

**SYNTHESIS OF CARBOXYLIC ACIDS
BY CARBOXYLATION OF ORGANIC COMPOUNDS
WITH CARBON DIOXIDE AND ITS DERIVATIVES****Kh. A. Suerbaev**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Keywords: carbon dioxide, organic compounds, carboxylation, carbonic acids.

Abstract. The use of carbon dioxide as a carbon source for organic synthesis is an important problem of modern organic chemistry and petroleum chemistry. The utilization of carbon dioxide in chemical synthesis is also of great environmental importance, because it is one of the ways to reduce atmospheric emission of CO₂, the main component of greenhouse gases. So far, only two processes based on CO₂ have been implemented on the industrial scale, the synthesis of urea (carbamide) and that of salicylic acid. The carbon dioxide molecule has a low reactivity; so, the overwhelming majority of its reactions proceed only under special conditions: upon the activation with metal complexes, with the use of catalysts, under severe conditions of the process, etc. At the same time, some simplest derivatives of carbon dioxide are quite active. The analysis of the literary dates on one of the most perspective directions in using carbon dioxide in organic synthesis – synthesis of carboxylic acids by carboxylation of organic compounds with carbon dioxide and its derivatives – is carried out. Contrary to the widespread representations carbon dioxide is capable to enter various reactions with other molecules. Carbon dioxide much more concedes to carbon monoxide on volume of use in industrial organic synthesis. In the future in the process of development of carbon dioxide chemistry, the volume of using of the carbon dioxide in organic synthesis, undoubtedly, will grow in the accelerated rate.

УДК 546.26

**СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ****Х. А. Суербаев**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: диоксид углерода, органические соединения, карбоксилирование, карбоновые кислоты.

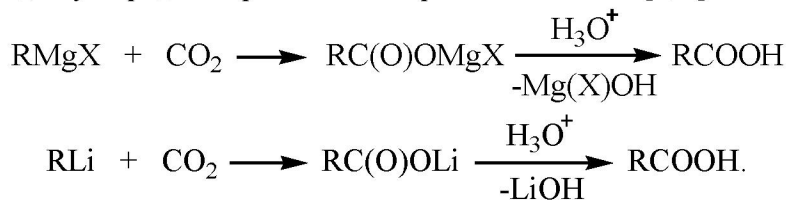
Аннотация. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является важной проблемой современной органической химии. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также большое природоохранное значение, т.к. является одним из путей снижения выбросов CO₂, главного компонента парниковых газов, в атмосферу. В промышленном масштабе на настоящий момент осуществлены лишь два процесса на основе CO₂: синтез мочевины (карбамида) и салициловой кислоты. Молекула диоксида углерода обладает низкой реакционной способностью, поэтому подавляющее большинство реакций с его участием протекает лишь в определенных условиях: при активации комплексами металлов, применении катализаторов, в жестких условиях проведения процесса и др. В то же время некоторые простейшие производные диоксида углерода достаточно активны. В настоящей работе проведен анализ литературных данных по одной из наиболее перспективных направлений использования диоксида углерода в органическом синтезе – в области синтеза карбоновых кислот карбоксилированием органических соединений диоксидом углерода и его производными. Показано, что вопреки распространенным представлениям диоксид углерода способен вступать в разнообразные реакции с другими молекулами. По объему

использования в промышленном органическом синтезе диоксид углерода намного уступает монооксиду углерода. В будущем по мере развития химии диоксида углерода объем использования последнего в органическом синтезе, несомненно, будет расти в ускоренном темпе.

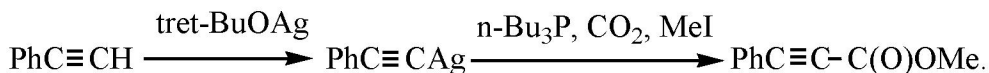
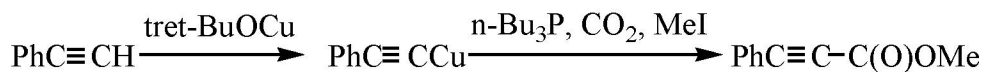
Введение. Вопреки распространенным представлениям диоксид углерода способен вступать в разнообразные реакции с другими молекулами. Однако на настоящий момент в промышленном масштабе осуществлены лишь два процесса: синтез мочевины (карбамида) и салициловой кислоты. По объему использования в промышленном органическом синтезе диоксид углерода намного уступает монооксиду углерода. В будущем по мере развития химии диоксида углерода, а также экологической (борьба с парниковым эффектом) и экономической (дешевизна и практически неограниченность сырья) значимости утилизации диоксида углерода, объем использования последнего в органическом синтезе, несомненно, будет расти в ускоренном темпе.

Одним из наиболее перспективных направлений использования диоксида углерода в органическом синтезе является синтез на его основе карбоновых кислот и их производных – органических соединений, содержащих карбоксильную группу – C(O)-O- и карбоксиамидную группу –C(O)-NH- (карбоновые кислоты, сложные эфиры, лактоны, органические карбонаты и карбаматы, мочевины, амиды и др.). Ниже будут рассмотрены лишь реакции на основе диоксида углерода, позволяющие синтезировать карбоновые кислоты. Обзор следует начинать с наиболее давно известного примера карбоксилирования органических соединений диоксидом углерода – с карбоксилирования органических соединений, легко образующих карбанионы: металлорганические соединения и соединения с подвижными атомами водорода.

Карбоксилирование металлорганических соединений. Широко известной является реакция внедрения диоксида углерода по связи C-M (M = металл) металлорганических соединений с образованием карбоксилатов металлов, которые при подкислении сильными кислотами дают карбоновые кислоты. Данная реакция может использоваться в лабораторной практике для установления образования карбанионов. Реактивы Гриньяра и литийорганические соединения гладко реагируют с диоксидом углерода с образованием карбоновых кислот [1, 2]:

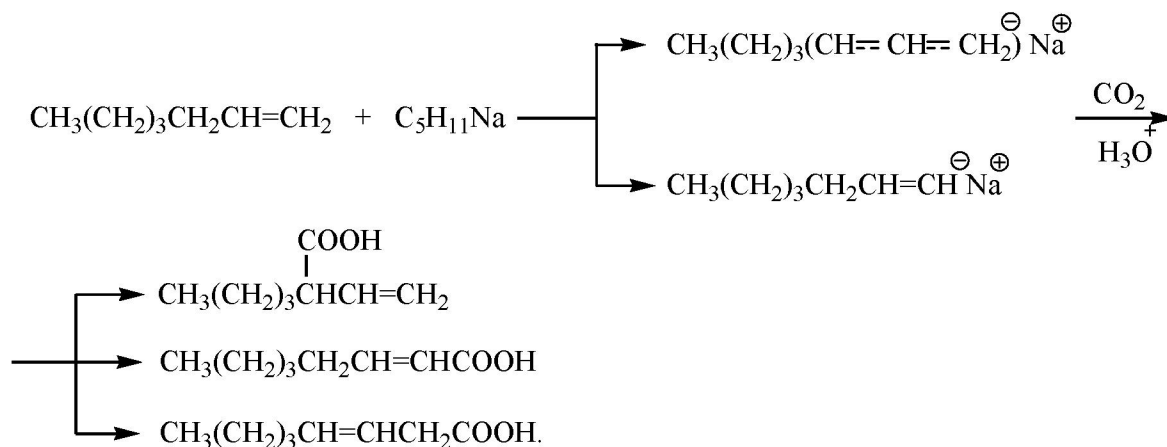


Внедрение CO₂ по связям Cu-C и Ag-C в зависимости от σ-донорного лиганда лежит в основе синтеза карбоновых кислот из ацетиленовых углеводородов в мягких условиях (20-80⁰С, 0,1 МПа) [3]:



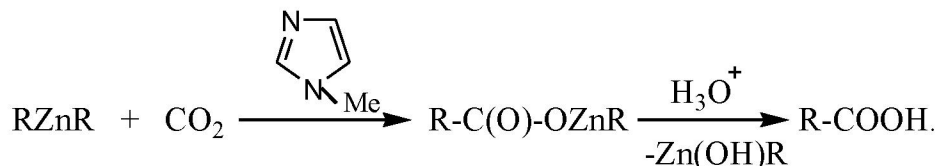
Выход фенилацетиленкарбоновых кислот из фенилацетилена и CO₂ в присутствии n-Bu₃P и трет-BuOAg составляет 70%.

При металлизации α-олефинов амилнатрием или алкиллитием в среде апротонных растворителей при комнатной температуре происходит замещение атома водорода при углероде в аллильном или винильном положениях с образованием металлорганических соединений. Карбоксилированием последних диоксидом углерода получают непредельные кислоты [4, 5]:



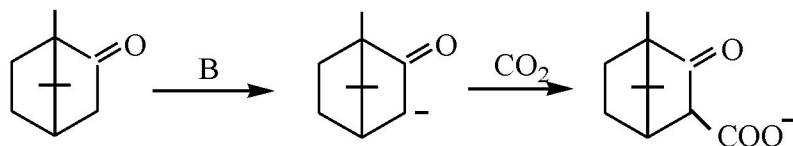
В вышеприведенной реакции металлизации реакционная способность α -олефинов зависит от способности аллильного водорода к протонизации при действии оснований соответствующей силы. Применение комплексообразующих растворителей в реакциях металлизации с участием алкиллития или алкилнатрия приводит к координации у катиона металла электродонорных групп растворителя, что способствует увеличению полярности связи металл-углерод. Наиболее эффективным растворителем в реакции металлизации является триэтиламин, в среде которого суммарный выход непредельных карбоновых кислот достигает ~97,7%.

Алкилпроизводные металлов (R_xM) с электроотрицательностью $< 1,5$ взаимодействуют с двуокисью углерода, а при электроотрицательности $> 1,5$ не вступают с ней во взаимодействие [6, 7]. Так, триалкилалюминий (электроотрицательность алюминия 1,5) легко взаимодействует с диоксидом углерода, а диалкилцинк (электроотрицательность цинка 1,6) не реагирует с диоксидом углерода при комнатной температуре и атмосферном давлении [8, 9]. Лишь введение в реакционную среду третичных аминов типа метилимидазола или пиридина приводит к повышению реакционной способности исходного реагента [10]:

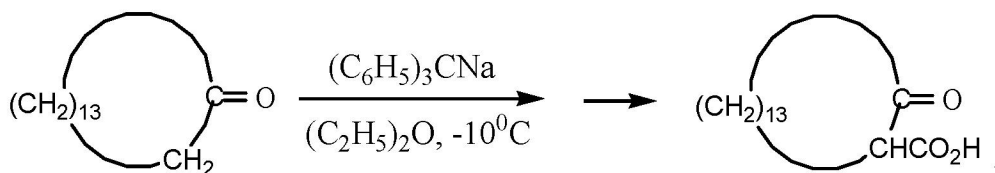


В вышеприведенных реакциях признаком, определяющим их протекание, является легкость образования карбаниона за счет поляризации связи металл-углерод. В принципе по такому же карбанионному механизму протекают реакции карбоксилирования диоксидом углерода органических соединений, имеющих подвижные атомы водорода.

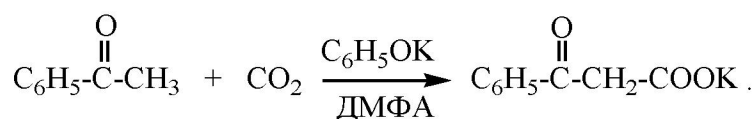
Карбоксилирование органических соединений с подвижными атомами водорода. Данная реакция известна очень давно. Еще в 1868 году эта реакция была использована для карбоксилирования камфоры [11, 12]:



В качестве другого примера можно привести карбоксилирование циклопентадеканона в присутствии трифенилметилнатрия для образования карбаниона [13]:



Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода с использованием комплекса $\text{PhO}^- \text{CO}_2$. Реакцию карбоксилирования органических соединений с подвижными атомами водорода с использованием комплекса фенолят щелочного металла – диоксид углерода в диметилформамиде при комнатной температуре впервые сообщили G. Bottaccio и G. P. Chiusoli [14-16]. Эту реакцию можно рассматривать как межмолекулярную реакцию Кольбе-Шмидта между фенолятами и енолятами:



Реакция представляет интерес с точки зрения промышленной утилизации диоксида углерода. Различные органические соединения с подвижными атомами водорода легко карбоксилируются с диоксидом углерода в присутствии фенолятов щелочных металлов в мягких условиях в среде растворителей с удовлетворительными выходами. Результаты применения этой реакции карбоксилирования для различных субстратов приведены в таблице 1.

Другим интересным примером этой реакции является синтез лимонной кислоты из ацетона [37]:

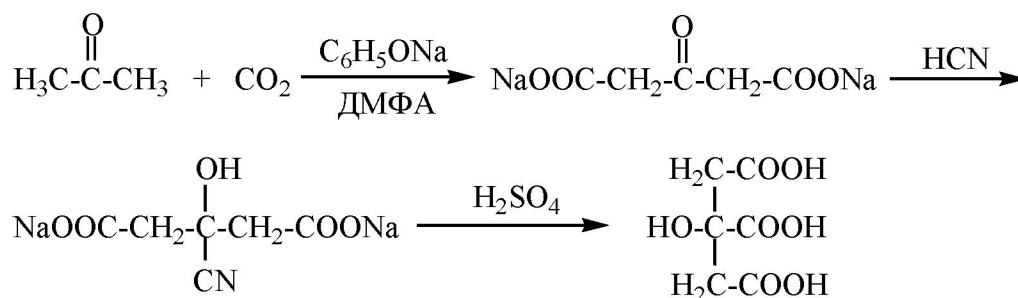
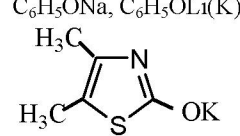
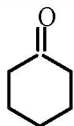
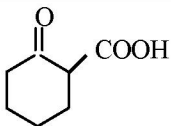
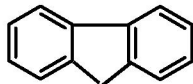
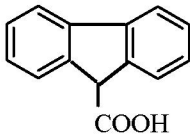
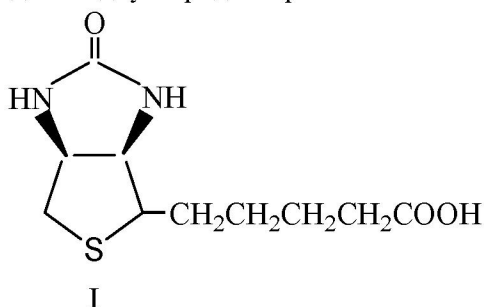


Таблица 1 – Карбоксилирование органических соединений с подвижными атомами водорода с диоксидом углерода в присутствии фенолятов щелочных металлов

