

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**3 (417)**

**МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.**

**МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.**

**MAY – JUNE 2016**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

**М. Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

**М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Бешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

**M. Zh. Zhurinov**,  
academician of NAS RK

Editorial board:

**S.M. Adekenov**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

**V.Ye. Agabekov**, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
**ISSN 2224-5286**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky  
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 196 – 201

UDC 547.596+547.271

**CARBOXYLATION OF PHENOL AND ITS DERIVATIVES WITH  
SODIUM METHYLCARBONATE UNDER MICROWAVE IRRADIATION**

**N.R. Yessenzhanova, G.B. Burashev, N.Zh. Kudaibergenov, Kh.A. Suerbaev**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

[khsuerbaev@mail.ru](mailto:khsuerbaev@mail.ru)

**Key words:** phenol, methylphenols, haloidphenols, sodiummethylcarbonate, carboxylation.

**Abstract.** Products of phenols carboxylation – hydroxybenzoic acids and its derivatives, have wide using as semiproducts for obtaining pesticides, drugs, photostabizers, dyes and polymeric materials. The most widespread industrial process for manufacturing of hydroxybenzoic acids and its derivatives is the Kolbe-Shmitt carboxylation of alkali metal phenoxides with carbon dioxide. The serious drawbacks of this process is the need for primary preparation of dry alkali metal phenoxides, which is fraught with great technological difficulties: the removal of water by vacuum distillation and extreme hydroscopycity of dry alkali metal phenoxides. 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 possibility of using MW-irradiation in chemistry provoke big interest of investigation and applied using microwave irradiation. In present work more precisely optimal conditions of phenol carboxylation with sodiummethylcarbonate in conditions of microwave irradiation has been determined. For determination of influence of nature and position of substitutes in phenyl ring on yields of target products the activity a number of methyl- and haloidsubstituted derivatives of phenol in carboxylation with sodiummethylcarbonate in conditions of microwave irradiation has been defined.

УДК 547.596+547.271

**КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ  
НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ В УСЛОВИЯХ  
МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

**Н.Р. Есенжанова, Г.Б. Бурашев, Н.Ж. Кудайбергенов, Х.А. Суербаев**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

**Ключевые слова:** фенол, метилфенолы, галоидфенолы, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование.

**Аннотация.** Продукты карбоксилирования фенолов – гидроксibenзойные кислоты и их производные, находят широкое применение для получения пестицидов, лекарственных препаратов, фотостабилизаторов, красителей и полимерных материалов. Широко распространенным способом синтеза гидроксibenзойных кислот и его производных является карбоксилирование фенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих фенолятов щелочных металлов. Химический синтез в условиях микроволнового облучения в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза. Применение микроволнового облучения (МВ-облучения) в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции. Широкое возможности, которые открывает применение МВ-

облучения в химии, вызывает большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия. В работе определены уточненные оптимальные условия карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. С целью определения влияния природы и местоположения заместителей в фенильном кольце на выход целевых продуктов проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола.

**Введение.** Использование диоксида углерода в качестве источника углерода в органическом синтезе является актуальной проблемой современной органической химии. О большом интересе к этой проблеме свидетельствуют возрастающие темпы роста научных публикации и выход ряда обзоров по данной тематике [1-6]. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также важное природоохранное значение, так как является одним из путей снижения антропогенных выбросов диоксида углерода – главного компонента парниковых газов, в атмосферу.

Одним из наиболее перспективных направлений использования диоксида углерода в органическом синтезе является синтез на его основе карбоновых кислот и их производных [1, 4]. Примерами промышленного применения диоксида углерода в данном направлении являются синтез карбамида взаимодействием диоксида углерода и аммиака и производство салициловой кислоты карбоксилированием фенолята натрия диоксидом углерода.

Молекула диоксида углерода является инертной и подавляющее большинство реакции с участием диоксида углерода протекает в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса). В то же время многие простейшие производные диоксида углерода являются реакционноспособными соединениями. В частности, представляет интерес легкодоступные производные диоксида углерода – щелочные соли алкилугольных кислот [5].

О карбоксилировании гидроксиренов щелочными солями алкилугольных кислот сообщалось в работах [6, 7]. Следует отметить, что в вышеуказанных работах в качестве субстратов в реакции карбоксилирования с щелочными солями алкилугольных кислот изучены, главным образом, феноляты щелочных металлов, а реакция проводилась в среде растворителей. Ранее нами исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов натрий- и калийалкилкарбонатами [8, 9]. Показано, что последние могут быть успешно использованы для карбоксилирования непосредственно фенолов (нафтолов) без предварительного перевода их в феноляты (нафтоляты) и без применения растворителей, что соответствует принципам «зеленой химии» [10].

