

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**

**4 (412)**

**ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2015 ж.**

**ИЮЛЬ – АВГУСТ 2015 г.**

**JULY – AUGUST 2015**

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. Баешов**; 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://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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. Burkibayev**, 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, 2015

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 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 (chlorinephenolcarbonic acids) have wide using as semiproducts for obtaining pesticides, drugs, photostabizers, dyes and polymeric materials. The most widespread industrial process for manufacturing of hydroxybenzoic acids, cresotinic aids and chlorinephenolcarbonic 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 hydroscopycity 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 (гидроксibenзойные 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 гидроксibenзойных кислот, крезотиновых кислот и хлоркарбоновых кислот является карбоксилирование фенолятов, крезолятов и хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-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, *p*-крезола и *p*-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в *o*-положение к гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксibenзойной 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 реакции 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, находящихся 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 (Higao 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  $\alpha$ -нафтола натрийэтилкарбонатом протекает в положение 2 или 4. В отличие от  $\alpha$ -нафтола карбоксилирование  $\beta$ -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 (гидроксibenзойные 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 гидроксibenзойных кислот впервые исследовано карбоксилирование фенола, *p*-крезола и *p*-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения.

### Экспериментальная часть

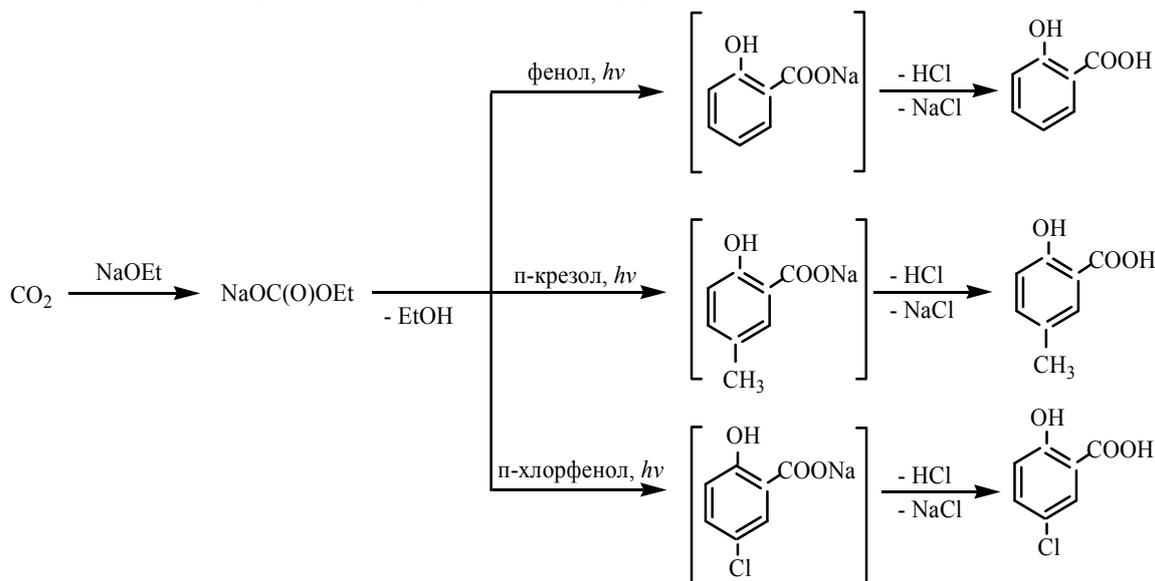
В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, п-крезол, п-хлорфенол фирмы SIGMA-ALDRICH и реактивный фенол без специальной очистки. Опыты проводились без применения растворителей на бытовой СВЧ-печи фирмы SAMSUNG (модель 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-гидроксibenзойной, 5-хлор-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-метил-2-гидроксibenзойная 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 непрореагировавшего п-крезола. Продукт реакции (5-метил-2-гидроксibenзойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 0,41 г (27,0%) 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты. T<sub>пл.</sub> = 149-150°C.

По приведенной выше методике синтезированы также салициловая кислота (26,6 %) и 5-хлор-2-гидроксibenзойная 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-гидроксibenзойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксibenзойной 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-гидроксibenзойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксibenзойной 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-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 данным оказались данные нахождения оптимальных условий проведения карбоксилирования п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом: [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, мощность облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут (таблица 2).

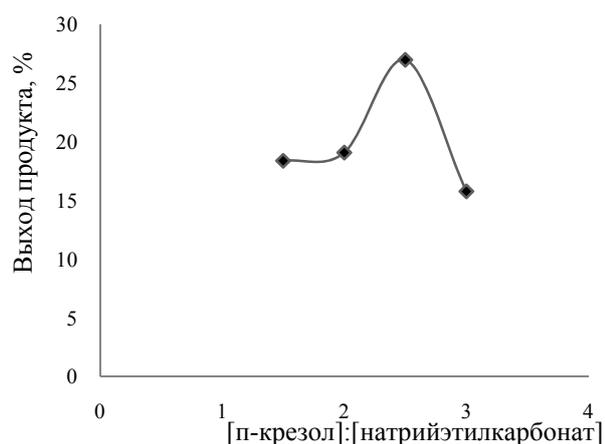


Рисунок 1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом (мощность облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут)