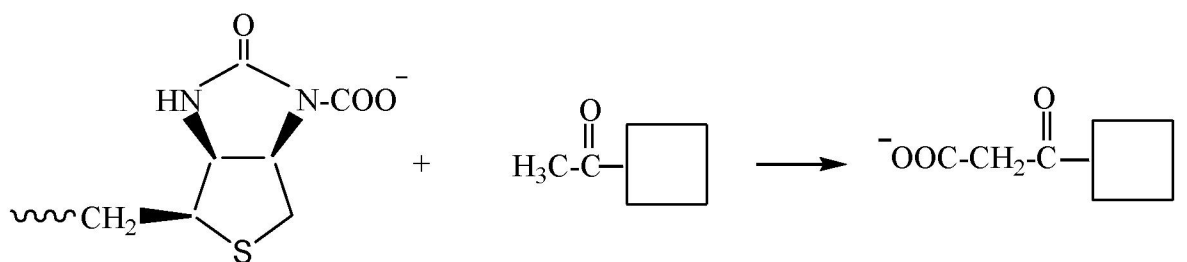
| Субстрат | Основание | Продукт реакции | Литература |
|--|---|---|---|
| $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHCHO}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ | $\text{R}_1\text{R}_2(\text{CHO})\text{COOH}$ | 17 |
| $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa})$ | $\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CCH}_2\text{COOH}$ | 18, 20, 33, 34 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}(\text{K})$,  | $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{COOH}$ | 16, 33, 35, 36 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa})$, $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{ONa}$ | $\text{HOOCCH}_2\text{COOR}$ | 18, 19, 21, 22, 23 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CN}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{COOH}$ | 16, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33 |

| | | | |
|---|-------------------------------------|---|------------------------------------|
| $C_6H_5-C\equiv CH$ | C_6H_5ONa, C_6H_5OK | $C_6H_5-C\equiv C-COOH$ | 16, 24, 25, 26, 27, 28, 31, 32, 36 |
| Циклопентадиен | C_6H_5ONa, C_6H_5OK | Трицикло[5.2.1.0 ^{2,6}]дека-3,8-диен-4,9-дикарбоксильная кислота | 16, 25, 26, 27, 28, 31 |
| Инден | $C_6H_5ONa, C_6H_5OK, RO-C_6H_4-OK$ | Инден-3-карбоксильная кислота | 16, 25, 26, 27, 28, 29, 31 |
|  | C_6H_5ONa, C_6H_5OK |  | 33, 35 |
|  | C_6H_5OK |  | 32 |

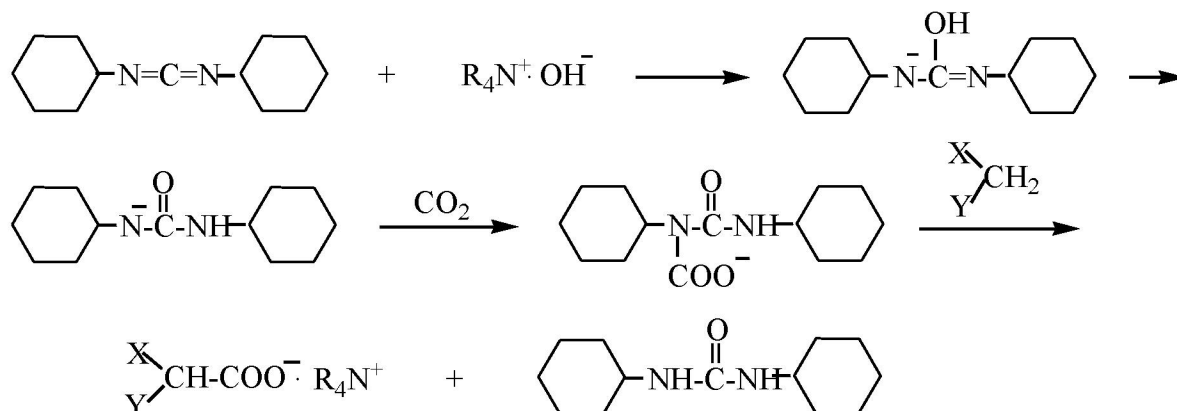
Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода с использованием сильных органических оснований. Этот тип реакции является аналогом реакции карбоксилирования диоксидом углерода в живых организмах с участием энзимов, где кофактором является биотин (I). В этих энзимических реакциях диоксид углерода первоначально связывается с имидазолоновым



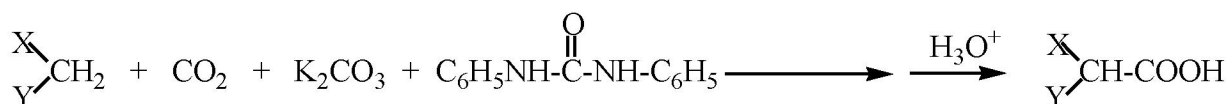
циклом биотина, связанного с энзимом, с образованием комплекса CO_2 - энзим – биотин, который далее карбоксилирует субстрат с активированной C-H связью [38]:



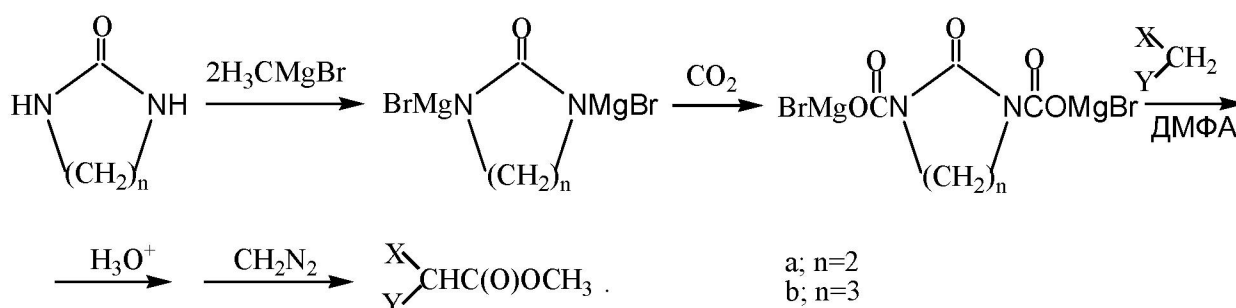
В работе [39] для карбоксилирования соединений с подвижными атомами водорода использована система дициклогексилкарбодимид – тетраалкиламмоний хлорид – CO_2 :



К такому же типу реакций относится карбоксилирование с использованием симм. Дифенилмочевины и карбоната калия [40]. Эта реакция особенно эффективна для монокарбоксилирования индена.

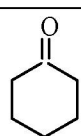
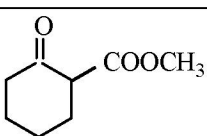


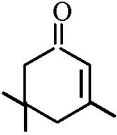
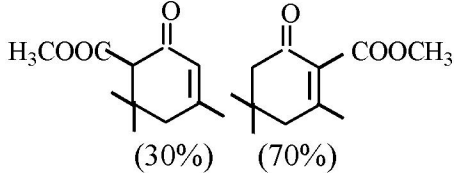
Из-за нерастворимости в большинстве органических растворителей N-литийрованные этиленмочевины не являются хорошим реагентом для карбоксилирования соединений с активными метиленовыми группами [39]. Напротив, магниевые производные этиленмочевины растворимы в диполярных апротонных растворителях, поэтому они используются для карбоксилирования соединений с активными метиленовыми группами [41]:



Результаты таких реакций приведены в таблице 2. Реакцию проводили при 110⁰С в течение 3 ч.

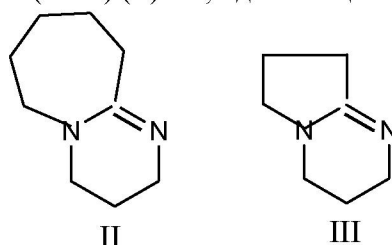
Таблица 2 – Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода комплексом магний – алкиленмочевина – CO₂

| Соединение с подвижными атомами водорода | Продукт реакции | Выход (%) | |
|---|--|-------------|-------------|
| | | при а (n=2) | при в (n=3) |
|  |  | 44,8 | 74,3 |
| C ₆ H ₆ COCH ₃ | C ₆ H ₅ COCH ₂ COOCH ₃ | 39,6 | 51,7 |
| (H ₃ C) ₂ CHCH ₂ COCH ₃ | (H ₃ C) ₂ CHCH ₂ COCH ₂ COOCH ₃ | 36,7 | 73,3 |
| (H ₃ C) ₂ C=CHCOCH ₃ | (H ₃ C) ₂ C=CHCOCH ₂ COOCH ₃ (90%) | 30,7 | 66,6 |

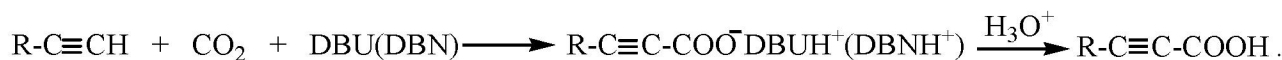
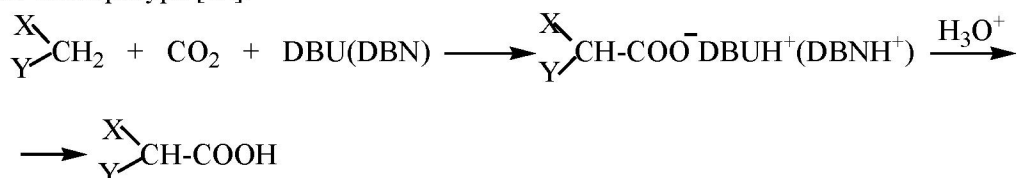
| | (H ₃ C) ₂ C=CH(COOCH ₃)COCH ₃ (10%) | | |
|---|--|------|------|
|  |  | 0 | 43,8 |
| H ₃ CCH ₂ NO ₂ | H ₃ CCH(NO ₂)COOCH ₃ | 10,2 | 20,3 |
| H ₃ CCH ₂ CH ₂ NO ₂ | H ₃ CCH ₂ CH(NO ₂)COOCH ₃ | 4,1 | 48,0 |
| (H ₃ C) ₂ CHCH ₂ CH ₂ NO ₂ | (H ₃ C) ₂ CHCH ₂ CH(NO ₂)COOCH ₃ | 7,8 | 24,0 |

Следует отметить, что карбоксилирование диоксидом углерода органических соединений с использованием производных мочевины представляет собой важную модель для биологических реакций, нежели как реакция для утилизации диоксида углерода.

Интересные результаты получены при использовании в качестве органических оснований 1,5-диазабицикло[5,4,0]-5-ундецена (DBU) (II) и 1,5-диазабицикло[4,3,0]-5-нонена (DBN) (III).



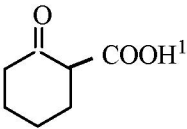
Установлено, что последние могут быть использованы как эффективные реагенты для карбоксилирования соединений с подвижными атомами водорода в атмосфере диоксида углерода при комнатной температуре [42]:



Как карбоксилирующий реагент DBU более предпочтителен, чем DBN, так как последний с диоксидом углерода дает нерастворимые осадки даже в ДМФА или в ДМСО. DBU не образует осадки в тех же условиях и легко реагирует. Кроме DBU и DBN пентаметилгуанидин также эффективен для карбоксилирования индена, циклопентадиена, флуорена и арилалкилцианидов [43]. Тетраметилгуанидин и тетраметилэтилендиамин показали слабую эффективность для карбоксилирования, а триэтилендиамин, триэтиламин и пиридин оказались вовсе неэффективными [44].

Результаты карбоксилирования некоторых соединений с подвижными атомами водорода с DBU и DBN приведены в таблицах 3–5.

Таблица 3 – Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода с DBU и CO₂ (5 кг/см²)

| Субстрат | Растворитель | Время, ч | Продукт реакции | Выход, % |
|---|---|----------|--|---------------------|
|  | ДМСО | 3 |  | 63(52) ² |
| | ДМСО | 6 | | 73 |
| | ДМСО | 24 | | 77 |
| | – | 24 | | 90 |
| | (C ₂ H ₅) ₂ O | 4 | | 50 |

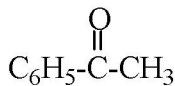
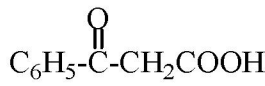
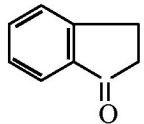
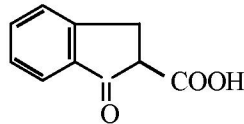
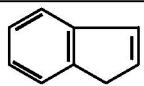
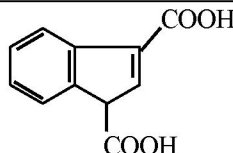
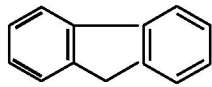
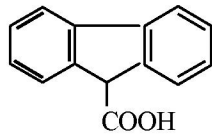
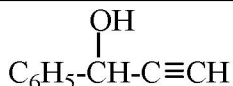
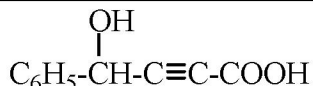
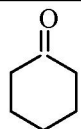
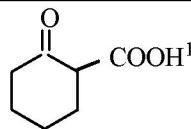
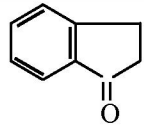
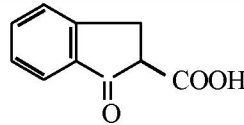
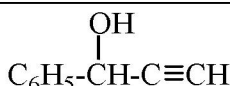
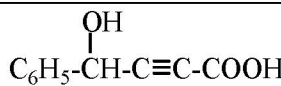
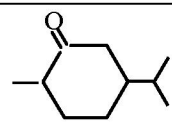
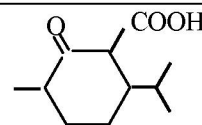
| | | | | |
|---|-----------|---------|--|---------------------------|
|  | ДМСО – | 3 25 |  | 48(41) ² 72 |
|  | ДМСО | 3 |  | 74 |
|  | ДМСО – | 1 1 |  | 87 95 |
|  | ДМСО | 18 |  | 49(30) ² |
| $C_6H_5-C\equiv CH$ | – | 48 | $C_6H_5-C\equiv C-COOH$ | 91 |
|  | ДМСО | 165 |  | 220 |
| ¹ – Содержалось около 7% 2,6-дикарбоксильной кислоты. ² – () Выход продукта при давлении CO ₂ 1 атм. | | | | |

Таблица 4 – Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода с DBU и CO₂ (50 кг/см²)

| Субстрат | Растворитель | Время, ч | Продукт реакции | Выход, % |
|---|--------------|----------|--|---------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  | ДМСО | 3 |  | 90(52) ² |
| $C_6H_5-C(=O)-CH_3$ | ДМСО | 3 | $C_6H_5-C(=O)-CH_2COOH$ | 84(41) |
|  | – | 3 |  | 86 |
| $C_6H_5-C\equiv CH$ | ДМСО | 6 | $C_6H_5-C\equiv C-COOH$ | 82 |
| <i>Продолжение табл. 4</i> | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  | – | 165 |  | 68 |
|  | ДМСО | 6 |  | 58 |

| | | | | |
|-------------------------|------|---|-----------------------------|----|
| | ДМСО | 6 | | 85 |
| | ДМСО | 6 | | 91 |
| $C_6H_5CH=CH-C(=O)CH_3$ | ДМСО | 6 | $C_6H_5CH=CH-C(=O)CH_2COOH$ | 82 |

¹ – Содержалось около 7% 2,6-дикарбоксильной кислоты.
² – () Выход продукта при давлении CO₂ 1 атм.

