

芳构化法合成 2,5-二羟基对苯二甲酸反应机理的 密度泛函理论研究

王先飞, 钱刚*

(华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘要: 采用密度泛函理论 (DFT) 计算, 研究了由 1,4-环己二酮-2,5-二甲酸二甲酯 (DMSS) 制备 2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHTA) 的反应机理. 其中, 采用 IEFPCM 溶剂模型着重计算了 DMSS 由酮式互变异构为烯醇式的溶剂效应, 并探究了碘在催化 DMSS 烯醇式氧化芳构化过程中的作用机制. 计算结果表明, 在溶剂分子的辅助下, DMSS 酮-烯醇式互变异构反应的能垒显著降低; 芳构化过程中, 碘首先与过氧化氢反应生成活性物质次碘酸, 其催化 DMSS 烯醇式发生碘代反应, 并经过后续的消去和互变异构生成 2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯 (DMDHT), DMDHT 进一步水解生成 DHTA. 同时, 通过核磁共振氢谱测试验证了 DMSS 酮-烯醇式互变异构的溶剂效应; 反应性能考评实验结果表明, 相较于无催化剂, 在碘的催化作用下, DMDHT 产品的纯度和收率更高.

关键词: 2,5-二羟基对苯二甲酸; DFT; 互变异构; 芳构化; 反应机理

中图分类号: O643.31

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.03.005

2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHTA) 属于重要的有机合成中间体, 广泛应用于生产着色剂和荧光物质, 同时也是制造溶解度高的有机发光聚合物的关键中间体^[1-2]. 特别地, 作为合成聚 2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑 (PIPD) 纤维和改性 PBX 纤维的单体, DHTA 近年来受到广泛关注^[3-4].

目前, 制备 DHTA 的方法主要有两种: 其一是通过 Kolbe-Schmitt 反应, 即以对苯二酚、二氧化碳、氢氧化钾等为主要原料, 在 8~10 MPa 的压力条件下制备出 DHTA^[5-7](图 1(a)). 其二是芳构化法, 即在乙酸溶剂中, 以 1,4-环己二酮-2,5-二甲酸二甲酯 (DMSS) 为原料, 经由过氧化氢氧化芳构化后并水解制备出 DHTA(图 1(b)), 该方法相比前者只需在常压下进行, 且操作方便, 故受到越来越多研究者的青睐^[8-9].

经芳构化法制备 DHTA 过程中, 通常会加入碘作为催化剂^[4, 10-11]. 碘的引入不仅促进了反应的进行, 而且提高了产物的收率, 但关于碘为催化剂、过氧化氢为氧化剂的 DMSS 芳构化反应机理目前尚不明确. 为此, 我们采用密度泛函理论 (DFT) 计算

对碘在 DMSS 芳构化反应中的作用进行研究, 并进行了实验考察, 以期深入理解该反应的机理, 为 DHTA 的高效合成提供一定的指导.

1 理论计算与实验方法

所有 DFT 计算均在高斯 (GAUSSIAN) 程序包中完成, 使用 DFT-M062X 方法结合 6-311G(d) 基组 (不含碘体系) 及 6-311G(d) 和 lanl08(d) 混合基组 (含碘体系) 对反应配合物、过渡态、中间体和产物进行结构优化, 并对反应路径中的各驻点进行频率分析, 全实频的为稳定点, 有唯一虚频的为过渡态. 所有的过渡态结构均经过内禀反应坐标 IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 进行验证, 以确认过渡态连接相关反应物和产物. 在计算 DMSS 酮-烯醇式互变异构过程中, 采用 IEFPCM 溶剂模型考察了溶剂效应. 基于实验条件, 分别在 0.101 MPa、85 或 105 °C 条件下对优化后的结构进行热力学分析^[12], 得到相应的 Gibbs 自由能矫正项.

同时, 采用实验比较研究了在不同溶剂以及有无催化剂条件下, DMSS 经芳构化生成 2,5-二羟基

收稿日期: 2024-01-18; 修回日期: 2024-02-27.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21991104)(The National Natural Science Foundation of China (21991104)).

作者简介: 王先飞 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向为催化反应工程. E-mail: wxfl7863939507@163.com (Wang Xian-fei (1999-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of catalytic reaction engineering. E-mail: wxfl7863939507@163.com).

* 通信联系人, E-mail: carlqg@ecust.edu.cn.

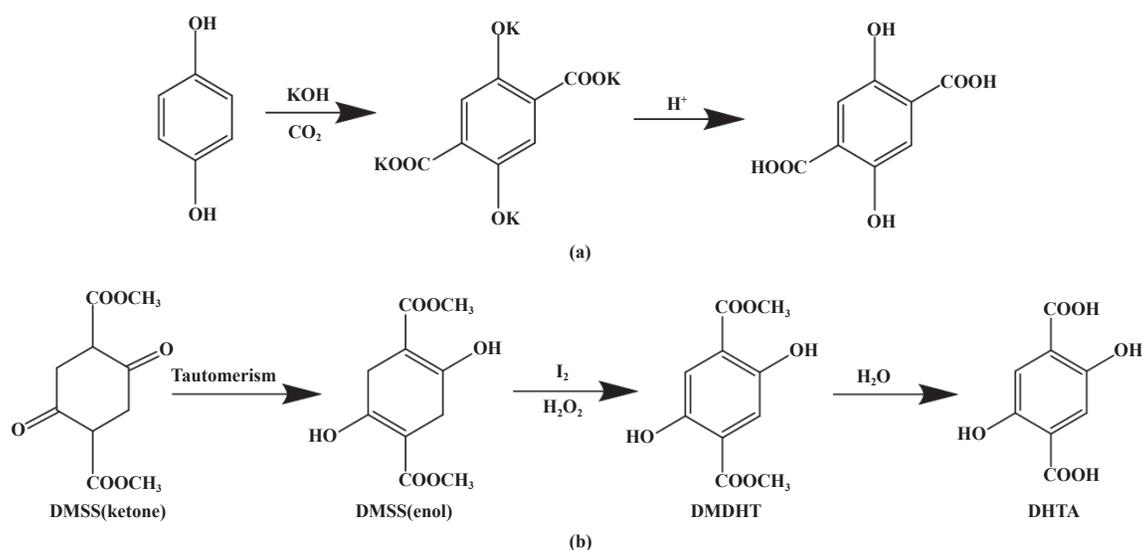


图1 (a) Kolbe-Schmitt法和(b)芳构化法制备DHTA

Fig.1 Preparation of DHTA by (a) Kolbe-Schmitt method and (b) aromatization methods

对苯二甲酸二甲酯 (DMDHT) 的性能, 具体步骤如下: 将 100 mL 分析纯溶剂加入到 250 mL 三口烧瓶中, 并加入一定质量的 DMSS, 在搅拌条件下升温至 85 °C 使其溶解, 然后升温至 105 °C 待反应; 加入一定质量的碘单质, 待其溶解后, 使用注射泵在 20 min 内加入 3 mL 质量分数为 30% 的过氧化氢, 加入完毕后再反应 30 min; 停止加热, 并反复多次向烧瓶中加入去离子水使淡黄色 DMDHT 析出, 待冷却到室温后, 抽滤并水洗 3 次, 然后放入真空干燥箱中在 50 °C 下干燥 24 h 得到 DMDHT 粗品. 使用超高液相色谱对样品进行纯度分析. 实验过程中 DMSS 和碘的加入量随溶剂的变化而不同, 具体见 2.4 部分.