Продукты карбоксилирования фенолов – гидроксibenзойные кислоты и их производные, находят широкое практическое применение. Многие из них (салициловая кислота, п-гидроксibenзойная кислота и др.) обладают широким спектром биологической активности и применяются в производстве фармацевтических препаратов [11-13]. п-Гидроксibenзойная кислота и ее производные находят применение в качестве антиоксидантов и консервантов [14, 15], а также для производства полимерных материалов [16, 17]. Хлоргидроксibenзойные кислоты являются ценными полупродуктами для синтеза гербицидов, лекарственных препаратов и красителей [18, 19].

Химический синтез в условиях микроволнового облучения (сверхвысокочастотного облучения) в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза [20-22]. Применение микроволнового облучения (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 [10]. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-облучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия.

Ранее мы сообщали о возможности применения МВ-облучения для карбоксилирования фенола и их производных [23]. В настоящей работе определены более уточненные оптимальные параметры проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом, а также проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола.

### Экспериментальная часть

В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, о-, м-, п-крезолы, о-, м-, п-хлорфенолы, п-бромфенол, п-фторфенол фирмы SIGMA-ALDRICH и очищенные перегонкой фенол и 2,6-диметилфенол. Опыты проводились без применения растворителей на бытовой СВЧ-печи фирмы SAMSUNG (модель ME73AR, частота 2,45 ГГц). Индивидуальность синтезированных продуктов определяли по физико-химической константе (т. пл.), смешанной пробе (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистыми реактивными образцами салициловой, 4-метил-2-гидроксibenзойной, 5-метил-2-гидроксibenзойной, 4-хлор-2-гидроксibenзойной, 5-хлор-2-гидроксibenзойной, 5-бром-2-гидроксibenзойной, 5-фтор-2-гидроксibenзойной 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 см<sup>-1</sup>. ЯМР<sup>1</sup>H-спектры сняты на приборе «Brucker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

*5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота.* В стеклянную емкость помещают 1,93 г (0,015 моль) п-хлорфенола и 1,12 г (0,01 моль) натрийэтилкарбоната. Соотношение реагентов [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат]=1,5:1. Реакционную смесь облучают сверхвысокочастотным облучением (частота 2,45 ГГц) мощностью 450 Вт в течение 9 мин. После этого прекращают облучение, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для отделения непрореагировавшего п-хлорфенола. Продукт реакции (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 0,68 г (39,5%) 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты.  $T_{пл.} = 172,5-173^{\circ}C$ . Литературные данные:  $T_{пл.} = 173^{\circ}C$  [24]. В ИК-спектре соединения имеется интенсивная полоса поглощения при 1670 см<sup>-1</sup> (карбонил карбоксильной группы) и широкая размытая полоса при 2300-3500 см<sup>-1</sup> (полоса поглощения гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи).

### Результаты и их обсуждение

В продолжение наших исследований реакции карбоксилирования гидроксиаренов щелочными солями алкилугольных кислот в условиях микроволнового облучения [23] в настоящей работе определены более уточненные оптимальные параметры проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом, а также проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола.

Изучено влияние различных условий проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения (мощность МВ-излучения, продолжительность, мольное соотношение исходных реагентов) на выход целевого продукта (салициловой кислоты) (таблица 1). Наиболее оптимальной мощностью МВ-излучения является 450 Вт ( $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5]=1,5:1$ ;  $\tau=9$  мин) (таблица 1, п.п. 1-3, 7). При увеличении мощности МВ-облучения от 180 до 450 Вт выход продукты увеличивается с 3,5% до 27,6%, а при дальнейшем повышении до 600 Вт понижается до 16,8%. Дальнейшие опыты проводились при мощности МВ-облучения 450 Вт. Оптимальной продолжительностью процесса является 9 мин (табл. 1, п.п. 4-8). Оптимальным значением мольного соотношения исходных реагентов является  $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$  (табл. 1, п.п. 7, 9-11). Таким образом, наиболее сильное влияние на ход протекания реакции оказывает мощность МВ-излучения и продолжительность процесса; более слабое влияние оказывает соотношение исходных реагентов. При найденных оптимальных условиях проведения реакции (мощность МВ-излучения 450 Вт,  $\tau = 9$  мин,  $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$ ) выход салициловой кислоты составляет 27,6%.