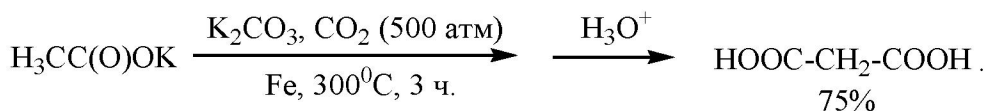
Таблица 5 – Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода с DBN и CO₂ (5 и 50 кг/см²)

| Субстрат | Растворитель | Давление CO ₂ , кг/см ² | Время, ч | Продукт реакции | Выход, % |
|----------------------------|--------------|---|----------|--------------------------------|---------------------|
| | ДМСО | 5 | 3 | | 56(63) ² |
| | ТГФ | 5 | 3 | | 11 |
| | ДМСО | 50 | 3 | | 46(90) |
| | ТГФ | 50 | 3 | | 6 |
| $C_6H_5-C(=O)CH_3$ | ДМСО | 5 | 3 | $C_6H_5-C(=O)CH_2COOH$ | 32(48) |
| | ДМФА | 5 | 48 | | 12 |
| | ДМСО | 50 | 3 | | 23(84) |
| | ДМСО | 5 | 3 | | 49(74) |
| | ДМСО | 5 | 1 | | 88(87) |
| $C_6H_5-C\equiv CH$ | – | 5 | 30 | $C_6H_5-C\equiv C-COOH$ | 3(78) |
| $C_6H_5-CH(OH)-C\equiv CH$ | ДМСО | 50 | 52 | $C_6H_5-CH(OH)-C\equiv C-COOH$ | 5(57) |

¹ – Содержалось около 7% 2,6-дикарбоксильной кислоты.
² – Выходы при использовании DBU.

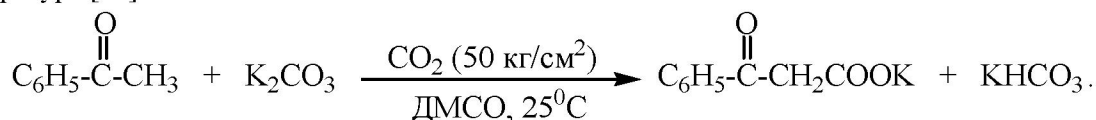
На настоящий момент карбоксилирование органических соединений с подвижными атомами водорода с использованием DBU и DBN является одним из наиболее приемлемых методов синтеза карбоновых кислот как в отношении выхода целевых продуктов, так и удобства.

Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода в присутствии карбоната калия. В очень жестких условиях (300⁰С, 500 атм) безводный ацетат калия реагирует с диоксидом углерода в присутствии безводного карбоната калия с образованием малоната калия [45, 46]:



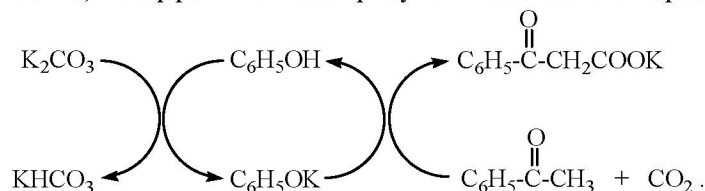
Этот метод не может быть использован для других органических соединений с подвижными атомами водорода, так как большинство из полученных карбоновых кислот в таких жестких реакционных условиях легко декарбоксилируются.

Найдено, что ацетофенон карбоксилируется в присутствии тонко измельченного безводного карбоната калия в ДМСО под давлением диоксида углерода 50-60 кг/см² при комнатной температуре [47]:



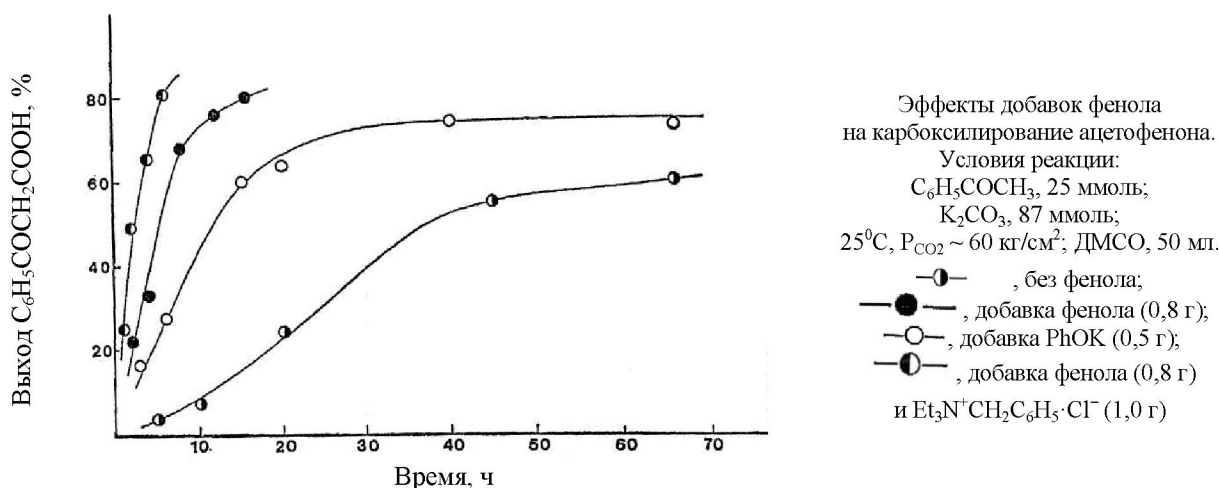
Безводные карбонаты рубидия и цезия также способствуют карбоксилированию, но безводные карбонаты лития и натрия не имеют эффекта. Безводный карбонат калия является лучшим реагентом карбоксилирования, а ДМСО – лучшей средой для реакции.

Установлено, что фенолят калия является эффективным катализатором, но фенолят калия (каталитическое количество) не эффективен без присутствия безводного карбоната калия:



Ни безводный карбонат натрия – фенол, ни безводный карбонат калия – фенол реагентные системы не эффективны в данном методе карбоксилирования.

Ацетофенон карбоксилируется в бензоилуксусную кислоту с более чем 80%-ным выходом (25⁰С, 15 ч) в присутствии небольшого количества фенола (0,34 молярный эквивалент фенола). Эффекты добавок некоторых фенолов на выход бензоилуксусной кислоты приведены на рисунке. Добавка небольшого количества бензилтриэтиламмоний хлорида обладает промотирующим эффектом.



Результаты карбоксилирования ацетофенона и других субстратов приведены в таблице 6.

Выход продукта карбоксилирования зависит от количества растворителя: выход продукта растет с уменьшением количества ДМСО и достигает 76% без применения растворителя, т.е. при гетерогенных условиях проведения процесса.

Таблица 6 – Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода с K₂CO₃-CO₂ в ДМСО

| Субстрат | Продукт реакции | Выход, % |
|----------|-----------------|----------|
| | | 80 |
| | | 94 |
| | | 86 |
| | | 89 |
| | | 80 |
| | | 45 |
| | | 53 |
| | | 43 |
| | | 35 |

¹ – Содержалось небольшое количество 2,6-дикарбоксильной кислоты.

Предполагается, что диоксид углерода, фиксированный на фенолят анионе, взаимодействует с метильной группой ацетофенона с отрывом протона и далее мигрирует к образовавшемуся аниону.

o-Гидроксиацетофенон может карбоксилироваться диоксидом углерода в присутствии карбоната калия с образованием o-гидроксибензоилуксусной кислоты [48]. Продукт карбоксилирования содержит небольшое количество 4-гидроксикумарина, содержание которого увеличивается при нагревании продукта карбоксилирования. Эта реакция может быть удобным методом синтеза производных 4-гидроксикумарина. Результаты данной реакции с некоторыми другими субстратами приведены в таблице 7.

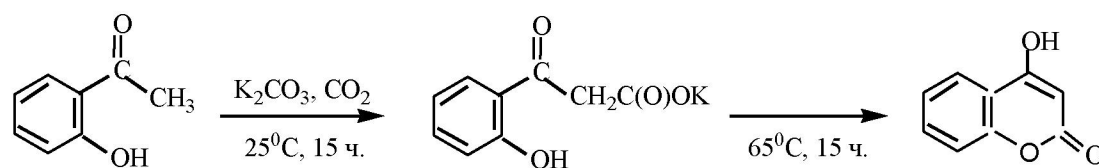
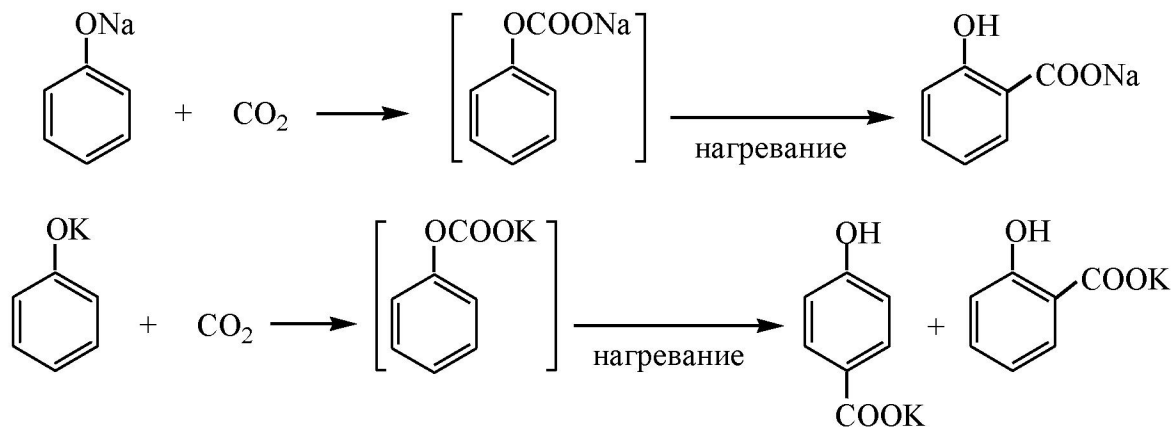


Таблица 7 – Синтез кумаринов из производных o-гидроксиацетофенона

| Субстрат | Условия реакции | Продукт реакции | Выход, % |
|----------|-----------------|-----------------|----------|
| | 65°C, 15 ч | | 93 |
| | 87°C, 15 ч | | 73 |
| | 85°C, 15 ч | | 89 |
| | 85°C, 15 ч | | 94 |

Реакция Кольбе-Шмидта. Почти 150 лет тому назад Н. Kolbe и E. Lautemann [49, 50] открыли, а далее были развиты R.Schmitt и E.Burkard [51] реакция фенолятов щелочных металлов с диоксидом углерода. Эта реакция позднее получила название реакция Кольбе-Шмидта. Феноляты натрия и калия реагируют с диоксидом углерода при высоком давлении и повышенной температуре с образованием салициловой и п-оксибензойной кислот:



Вследствие протекания реакции Кольбе-Шмидта в гетерогенных условиях детальный механизм ее протекания трудно определить. Возможные механизмы протекания данной реакции предлагались различными авторами [52-54]. Имеется обстоятельный обзор о реакции Кольбе-Шмидта А. Lindsey и Н. Jeskey [55], охватывающий литературные данные до 1956 г. После этого периода о реакции Кольбе-Шмидта имеются в основном работы японских исследователей [56-67], предпринятых в рамках государственной программы (Япония) по проблеме утилизации диоксида углерода.

I. Hirao с сотр. [57] провели широкие исследования реакции Кольбе-Шмидта. Так как феноляты щелочных металлов растворимы в таких апротонных диполярных растворителях, как диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и гексаметилтриамид фосфорной кислоты

(гексаметапол), реакцию проводят в среде этих растворителей в различных условиях. Растворимость фенолятов натрия и калия в этих растворителях приведена в таблице 8.

Таблица 8 – Растворимость фенолятов натрия и калия в органических растворителях

| Растворитель | C ₆ H ₅ OM | Растворимость (г C ₆ H ₅ OM/100 г растворителя) | | |
|--------------|-----------------------------------|---|-------------------|-------------------|
| | | 20 ⁰ C | 50 ⁰ C | 70 ⁰ C |
| ДМФА | C ₆ H ₅ OK | 22,7 | 31,1 | 35,3 |
| | C ₆ H ₅ ONa | 22,5 | 27,1 | 36,8 |
| Гексаметапол | C ₆ H ₅ OK | 18,9 | 22,0 | 22,9 |
| | C ₆ H ₅ ONa | 8,5 | 11,7 | 16,1 |
| ДМСО | C ₆ H ₅ OK | 76,4 | 88,3 | 108,3 |
| | C ₆ H ₅ ONa | 1,3 | 1,5 | 1,5 |

Фенолят натрия слабо растворим в ДМСО, но суспензия фенолята натрия в ДМСО становится прозрачной при добавлении диоксида углерода. Поэтому предполагается, что в реакции Кольбе-Шмидта в среде растворителей первоначально образуется комплекс (1:1) фенолята металла с диоксидом углерода. Было определено количество диоксида углерода, абсорбированного фенолятами щелочных металлов в некоторых растворителях при комнатной температуре и затем в каждой системе проведена реакция Кольбе-Шмидта. Полученные результаты приведены в таблице 9. Реакцию проводили в течение 30 минут.