2 结果与讨论

1,4-环己二酮-2,5-二甲酸二甲酯 (DMSS) 存在酮式和烯醇式两种异构体, 其在溶液中的比例取决于溶液温度、溶剂性质等因素. 文献报道, DMSS 经芳构化制备 DHTA 过程中, 通常经历以下几步反应^[9](图 1(b)): (1) DMSS 经酮-烯醇互变异构转变为烯醇式结构; (2) 在碘为催化剂、过氧化氢为氧化剂的条件下, 烯醇式结构转变成 2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯 (DMDHT); (3) DMDHT 进一步水解生成 DHTA. 以下分别对 3 步反应的机理进行研究.

2.1 DMSS 酮-烯醇互变异构反应机理

实验中通常通过升温, 增加溶剂极性条件促进烯醇式结构的生成^[13-14]. 为此, 首先考察了溶剂

对 DMSS 分子进行酮-烯醇互变异构反应的影响. 综合考虑溶剂的极性以及 DMSS 在其中的溶解度, 选用异丙醇和乙酸作为溶剂^[15-17], 对比研究了 3 种反应途径: 气相 DMSS 分子经由分子内质子转移互变异构为烯醇式 (途径 I), 以及 DMSS 分子分别在异丙醇、乙酸分子辅助下, 经由分子间质子转移互变异构为烯醇式 (途径 II 和 III). DMSS 分子呈对称结构, 其对位上含有两个羰基, 需经过两步相似的质子转移步骤完成互变异构, 图 2 示意了 3 种途径中第 1 步质子转移过程.

分子内质子转移: 图 3 为气相 DMSS 分子经由分子内质子转移互变异构为烯醇式过程 (途径 I) 中反应物 (IS- I)、过渡态 (TS- I)、中间体 (IM- I) 以及产物 (FS- I) 的优化构型. 这两步互变异构过程类似, 下面以第 1 步为例进行详细介绍: 在该步转变过程中, 羰基上的氧原子 (O1) 与邻近碳上的氢原子 (H17) 形成氢键, 构成了四元环结构的过渡态, 随后开环生成产物. 其中, 羰基 (C11—O1) 的键长由反应物 (IS- I) 中的 0.119 9 伸长至过渡态 (TS1- I) 的 0.127 0 nm, 并进一步伸长到中间体 (IM1- I) 的 0.132 9 nm, 表明碳氧键从双键逐渐演变成了单键; C11—C7 键长则由反应物的 0.152 5 缩短至中间体的 0.135 9 nm, 也即从单键变成了双键. 在此过程中, C7 和 H17 间的距离由 0.109 2 经 0.151 9 伸长到 0.243 3 nm, 意味着碳氢键逐渐断裂; 而同时 H17 和 O1 间的距离由 0.249 3 经 0.152 0 缩短至 0.097 9 nm, 最终实现了 H17 从 C7 到 O1 的转

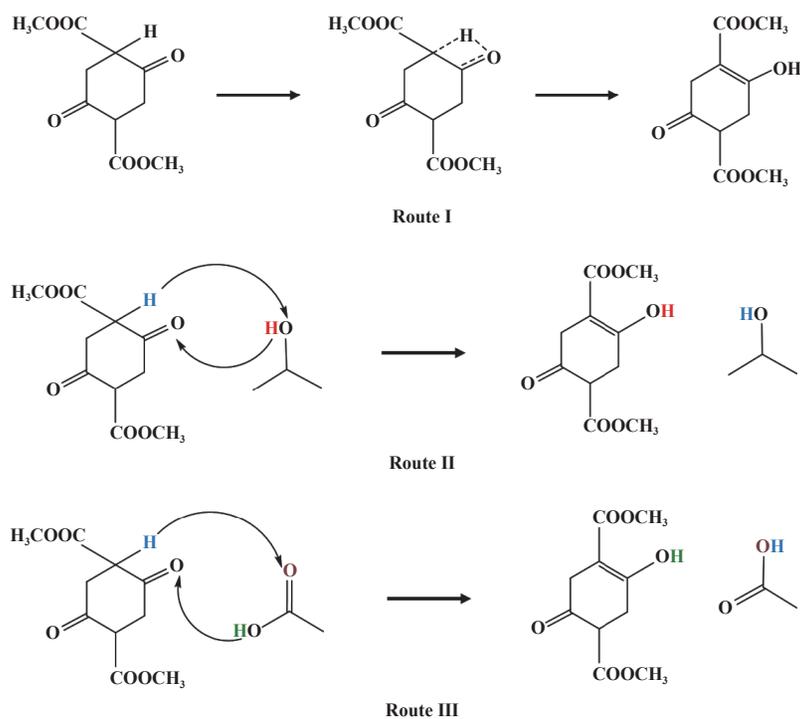


图 2 DMSS 酮-烯醇互变异构 3 种途径第 1 步的示意图

Fig.2 Scheme of the first step for three routes of DMSS keto-enolic isomerization

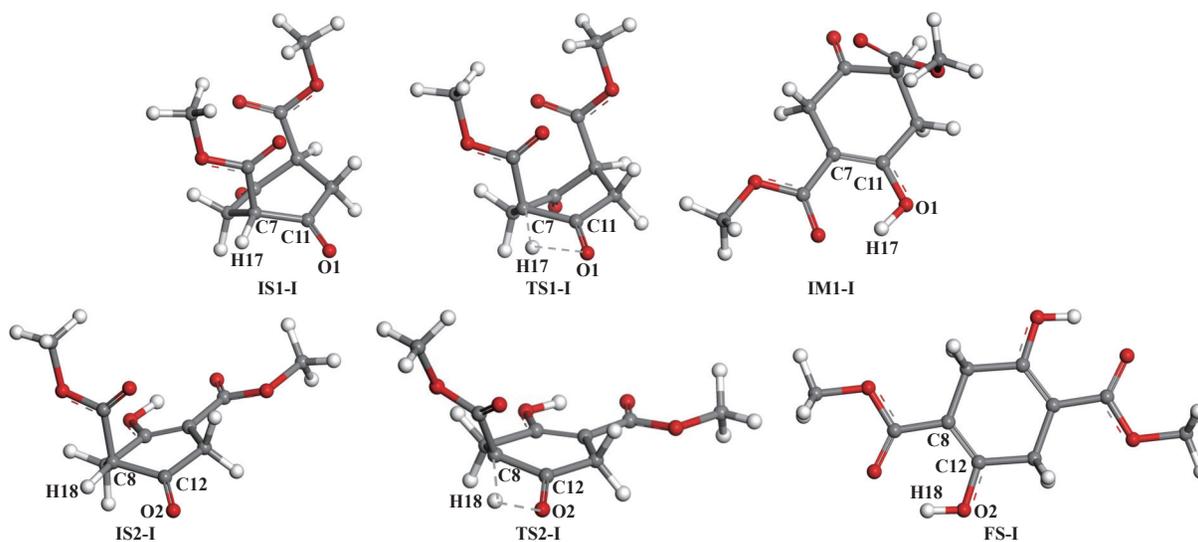


图 3 途径 I 中反应物、过渡态、中间体以及产物的优化构型 (其中红色代表氧原子, 灰色代表碳原子, 白色代表氢原子, 下同)

