

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 24 – 30

**CARBOXYLATION OF PHENOL, p-CRESOL
AND p-CHLORINEPHENOL WITH SODIUMETHYLCARBONATE
UNDER MICROWAVE IRRADIATION**

A. M. Nabiev, B. Dzhanzakova, S. A. Zhumagazi, N. Zh. Kudaibergenov, Kh. A. Suerbaev

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: khsuerbaev@mail.ru

Keywords: phenol, p-cresol, p-chlorinephenol, sodiummethylcarbonate, carboxylation.

Abstract. Products of phenol carboxylation (hydroxybenzoic acids), cresols carboxylation (cresotinic acids) and chlorinesubstituted phenolcarboxylation (chlorinephenolcarboxylic acids) have wide using as semiproducts for obtaining pesticides, drugs, photostabilizers, dyes and polymeric materials. The most widespread industrial process for manufacturing of hydroxybenzoic acids, cresotinic acids and chlorinephenolcarboxylic acids is the Kolbe-Scmitt-carboxylation of phenol, cresols and chlorinephenols with carbon dioxide. The serious drawback of this process is the need for preliminary preparation of dry alkali metal chlorinephenoxides, which is fraught with great technological difficulties: the removal of water by vacuum distillation and extreme hydroscopicity of dry alkali metal chlorinephenoxides. Chemical synthesis in conditions of microwave irradiation in the present time is dynamical developing method of organic synthesis. Using of microwave irradiation in chemical synthesis connect with its ability hasten many chemical reactions. Wide possibilities of using MW-irradiation in chemistry provoke big interest of investigation and applied using microwave irradiation. In this work in the first time the possibility of using of the microwave irradiation for carboxylation of phenol and its derivatives in conditions of microwave irradiation has been showed. Optimal conditions of the process have been found. In investigated conditions carboxylation of phenol, p-cresol and p-chlorinephenol with sodiummethylcarbonate are taking in o-position to hydroxyl group with forming salicylic acid (26,6%), 5-methyl-2-hydroxybenzoic acid (27,0%) and 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid (27,0%).

УДК 547.596+547.271

**КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА, п-КРЕЗОЛА И
п-ХЛОРФЕНОЛА НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ
В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

А. М. Набиев, Б. Джанзакова, С. А. Жумагазы, Н. Ж. Кудайбергенов, Х. А. Суербаев

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

Ключевые слова: фенол, п-крезол, п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование

Аннотация. Продукты карбоксилирования фенола (гидроксибензойные кислоты), крезолов (крезотиновые кислоты) и хлорзамещенных фенолов (хлоркарбоновые кислоты) находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения пестицидов, лекарственных препаратов, фотостабилизаторов, красителей и полимерных материалов. Основным промышленным способом синтеза гидроксибензойных кислот, крезотиновых кислот и хлоркарбоновых кислот является карбоксилирование фенолятов, крезолятов и хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Колбे-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов, крезолятов и хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих фенолятов, крезолятов и хлорфенолятов

щелочных металлов. Химический синтез в условиях микроволнового облучения (сверхвысокочастотного облучения) в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза. Применение МВ-облучения в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-излучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия. В работе впервые показана возможность применения МВ-облучения для проведения реакции карбоксилирования фенола и его производных натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. Найдены оптимальные условия проведения процесса. Установлено, что в изученных условиях проведения реакции карбоксилирования фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты.

Введение. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является одной из наиболее важных проблем современной органической химии [1-3]. Молекула диоксида углерода является достаточно инертной и подавляющее большинство реакций с его участием протекает лишь в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса и др.), в то же время многие его простейшие производные являются высокоактивными соединениями, обладающими рядом интересных химических свойств. В частности, представляют интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот, которые легко синтезируются из диоксида углерода и алкоголятов щелочных металлов [4].

Карбоксилирование гидроксиаренов (фенолов, нафтолов) и их производных щелочными солями алкилугольных кислот представляет собой удобный метод синтеза гидроксиароматических кислот и их производных, находящих широкое практическое применение. С момента первого сообщения [5] об использовании щелочных солей этилугольной кислоты в реакции карбоксилирования фенола до настоящего времени имеется относительно небольшое число публикации по данной тематике. Можно отметить ряд работ японских исследователей (Hirao I. и др.) [6-9] по применению щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования фенола и его производных, преимущественно в виде фенолятов натрия (калия).