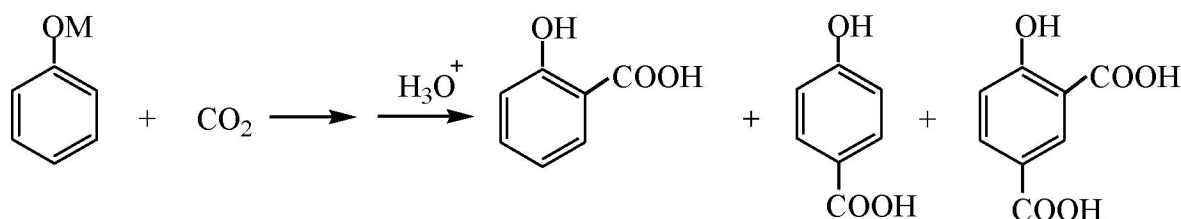


Таблица 9 – Карбоксилирование фенолятов натрия и калия в среде растворителей

| C ₆ H ₅ OM, М | Растворитель | Давление CO ₂ | Температура, °C | Общий выход, % | п-НО- -C ₆ H ₄ - -COOH, % | о-НО- -C ₆ H ₄ - -COOH, % | 4-оксизо- фталевая кислота, % |
|-------------------------------------|--------------|--------------------------|-----------------|----------------|---|---|-------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| К | ДМФА | 1 атм | 100 | 24,2 | 88 | 12 | 0 |
| К | ДМФА | 1 | 150 | 30,8 | 83 | 16 | 1 |
| К | Гексаметапол | 1 | 140 | 13,7 | 81 | 14 | 5 |
| К | Гексаметапол | 1 | 190 | 34,4 | 78 | 18 | 4 |
| К | ДМСО | 1 | 100 | 22,0 | 94 | 2 | 4 |
| К | ДМСО | 1 | 140 | 11,5 | 90 | 4 | 6 |
| К | ДМФА | 5 кг/см ² | 140 | 33,5 | 88 | 9 | 3 |
| К | ДМФА | 5 | 180 | 41,1 | 83 | 13 | 4 |
| К | Гексаметапол | 5 | 140 | 28,2 | 87 | 11 | 2 |
| К | Гексаметапол | 5 | 230 | 46,9 | 55 | 31 | 14 |
| К | ДМСО | 5 | 100 | 23,9 | 94 | 2 | 4 |
| <i>Продолжение табл. 8</i> | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| К | ДМСО | 5 | 140 | 25,8 | 85 | 6 | 9 |
| К | ДМСО | 5 | 180 | 6,7 | 49 | 29 | 22 |
| Na | ДМФА | 1 атм | 100 | 10,0 | 66 | 32 | 2 |
| Na | ДМФА | 1 | 140 | 22,0 | 63 | 36 | 1 |
| Na | Гексаметапол | 1 | 140 | 11,8 | 76 | 19 | 5 |
| Na | Гексаметапол | 1 | 190 | 18,5 | 24 | 65 | 11 |

| | | | | | | | |
|----|--------------|----------------------|-----|------|----|----|----|
| Na | ДМСО | 1 | 100 | 18,5 | 83 | 11 | 6 |
| Na | ДМСО | 1 | 140 | 5,9 | 75 | 17 | 8 |
| Na | ДМСО | 1 | 170 | 1,7 | 11 | 73 | 16 |
| Na | ДМФА | 5 кг/см ² | 140 | 36,1 | 70 | 27 | 3 |
| Na | ДМФА | 5 | 180 | 45,4 | 53 | 35 | 12 |
| Na | Гексаметапол | 5 | 140 | 40,7 | 86 | 7 | 7 |
| Na | Гексаметапол | 5 | 230 | 57,1 | 3 | 81 | 16 |
| Na | ДМСО | 5 | 100 | 22,7 | 88 | 8 | 4 |
| Na | ДМСО | 5 | 140 | 31,1 | 81 | 13 | 6 |
| Na | ДМСО | 5 | 180 | 10,9 | 52 | 32 | 16 |

Общий выход кислот увеличивается с ростом температуры проведения реакции, при этом выход п-оксибензойной кислоты снижается. п-Оксибензойная кислота получена с выходами 60 и 80% из фенолята натрия и фенолята калия, соответственно.

I. Hiraо с сотр. [59], исследуя реакцию Кольбе-Шмидта в 41 различных растворителях, разделили последние на три группы:

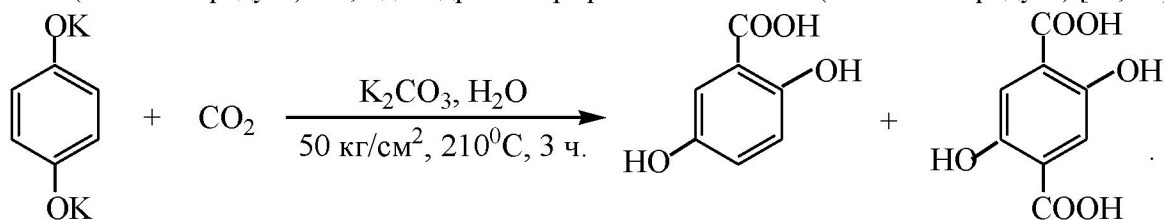
А. Растворители, которые дают те же результаты, что и при проведении реакции Кольбе-Шмидта без применения растворителей. Такими растворителями являются апротонные растворители, не растворимые в воде. Высокие температуры кипения этих растворителей позволяют получать высокие общие выходы оксибензойных кислот и п-оксибензойной кислоты [60].

Б. Растворители, которые дают результаты, схожие с результатами проведения реакции Кольбе-Шмидта в среде ДМФА. К ним относятся диметилацетамид, гексаметапол, ДМСО, ацетонитрил и N-метилпирролидон. Карбоксилирование осуществляется при относительно низких температурах, при этом при повышенной температуре не образуется п-оксибензойная кислота.

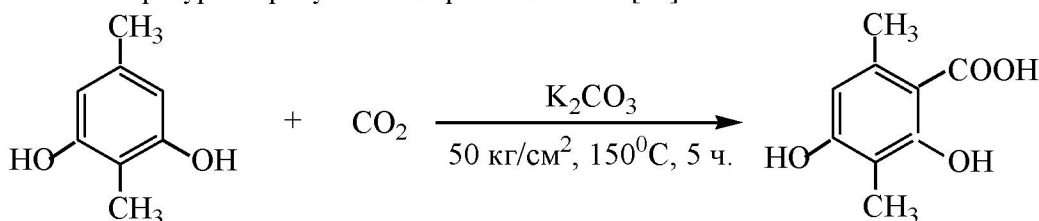
В. Другие растворители, включающие протонные растворители, этиленхлорид, ацетон и этилметилкетон.

В работе [68] установлено, что протеканию реакции Кольбе-Шмидта в ДМФА способствует присутствие карбонатов щелочных металлов, которые часто используются в обычных гетерогенных условиях проведения данной реакции. Наиболее эффективным является карбонат калия. В реакциях в присутствии карбонатов щелочных металлов содержание салициловой кислоты в продуктах карбоксилирования увеличивается при повышении температуры. Показано, что при пониженных температурах молярное соотношение п-оксибензойной кислоты в продуктах карбоксилирования растет, но общий выход оксибензойных кислот уменьшается.

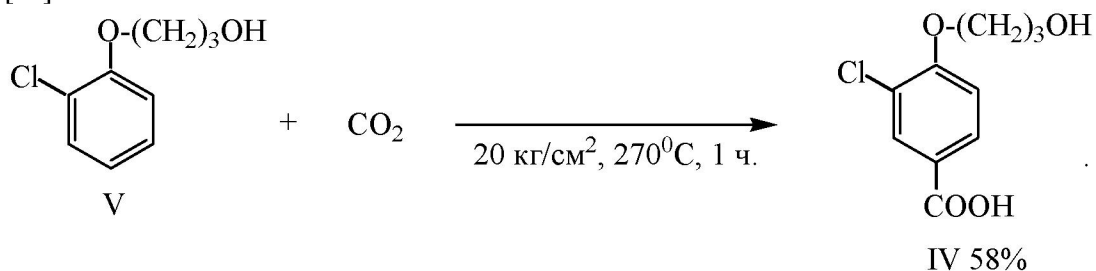
Карбоксилирование дикалиевой соли гидрохинона диоксидом углерода в присутствии карбоната калия и 0,02-0,07 моли воды протекает с образованием 2,5-дигидроксибензойной кислоты (главный продукт) и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (побочный продукт) [69, 70]:



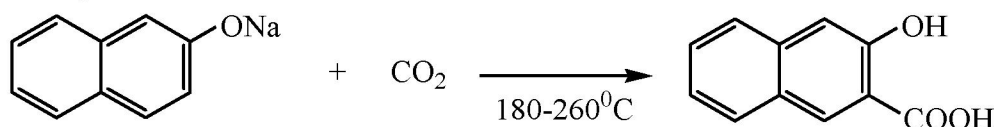
2,5-Диметилрезорцин карбоксилируется диоксидом углерода при высоком давлении и повышенной температуре в присутствии карбоната калия [71]:



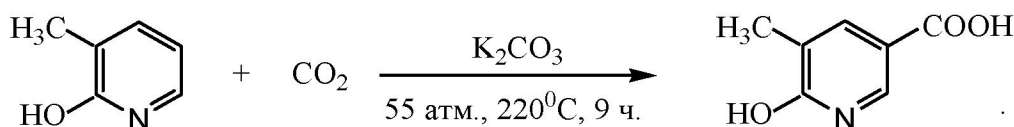
p-(Гидроксиалкокси)бензойная кислота (IV) получена карбоксилированием калиевого производного соответствующего хлорарилоксиалкилового спирта (V) диоксидом углерода при 270⁰C [72]:



Карбоксилированием 2-нафтолята натрия диоксидом углерода при 180-260⁰C синтезирован 2-гидрокси-3-нафтойная кислота [73]:

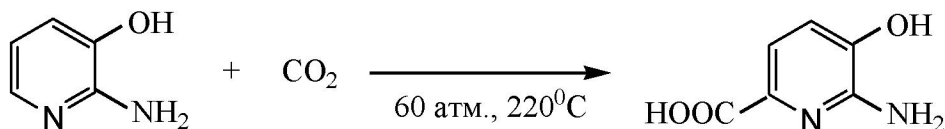
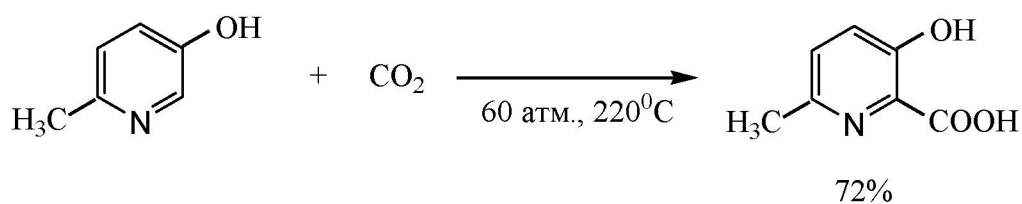


Карбоксилированием 2-окси-3-метилпиридина диоксидом углерода в присутствии карбоната калия синтезирована с 87%-ным выходом 2-окси-3-метил-5-пиридинкарбоновая кислота [74]:

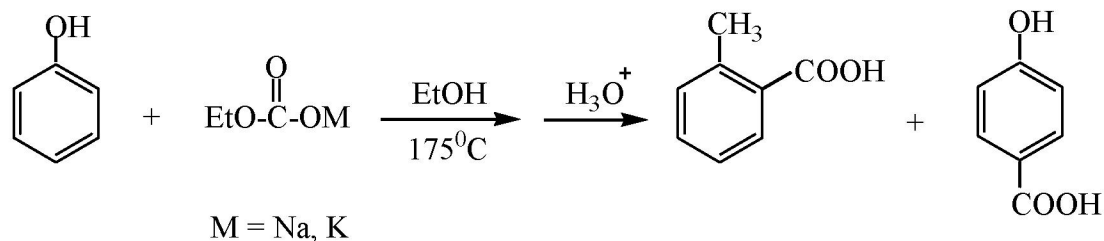


Карбоксилирование натриевой и калиевой солей 2-окси-3-метилпиридина идет с образованием 2-окси-3-метил-5-пиридинкарбоновой кислоты с более низкими выходами: 49,5 и 53%, соответственно. По этому же методу из 2-окси-5-метил-, 2-окси-6-метил- и 2-окси-4-метилпиридинов получены 2-окси-5-метил-3-пиридинкарбоновая, 2-окси-6-метил-3-пиридинкарбоновая и 2-окси-4-метил-5-пиридинкарбоновая кислоты, соответственно.

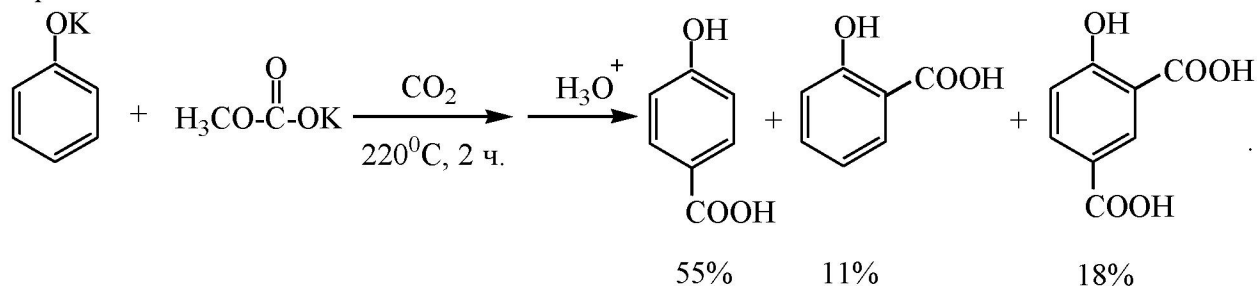
Нагревание производных 3-оксипиридина в атмосфере диоксида углерода (60 атм) при 220⁰C дают соответствующие карбоновые кислоты [75]:



Карбоксилирование органических соединений металлалкилкарбонатами. Впервые об использовании щелочных солей этилкарбоновой кислоты в реакции карбоксилирования фенола сообщил I. Jones [76] в 1958 г. При медленном нагревании до 175⁰C смеси фенола с суспензией натрийэтилкарбоната в этаноле с одновременной отгонкой растворителя и части непрореагировавшего фенола (при пониженном давлении) и последующей обработкой реакционной смеси водой получена *o*-оксибензойная кислота с выходом ~50%. При применении калийэтилкарбоната получена смесь *o*-оксибензойной и *p*-оксибензойной кислот.