Fig.3 Optimized configurations of reactants, transition states, intermediates and products in route I (where red represents oxygen atoms, grey represents carbon atoms, and white represents hydrogen atoms; same below)

移。此外, 在过渡态 TS1-I 的四元环状结构中, H17—C7—C11、C7—C11—O1、C11—O1—H17 和 O1—H17—C7 的键角分别为 62.530° 、 121.900° 、 68.323° 和 107.233° , 表明过渡态存在较大的角张力, 体系的能量较高。

异丙醇辅助质子转移: 在异丙醇辅助 DMSS 分子互变异构过程 (途径 II) 中, 同样经历了两步质子

转移过程, 其中涉及到的反应物 (IS-II)、过渡态 (TS-II)、中间体 (IM-II) 以及产物 (FS-II) 的优化构型如图 4 所示。以第 1 步为例, 异丙醇分子中羟基 O39 和 H40 分别与 DMSS 分子中 C1 上的 H7 以及邻近羰基上的 O12 形成氢键, 最终形成了包含由 O39、H40、O12、C6、C1 和 H7 构成的六元环状结构的过渡态。进一步, 异丙醇分子中的羟基 O39—H40

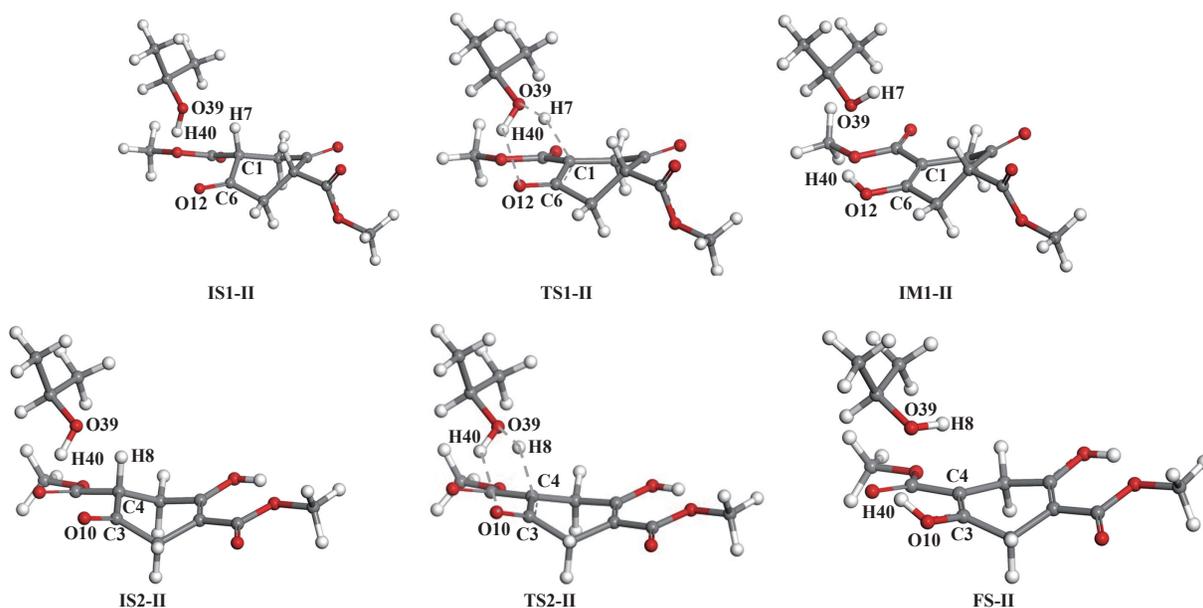


图4 途径 II 中反应物、过渡态、中间体以及产物的优化构型

Fig.4 Optimized configurations of reactants, transition states, intermediates and products in route II

和 DMSS 分子的碳氢键 C1—H7 断裂, H40 和 H7 分别转移至 O12 和 O39 上; 同时, C6—O12 的键长不断伸长, 由双键逐渐演变为单键, 而 C6—C1 键长不断缩短, 从单键演变为双键, 最终形成了中间体 IM1-II.

乙酸辅助质子转移: 图 5 为乙酸分子辅助 DMSS 互变异构过程 (途径 III) 中反应物 (IS-III)、过渡态 (TS-III)、中间体 (IM-III) 以及产物 (FS-III) 的优化构型. 与途径 II 类似, 途径 III 同样包含了两步相似的质子转移过程. 以第 1 步为例, 该步的过渡态包含由乙酸分子中的羧基 C1、O2、O3、H4 以及

DMSS 分子中羰基 C14=O20 以及相邻碳氢单键 C9—H15 构成的八元环状结构. 此过程中 C14=O20 键长从反应物 (IS1-III) 0.121 1 变化为中间体 (IM1-III) 0.134 2 nm, 碳氧双键转变为单键 C14—O20; C14—C9 键长由反应物的 0.151 8 减小为中间体的 0.135 2 nm, 碳碳单键变为双键; 最后 C9—H15 键的质子氢 H15 转移到乙酸羧基氧 O2 上, 而 DMSS 羰基氧 O20 从乙酸羟基获取 1 个氢 H4, 实现质子转移. 从过渡态的八元环结构的键角数据可以看出, 八元环中的键角均无明显的角张力, 质子的迁移距离更短, 反应更容易进行.

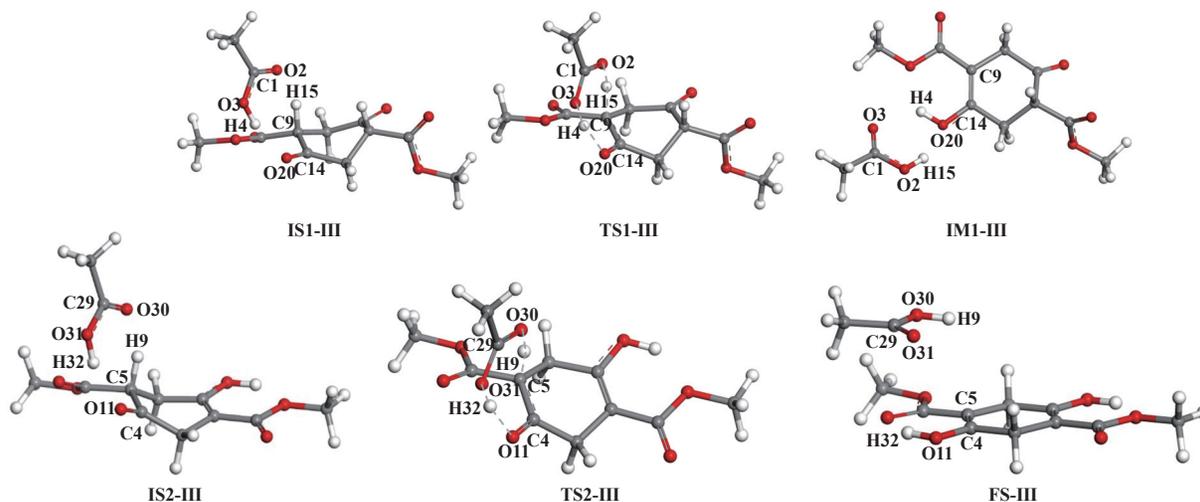


图5 途径 III 中反应物、过渡态、中间体以及产物的优化构型

Fig.5 Optimized configurations of reactants, transition states, intermediates and products in route III

进一步分析了 3 种途径下 DMSS 酮-烯醇互变异构过程的能垒, 其对应的势能面如图 6 所示. 可以看出, 途径 I 中, 两步质子转移过程的能垒均超过了 $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明气相 DMSS 分子难以由酮式转变为烯醇式. 而在异丙醇和乙酸分子的辅助下, 两步的能垒显著降低, 意味着溶剂分子的引入有利于烯醇式结构的生成. 由 3 条途径中过渡态的优化构型可以看出, 在溶剂分子的作用下, 该互变异构过程由分子内的质子转移转变为分子间的质子转移, 角张力较大的四元环也演变为张力较小、结构更稳定的六元环和八元环结构, 使质子转移过程更容易进行.