Для определения влияния природы и местоположения заместителей в фенильном кольце на выход продуктов реакции карбоксилирования в условиях микроволнового облучения проведено сравнение активности в данной реакции различных метил- и галоидзамещенных производных фенола. В таблице 2 приведены выходы продуктов карбоксилирования фенола и его 9 метил- и галоидзамещенных производных натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения в оптимальных

условиях, найденных для карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом (мощность МВ-излучения 450 Вт,  $\tau=9$  мин.,  $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$ ).

Таблица 1 - Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения

№	Соотношение исходных реагентов [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH]:[NaOC(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	Мощность МВ-облучения, Вт	Продолжитель- ность, мин	Выход салициловой кислоты, %
1	1,5 : 1	180	9	3,5
2	1,5 : 1	300	9	12,8
3	1,5 : 1	600	9	16,8
4	1,5 : 1	450	6	11,7
5	1,5 : 1	450	7	22,7
6	1,5 : 1	450	8	24,8
7	1,5 : 1	450	9	27,6
8	1,5 : 1	450	10	25,1
9	1,25 : 1	450	9	26,1
10	2,0 : 1	450	9	20,3
11	2,5 : 1	450	9	16,8

Таблица 2 - Сравнительная активность фенола и его производных в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения (мощность МВ-облучения: 450 Вт,  $\tau = 9$  мин, [субстрат]:[натрийэтилкарбонат] = 1,5:1)

№	Субстрат	Продукты реакции	Выход, % (мас.)	№	Субстрат	Продукты реакции	Выход, % (мас.)
1	Фенол	Салициловая кислота	27,6	6	п-Хлорфенол	5-хлор-2-гидроксибензойная кислота	39,5
2	м-Крезол	4-Метил-2-гидроксибензойная кислота	38,3	7	о-Хлорфенол	—	—
3	п-Крезол	5-Метил-2-гидроксибензойная кислота	36,9	8	п-Бромфенол	5-бром-2-гидроксибензойная кислота	26,6
4	о-Крезол	—	—	9	п-Фторфенол	5-фтор-2-гидроксибензойная кислота	6,8
5	м-Хлорфенол	4-хлор-2-гидроксибензойная кислота	14,5	10	2,6-Диметилфенол	—	—

Как видно из данных таблицы 2, в соответствии с закономерностями электрофильного замещения ароматического кольца во всех случаях реакция идет селективно в о-положение с образованием соответствующих производных фенолкарбоновых кислот с выходами 6,8-39,5%. Установлено, что в случае о-крезола, о-хлорфенола и 2,6-диметилфенола реакция не идет из-за несогласованной ориентации заместителей в фенильном кольца.

Идентификация синтезированных соединений проведена по физико-химической константе ( $T_{пл}$ ), по отсутствию депрессии температуры плавления смешанной пробы продуктов с их чистыми реактивными образцами и данными ИК-спектров.

**Заключение.** Определены оптимальные условия карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. Проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола. Показано, что в соответствии с закономерностями электрофильного замещения ароматического кольца во всех случаях реакция идет селективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием соответствующих производных фенолкарбоновых кислот с выходами 6,8-39,5%. В случае о-крезола, о-хлорфенола и 2,6-