I. Нигао с сотр. [77] изучали карбоксилирование фенолята калия с калийалкилкарбонатами в соотношении 1:1 в среде CO₂ (220⁰C) и установили, что в этих условиях карбоксилирование идет с образованием высоких выходов п-оксисбензойной кислоты:

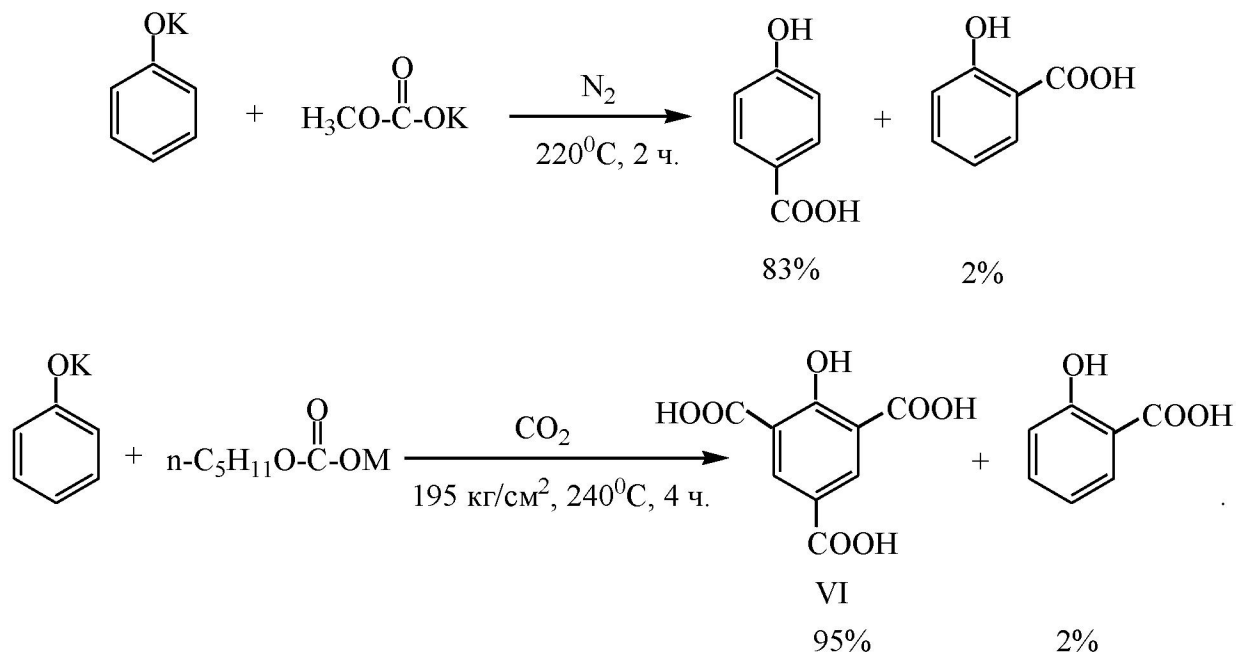


Теми же авторами [78] данная реакция была исследована в среде различных растворителей. Полученные результаты приведены в таблице 10. Реакцию проводили в 40 г растворителя в присутствии 50 ммоль C₆H₅OK и 50 ммоль CH₃OCOOK при температуре 220⁰C в течение 2 ч в атмосфере N₂.

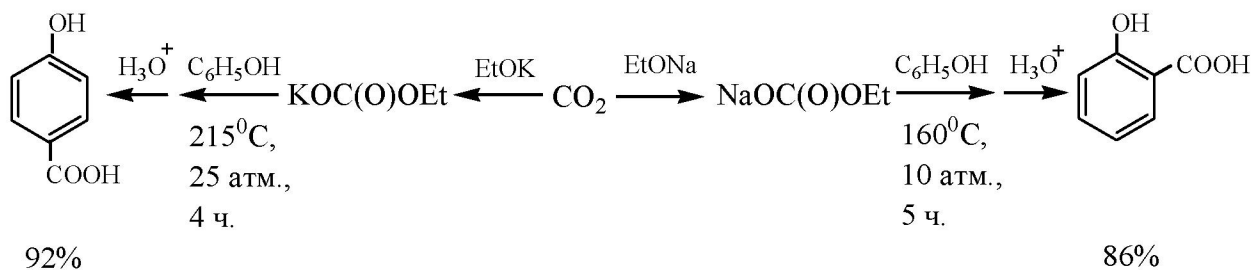
Таблица 10 – Влияние природы растворителей на выход продуктов карбоксилирования фенолята калия с калийметилкарбонатом

| Растворитель | Общий выход кислоты, % | p-HO-C ₆ H ₄ -COOH, % | o-HO-C ₆ H ₄ -COOH, % | 4-оксиизофталевая кислота, % |
|--|------------------------|---|---|------------------------------|
| Светлое масло | 85 | 98 | 2 | 0 |
| o-Cl-C ₆ H ₄ Cl | 83 | 94 | 2 | 4 |
| p-Cl-C ₆ H ₄ Cl | 81 | 96 | 0 | 4 |
| (C ₆ H ₅) ₂ O | 77 | 93 | 4 | 3 |
| Керосин | 73 | 99 | 0 | 1 |
| (C ₆ H ₅) ₂ | 73 | 93 | 4 | 3 |
| C ₆ H ₅ Cl | 73 | 87 | 5 | 8 |
| C ₆ H ₅ OCH | 71 | 85 | 4 | 11 |
| Метилциклогексан | 70 | 93 | 1 | 6 |
| (C ₆ H ₅) ₂ O | 70 | 89 | 5 | 6 |
| (C ₂ H ₅) ₃ N | 69 | 98 | 1 | 1 |
| N-метил-2-пирролидон | 68 | 87 | 9 | 4 |
| Без растворителя | 68 | 84 | 11 | 5 |
| C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ | 65 | 75 | 5 | 20 |
| ДМФА | 6 | 65 | 27 | 8 |

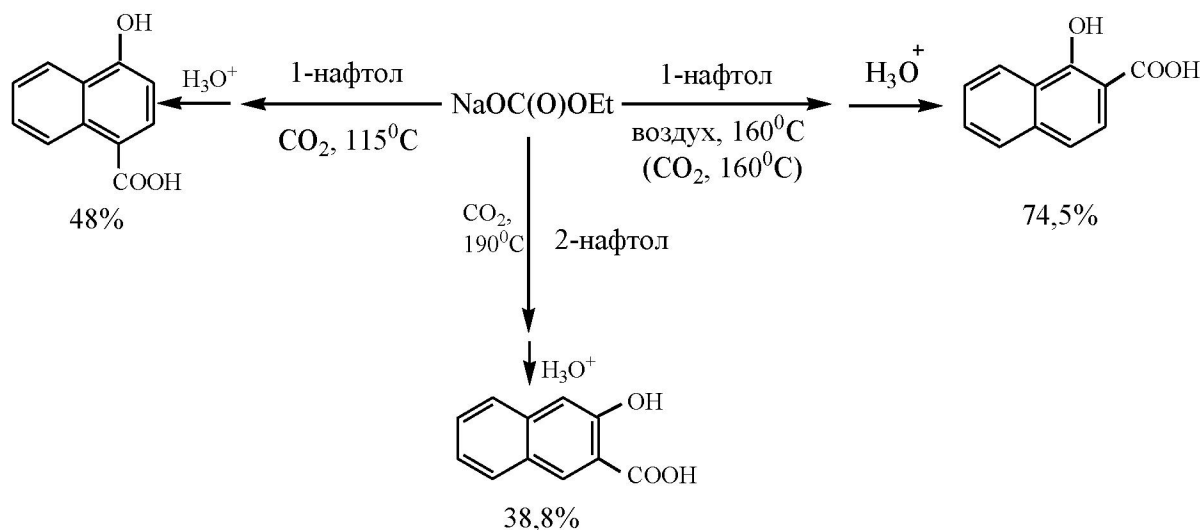
В среде углеводородных растворителей с высокими выходами получена п-оксисбензойная кислота. Показано, что при большом избытке металлалкилкарбонатов с высокими выходами образуется окситримезиновая кислота (VI) [79]:



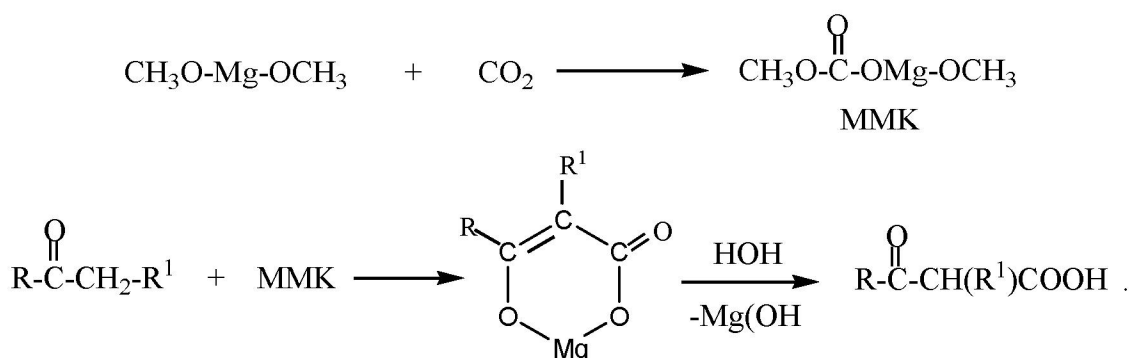
Х. А. Суербаевым с сотр. [80-84] подробно исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов натрий- и калийалкилкарбонатами в гетерогенных условиях (без применения растворителей). Изучено влияние различных условий проведения процесса на ход протекания реакции и выход продуктов. Установлено, что наиболее сильное влияние оказывает температура и природа газовой среды. Найдены оптимальные условия региоселективного карбоксилирования фенола в положение 2 натрийэтилкарбонатом и в положение 4 калийэтилкарбонатом [80-83].



В зависимости от условий проведения реакции карбоксилирование α -нафтола натрийэтилкарбонатом протекает в положение 2 или 4. В отличие от α -нафтола карбоксилирование β -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода, аргона и в воздушной среде в температурном интервале от 110 до 230°C протекает в положение 3 с образованием 2-окси-3-нафтойной кислоты [84].



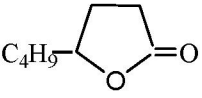
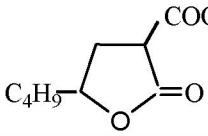
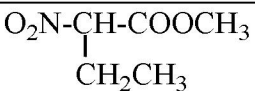
М. Stiles и Н. Finkbeiner [85] открыли перспективный метод синтеза карбоновых кислот карбоксилированием органических соединений с подвижными атомами водорода метоксимангний-метилкарбонатом (ММК), полученного взаимодействием метилата магния с диоксидом углерода в ДМФА:



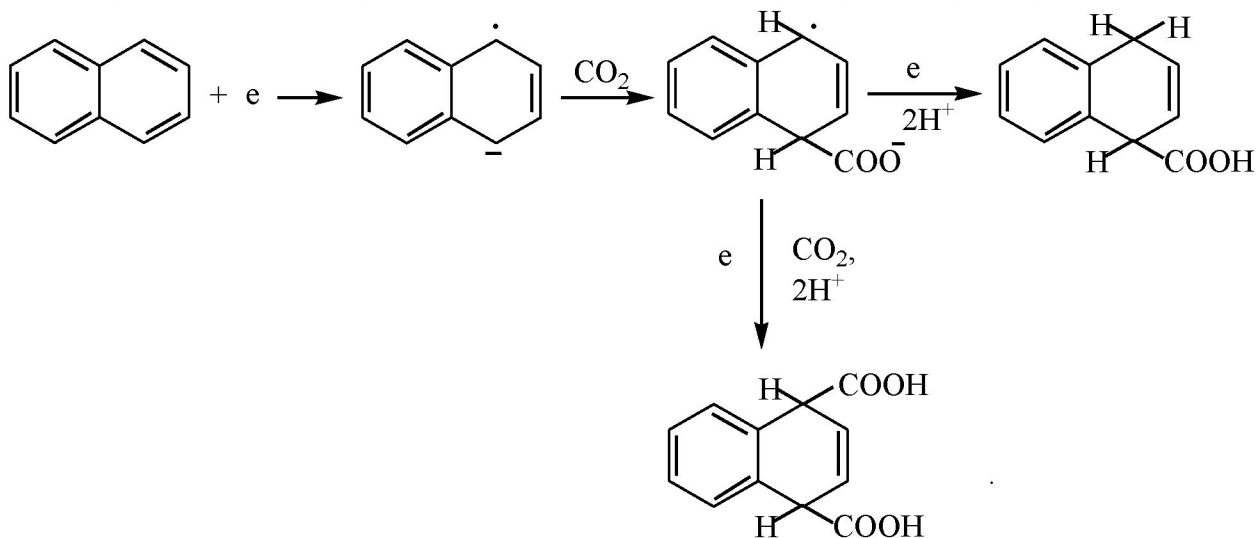
Предполагается, что в этой реакции образование енолятного карбаниона и карбоксилирование последнего с ММК протекают одновременно. Обратная реакция предотвращается образованием хелатного промежуточного продукта с участием карбонильной группы, енолята и магния. Эта реакция применима для карбоксилирования многих субстратов с активными метиленовыми группами. Результаты некоторых из них приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Карбоксилирование соединений с подвижными атомами водорода с использованием ММК

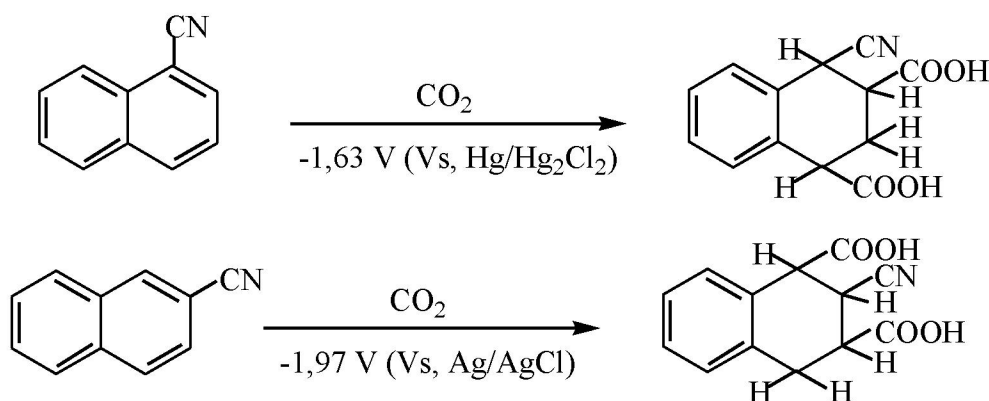
| Субстрат | Условия реакции | Продукт реакции | Выход, % |
|----------|---------------------------|-----------------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | ММК, ДМФА | | 68 |
| | ММК, ДМФА, 130°C, 2 ч. | | 44 |
| | 2ММК, ДМФА, 2 ч. | | 44 |

| Продолжение таблицы 11 | | | |
|---|---|--|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  | ММК, ДМФА |  | 98 |
| O ₂ NCH ₃ | ММК, ДМФА | O ₂ N-CH ₂ COOH | 63 |
| O ₂ N-CH ₂ CH ₂ CH ₃ | ММК, CH ₂ N ₂ , ДМФА |  | 44 |

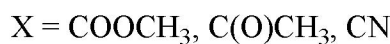
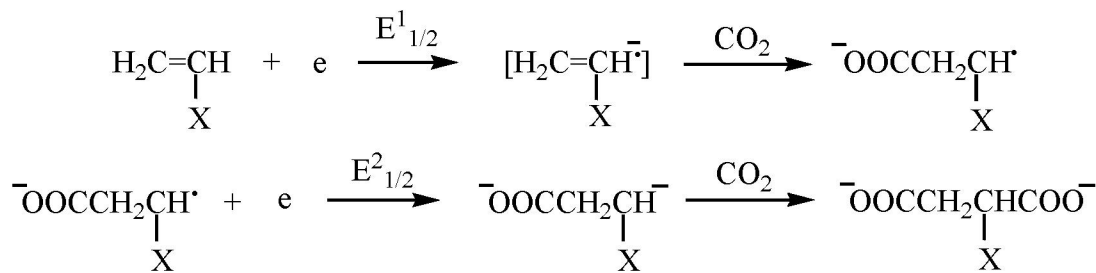
Электрокарбоксилирование органических соединений. Ненасыщенные соединения (ароматические соединения, некоторые олефины) электрохимически могут образовывать анион-радикалы, которые карбоксилируются диоксидом углерода. Например, электрокарбоксилированием нафталина получены моно- и дикарбоксильные производные дигидронафталина [86, 87]:



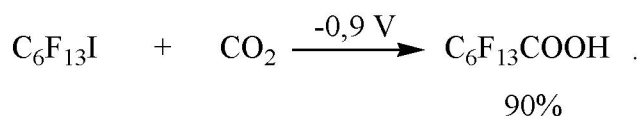
T. Osa и Y. Shinzaki [88] провели электрокарбоксилирование 1- и 2-цианонафталинов до соответствующих тетрагидродикарбоксильных производных:



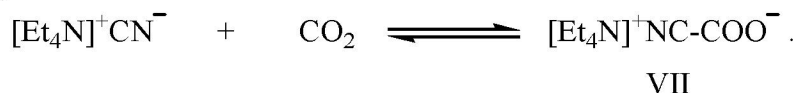
D. Tyssee и M. Baizer [89] исследовали электрохимические реакции активированных олефинов с диоксидом углерода в безводных и частично водных системах и нашли, что в этих условиях эти олефины моно- и дикарбоксилируются. Предполагается, что в безводных условиях реакция протекает по нижеприведенному механизму:



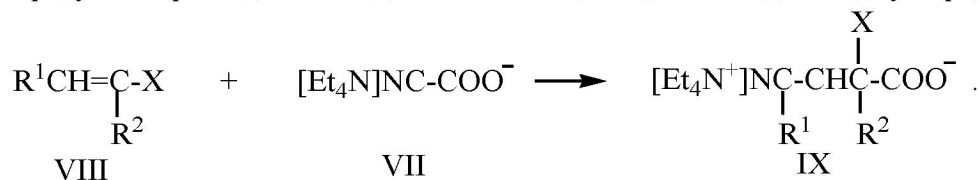
Электрокарбоксилирование перфтор-н-гексилдида протекает гладко с образованием соответствующей кислоты [90]:



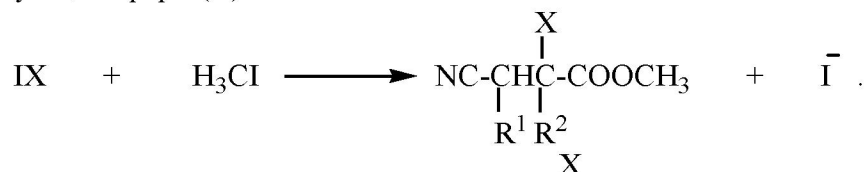
Цианокарбоксилирование активированных олефинов. Цианид ион, особенно в форме тетраалкиламмонийной соли, является сильным нуклеофилом. Его нуклеофильное присоединение к поляризованным двойным связям хорошо известно и играет важную роль в различных реакциях. D. White [91] открыл новую реакцию между карбоксилированным тетраэтиламмоний цианидом и рядом электрофилов. Тетраэтиламмоний цианид в ацетонитриле или диметилформамиде присоединяет около 1 молярного эквивалента диоксида углерода с образованием соответствующего карбоксилата (VII):



Реакция между соединением с активированной двойной связью (VIII) и карбоксилатами (VII) приводит к продуктам присоединения к двойной связи цианида-иона и диоксида углерода (IX):

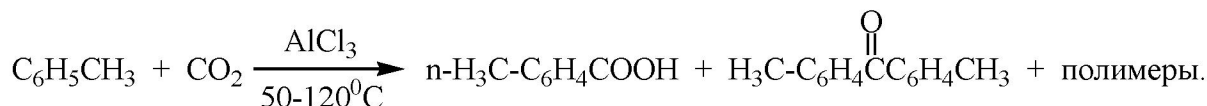


Обработка раствора солей (IX) в ацетонитриле с иодистым метилом дает с хорошими выходами соответствующие эфиры (X):

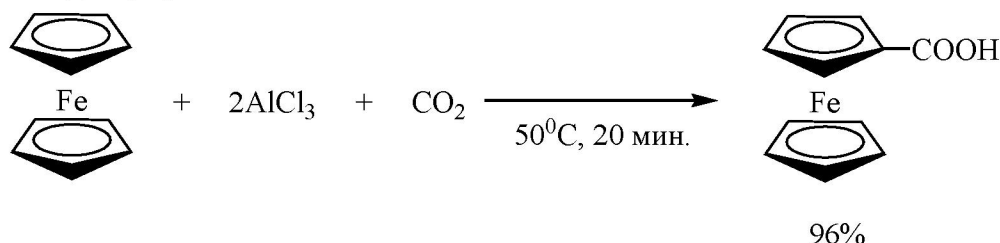


Реакция Фриделя-Крафтса с использованием диоксида углерода. Еще C.Friedel и J.Crafts [92, 93] сообщали об образовании небольшого количества бензойной кислоты при пропускании диоксида углерода через смесь хлористого алюминия и бензола при температуре кипения последнего. Для проведения таких реакций обычно требуются высокое давление и повышенная температура, поэтому они сопровождаются многими побочными реакциями. Этим реакциям посвящен обзор G. Olah и J. Olah [94].

При реакции толуола с диоксидом углерода в присутствии хлористого алюминия вместе с другими побочными продуктами образуется с 20-35%-ным выходом п-метилбензойная кислота [95, 96]:

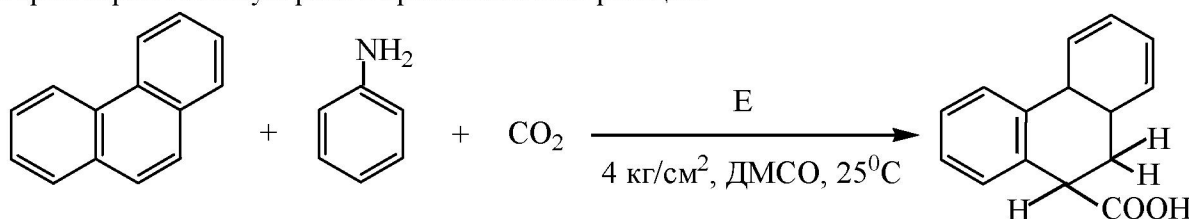


Карбоксилирование ферроцена диоксидом углерода в условиях реакции Фриделя-Крафтса протекает гладко в мягких условиях с образованием одного монокарбоксилированного продукта с хорошим выходом [97]:

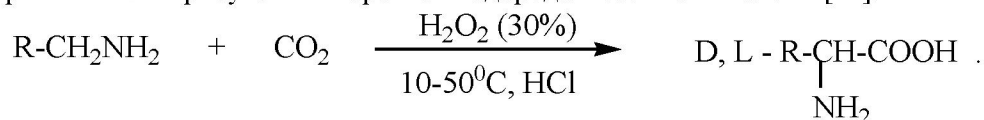


Требуется два эквивалента хлористого алюминия, так как реакция протекает через образование промежуточного комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \cdot (\text{AlCl}_3)_2 \cdot (\text{AlCl}_3)_2 \cdot \text{CO}_2$.

Фотокарбоксилирование ароматических углеводородов. S. Tazuke и H. Osawa [98] исследовали фотокарбоксилирование конденсированных ароматических углеводородов (фенантрен, антрацен, пирен, нафталин) в присутствии различных органических оснований (PhNMe_2 , PhNEt_2 , PhNHMe). Предположено, что в таких слабозлектронодонорная–слабозлектроакцепторных системах при фотооблучении в растворах образуются анион-радикалы – катион-радикальные пары, которые играют главную роль в протекании этих реакций.



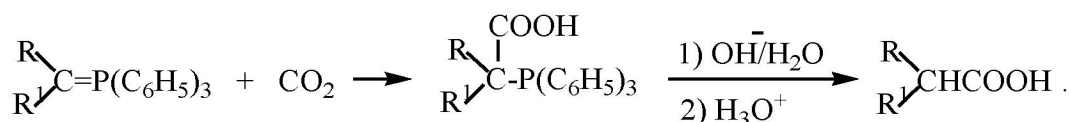
Карбоксилирование алифатических аминов. Описан интересный и заманчивый прямой путь синтеза α -аминокислот из алифатических аминов карбоксилированием последних диоксидом углерода при $10-50^\circ\text{C}$ в присутствии перекиси водорода и соляной кислоты [99]:



Таким же образом из этиламина может быть синтезирован D,L-аланин.

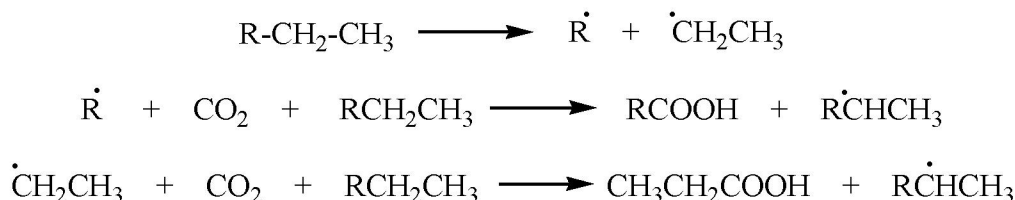
Интересным является синтез аминокислот из CO_2 и аминов при атмосферном давлении в присутствии ионообменных смол [100]. Первичные и вторичные амины $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, ди- и триамины $\text{C}_1\text{-C}_{15}$, аминспирты и алкиламинокарбонаты в присутствии ионообменных смол типа Амберлит-35, А-400, А-410, IR-45, Дауэкс-3 и CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ легко вступают в реакцию с CO_2 при $20-80^\circ\text{C}$, образуя смеси аминокислот с выходами до 85% (масс.).

Реакция диоксида углерода с илидами фосфора. В некоторых специальных случаях удобным методом синтеза карбоновых кислот может быть реакция илидов фосфора с диоксидом углерода [101]:



Крекинг высокомолекулярных парафинов в среде диоксида углерода. Установлено образование смеси насыщенных карбоновых кислот при парофазном крекинге высокомолекулярных парафинов в среде диоксида углерода [102]. Свободные радикалы, образующиеся при гомолити-

ческом разрыве С-С связи в условиях крекинга, вступают во взаимодействие диоксидом углерода. Так, при парофазном крекинге высокомолекулярных парафинов C₁₁-C₁₉ и парафинового воска C₂₀-C₄₀ в среде CO₂ при 500-700⁰С получена смесь насыщенных карбоновых кислот (время контакта 0,1-10 сек).



ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kharasch M.S., Reinmuth O. Gregnard reactions of nonmetallic substances. – New Jersey: Prentice-Hall. 1954. P. 913-960.
- [2] Органические реакции. Сб. 8. Пер. с англ. Под ред. Ю.А.Арбузова. М.: Издательский центр. 1956. С. 333.
- [3] Tsuda T., Ueda K., Saegusa T. Carbon dioxide insertion into organocopper and organosilver compounds // Chem. Commun. 1974. № 10. P. 380-381.
- [4] Гордаш Ю.Е., Чернышев И.А., Серов В.А. Металлирование α-олефинов в присутствии апротонных растворителей // Нефтехимия. 1969. т. 9. № 3. С. 429-432.
- [5] Гордаш Ю.Е., Чернышев И.А., Серов В.А. Синтез алкилнатриевых соединений путем металлирования α-олефинов комплексным металлирующим агентом // Нефтепереработка и нефтехимия: Республ. межведомственный сб. Киев. 1972. вып. 8. С. 3-6.
- [6] Лапидус А.Л., Ян Б. Органические синтезы на основе CO₂ // Успехи химии. 1981. т. 50. вып. 1. С. 111-136.
- [7] Suzuki S., Koga O. The distribution and circulation of carbon dioxide // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Synth. Org. Chem. Japan.). 1976. v. 34. № 5. P. 272-278; [Chem. Abstr. 1976. v. 85, 181608c].
- [8] Ziegler K., Krupp F., Weyer K., Larbeg W. // Ann. Chem. 1960. v. 629. P. 251.
- [9] Lehmkuhl M. // Chem. 1964. v. 76. P. 817.
- [10] Inoue S., Yokoo Y. Reactions of organozinc coordination compounds. IV. Reactions with carbon dioxide in relation to the action of carbonic anhydrase // J. Organometal. Chem. 1972. v. 39. № 1. P. 11-16.
- [11] Baubigny H. // Z. Chem. 1868. v. 4. S. 481.
- [12] Baubigny H. // Ann. Chim. Phys. 1870. v. 19. S. 221.
- [13] Prelog V., Geyer U. // Helv. Chim. Acta. 1945. v. 28. P. 1677.
- [14] Bottaccio G., Chiusoli G.P. Carboxylating active methylene groups with CO₂ // Chem. Commun. 1966. № 17. P. 618.
- [15] Bottaccio G., Chiusoli G.P., Felicioli M.G. 10. Organic syntheses on solvent-differentiated ion pairs. Carboxylation with carbon dioxide in aprotic dipolar solvents // Gazz. Chim. Ital. 1973. v. 103. № 1-2. P. 105-116.
- [16] Mori H., Yamamoto H., Kwan T. The carboxylation of organic compounds by carbon dioxide // Chem. Pharm. Bull. 1972. v. 20. P. 2440-2444.
- [17] Ger. Offen. 2809230 / Bottaccio G., Campolmi S., Felicioli M.G. α-Formyl carboxylic acids // Заявл. 03.03.1977; Оpubл. 07.09.1978; [Chem. Abstr. 1978. v. 89, 196974a].
- [18] Japan. Patent 7571,625 / Kawamata M., Tanabe M. Carboxylation of acetone // Заявл. 05.11.1973; Оpubл. 13.06.1975; [Chem. Abstr. 1975. v. 83, 178325m].
- [19] Japan. Patent 7564,213 / Kawamata M., Honda T., Fujikake S., Koga N. Carboxylation of aliphatic esters and ketones // Заявл. 15.09.1973; Оpubл. 31.05.1975; [Chem. Abstr. 1975. v. 83, 192583a].
- [20] Japan. Patent 7588,004 / Kawamata M., Tanabe H. Carbonation of ketones // Заявл. 07.12.1973; Оpubл. 15.07.1975; [Chem. Abstr. 1975. v. 83, 178338t].
- [21] Japan. Patent 7456,911 / Kawamata M., Tanabe H. Malonic acids by use of phenyl derivatives // Заявл. 06.10.1972; Оpubл. 03.06.1974; [Chem. Abstr. 1974. v. 81, 104781u].
- [22] Japan. Patent 7436,612 / Kawamata M., Takahashi T., Tanabe H. Malonic acid esters // Заявл. 14.08.1972; Оpubл. 15.04.1974; [Chem. Abstr. 1974. v. 81, 104782v].
- [23] Japan. Patent 74102,611 / Kawamata M., Tanabe H., Takahashi T. Alkyl-substituted malonic acids // Заявл. 14.02.1973; Оpubл. 27.09.1974; [Chem. Abstr. 1975. v. 82, 86090g].
- [24] U. S. Patent 3696146 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Carboxylation of acetylenic compounds // Заявл. 27.01.1969; Оpubл. 03.10.1972; [Chem. Abstr. 1973. v. 78, 3965q].
- [25] U. S. Patent 3954850 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Carboxylation of organic compounds // Заявл. 18.12.1968; Оpubл. 04.05.1976; [Chem. Abstr. 1976. v. 85, 62804d].
- [26] U. S. Patent 3775459 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Cyano carboxylic compound manufacture from hydrocarbonyl cyanide // Заявл. 18.12.1968; Оpubл. 27.11.1973; [Chem. Abstr. 1974. v. 80, 47658n].
- [27] U. S. Patent 3734955 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Carboxylation of indene, cyclopentadiene, or alkanenitrile // Заявл. 27.01.1969; Оpubл. 22.05.1973; [Chem. Abstr. 1973. v. 79, 66093v].
- [28] U. S. Patent 3725468 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Carboxylation of cyclopentadiene // Заявл. 27.01.1969; Оpubл. 03.04.1973; [Chem. Abstr. 1973. v. 79, 78213x].

