. далее);

в) скорость перемешивания увеличена в 2 раза.

Как видно из таблицы, необходимо поддерживать определенное мольное соотношение окислителя и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ для обеспечения его стабильности в растворе и предотвращения выпадения металлического палладия (оп. 1-3).

Из-за ограниченной растворимости нафталина и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в реакционной массе при добавлении полярной уксусной кислоты наблюдалось образование твердых частиц нафталина, покрытых восстановленным палладием (оп. 5). Однако добавление 2 мл циклогексана обеспечивало полное растворение нафталина и переход всего Pd^0 в раствор в условиях опыта 5 (при этом образование продуктов, однако не наблюдалось); таким образом, персульфат калия является реокислителем палладия в условиях окислительного карбонилирования. Сравнение результатов оп. 2, 5 и 6 показывает, что существует возможность замены части ТФУК менее агрессивным растворителем, однако это требует проведения дополнительных работ.

Результаты опыта 7 показывают, что в сложной гетерофазной системе, какой является реакционная масса изучаемого процесса, даже простая интенсификация перемешивания позволяет существенно увеличить скорость реакции и выход продуктов: суммарный выход продуктов достиг 17,5 % на исходный нафталин ($[\text{НК}] : [\text{НА}] = 5,8 : 1$) или 1312 % в расчете на Pd. Замена $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на Na_2O_2 , либо на кислород не привела к успеху: перекись натрия заметно разлагалась в условиях эксперимента с выделением кислорода; при этом выпадал Pd^0 , и не происходило образования продуктов.

Таким образом, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ выполняет важную роль, являясь эффективным реокислителем Pd и обеспечивая его стабильность в реакционном растворе, а также, вероятно, является донором кислорода, необходимого для образования продуктов процесса (схема 1).

2.2.3. Окислительное карбонилирование 1-нафтойной кислоты.

В предыдущих экспериментах было установлено, что в процессе окислительного карбонилирования нафталина нафталевый ангидрид может образовываться в результате последовательно-параллельных превращений (см. рис. 1). Для выяснения путей образования НА были проведены эксперименты по окислительному карбонилированию НК (таблица 4).

Таблица 4. Окислительное карбонилирование 1-нафтойной кислоты.

№ оп.	$[\text{Pd}]_0 \times 10^2$ моль/л	$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$, моль/л	$[\text{НК}]_0$, моль/л	Газ	Время, ч	Выход НА, %
8.	2,25	0,48	1,80	2 атм. CO	61,3	12,8
9.	2,31	0,45	0,59	2 атм. CO	19,5	16,9
10.	2,27	0,46	1,81	2 атм. N ₂	20,3	1,7
11.	0	0,45	0,60	2 атм. N ₂	23,0	-

Результаты, приведенные в таблице 4, показывают, что 1,8-нафталевый ангидрид может быть получен прямым карбонилированием 1-нафтойной кислоты. Это подтверждает возможность образования ангидрида в процессе окислительного карбонилирования нафталина в результате последовательных реакций через промежуточное образование 1-нафтойной кислоты. При этом, скорость реакции, по-видимому, не зависит от начальной концентрации НК (оп. 8 и 9).

В то же время, в отсутствие CO также происходит образование небольших количеств ангидрида, причем, в выбранных условиях реакция протекает только в присутствии Pd-катализатора (оп. 10 и 11). Эти результаты свидетельствуют о возможности диспропорционирования НК с образованием НА и производных нафталина, образующихся в результате активации связи C-H в положении 8, и о протекании ряда процессов с участием этих производных (алкилирование, циклизация, присоединение и т.д.). Образование нафталевого ангидрида можно представить с помощью последовательно-параллельных превращений по схеме 2.

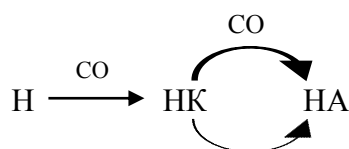
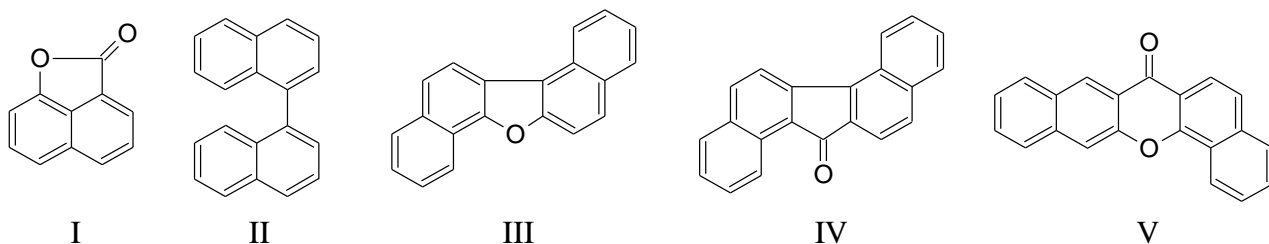


Схема 2

Результаты анализов методами ГХ/МС и ВЭЖХ показали, что в отсутствие CO (оп. 10) основным продуктом превращения НК являлся *2H*-нафто[1,8-*bc*]фуран-2-он (I) – продукт ее внутримолекулярной циклизации. Кроме того, наблюдалось образование 1,1'-бинафтила и ряда других продуктов (II-V):



С другой стороны, в продуктах карбонилирования НК (оп. 8 и 9) методом ВЭЖХ обнаружены лишь небольшие количества нафтофуранона (I); найдено также некоторое количество 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты. При этом основным продуктом реакции окислительного карбонилирования НК являлся 1,8-нафталевый ангидрид.