Нами исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов натрий- и калийалкилкарбонатами [10-13]. 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 [10, 11]. 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 [13].

Химический синтез в условиях микроволнового облучения (сверхвысокочастотного облучения) в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза [14-19]. Применение МВ-облучения в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Это свойство МВ-облучения соответствует принципам «зеленой химии» – научного направления в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-излучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия.

Продукты карбоксилирования фенола (гидроксибензойные кислоты), крезолов (крезотиновые кислоты) и хлорзамещенных фенолов (хлоркарбоновые кислоты) находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения пестицидов, лекарственных препаратов, фотостабилизаторов, красителей, полимерных материалов [20-23]. В настоящей работе целью определения возможности применения МВ-облучения для синтеза гидроксибензойных кислот впервые исследовано карбоксилирование фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения.

Экспериментальная часть

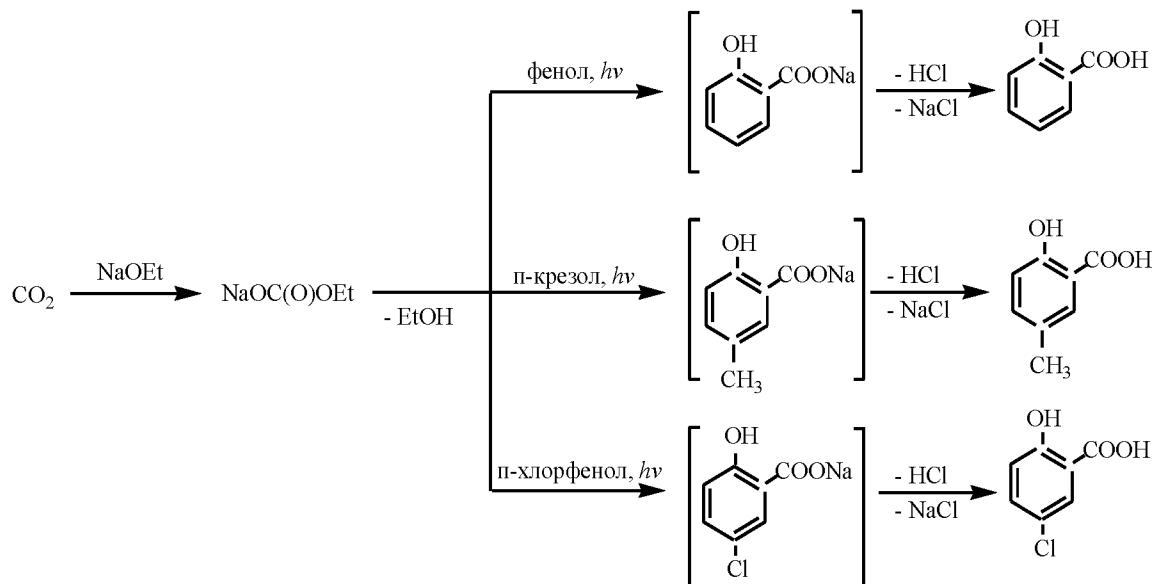
В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, п-крезол, п-хлорфенол фирмы SIGMA-ALDRICH и реактивный фенол без специальной очистки. Опыты проводились без применения растворителей на бытовой СВЧ-печи фирмы SAMSUNG (модель ME73AR, частота 2,45ГГц). Индивидуальность синтезированных продуктов определяли по физико-химической константе (т. плавл.), смешанной пробе (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистыми реактивными образцами салициловой, 5-метил-2-гидроксибензойной, 5-хлор-2-гидроксибензойной кислот и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400-4000 cm^{-1} . ЯМР ^1H -спектры сняты на приборе «Bruker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

5-метил-2-гидроксибензойная кислота. В стеклянную емкость помещают 1,53 г (0,015 моль) п-крезола и 1,12 г (0,01 моль) натрийэтилкарбоната. Соотношение реагентов [п-крезол]:[натрийэтилкарбонат]=2,5:1. Реакционную смесь облучают сверхвысокочастотным облучением (частота 2,45ГГц) мощностью 450Вт в течение 5 мин. После этого прекращают облучение, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для отделения непрореагированного п-крезола. Продукт реакции (5-метил-2-гидроксибензойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 0,41 г (27,0%) 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты. $T_{\text{пл}} = 149\text{-}150^\circ\text{C}$.