- [29] Japan. Patent 77156,845 / Kan T., Yamamoto H., Mori H., Mineda K. Indene-3-carboxylic acid // Заявл. 22.06.1976; Опубли. 27.12.1977; [Chem. Abstr. 1978. v. 88, 190455q].
- [30] U. S. Patent 3658874 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Carboxylation of nitriles // Заявл. 27.01.1969; Опубли. 27.01.1969; [Chem. Abstr. 1972. v. 77, 100912g].
- [31] U. S. Patent 3689539 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Carboxylation of acetylenic compounds // Заявл. 18.12.1968; Опубли. 05.09.1972; [Chem. Abstr. 1973. v. 78, 57147t].
- [32] U. S. Patent 3692826 / Patmore E.L., Siegart W.R., Chafetz H. Carboxylation of fluorine // Заявл. 18.01.1968; Опубли. 19.09.1972; [Chem. Abstr. 1973. v. 78, 4011n].
- [33] Ger. Offen. 2514571 / Bottaccio G., Chiusoli G.P., Marchi M. Carboxylation of ketones, esters, nitroalkanes, and nitriles with carbon dioxide in hydrocarbon solvents // Заявл. 03.04.1974; Опубли. 23.10.1975; [Chem. Abstr. 1976. v. 84, 89826d].
- [34] Ger. Offen. 2429627 / Alneri E., Bottaccio G., Carletti V., Lana G. 3-Oxoglutaric acid // Заявл. 20.06.1973; Опубли. 09.01.1975; [Chem. Abstr. 1975. v. 82, 155369u].
- [35] Bottaccio G., Marchi M., Chiusoli G.P. Carboxylation of organic substrates with carbon dioxide in hydrocarbon media // Gazz. Chim. Ital. 1977. v. 107, № 9-10. P. 499-500.
- [36] Corey E.J. Chen R.H.K. Carboxylation reactions using the reagent lithium 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenoxide // J. Org. Chem. 1973. v. 38, № 23. P. 4086.
- [37] Ger. Offen. 2245892 / Bottaccio G., Chiusoli G.P., Coassolo A., Carletti V. Citric acid // Заявл. 20.09.1971; Опубли. 29.03.1973; [Chem. Abstr. 1973. v. 78, 158946h].
- [38] Bruice T.C., Hegarty A.F. Biotin-bound CO₂ and the mechanism of enzymatic carboxylation reactions // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1970. v. 65. № 4. P. 805-809.
- [39] Otsuji Y., Arakawa M., Matsumura N., Haruki E. Carboxylation of active methylene compounds with urea derivatives and carbon dioxide. Model reaction for the biotin-promoted carboxylations // Chem. Lett. 1973. №11. P. 1193-1196.
- [40] Chiba K., Akama T., Sakakibara K., Horie K. Carboxylation of active methylene compounds using 1,3-diphenylurea, potassium carbonate and carbon dioxide // Chem. Lett. 1978. № 12. P. 1387-1390.
- [41] Sakurai H., Shirahata A., Hosomi A. α -Carboxylation reaction of carbonyl compounds with bromomagnesium ureide-carbon dioxide adducts // Tetrahedron Lett. 1980. v. 21. P. 1967-1970.
- [42] Haruki E., Arakawa M., Matsumura N., Otsuji Y., Imoto E. Carboxylation of active methylene compounds using the reagent 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene and carbon dioxide // Chem. Lett. 1974. №5. P. 427-428.
- [43] U. S. Patent 3694496 / Patmore E.L. Carboxylation process using a guanidine // Заявл. 18.12.1968; Опубли. 26.09.1972; [Chem. Abstr. 1973. v. 78, 28618s].
- [44] U. S. Patent 3694494 / Patmore E.L. Use of guanidine in the carboxylation of indene, cyclopentadiene, fluorine, and cyano hydrocarbons // Заявл. 18.12.1968; Опубли. 26.09.1972; [Chem. Abstr. 1973. v. 78, 4013q].
- [45] Raecke B. Malonsaure durch carboxylierung von essigsaure // Angew. Chem. 1964. v. 76. № 21. P. 892.
- [46] Kudo K., Takezaki Y. Preparation of malonic acid salts // Kogyo Kagaku Zasshi (Japanese). 1967. v. 70, №11. P. 2147-2152; [Chem. Abstr. 1968. v. 68, 59054c].
- [47] Haruki E., Shirono H., Imoto E. // 2nd Ann. Mtg. App. CO₂ (Japanese). 1976. Abstracts. P. 17.
- [48] Haruki E., Hinenoya M., Yoshikawa H. // 3rd Ann. Mtg. App. CO₂ (Japanese). 1977. Abstracts. P. 27.
- [49] Kolbe H., Lautemann E. // Ann. 1860. v. 113. S. 125.
- [50] Kolbe H., Lautemann E. // Ann. 1860. v. 115. S. 178.
- [51] Schmitt R., Burkard E. // Ber. 1877. v. 20. S. 2699.
- [52] Schmitt R. // J. Pract. Chem. 1885. v. 31. S. 397.
- [53] Johnson J.R. Phenocarboxylic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1933. v. 55. P. 3029.
- [54] Шилов Е.А., Смирнов-Замков И.В., Матковский К.И. К теории синтеза Кольбе-Шмидта // Укр. хим. ж. 1955. Т. 21, вып. 4. С. 484-490.
- [55] Lindsey A.S., Jeskey H. The Kolbe-Schmitt reaction // Chem. Rev. 1957. v. 57. P. 583-620.
- [56] Kaya Y. Preliminary Lecture // Proceedings of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal. Kyoto. Japan. 1994.
- [57] Hirao I., Ota K., Sueta S., Hara Y. The carboxylation of phenol derivatives. I. Synthesis of p-hydroxybenzoic acid and salicylic acid from potassium phenolate-carbon dioxide complex by heating // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan.). 1966. v. 24. №11. P. 1047-1050; [Chem. Abstr. 1967. v. 66, 37581d].
- [58] Hirao I. The carboxylation of phenol derivatives. II. Synthesis of p-hydroxy benzoic acid and salicylic acid in solution // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan.). 1966. v. 24. № 11. P. 1051-1054; Chem. Abstr. 1967. v. 66, 37582e).
- [59] Ota K., Yuji I., Hirao I. Carboxylation of phenol derivatives. X. Solvent effect on carboxylation of potassium phenoxide // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Synth. Organ. Chem., Japan.). 1968. v. 26. № 11. P. 992-998; [Chem. Abstr. 1969. v. 70, 57016j].
- [60] Hirao I., Kito T. Carboxylation of phenol derivatives. XV. Synthesis of salicylic acid and p-hydroxybenzoic acid from potassium phenoxide in light oil and kerosene // Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku (Japanese). 1969. v. 15. P. 51-57; Chem. Abstr. 1970. v. 70, 76807w].
- [61] Japan. Patent 7712185 / Koshiwara W., Muramoto K., Hirao I. p-Hydroxybenzoic acid // Заявл. 12.04.1966; Опубли. 05.04.1977; [Chem. Abstr. 1977. v. 87, 134650s].
- [62] Ger. Offen. 2033448 / Ueno R., Miyazaki T. p-Hydroxybenzoic acid // Заявл. 06.07.1970; Опубли. 16.03.1972; [Chem. Abstr. 1972. v. 77, 20344h].

- [63] Japan. Patent 7327303 / Ueno R., Miyazaki T. p-Hydroxybenzoic acid // Заявл. 14.10.1968; Опубликовано. 21.08.1973; [Chem. Abstr. 1973. v. 79, 136819n].
- [64] Japan. Patent 7509789 / Ueno R., Miyazaki T. Aromatic hydroxycarboxylic acids // Заявл. 14.03.1968; Опубликовано. 16.04.1975; [Chem. Abstr. 1975. v. 83, 113990e].
- [65] Japan. Patent 7424470 / Yoshida K., Akunaga K., Senda O., Maekawa Y., Yamamoto H., Kodama K., Kato H. Hydrobenzoic acids // Заявл. 20.01.1970; Опубликовано. 22.06.1974; [Chem. Abstr. 1975. v. 82, 111779y].
- [66] Japan. Patent 7481339 / Yura S., Abe T. p-Hydroxybenzoic acid // Заявл. 12.12.1972; Опубликовано. 06.08.1974; [Chem. Abstr. 1974. v. 81, 169310j].
- [67] Japan. Patent 7530063 / Ueno R., Miyasaki I. p-Hydroxybenzoic acid // Заявл. 17.06.1969; 29.09.1975; [Chem. Abstr. 1976. v. 84, 121475b].
- [68] Hirao I., Ota K., Sueta S. Carboxylation of phenol derivatives. VII. Synthesis of p-hydroxybenzoic acid and salicylic acid from alkali phenoxide in N,N-dimethylformamide // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (Japanese). 1967. v. 25, № 11. P. 1031-1035; [Chem. Abstr. 1968. v. 69, 18788x].
- [69] Japan. Patent 7795625 / Umemura S., Takamitsu N., Hashimoto T. 2,5-Dihydroxybenzoic acid // Заявл. 05.02.1976; Опубликовано. 11.08.1977; [Chem. Abstr. 1978. v. 88, 37438s].
- [70] Japan. Patent 7396553 / Sakata K., Komoriya T., Yamashita G. 2,5-Dihydroxybenzoic acid // Заявл. 09.03.1972; 10.12.1973; [Chem. Abstr. 1974. v. 80, 95519q].
- [71] Japan. Patent 77122336 / Hagihara T., Tsuruta H., Yoshida T. Methyl and ethyl 2,5-dimethylresorcinol-4-carboxylates // Заявл. 08.04.1976; Опубликовано. 14.10.1977; [Chem. Abstr. 1978. v. 88, 136324h].
- [72] Japan. Patent 7375538 / Takeda Y., Inuzuka A., Chigira Y. p-(Hydroxyalkoxy)benzoic acids // Заявл. 06.01.1972; Опубликовано. 11.10.1973; [Chem. Abstr. 1974. v. 80, 59705p].
- [73] Ger. Offen. 2426850 / Bachmann W., Gnabs C., Janecka K., Mundlos E., Papenfuhs T., Waese G. 2-Hydroxynaphthalene-3-carboxylic acid // Заявл. 14.06.1974; Опубликовано. 02.01.1976; [Chem. Abstr. 1976. v. 85, 20936t].
- [74] Weglinski Z., Talic T. Carboxylation of 2-hydroxypicolines // Roczn. Chem. 1977. v. 51, № 12. P. 2041-2409; [Chem. Abstr. 1978. v. 89, 43036w].
- [75] Mutterer F., Weis C.D. Carbonation of 3-pyridinols // J. Heterocycl. Chem. 1976. v. 13, № 5. P. 1103-1104.
- [76] Jones I.J. Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent // Chem. and Ind. 1958. p. 228-229.
- [77] Hirao I., Kondo T., Kito T. Carboxylation of phenol derivatives. XI. Carboxylation of phenol and its salts with alkali metal alkyl carbonates // Kogyo Kagaku Zasshi (Japanese). 1969. v. 72, № 3. P. 692-695; [Chem. Abstr. 1969. v. 71, 38535g].
- [78] Kito T., Kondo T., Ago H., Yamamoto S., Hirao I. Carboxylation of phenol derivatives. XVII. Carboxylation of potassium phenoxide with potassium alkyl carbonates in solvents // Kogyo Kagaku Zasshi (Japanese). 1970. v. 73, № 4. P. 742-745; [Chem. Abstr. 1970. v. 73, 45067a].
- [79] Kito T., Hirao I. Carboxylation of phenol derivatives. XX. Syntheses of phenolpolycarboxylic acids by the carboxylation of alkali phenoxide in the presence of alkali alkyl carbonates // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. v. 44, № 11. P. 3123-3126.
- [80] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Шалмагамбетов К.М., Кияшев Д.К., Келимханова С.Е., Тулеова Ш.П., Дарикулова Б.О. Новый способ получения салициловой кислоты // Фармация Казахстана. 2004. №5. С. 39-40.
- [81] Пред. патент РК №17554 / Суербаев Х.А., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М. Способ получения п-оксибензойной кислоты // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. 2006. №7. С.103.
- [82] Пред. патент РК №17877 / Суербаев Х.А., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М. Способ получения салициловой кислоты // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. 2006. № 10. С. 153.
- [83] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. Phenol carboxylation with alkali metal salts of ethyl carbonic acid // Petroleum Chemistry. 2005. v. 45. № 1. P. 41-43.
- [84] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. Carboxylation of naphtols with sodium ethyl carbonate // Petroleum Chemistry. 2005. v. 45. № 5. P. 335-337
- [85] Stiles M., Finkbeiner H.L. Chelation as a driving force in synthesis. A new route to α -nitro acids and α -amino acids // J. Amer. Chem. Soc. 1959. v. 81. № 2. P. 505-506.
- [86] Wawzonek S., Wearing D. Polarographic studies in acetonitrile and dimethylformamide. IV. Stability of anion-free radicals // J. Amer. Chem. Soc. 1959. v. 81. № 9. P. 2067-2069.
- [87] U. S. Patent 3344045 / Neikam W.C. Electrolytic preparation of organic carbonates // Заявл. 23.10.1964; Опубликовано. 26.09.1967; [Chem. Abstr. 1967. v. 67, 121859d].
- [88] Osa T., Shinzaki Y. // 2nd Ann. Mtg. App. CO₂ (Japanese). 1976. Abstracts. P. 23.
- [89] Tyssee D.A., Baizer M.M. Electrocarboxylation. I. Mono- and dicarboxylation of activated olefins // J. Org. Chem. 1974. v. 39. № 19. P. 2819-2823.
- [90] Calas P., Commeyras A. Change in the mechanism of the electroreduction of the perfluoro-n-hexyliodide with varying the nature of the supporting salt application to electrocarboxylation and sulfoxidation // J. Electroanal. Chem. 1978. v. 89. № 2. P. 363-372.
- [91] White D.A. Cyanocarboxylation of activated olefins // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1976. v. 18. № 10. P. 1926-1930.
- [92] Friedel C., Crafts J.M. // Compt. Rend. 1878. v. 86. P. 1368.
- [93] Friedel C., Crafts J.K. // Ann. Chem. Phys. 1883. v. 14. P. 433.
- [94] Olah G.A., Olah J.A. Friedel-Crafts and Related Reactions. New York: Wiley, 1964. v. 2. Part 1. 658 p.
- [95] Лебедев Б.Д., Пастухова И.В., Эйдус Я.Т. О взаимодействии двуокиси углерода с толуолом в присутствии хлористого алюминия под давлением // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. т. 4. С. 967-969.