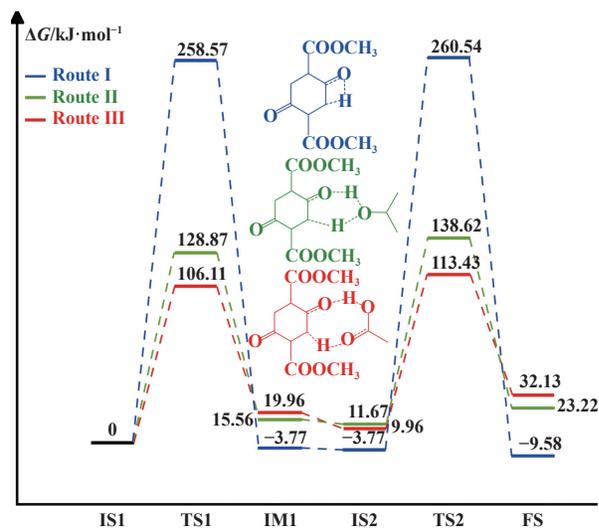


图 6 气相下、异丙醇和乙酸辅助下质子转移反应路径的势能面 (图中 3 个结构分别为 3 种途径下第 1 步的过渡态)

Fig. 6 Potential energy surfaces of proton transfer reaction routes in the gas phase, assisted by isopropanol and acetic acid, in which the three structures are the transition states of the first step for the three routes, respectively

2.2 烯醇转变为 DMDHT 的反应机理

在 DMSS 烯醇式结构氧化芳构化为 DMDHT 的实验过程中, 通常会加入碘单质作为催化剂以促进反应的进行. 为了探究催化剂的作用机制, 对比研究了有无催化剂作用下的反应机理.

图 7 为无催化剂情况下, DMSS 烯醇式与过氧化氢直接反应 (反应 IV) 的势能面及各驻点的优化构型. 反应过程中, 过氧化氢中的两个氧原子 (O29 和 O31) 分别进攻烯醇式 C3 和 C6 位上的 H14 和 H8, 导致 O29—O31 键长由反应物中的 0.1432 nm 伸长到过渡态的 0.1492 nm , 并最终断裂, C3—H14

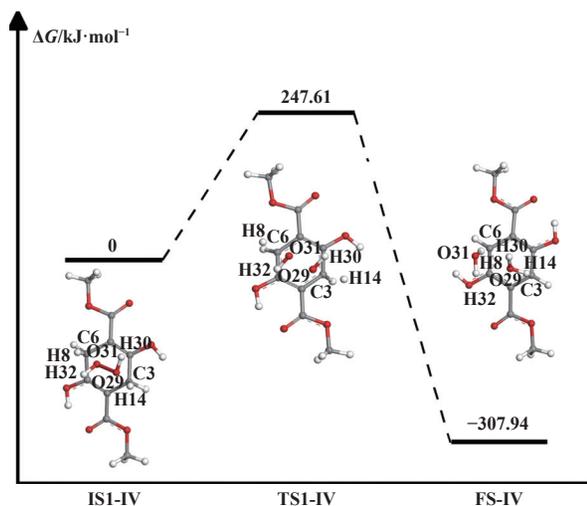


图 7 过氧化氢直接氧化 DMSS 过程中反应物、过渡态、产物的优化构型以及反应路径的势能面

Fig. 7 Optimized configurations of reactants, transition states and products during the direct oxidation reaction between hydrogen peroxide and DMSS, and the potential energy surface of the reaction route

和 C6—H8 的键长也不断伸长直至断裂. 同时, O29 和 H14 以及 O31 和 H8 之间的距离分别从反应物的 0.2005 、 0.2125 缩短至产物的 0.0959 nm , 表明氧和氢之间形成了氧氢单键, 最终生成两分子的水和产物 2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯 (DMDHT). 计算发现, 无催化剂作用下该反应的能垒高达 $247.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明反应较难发生.

通常选用碘单质作为催化剂来促进 DMSS 与过氧化氢之间的氧化芳构化反应^[18-19]. 其中, 在酸性溶液中碘单质与过氧化氢反应生成次碘酸 HOI, 被认为是一种活性物质^[20-21]. 图 8 显示了在碘催化剂的作用下, DMSS 烯醇式氧化芳构化为 DMDHT 过程所包含的几步反应: 1) 碘和过氧化氢反应生成次碘酸 HOI (反应 V), 2) DMSS 与 HOI 发生碘代反应生成中间体 A (反应 VI), 3) A 消去碘化氢生成中间体 B (反应 VII), 4) 中间体 B 发生互变异构生成 DMDHT (反应 VIII).

2.2.1 次碘酸生成

如图 9 所示, 碘单质与过氧化氢反应生成次碘酸的过程中, 包含了两个步骤: 首先生成 HI 和 IOOH 中间体, 随后进一步生成 2 个 HOI. 两步的能垒相近, 均约为 $190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 具体来说, 碘单质中的 1 个碘原子 I1 作为亲核试剂进攻过氧化氢中的氢原子 H4, 另 1 个碘原子 I2 则与氧原子 O3 发生

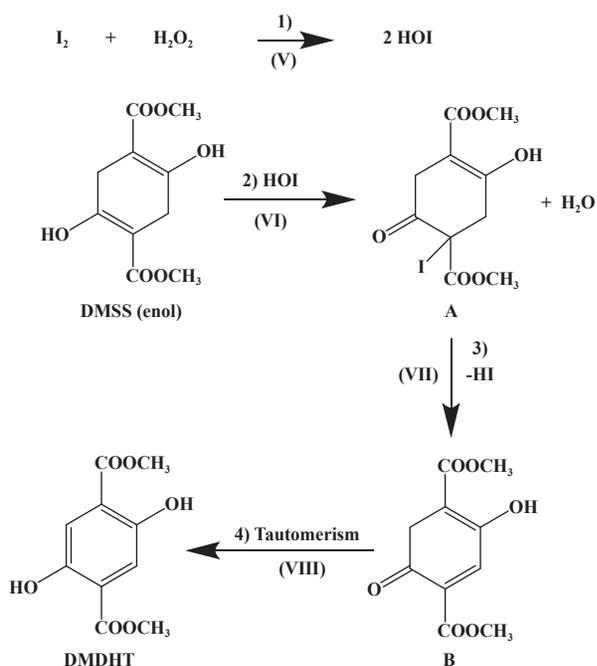


图 8 碘催化过氧化氢氧化 DMSS 的机理

Fig.8 Mechanism of iodine-catalyzed oxidation of DMSS by hydrogen peroxide

作用, 形成 1 个具有四元环结构的过渡态, 如图 9 中的 TS1-V. H4 逐渐远离 O3、向 I1 的方向靠近, 最终 O3—H4 键断裂, 形成碘氢键 I1—H4. 同时—OOH 不断向 I2 的方向靠近, I1—I2 之间的距离不断增大直至断裂, I2 与 O3 之间形成单键, 至此生成了 HI 和 IOOH 中间体. 两中间体进一步相互作用, 形成了包含由 I1、H4、O3 和 O5 构成的四元环结构的过