По приведенной выше методике синтезированы также салициловая кислота (26,6 %) и 5-хлор-2-гидроксибензойная кислота (27,0 %) взаимодействием натрийэтилкарбоната с фенолом и п-хлорфенолом, соответственно.

Результаты и обсуждение

Нами показана возможность использования МВ-облучения для синтеза салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты взаимодействием натрийэтилкарбоната с фенолом, п-крезолом и п-хлорфенолом, соответственно.



Изучено влияние на ход протекания реакции и выход продуктов различных условий проведения процесса. Найдено, что при изученных нами условиях реакции карбоксилирования фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты, соответственно.

Результаты изучения влияния условий проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения приведены в таблице 1. Как видно из данных таблицы 1, наиболее оптимальными условиями проведения реакции являются соотношение исходных реагентов $[фенол]:[натрийэтилкарбонат] = 1,5:1$, мощность МВ-излучения 300 Вт, продолжительность 7 мин.

Таблица 1 – Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения

№	Условия проведения реакции				Выход продукта, % (масс.)	
	Соотношение исходных реагентов		Мощность облучения, Вт	Продолжительность, мин.		
	фенол	натрийэтилкарбонат				
1	2	1	300	5	6,4	
2	2	1	300	6	9,0	
3	2	1	300	7	10,0	
4	2	1	300	8	9,0	
5	1	1	300	7	1,0	
6	1,5	1	300	7	26,6	
7	2	1	300	7	10,0	
8	2,5	1	300	7	9,0	
9	1,5	1	450	7	15,0	
10	1,5	1	600	7	12,0	

Результаты исследований влияния различных условий проведения реакции карбоксилирования п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом приведены на рис 1-3 и в таблице 2, соответственно. Как видно из полученных данных (рисунки 1-3), наиболее оптимальными параметрами проведения реакций карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом являются: $[п\text{-крезол}]:[натрийэтилкарбонат] = 2,5:1$, мощность МВ-облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут, при которых выход целевого продукта составляет 27,0%. Очень схожими к этим данными оказались данные нахождения оптимальных условий проведения карбоксилирования п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом: $[п\text{-хлорфенол}]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1$, мощность облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут (таблица 2).

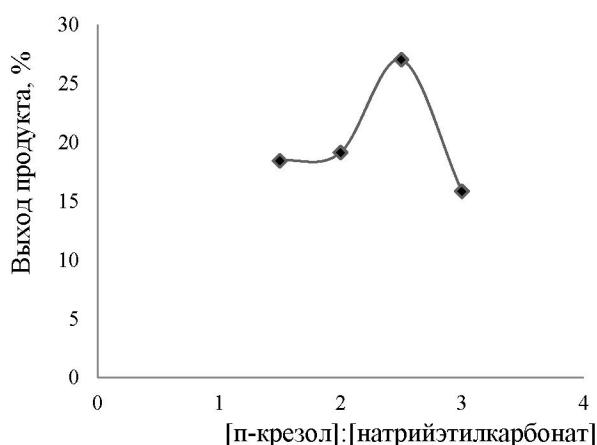


Рисунок 1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом (мощность облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут)