диметилфенола реакция не идет из-за несогласованной ориентации заместителей в фенильном кольце.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Aresta M. Carbon Dioxide: Recovery and Utilization. - Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. 2003. – 408 p.
- [2] Riduan S.N., Zhang Y.G. Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions // Dalton Transactions. – 2010. – №39 (14). – P. 3347-3357.
- [3] Holscher M., Gurtler C., Keim W., Muller T.E., Peters M., Leitner W. Carbon Dioxide as a Carbon Resource - Recent Trends and Perspectives // Zeitschrift für Naturforschung / section B-A journal of chemical sciences. 2012. №67 (10), – P. 961-975.
- [4] Liu A.H., Yu B., He L.N. Catalytic conversion of carbon dioxide to carboxylic acid derivatives // Greenhouse Gases-Science and Technology. – 2015. – №5(1). – P.17-33.
- [5] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. Carboxylation of organic compounds with metal alkyl carbonates (review) // Petrol. Chem. – 2009, – №49(4), – P.265-273.
- [6] 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 Carbonate // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – Vol.44. – №11. – P.3123-3126.
- [7] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (c 07 c 65/02) (in Jap.).
- [8] 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. – №45(1). – P.41-43.
- [9] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. Carboxylation of Naphthols with Sodium Ethyl Carbonate // Petrol. Chem. – 2005. – №45(5). – P.335-337.
- [10] Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. – Oxford University Press, New York. 1998. P. 30.
- [11] Brel A.K., Lisina S.V., Budaeva Yu.N. Derivatives of hydroxybenzoic acids and their salts: Synthesis and pharmacological activity // Russ. J. Gen. Chem. – 2015, – №85(2), – C.387-391.
- [12] Cashman A.L., Warshaw E.M. Parabens: A review of epidemiology, structure, allergenicity, and hormonal properties // Dermatitis. – 2005, – №16(2), – C. 57-66.
- [13] Kosova M., Hradkova I., Matlova V., Kadlec D., Smidrkal J., Filip V. Antimicrobial effect of 4-hydroxybenzoic acid ester with glycerol // Journal of clinical pharmacy and therapeutics. – 2015, – №40(4), – P.436-440.
- [14] Farhoosh R., Johnny S., Asnaashari M., Molaahmadibahraseman N., Sharif A. Structure-antioxidant activity relationships of o-hydroxyl, o-methoxy, and alkyl ester derivatives of p-hydroxybenzoic acid // Food Chemistry. – 2016, – №194, – P.128-134.
- [15] Koroleva O., Torkova A., Nikolaev I., Khrameeva E., Fedorova T., Tsentalovich M., Amarowicz R. Evaluation of the Antiradical Properties of Phenolic Acids // Int. J. Mol. Sci. – 2014, – №15(9), – P.16351-16380.
- [16] Yulchibaev B.A., Perfilov A.N., Strelets B.K., Kulichikhin V.G. Composition heterogeneity of liquid-crystal alkyleneareomatic p-hydroxybenzoic acid-based copolyester // Vysokomol. Soed. Ser. A & Ser. B. – 1995, – №37(1), – P.166-171.
- [17] Dong D., Jiang Sh., Ni Yu., Jiang B. Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of p-hydroxybenzoic acid // Eur. Polym. J. – 2001, – №37, – P.611-617.
- [18] Шакиров Л.Г. Смолянец Е.Ф., Биккулов А.З., Лапука Л.Ф. Синтез 3-хлор-2-гидроксибензойной кислоты карбоксилированием ортохлорфенола // Ж. прикл. химии. – 1984. - №4. – С. 898-901.
- [19] Chandrasekhar K.B., Narisetty R. Synthesis, characterization and antibacterial evaluation of some novel hydrazone derivatives of 3-chloro-4-hydroxy-benzoic acid // Indian Journal of Chemistry Section B-organic Chemistry including Medicinal Chemistry. – 2015, – 54(7), – P.902-907.
- [20] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – №4(1). – P. 645-661.
- [21] Nuchter M., Ordruchka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – №6. – P. 128-141.
- [22] Бердоносков С. С., Бердонослова Д.Г., Знаменская И. В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. – 2000. – №3. – С. 2–8.
- [23] Набиев А.М., Джанзакова Б., Жумагазы С.А., Кудайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А. Карбоксилирование фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения // Известия НАН РК. – 2015. – №4. – С.24-30.
- [24] Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. Потехина А.А. – Л.: Химия, 1984. - 520 с.

#### REFERENCES

- [1] Aresta M. Carbon Dioxide: Recovery and Utilization; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2003, 408p. (in Eng.).
- [2] Riduan S.N., Zhang Y.G. Dalton Transactions. 2010, 39 (14), 3347-3357 (in Eng.).
- [3] Holscher M., Gurtler C., Keim W., Muller T.E., Peters M., Leitner W. Zeitschrift für Naturforschung / section B-A journal of chemical sciences. 2012, 67 (10), 961-975. (in Eng.).
- [4] Liu A.H., Yu B., He L.N. Greenhouse Gases-Science and Technology. 2015. 5(1). 17-33.
- [5] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. Petrol. Chem. 2009, 49(4), 265-273. (in Eng.).
- [6] Kito T., Hirao I. Bull. Chem. Soc. Jap. 1971, 44 (11), 3123-3126.