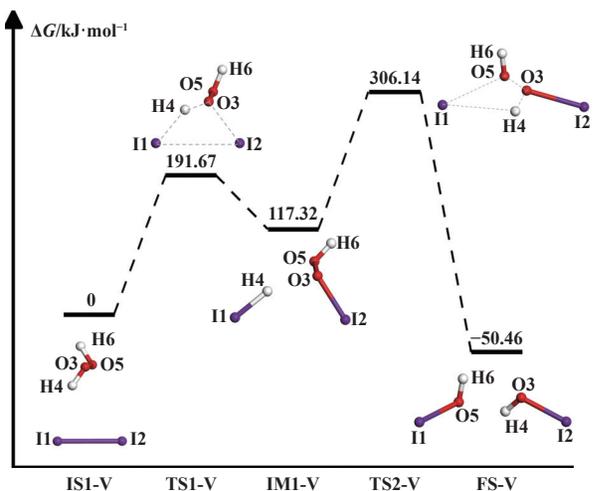


图 9 次碘酸生成过程中反应物、过渡态、产物的优化构型以及反应路径的势能面

Fig.9 Optimized configurations of reactants, transition states and products, and potential energy surfaces of reaction route in the generation of hypoiodous acid

渡态, 并最终生成了 2 个 HOI 分子.

2.2.2 碘代过程

HOI 作为体系中的活性物质与 DMSS 烯醇式发生碘代反应: HOI 的氧原子 O29 和碘原子 I31 分别进攻 DMSS 中 C4 上的羟基氢原子 H10 和邻近的碳原子 C5, 形成 1 个包含 C4、C5、I31、O29、H10 和 O9 的六元环状结构的过渡态, 如图 10 所示. I31 不断远离 O29、向 C5 的方向靠近, 最终 I31—O29 键断裂, 碳碘键 C5—I31 形成; 同时, H10 逐渐远离 O9、向 O29 的方向不断靠近, 最终 O9—H10 键断裂, 氧氢键 O29—H10 形成; 伴随着这个变化过程, C5=C4 从双键演变为单键, C4—O9 从单键演变为双键. 至此, 碘代过程完成, DMSS 和 HOI 反应生成中间体 A 和 1 分子的水.

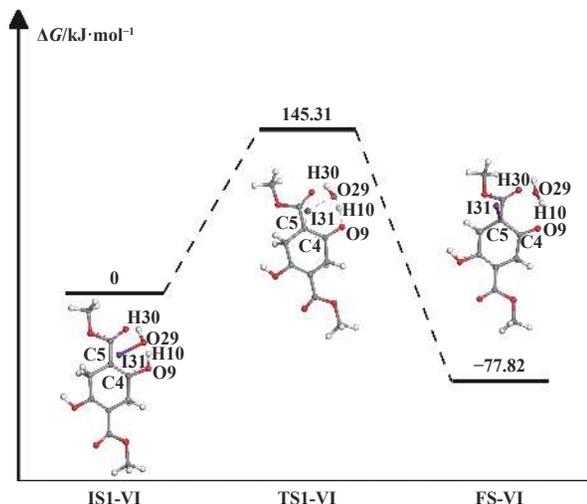


图 10 碘代反应过程中反应物、过渡态、产物的优化构型以及反应路径的势能面

Fig.10 Optimized configurations of reactants, transition states, and products during the iodine substitution reaction and potential energy surfaces of the reaction route

2.2.3 消去过程

碘代过程的产物 A 进一步发生消去反应, 生成中间体 B: 即 A 中 C5 上的碘原子 I28 进攻邻近 C6 上的 1 个氢原子 H8, 形成由 C5、I28、H8 和 C6 构成的四元环结构的过渡态 (图 11). 该过程中 C5—I28 以及 C6—H8 键逐渐断裂, 同时, I28 与 H8 形成单键以 HI 的形式脱去, C5 和 C6 之间则由单键变为双键, 最终生成中间体 B.

2.2.4 互变异构

中间体 B 在碘代过程中产生的水分子的辅助下发生酮-烯醇互变异构生成产物 DMDHT. 在此过

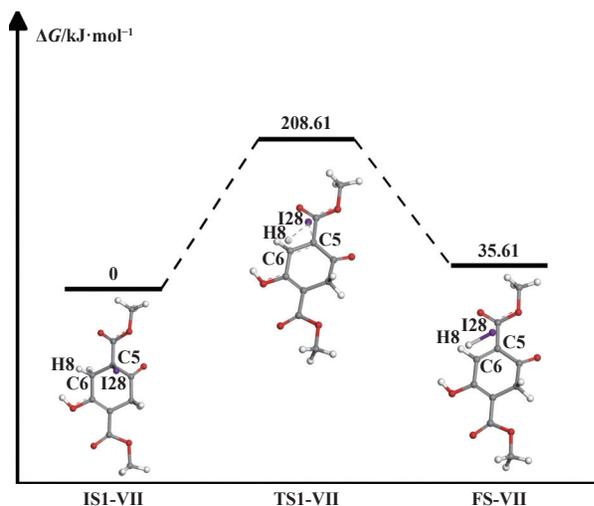


图 11 消去反应过程中反应物、过渡态、产物的优化构型以及反应路径的势能面

Fig.11 Optimized configurations of reactants, transition states and products during elimination reactions, and potential energy surfaces of reaction route

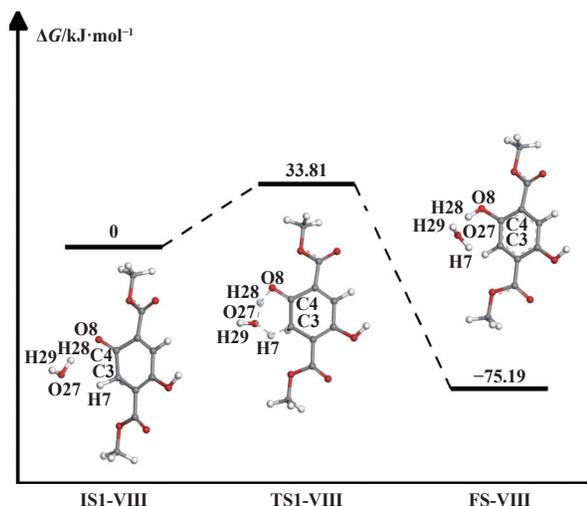


图 12 水辅助中间体 B 互变异构过程中反应物、过渡态、产物的优化构型以及反应路径的势能面

Fig.12 Optimized configurations of reactants, transition states and products in the water-assisted reciprocal isomerization process, and potential energy surfaces of reaction route

程中 (图 12), 水分子中的 H28 和 O27 分别与中间体 B 中羰基上的 O8 以及邻近 C3 上的 H7 产生氢键作用, 导致 O27—H28 和 C3—H7 键断裂, 并完成分子间的质子转移, 即 H28 转移到 O8 上、H7 转移到 O27 上, 最终形成了产物 DMDHT.