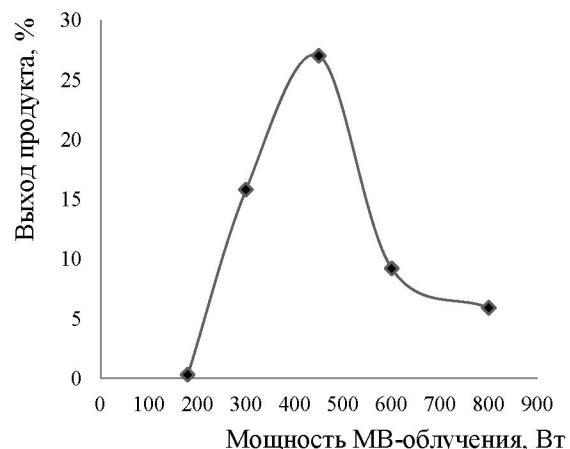


Рисунок 2 – Влияние мощности МВ-облучения на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрий-этилкарбонатом ($[п\text{-крезол}]:[натрийэтилкарбонат] = 2,5:1$, продолжительность 5 минут)

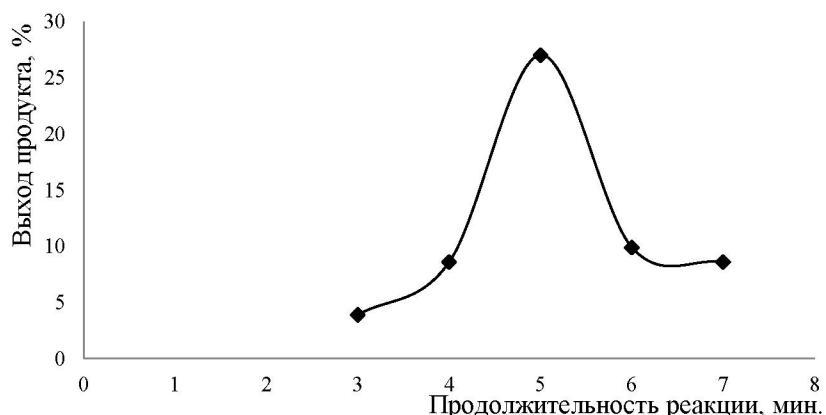


Рисунок 3 – Влияние продолжительности реакции на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом ([п-крезол]:[натрийэтил-карбонат] = 2,5:1, мощность облучения 450 Вт)

Таблица 2 – Карбоксилирование п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения

№	Условия проведения реакции			Выход продукта, % (масс.)	
	Соотношение исходных реагентов		Мощность облучения, Вт		
	п-Хлорфенол	натрийэтилкарбонат			
1	1,5	1	450	18,4	
2	2	1	450	19,1	
3	2,5	1	450	27,0	
4	3	1	450	15,8	
5	2,5	1	100	–	
6	2,5	1	180	0,3	
7	2,5	1	300	15,8	
8	2,5	1	600	9,2	

Таким образом, показана возможность применения МВ-облучения для проведения реакции карбоксилирования фенола и его производных (п-крезол, п-хлорфенол) в условиях МВ-облучения. Найдены оптимальные условия проведения процесса. Установлено, что в изученных условиях проведения реакции карбоксилирования фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты (26,6%), 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты (27,0%) и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты (27,0%), соответственно. Полученные выходы целевых продуктов изученных реакций невелики по сравнению с традиционным методом синтеза гидроксибензойных кислот по реакции Кольбе-Шмидта, но можно с уверенностью предположить, что с развитием микроволновой химии и технологии микроволнового органического синтеза способ синтеза гидроксибензойных кислот карбоксилированием фенола и его производных в условиях микроволнового облучения может представить большой интерес.

Заключение. Показана возможность применения МВ-облучения для проведения реакции карбоксилирования фенола и его производных натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. Установлено, что реакция карбоксилирования фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения протекает региоселективно в о-положение и гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Carbondioxideas a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987. – 429 p.

- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD, 1982. – 279 p.
- [3] Suerbaev Kh.A. Carbon Dioxide as a Source of Carbon in Chemical Synthesis // Eurasian Chemico-Thechnological Journal. – 2010. – Vol.12 (2). – P. 105-115.
- [4] Куров В.И. Об алкилуглеродных солях. II// Ж.общ.химии. – 1959. – Т. 29, вып. 4. – С. 1245-1249.
- [5] Jones I.J. Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent // Chem.and Ind. – 1958. – Р. 1245-1249.
- [6] Хирао Итиро, Конго Таканори, Кито Такэтоси. Карбоксилирование производных фенола. XI. Карбоксилирование производных фенола и его щелочных солей солями алкилкарбонатов // Kogyo Kagakuzasshi. – 1969. – 72. № 3. – Р. 692-695. РЖХим. 1969. 21Ж172.
- [7] Кито Такэтоси, Коно Таканори, Аго Хидэо, Хирао Итиро, Ямamoto Синътиро. Карбоксилирование производных фенола. XVII. Реакции карбоксилирования фенола калия с помощью калиевых солей алкилугольной кислоты в растворителях // Kogyo Kagakuzasshi. – 1970. – 73. № 4. – С. 742-745. РЖХим. 1970.24. Ж262.
- [8] Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. Carboxylation of phenol Derivatives.XX. Syntheses of Phenolpolicarboxylic Acids by the Carboxylation of Alkali Phenoxid in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – Vol. 44, № 11. – Р. 3123-3126.
- [9] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (c 07 с 65/02). Chem. Abstr. – 1987. – 88. – Р. 3743-83.
- [10] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование фенола щелочными солями этилугольной кислоты // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45(1). – С. 46-49.
- [11] Суербаев Х.А., Ахметова Г.Б. Синтезы на основе оксидов углерода. XVI. Способ получения салициловой кислоты // Вестник КазНУ. Серия хим. – 2006. – № 2 (42). – С. 13-15.
- [12] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Канапиева Ф.М., Seitenova Г.Ж. Карбоксилирование органических соединений металлалкилкарбонатами (Обзор) // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49(4). – Р. 283-291.
- [13] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование нафтолов натриевой солью этилугольной кислоты // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45(5). – С. 364-366.
- [14] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – № 4(1). – Р. 645-661.
- [15] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno. Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis // Journal of microwave power & electromagnetic energy. – 2007. – Vol. 41, N 1. – Р. 41-1-45 – 41-1-66.
- [16] Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research. – 2002. – № 4(1). – Р. 645-661.
- [17] Nuchter M., Ordruchka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – Р. 128-141.
- [18] Бердоносов С. С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И. В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. – 2000. – № 3. – С. 2-8.
- [19] Хрусталев Д.П. Синтез и модификация промышленно востребованных азотсодержащих гетероциклических соединений в условиях микроволнового облучения: Дис. ... д.х.н. – Караганда, 2010. – 299 с.
- [20] Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. – Т. 1. – М.: Медицина, 1979. – С. 277-287.
- [21] Машковский М.Д. Лекарственные средства. 10-изд. – М.: Медицина, 1987. – Т. 1. – С.187-194; – Т. 2. – С.320-322.
- [22] Патент № 373619 (Европ.) // ИСМ. – 1991. – Вып. 41, № 7. – С. 18.
- [23] Патент США №6252104 (2001).

REFERENCES

- [1] Carbondioxideas a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. 1987. 429 p. (in Eng.).
- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD. 1982. 279 p.(in Eng.).
- [3] Suerbaev Kh.A. Eurasian Chemico-Thechnological Journal. 2010. 12. 2. 105-115(in Eng.).
- [4] Kurov V.I. Zh.obsch.himii. 1959. 29.(4).1245-1249(in Russ.).
- [5] Jones I.J. Chem.and Ind. 1958. 1245-1249 p. (in Eng.).
- [6] Hirao Itiro, Kongo Takanori, Kito Tak'etosi. Kogyo Kagaku zasshi. 1969. 72(3).692-695 (in Jap.).
- [7] Kito Tak'etosi, Kono Takanori, Ago Hid'eo, Hirao Itiro, Jamamoto Sin'tiro. Kogyo Kagakuzasshi. 1970. 73(4.) 742-745 (in Jap.).
- [8] Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. Bull. Chem. Soc. Japan. 1971.44. 11.3123-3126(in Eng.).
- [9] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (c 07 с 65/02) (in Jap.).
- [10] Suerbaev Kh.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. Nephtekhimia. 2005. 45(1). 46-49 (in Russ.).
- [11] Suerbaev Kh.A., Ahmetova G.B. Vestn. KazNU. Seria khim. 2006. 2 (42).71-75 (in Russ.).
- [12] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. Nephtekhimia. 2009. 49(4). 283-291 (in Russ.).
- [13] Suerbaev Kh.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. Nephtekhimia. 2005. 45(5) 364-366 (in Russ.).
- [14] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Tetrahedron. 2001.4(1). P. 645-661. (in Eng.).