- [7] Sumio U., Nagaaki T., Toshiaki H. Jap. Kokai 7795,627. (1987) *CA* **1987**, 88, 374383s.
- [8] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Petrol. Chem.* **2005**, 45(1), 41-43. (in Eng.).
- [9] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Petrol. Chem.* **2005**, 45(5), 335-337. (in Eng.).
- [10] Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, New York*, **1998**, P. 30. (in Eng.).
- [11] Brel A.K., Lisina S.V., Budaeva Yu.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85(2), 387-391. (in Eng.).
- [12] Cashman A.L., Warshaw E.M. *Dermatitis.* **2005**, 16(2), 57-66. (in Eng.).
- [13] Kosova M., Hradkova I., Matlova V., Kadlec D. Smidrkal J., Filip V. *Journal of clinical pharmacy and therapeutics.* **2015**, 40(4), 436-440. (in Eng.).
- [14] Farhoosh R., Johnny S., Asnaashari M., Molaahmadibahraseman N., Sharif A. *Food Chemistry.* **2016**, 194, 128-134. (in Eng.).
- [15] Koroleva O., Torkova A., Nikolaev I., Khrameeva E., Fedorova T., Tsentalovich M., Amarowicz R. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, 15(9), 16351-16380. (in Eng.).
- [16] Yulchibaev B.A., Perfilov A.N., Strelets B.K., Kulichikhin V.G. *Vysokomol. Soed. Ser. A & Ser. B.* **1995**, 37(1), 166-171. (in Eng.).
- [17] Dong D., Jiang Sh., Ni Yu., Jiang B. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 611-617.
- [18] Shakirov L.G. Smoljanets E.F., Bikkulov A.Z., Lapuka L.F. *Zh. prikl. khimii.* **1984**, 4.898-901 (in Russ.).
- [19] Chandrasekhar K.B., Narisetty R. *Indian Journal of Chemistry Section B-organic Chemistry including Medicinal Chemistry.* **2015**, 54(7), 902-907. (in Eng.).
- [20] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. *Tetrahedron.* **2001**, 4(1), 645-661. (in Eng.).
- [21] Nuchter M., Ordbruchka B., Bonrath W., Gum A. *Green Chem.* **2004**, 6, 128-141. (in Eng.).
- [22] Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I.V. *Chem. technology.* - **2000**. - №3. - P. 2-8. (in Russ.).
- [23] Nabiyeu A.M., Dzhanzakova B., Zhumagazy S.A., Kudaibergenov N.Zh., Suerbaev Kh.A. *Bulletin of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.* **2015**, 4, 24-30 (in Russ.).
- [24] Ed by Potehina A.A. Properties of organic compounds. Directory. L.: *Himija*, **1984**, 520 p.

#### МИКРОТОЛҚЫНДЫ СӘУЛЕЛЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА ФЕНОЛ ЖӘНЕ ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫН НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН КАРБОКСИЛДЕУ

Н.Р. Есенжанова, Г.Б. Бурашев, Н.Ж. Қудайбергенов, Х.А. Суербаев

**Тірек сөздер:** фенол, метилфенолдар, галоидфенолдар, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу

**Аннотация.** Фенолдарды карбоксилдеу өнімдері – гидроксibenзой қышқылдары және олардың туындылары пестицидтер, дәрілік препараттар, фотостабилизаторлар, бояғыштар және полмимерлі материалдар өндірісінде кең қолданысқа ие. Гидроксibenзой қышқылдарын және олардың туындыларын алудың негізгі өндірістік әдісі сілтілік металдардың феноляттарын көміртек диоксидінің қысымында карбоксилдеу (Кольбе-Шмидт реакциясы) болып табылады. Бұл әдіс айтарлықтай кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан қиын (суды вакуумда айдау) сілтілік металдардың феноляттарын алдын ала синтездеп алу қажеттілігі және құрғақ сілтілік металдардың феноляттарының жоғары гигроскопиялылығы. Микротолқынды сәулелендіру жағдайындағы химиялық синтез қазіргі уақытта органикалық синтездің қарқынды дамып келе жатқан әдістерінің бірі. Микротолқынды сәулелендіруді химиялық синтезде қолдану оның сұйық және қатты үлгілерді көлемдік қыздырып, химиялық реакцияны ондаған және жүздеген есе тез жүргізу қабілетіне байланысты. МТ-сәулелендіруді химияда қолдандық кең мүмкіндіктері МТ-әсерін қолданбалы тұрғыда пайдалануға үлкен қызығушылық тудырды. Жұмыста МТ-сәулелендіру жағдайында фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын жүргізудің түзетілген оптималды жағдайлары анықталған. Фенил сақинасындағы орынбасарлардың табиғаты мен орналасуы жағдайларының мақсатты өнімдер шығымына әсерін анықтау үшін фенолдың метил- және галиод туындыларының микротолқынды сәулелендіру жағдайында натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясындағы салыстырмалы активтілігі анықталған.

Поступила 23.03.2016 г.

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*  
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 01.06.2016.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
13,25 п.л. Тираж 300. Заказ 3.

---

*Национальная академия наук РК*  
*050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19*