由上述次碘酸生成过程、碘代过程、消去过程以及互变异构过程的势能面可以看出碘催化 DMSS 烯醇式转变为 DMDHT 的过程中消去反应的能垒相对较高, 达到了 $208.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但相较于

不使用催化剂时的反应能垒 ($247.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 降低了 $39.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.3 水解反应机理

DMSS 经氧化芳构化生成的中间产物 DMDHT 分子中含有两个对称的酯键, 其水解生成 DHTA 的反应同样分两步进行. 该两步反应的势能面以及各驻点的优化构型如图 13 所示. 可以看出两步水解过程类似, 能垒也相近, 均约为 $207.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 以第 1 步水解过程为例, 水分子中的质子氢 H29 进攻

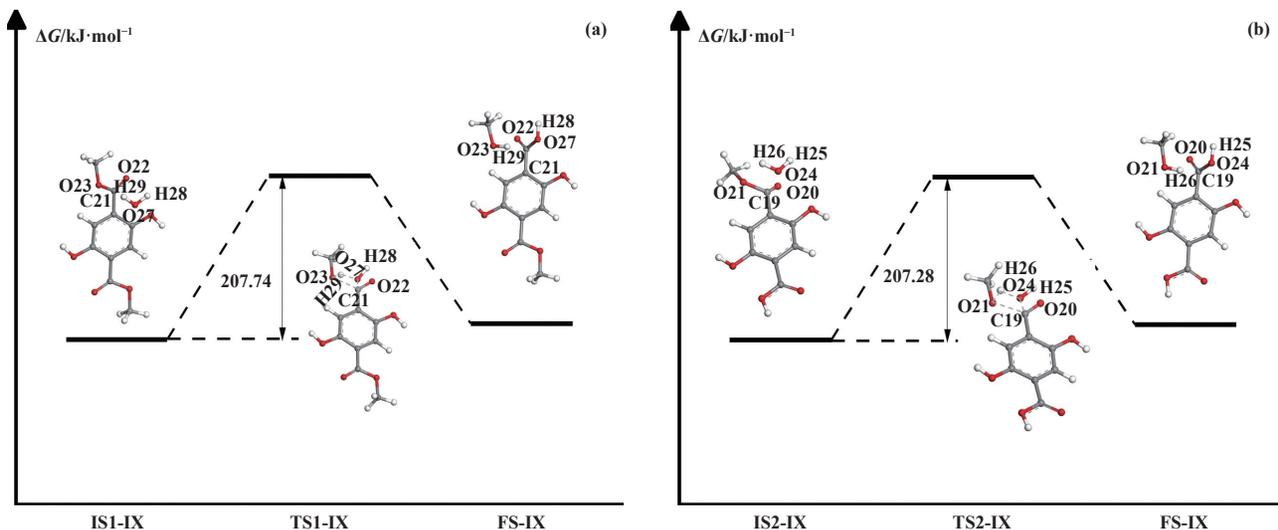


图 13 水解 (a) 第 1 步和 (b) 第 2 步反应物、过渡态、产物的优化构型以及反应路径的势能面

Fig.13 Optimized configurations of reactants, transition states and products of (a) the first and (b) the second steps of hydrolysis, and potential energy surfaces of the reaction route

DMDHT 酯键位置碳氧单键的氧 O23, 同时水分子中的 O27 进攻羰基碳 C21, 导致水分子中氧氢键 O27—H29 以及 DMDHT 酯键位置的碳氧单键 C21—O23 键长逐渐伸长直至断裂, 而 H29—O23 以及 O27—C21 之间的距离不断缩短并成键, 最终形成了中间体 IM1-IX.

2.4 实验结果

首先利用核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 技术研究了 DMSS 在乙酸和异丙醇溶剂中的酮和烯醇式的相对含量, 随后分别考察了不同溶剂 (乙酸、异丙醇) 以及有无催化剂条件下, DMSS 经氧化芳构化生成

DMDHT 的反应性能.

2.4.1 $^1\text{H NMR}$ 谱图

称取一定质量的 DMSS 固体粉末分别溶解于一定量的氘代乙酸和氘代异丙醇中配制成 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的样品, 使用核磁共振波谱仪 (600MHz/Ascend, Bruker) 进行核磁氢谱测试, 测试结果如图 14 所示. 经过与 DMSS 烯醇式的标准核磁共振氢谱对比可知, 在氘代乙酸中, DMSS 在 δ 3.16 和 3.80 处的峰分别对应于烯醇式异构体的亚甲基峰 (H-2') 和甲基峰 (H-1'), 且两者的峰面积之比为 2 : 3, 表明在乙酸中 DMSS 几乎全部以烯醇式存在, 没有酮式异构体.