- [96] Fumasoni S., Colleparidi M. Reaction between carbon dioxide and some methylbenzenes. // *Ann. Chim.* 1964. v. 54. № 11. P. 1122-1130.
- [97] Ito T., Sugahara N., Kindaichi Y., Takami Y. Carboxylation of ferrocene with carbon dioxide. Convenient synthesis of ferrocenecarboxylic acid // *Nippon Kagaku Kaishi* (Japanese). 1976. № 2. P. 353-355; [Chem. Abstr. 1976. v. 85, 21589u].
- [98] Tasuke S., Ozawa H. Photofixation of carbon dioxide: Formation of 9,10-dihydrophenanthrene-9-carboxylic acid from phenanthrene-amine-carbon dioxide systems // *Chem. Commun.* 1975. № 7. P. 237-238.
- [99] Japan. Patent 7328418 / Enomoto S., Inoue M., Ueyama T. Carboxylation of aliphatic amine // Заявл. 18.08.1971; Опубли. 14.04.1973; [Chem. Abstr. 1973. v. 79, 79183z].
- [100] Japan. Patent 74116007 / Enomoto S., Inou M., Kamiyama T. Amino acids // Заявл. 14.03.1973; Опубли. 06.11.1974; [Chem. Abstr. 1975. v. 82, 156725u].
- [101] Bestmann H.J., Denzel T., Salbaum H. Reaction von phosphinalkylenen mit CO₂. Eine neue möglichkeit zur synthese von carbonsauren allen und acyliden // *Tetrahedron Letters*. 1974. № 14. P. 1275-1276.
- [102] U. S. Patent 4016185 / Wikes J.B. Carboxylic acids from paraffins and carbon dioxide // Заявл. 11.12.1975; Опубли. 05.04.1977; [Chem Abstr. 1977. v. 87, 5410q].

REFERENCES

- [1] Kharasch M.S., Reinmuth O. Gregnard reactions of nonmetallic substances. New Jersey: Prentice-Hall, 1954, 913-960. (in Eng.).
- [2] Organic Reactions. Coll. 8. Trans. from English. Ed. Yu.A.Arbusova. M.: Izdatinlit, 1956, 333 p. (in Russ.).
- [3] Tsuda T., Ueda K., Saegusa T. *Chem. Commun.*, **1974**, 10, 380-381. (in Eng.).
- [4] Gordash Y.A., Chernyshev I.A., Serov V.A. *Petroleum chemistry*, **1969**, 9, 3, 429-432. (in Russ.).
- [5] Gordash Y.A., Chernyshev I.A., Serov V.A. *Petroleum refining and Petroleum chemistry*, **1972**, 8, 3-6. (in Russ.).
- [6] Lapidus A.L., Yian B. *Russian Chemical Reviews*, **1981**, 50, 1, 111-136. (in Russ.).
- [7] Suzuki S., Koga O. *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, **1976**, 34, 5, 272-278. (in Eng.).
- [8] Ziegler K., Krupp F., Weyer K., Larbeg W. *Ann. Chem.*, **1960**, 629, 251. (in Eng.).
- [9] Lehmkuhl M. *Chem.* **1964**, 76, 817. (in Eng.).
- [10] Inoue S., Yokoo Y. *J. Organometal. Chem.*, **1972**, 39, 1, 11-16. (in Eng.).
- [11] Baubigny H. *Z. Chem.*, **1868**, 4, 481. (in Eng.).
- [12] Baubigny H. *Ann. Chim. Phys.*, **1870**, 19, 221. (in Eng.).
- [13] Prelog V., Geyer U. *Helv. Chim. Acta.* **1945**, 28, 1677. (in Eng.).
- [14] Bottaccio G., Chiusoli G.P. *Chem. Commun.* **1966**, 17, 618. (in Eng.).
- [15] Bottaccio G., Chiusoli G.P., Felicioli M.G. *Gazz. Chim. Ital.*, **1973**, 103, 1-2, 105-116. (in Eng.).
- [16] Mori H., Yamamoto H., Kwan T. *Chem. Pharm. Bull.*, **1972**, 2440-2444. (in Eng.).
- [17] Ger. Offen. 2809230.
- [18] Japan. Patent 7571,625.
- [19] Japan. Patent 7564,213.
- [20] Japan. Patent 7588,004.
- [21] Japan. Patent 7456,911.
- [22] Japan. Patent 7436,612.
- [23] Japan. Patent 74102,611.
- [24] U. S. Patent 3696146.
- [25] U. S. Patent 3954850.
- [26] U. S. Patent 3775459.
- [27] U. S. Patent 3734955.
- [28] U. S. Patent 3725468.
- [29] Japan. Patent 77156,845.
- [30] U. S. Patent 3658874.
- [31] U. S. Patent 3689539.
- [32] U. S. Patent 3692826.
- [33] Ger. Offen. 2514571.
- [34] Ger. Offen. 2429627.
- [35] Bottaccio G., Marchi M., Chiusoli G.P. *Gazz. Chim. Ital.* **1977**, 107, 9-10, 499-500. (in Eng.).
- [36] Corey E.J. Chen R.H.K. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 23, 4086. (in Eng.).
- [37] Ger. Offen. 2245892
- [38] Bruice T.C., Hegarty A.F. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1970**, 65, 4, 805-809. (in Eng.).
- [39] Otsuji Y., Arakawa M., Matsumura N., Haruki E. *Chem. Lett.* **1973**, 11, 1193-1196. (in Eng.).
- [40] Chiba K., Akama T., Sakakibara K., Horie K. *Chem. Lett.* **1978**, 12, 1387-1390. (in Eng.).
- [41] Sakurai H., Shirahata A., Hosomi A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1967-1970. (in Eng.).
- [42] Haruki E., Arakawa M., Matsumura N., Otsuji Y., Imoto E. *Chem. Lett.*, **1974**, 5, 427-428. (in Jap).
- [43] U. S. Patent 3694496
- [44] U. S. Patent 3694494
- [45] Raecke B. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 21, 892. (in Eng.).
- [46] Kudo K., Takezaki Y. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1967**, 70, 11, 2147-2152. (in Jap).

- [47] Haruki E., Shirono H., Imoto E. *2nd Ann. Mtg. App. CO₂*, **1976**, 17. (in Jap).
[48] Haruki E., Hinenoya M., Yoshikawa H. *3rd Ann. Mtg. App. CO₂* **1977**, 27. (in Jap.).
[49] Kolbe H., Lautemann E. *Ann.* **1860**, 113, 125. (in Eng.).
[50] Kolbe H., Lautemann E. *Ann.* **1860**, 115, 178. (in Eng.).
[51] Schmitt R., Burkard E. *Ber.* **1877**, 20, 2699. (in Eng.).
[52] Schmitt R. *J. Pract. Chem.* **1885**, 31, 397. (in Eng.).
[53] Johnson J.R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1933**, 55, 3029. (in Eng.).
[54] Shilov E.A., Smirnov-Zamkov I.V., Matkovskiy K.I., *J. Ukr. chem.*, **1955**, 21, 4, 484-490. (in Russ.).
[55] Lindsey A.S., Jeskey H. *Chem. Rev.* **1957**, 57, 583-620. (in Eng.).
[56] Kaya Y. Preliminary Lecture. Proceedings of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal. Kyoto, Japan. 1994. (in Eng.).
[57] Hirao I., Ota K., Sueta S., Hara Y. *J. Soc. Organ. Synth. Chem.*, **1966**, 24, 11, 1047-1050. (in Jap.).
[58] Hirao I. *J. Soc. Organ. Synth. Chem.*, **1966**, 24, 11, 1051-1054. (in Jap.).
[59] Ota K., Yuji I., Hirao I. *J. Synth. Organ. Chem.*, **1968**, 26, 11, 992-998. (in Jap.).
[60] Hirao I., Kito T. *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku* **1969**, 15, 51-57 (in Jap.).
[61] Japan. Patent 7712185.
[62] Ger. Offen. 2033448.
[63] Japan. Patent 7327303.
[64] Japan. Patent 7509789.
[65] Japan. Patent 7424470.
[66] Japan. Patent 7481339.
[67] Japan. Patent 7530063.
[68] Hirao I., Ota K., Sueta S. *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi.* **1967**, 25, 11, 1031-1035. (in Jap.).
[69] Japan. Patent 7795625.
[70] Japan. Patent 7396553.
[71] Japan. Patent 77122336.
[72] Japan. Patent 7375538.
[73] Ger. Offen. 2426850.
[74] Weglinski Z., Talic T. *Rocz. Chem.*, **1977**, 51, 12, 2041-2409. (in Eng.).
[75] Mutterer F., Weis C.D. *J. Heterocycl. Chem.*, **1976**, 13, 5, 1103-1104. (in Eng.).
[76] Jones I.J. *Chem. and Ind.*, **1958**, 228-229. (in Eng.).
[77] Hirao I., Kondo T., Kito T. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1969**, 72, 3, 692-695. (in Jap.).
[78] Kito T., Kondo T., Ago H., Yamamoto S., Hirao I. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1970**, 73, 4, 742-745. (in Jap.).
[79] Kito T., Hirao I. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1971**, 44, 11, 3123-3126. (in Jap.).
[80] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Shalmaganbetov K.M., Kiyashev D.K., Kelimkhanova S.E., Tuleova Sh.R., Darikulova B.O. *Pharmacy Kazakhstan.* **2004**, 5, 39-40. (in Russ.).
[81] Prepatent of the Republic of Kazakhstan №17554.
[82] Prepatent of the Republic of Kazakhstan №17877
[83] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmaganbetov K.M., Chepaikin E.G. *Petroleum Chemistry*, **2005**, 45, 1, 41-43. (in Russ.).
[84] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmaganbetov K.M., Chepaikin E.G. *Petroleum Chemistry*, **2005**, 45, 5, 335-337. (in Russ.).
[85] Stiles M., Finkbeiner H.L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2, 505-506. (in Eng.).
[86] Wawzonek S., Wearing D. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 9, 2067-2069. (in Eng.).
[87] U. S. Patent 3344045
[88] Osa T., Shinzaki Y. *2nd Ann. Mtg. App. CO₂*, **1976**, 23. (in Jap).
[89] Tyssee D.A., Baizer M.M. *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 19, 2819-2823. (in Eng.).
[90] Calas P., Commeyras A. *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 89, 2, 363-372. (in Eng.).
[91] White D.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1976**, 18, 10, 1926-1930. (in Eng.).
[92] Friedel C., Crafts J.M. *Compt. Rend.*, **1878**, 86, 1368. (in Eng.).
[93] Friedel C., Crafts J.K. *Ann. Chem. Phys.* **1883**, 14, 433. (in Eng.).
[94] Olah G.A., Olah J.A. *Friedel-Crafts and Related Reactions*. New York: Wiley, 1964, 2,1, 658 p. (in Eng.).
[95] Lebedev B.D., Pastukhova I.V., Eidus Y.T. Interaction of carbon dioxide in the presence of toluene with aluminum chloride pressurized. *Bull. USSR Academy of Sciences. Ser. chem.* 1972, 4, 967-969. (in Russ.).
[96] Fumasoni S., Collepardi M. *Ann. Chim.*, **1964**, 54, 11, 1122-1130. (in Eng.).
[97] Ito T., Sugahara N., Kindaichi Y., Takami Y. *Nippon Kagaku Kaishi*, **1976**, 2, 353-355. (in Jap).
[98] Tasuke S., Ozawa H. *Chem. Commun.* **1975**, 7, 237-238. (in Jap.).
[99] Japan. Patent 7328418.
[100] Japan. Patent 74116007.
[101] Bestmann H.J., Denzel T., Salbaum H. *Tetrahedron Letters.* **1974**, 14, 1275-1276. (in Eng.).
[102] U. S. Patent 4016185.

**ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ КӨМІРТЕК ДИОКСИДІ ЖӘНЕ
ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫМЕН КАРБОКСИЛДЕУ АРҚЫЛЫ
КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫН СИНТЕЗДЕУ**

Х. А. Сүйербаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көміртек диоксиді, органикалық қосылыстар, карбоксилдеу, карбон қышқылдары.

Аннотация. Көміртек диоксидін органикалық синтезде көміртек қоры ретінде қолдану қазіргі кезеңдегі органикалық химияның маңызды мәселесі болып саналады. Көміртек диоксидін химиялық синтезде қолдану сонымен қатар табиғатты қорғау саласында үлкен маңызға ие, себебі ол парник газдарының ең кең тараған компоненті болып саналатын көміртек диоксидін қоршаған ортаға таралуын кеміту жолдарының бірі болып табылады. Қазіргі кезеңде өнеркәсіптік деңгейде көміртек диоксиді негізінде тек екі процес іске асқан: моче-вина (карбамид) синтезі және салицил қышқылын синтездеу. Көміртек диоксидінің молекуласы төмен реак-ционды қабілетке ие, сондықтан оның қатысымен жүретін реакциялардың басым көпшілігі тек белгілі жағ-дайларды жүреді: металкомплексермен активтеу, катализаторларды қолдану, процесі қатаң жағдайларда жүргізу және т.б. Сонымен қатар, көміртек диоксидінің кейбір қарапайым туындылары едәуір активті болып келеді. Органикалық синтезде көміртек оксидін қолданудың ең тиімді бағыттарының бірі – органикалық қосылыстарды көміртек диоксиді және оның туындыларымен карбоксилдеу арқылы карбон қышқылдарын синтездеу аумағындағы әдеби мәліметтердің анализі жүргізілген. Көміртек диоксиді кең таралған түсінікке қарамастан, басқа молекулалармен әртүрлі реакцияларға түсуге қабілетті. Көміртек диоксиді өндірістік органикалық синтезде қолдану көлемі бойынша көміртек моноксидінен көп кейін тұрады. Болашақта кө-міртек диоксиді химиясының дамуына байланысты оның органикалық синтезде қолдану көлемі күмәнсіз қарқынды өседі деп болжауға болады.