Результаты детального анализа продуктов процессов превращения НК позволяют предположить, что окислительное карбонилирование НК протекает с образованием нафталевого ангидрида через промежуточное образование *2H*-нафто[1,8-*bc*]фуран-2-она (I). Нафталевый ангидрид может образоваться также в результате дегидратации 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты. При этом активация связи С-Н в положении 8 НК и других С-атомов нафталинового фрагмента вызывает протекание побочных реакций, в том числе – диспропорционирования НК с образованием того же ангидрида и других продуктов (бинафтил и т.д.).

Полученные результаты позволяют предложить следующую схему образования продуктов процесса окислительного карбонилирования нафталина (схема 3):

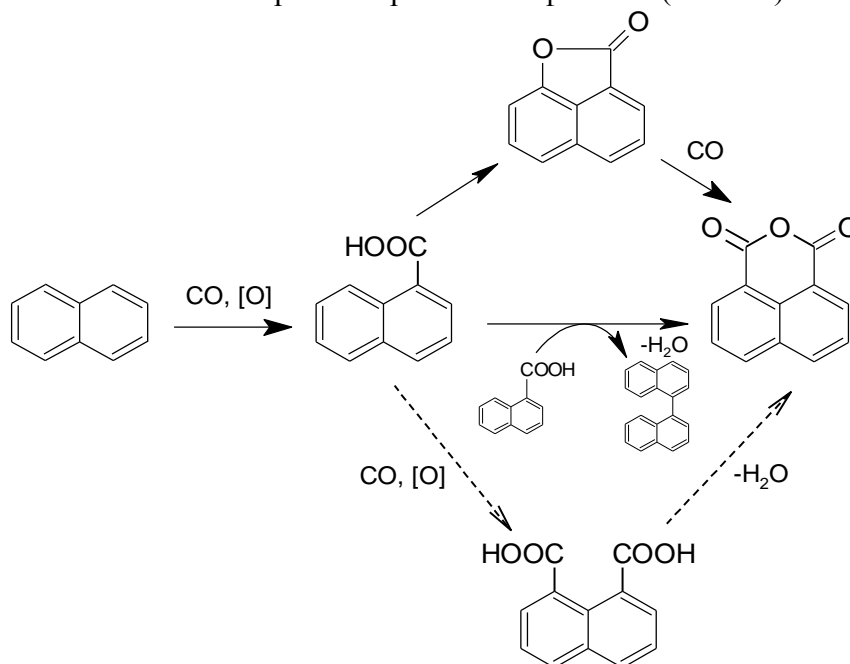


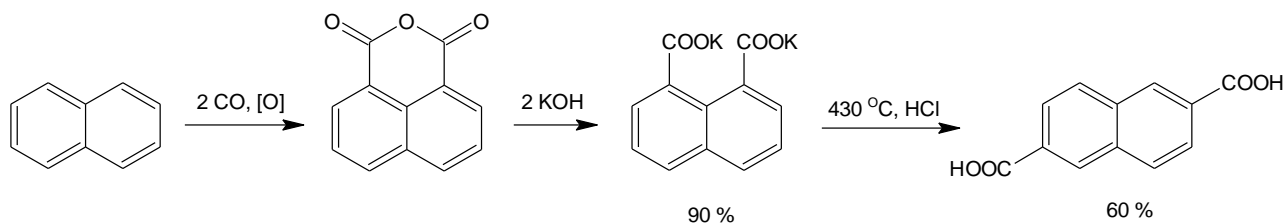
Схема 3.

3. Заключение и рекомендации.

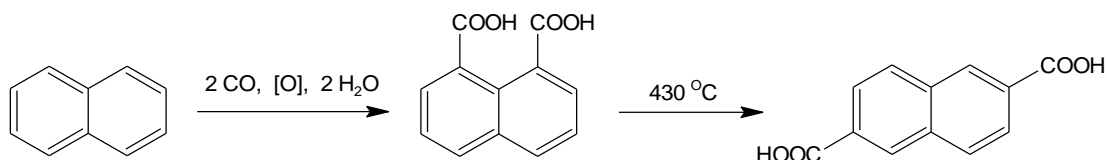
Проведенные эксперименты показали, что методом окислительного карбонилирования нафталина можно в мягких условиях в одну стадию получать производные нафталиндикарбоновых кислот. При этом в выбранных условиях главным продуктом реакции, однако, является 1-нафтойная кислота, выход которой достигает 15 % на исходный нафталин (при общем выходе продуктов 1312 % в расчете на Pd; см. табл. 2) и может быть существенно увеличен за счет улучшения условий проведения процесса (растворимость реагентов, температура, давление, возможно, предотвращение окисления CO в CO₂), оптимизации состава каталитической системы и других мер.

В то же время, весьма важным с точки зрения разработки перспективных способов практического получения 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты является возможность одностадийного синтеза из нафталина 1,8-нафталевого ангидрида. В изучаемых условиях процесс протекает через промежуточное образование 1-нафтойной кислоты, и данный ангидрид, по-видимому, является конечным продуктом процесса.

В случае увеличения выхода НА можно будет предложить новый способ получения целевой НДК из нафталина по схеме 4, включающий селективное получение НА, его последующий щелочной гидролиз и изомеризацию полученной соли 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты по известной методике [2].



При этом, учитывая образование 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты в данной реакции (см. раздел 2.2.3), совмещение стадии получения и гидролиза нафталевого ангидрида еще более упростит процесс получения НДК из нафталина (схема 5):



ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Fudjiwara et al., *Chem. Lett.*, (1987) 1159.
2. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия. Т. II. М.: Химия, 1970, с. 356.
3. Н.Б. Карпова. В кн. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Большая Российская Энцикл., 1992, Т. 3, С. 198.