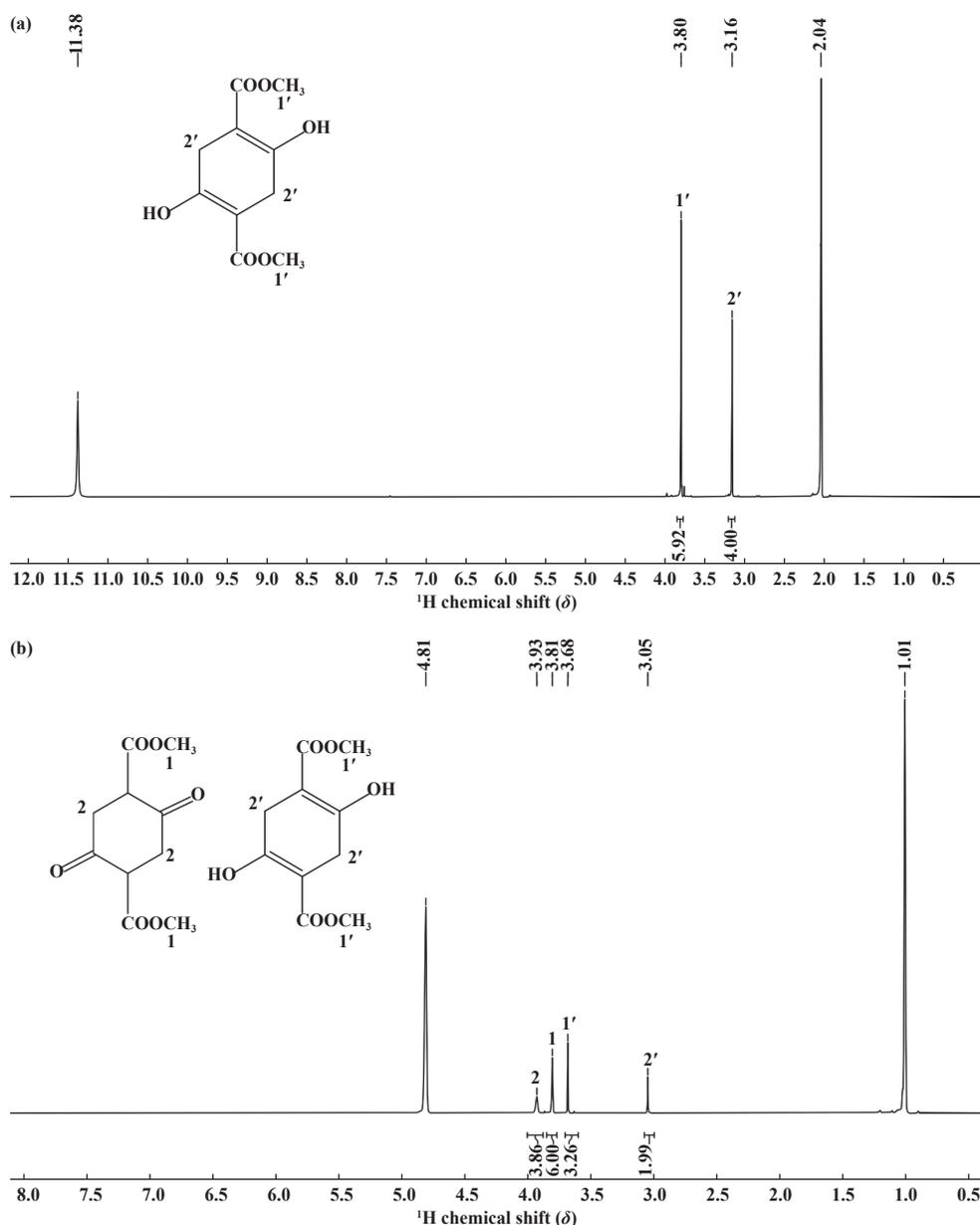


图 14 DMSS 分别 (a) 在氘代乙酸和 (b) 氘代异丙醇中的核磁共振氢谱

Fig.14 $^1\text{H NMR}$ spectra of DMSS in (a) deuterated acetic acid and (b) deuterated isopropanol

由 DMSS 在氘代异丙醇中的核磁氢谱可以看出, δ 3.05 处为烯醇式异构体的亚甲基峰 (H-2'), δ 3.68 处为烯醇式异构体的甲基峰 (H-1'), 且 H-1' 峰与 H-2' 峰面积之比为 3 : 2; 由于酮式异构体中的两个羰基电负性较高, 导致酮式异构体中甲基和亚甲基处电子云密度比较低, 其化学位移偏向低场^[22], δ 3.81 和 3.93 处分别为酮式异构体的甲基峰 (H-1) 和亚甲基峰 (H-2), 且两者峰面积之比为 3 : 2. 进一步, 根据异丙醇溶剂中酮式异构体和烯醇式异构体的甲基峰面积之比, 得到在异丙醇中烯醇式异构体的摩尔分数含量为 66.7%, 低于乙酸溶剂中烯醇式异构体的摩尔分数含量 100%. 此结果表明, DMSS 在乙酸溶剂中更容易发生酮式向烯醇式异构体的互变, 与理论计算结果相一致.

2.4.2 DMSS 氧化芳构化反应性能

考虑到 DMSS 虽然在乙酸中的溶解度较高、但在异丙醇中的溶解度较低, 因此在进行不同溶剂中 DMSS 氧化芳构化反应性能对比实验时, 加入的 DMSS 质量均相对较少 (为 3.00 g), 碘单质的质量为

0.15 g; 而在乙酸溶剂中进行有无催化剂的对比实验时, 加入的 DMSS 质量为 6.65 g、碘单质的质量为 0.30 g. 具体的实验结果如图 15 所示, 从中可以看出, 异丙醇作溶剂时, DMDHT 产品的纯度 (质量分数) 和收率均较低, 而相同条件下, 乙酸作为溶剂时, DMDHT 的纯度和收率显著提高, 分别为 96.30% 和 33.50%, 这表明乙酸有利于反应的进行, 这与理论计算得到的乙酸更能促进 DMSS 由酮式向烯醇式转变的结果相一致. 同时实验发现, 在碘催化剂的作用下, DMDHT 产品的纯度和收率分别由无催化剂时的 71.24% 和 30.50% 提高到 83.81% 和 60.39%. 需要指出的是, 前面的理论计算结果表明, 无催化剂的情况下过氧化氢直接氧化 DMSS 烯醇式的能垒高达 $247.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应较难发生; 在碘的催化作用下, 该过程的能垒降低了 $39.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但仍有 $208.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 而实验结果表明, 有无催化剂条件下 DMSS 的芳构化反应均能以一定的程度发生, 这预示着 DMSS 烯醇式的氧化芳构化过程中也存在较强的溶剂效应, 其详细作用机制还需进一步深入研究.

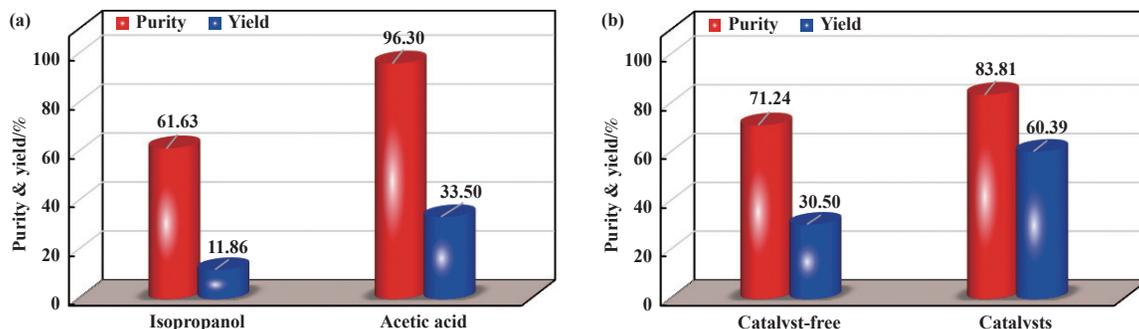


图 15 (a) 有催化剂时不同溶剂下的实验结果; (b) 乙酸做溶剂时有无催化剂下的实验结果

Fig.15 (a) Experimental results with different solvents in the presence of catalysts; (b) Experimental results with and without catalysts using acetic acid as solvents

3 结论

结合密度泛函理论计算和实验研究, 探讨了由 1,4-环己二酮-2,5-二甲酸二甲酯 (DMSS) 经氧化芳构化法制备 2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯 (DHTA) 的反应机理, 得到以下结论: 1) DMSS 酮式直接经分子内质子转移互变异构为烯醇式的能垒较高, 反应难以发生; 在异丙醇、乙酸分子辅助下, 酮式经由分子间质子转移互变异构为烯醇式的能垒显著降低, 尤以乙酸辅助互变异构的能垒最低; 2) 碘单质在过氧化氢作用下生成 HOI 活性物质, 其催化 DMSS 烯醇式发生碘代反应, 并经过消去和互变异构生成 DMDHT, 该过程的能垒较无催化剂下的直

接氧化芳构化反应能垒低 $39.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 3) ^1H NMR 测试结果表明在异丙醇中 DMSS 烯醇式摩尔含量为 66.7%、酮式摩尔含量为 33.3%, 而在乙酸中 DMSS 几乎全部以烯醇的形式存在, 且相较于异丙醇, 乙酸作溶剂时 DMDHT 产品的纯度和收率更高. 同时, 有无催化剂时反应性能对比结果表明, 在碘催化下氧化芳构化反应更容易发生, DMDHT 产品的纯度和收率也更高.