- [15] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno. *Journal of microwave power & electromagnetic energy.* **2007**.41(1). 41-1-45 – 41-1-66.(in Eng.)
[16] Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. *Archives of Applied Science Research.* **2002**. 4(1). 645-661.(in Eng.).
[17] Nuchter M., Ondruschka D., Bonrath W., Gum A. *Green Chem.***2004**. 6.128-141. (in Eng.).
[18] Berdonosov S. S., Berdonosova D.G., Zhamenskaya I. V. *khim. tehnologiya.***2000**. 3. 2-8.(in Russ.).
[19] Hrustalev D.P. Synthesis and modification of industrial sought nitrogen-containing heterocyclic compounds under microwave irradiation: Dis. ... dr.chem.. – Karaganda, **2010**. 299.(in Russ.).
[20] Melent'eva G.A. *Pharmaceutical Chemistry.* T.1. M.: *Meditina.* **1979**. 277-287 (in Russ.).
[21] Mashkovskij M.D. Drugs. 10-izd. M.:*Meditina.* **1987**. T.1.187-194; T. 2. 320-322 (in Russ.).
[22] Patent № 373619 (in Eng.).
[23] Patent USA №6252104 (in Eng.).

МИКРОТОЛҚЫНДЫ СӘУЛЕЛЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА ФЕНОЛ, п-КРЕЗОЛ ЖӘНЕ п-ХЛОРФЕНОЛДЫ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН КАРБОКСИЛДЕУ

А. М. Набиев, Б. Джанзакова, С. А. Жұмагазы, Н. Ж. Құдайбергенов, Х. А. Сурбаев

Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: фенол, п-крезол, п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу.

Аннотация. Фенолды, п-крезолды және п-хлорфенолды карбоксилдеу өнімдері (гидроксибензой, крезотин және хлорфенолкарбон қышқылдары) пестицидтер, дәрілік препараттар, фотостабилизаторлар, бояғыштар және полимиерлі матриалдар өндірісінде жартылай өнім ретінде кең қолданысқа ие. Гидроксибензой, крезотин және хлорфенолкарбон қышқылдарын алудың негізгі өндірістік әдісі (Кольбе-Шмидт реакциясы) сілтілік металдардың феноляттарын, крезоляттарын және хлорфеноляттарын көміртек диоксидінің қысымында карбоксилдеу болып табылады. Бұл әдіс айтартылғанда кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан қызын (суды вакуумда айдау) және өте гигроскопиялық қасиетке ие сілтілік металдардың феноляттарын, крезоляттарын және хлорфеноляттарын алдын ала синтезден алу қажеттілігі. Микротолқынды сәулелендіру жағдайындағы химиялық синтез қазіргі уақытта органикалық синтездің қарқынды дамып келе жатқан әдістерінің бірі. Микротолқынды сәулелендіруді химиялық синтезде колдану оның сұйық және қатты үлгілердің көлемдік қыздырып, химиялық реакцияны ондаған және жүздеген есе тез жүргізу қабілеттіне байланысты. МТ-сәулелендіруді химияда колданың кең мүмкіндіктері МТ-әсерін қолданбалы тұрғыда пайдалануга үлкен қызығушылық тудырды. Бұл жұмыста алғаш рет МТ-сәулелендіру жағдайында фенол және оның туындыларын этилкөмірқышқылының натрий тұзымен карбоксилдеу мүмкіндігі көрсетілген. Процесті жүргізуін оптималды жағдайлары табылды. Фенолды, п-крезолды және п-хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын зерттелген жағдайларда жүргізу карбоксилдеу гидроксил тобына қарғанда о-орынбасу жағдайында региоселективті түрде салицил қышқылы (26,6 %), 5-метил-2-гидроксибензой қышқылы (27,0 %) және 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы (27,0 %) түзілуімен жүретіндігі анықталды.

Поступила 29.07.2015г.