参考文献:

- [1] Cao Long-hai(曹龙海), Yu Zhen(于振), Wang Wen-bin(王文彬). Scale-up process study of 2,5- dihydrox-

- ytterephthalic acid (2,5-二羟基对苯二甲酸放大工艺研究)[J]. *Chem Adhes* (化学与粘合), 2021, **43**(6): 432–434.
- [2] Qi Lin(漆琳), Shen Yu-tang(沈玉堂), Yin Heng-bo(殷恒波), *et al.* Synthesis and characterization of 2,5-dihydroxyterephthalic acid (2,5-二羟基对苯二甲酸的合成及表征)[J]. *Spec Petrochem*(精细石油化工), 2007, **24**(1): 23–25.
- [3] Sun Shuo(孙硕), Huang Yu-dong(黄玉东), Lin Hong(林宏), *et al.* Studies on the synthesis of 2,5- dihydroxyterephthalic acid (2,5-二羟基对苯二甲酸的合成研究)[J]. *Chem Adhes* (化学与粘合), 2007, **29**(6): 413–415.
- [4] Lin H, Huang Y D, Wang F. Synthesis and properties of poly[p-(2,5-dihydroxy)- phenylenebenzobisoxazole] fiber[J]. *Int J Mol Sci*, 2008, **9**(11): 2159–2168.
- [5] Zhang T, Jin J H, Yang S L, *et al.* Preparation and properties of novel PIPD fibers[J]. *Chin Sci Bull*, 2010, **55**(36): 4203–4207.
- [6] Pan Bao-qing(潘宝庆). Preparation and properties of PIPD(PIP D的制备与性能研究)[D]. Harbin(哈尔滨): Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学), 2012.
- [7] Zhou Kai(周凯). Preparation and properties of PIPD(PIP D的制备及性能研究)[D]. Guangzhou(广州): South China University of Technology(华南理工大学), 2016.
- [8] Hu Ao(胡傲). Preparation of high molecular weight poly(*p*-phenylene-supported pyrido-diimidazole) and study of its polymerization mechanism(高分子量聚对苯撑吡啶并二咪唑的制备及其聚合机制研究) [D]. Nanjing (南京): Nanjing University of Science and Technology(南京理工大学), 2015.
- [9] Mu Chang-ming(母长明). Study on the preparation and process of PIPD fiber monomer (PIP D 纤维单体的制备及工艺的研究) [D]. Harbin(哈尔滨): Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学), 2011.
- [10] Sikkema D J. Design, synthesis and properties of a novel rigid rod polymer, PIPD or 'M5': High modulus and tenacity fibres with substantial compressive strength[J]. *Polymer*, 1998, **39**(24): 5981–5986.
- [11] Zhang Shou-cai(张首才), Lin Xian-feng(林险峰). Synthesis and characterization of 2,5- dihydroxyterephthalic acid (2,5-二羟基对苯二甲酸的合成与表征)[J]. *Jilin Norm Univ J(Nat Sci Ed)* (吉林师范大学学报(自然科学版)), 2013, **34**(4): 8–11.
- [12] Lu T, Chen Q X. Shermo: A general code for calculating molecular thermochemistry properties[J]. *Comput Theor Chem*, 2021, **1200**: 113249.
- [13] Novak I, Klasinc L, Sket B, *et al.* Electronic structure and tautomerism of aryl ketones[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2015, **202**: 69–73.
- [14] Moradi R, Jameh-Bozorgi S, Kadivar R, *et al.* Study of mechanism Keto-Enol tautomerism (isomeric reaction) structure cyclohexanone by using ab initio molecular orbital and density functional theory (DFT) method with NBO analysis[J]. *APCBEE Proc*, 2012, **3**: 70–74.
- [15] Abdeldjebar H, Belmiloud Y, Djitli W, *et al.* Proton transfer in the benzimidazolone and benzimidazolthione tautomerism process catalyzed by polar protic solvents[J]. *Prog React Kinet Mec*, 2019, **44**(2): 143–156.
- [16] Hu Y, Kai Y, Cao Z, *et al.* Measurement and correlation solubility and mixing properties of dimethyl succinylsuccinate in pure and mixture organic solvents from (278.15 to 333.15)K[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2013, **354**: 259–264.
- [17] Liu T, Zou W, Zhao W, *et al.* Measurement and correlation for the solubility of dimethyl succinylsuccinate in (methanol plus water) and (methanol plus dimethyl succinate) binary solvent mixtures[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2014, **374**: 102–107.
- [18] Huang H M, Li Y J, Ye Q, *et al.* Iodine-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition/oxidation/ aromatization cascade with hydrogen peroxide as the terminal oxidant: General route to pyrrolo[2,1-a]isoquinolines[J]. *J Org Chem*, 2014, **79**(3): 1084–1092.
- [19] Breugst M, Von Der Heiden D. Mechanisms in iodine catalysis[J]. *Chem- Eur J*, 2018, **24**(37): 9187–9199.
- [20] Tachikawa Y, Nagasawa Y, Furuhashi S, *et al.* Metal-free synthesis of imidazopyridine from nitroalkene and 2-aminopyridine in the presence of a catalytic amount of iodine and aqueous hydrogen peroxide[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(13): 9591–9593.
- [21] Filipan-Litvic M, Litvic M, Vinkovic V. An efficient, metal-free, room temperature aromatization of Hantzsch-1,4-dihydropyridines with urea-hydrogen peroxide adduct, catalyzed by molecular iodine[J]. *Tetrahedron*, 2008, **64**(24): 5649–5656.
- [22] Liu Xiao-yan(杨晓艳), Wu Xiang-yu(吴香玉), An Yan-peng(安艳捧), *et al.* NMR study of the keto-enol reciprocal isomerization of indole pyruvic acid(吲哚丙酮酸的酮-烯醇互变异构化的 NMR 研究)[J]. *Chin J Magn Reson* (波谱学杂志), 2014, **31**(1): 81–90.

A Density Functional Theory Study on the Reaction Mechanism for Synthesis of 2,5-Dihydroxyterephthalic Acid by Aromatization

WANG Xian-fei, QIAN Gang*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Using density functional theory (DFT) calculations, the reaction mechanism of the preparation of 2,5-dihydroxyterephthalic acid (DHTA) from 1,4-cyclohexanedione-2,5-dimethyl ester (DMSS) was investigated. Specifically, the solvent effect on the transformation of DMSS from its ketone form to enol form was emphasized using the IEFPCM solvent model, and the role of iodine in catalyzing the aromatization of DMSS enol form was explored. The computational results show that the energy barrier for the isomerization reaction between DMSS ketone and enol forms is significantly reduced with the assistance of solvent molecules. During the aromatization process, iodine first reacts with hydrogen peroxide to generate the active species iodic acid, which catalyzes the iodination reaction of DMSS enol form. Then the intermediates undergo subsequent elimination and interconversion to generate 2,5-dimethyl-1,4-benzenedicarboxylic acid dimethyl ester (DMDHT), further hydrolyzed to DHTA. Meanwhile, the solvent effects on the interconversion between DMSS ketone and enol forms were verified through nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum testing, and the performance evaluation tests show that the purity and yield of DMDHT products from the iodine-catalyzed reaction are higher than those from the uncatalyzed reaction.

Key words: 2,5-dihydroxyterephthalic acid; DFT; keto-enol isomerization; aromatization reaction; reaction mechanism