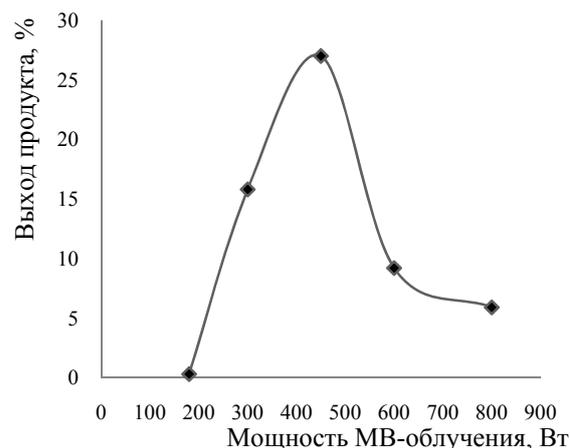


Рисунок 2 – Влияние мощности МВ-облучения на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрий-этилкарбонатом ([п-крезол]:[натрийэтилкар-бонат]= 2,5:1, продолжительность 5 минут)

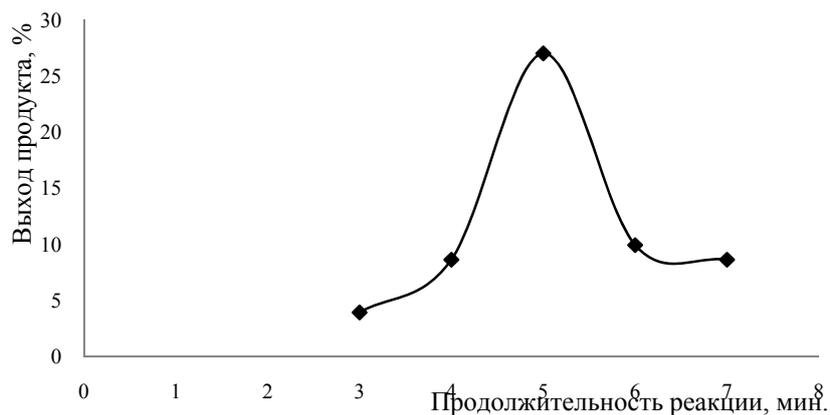


Рисунок 3 – Влияние продолжительности реакции на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом ([п-крезол]:[натрийэтил-карбонат] = 2,5:1, мощность облучения 450 Вт)

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

№	Условия проведения реакции				Выход продукта, % (масс.)
	Соотношение исходных реагентов		Мощность облучения, Вт	Продолжительность, мин.	
	п-Хлорфенол	натрийэтилкарбонат			
1	1,5	1	450	5	18,4
2	2	1	450	5	19,1
3	2,5	1	450	5	27,0
4	3	1	450	5	15,8
5	2,5	1	100	5	–
6	2,5	1	180	5	0,3
7	2,5	1	300	5	15,8
8	2,5	1	600	5	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 реакции 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] CarbondioxideasaSource 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-Technological Journal. – 2010. – Vol.12 (2). – P. 105-115.
- [4] Куров В.И. Об алкилуглекислых 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. – P. 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. – P. 692-695. РЖХим. 1969. 21Ж172.
- [7] Кито Такэтоси, Коно Таканори, Аго Хидэо, Хирао Итиро, Ямамото Синъитиро. Карбоксилирование производных фенола. XVII. Реакции карбоксилирования фенола калия с помощью калиевых солей алкилугольной кислоты в растворителях // Kogyo Kagakuzasshi. – 1970. – 73. – № 4. – С. 742-745. РЖ Хим. 1970.24. Ж262.
- [8] Taketoshi Kito, Ichiro Hiraio. Carboxylation of phenol Derivatives.XX. Syntheses of Phenolpolycarboxylic Acids dy the Carboxylation of Alkali Phenoxid in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – Vol. 44, № 11. – P. 3123-3126.
- [9] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (с 07 с 65/02). Chem. Abstr. – 1987. – 88. – P. 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., Сейтенова Г.Ж. Карбоксилирование органических соединений металлкалкарбонатами (Обзор) // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49(4). – P. 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). – P. 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. – P. 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). – P. 645-661.
- [17] Nuchter M., Ordruchka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical tehnology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – P. 128-141.
- [18] Бердоносоев С. С., Бердоносоева Д.Г., Знаменская И. В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. – 2000. – № 3. – С. 2–8.
- [19] Хрусталева 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] CarbondioxideasaSourceof 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-Technological 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]Hiraio 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, Hiraio Itiro, Jamamoto Sin"tiro. *Kogyo Kagakuzasshi*. 1970.73(4.) 742-745 (in Jap.).
- [8] Taketoshi Kito, Ichiro Hiraio. *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 (с 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., Znamenskaya I. V. *khim. tehnologia*.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*. Т.1. М.: *Meditsina*. 1979. 277-287 (in Russ.)
- [21] Mashkovskij M.D. *Drugs*. 10-izd. М.:*Meditsina*.1987. Т.1.187-194; Т. 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. Жұмағазы, Н. Ж. Құдайбергенов, Х. А. Суербаев

Эль-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 полимерлі 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 айтарлықтай кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан қиын (суды вакуумда айдау) және өте гигроскопиялық қасиетке ие сілтілік металдардың феноляттарын, крезоляттарын және хлорфеноляттарын алдын ала синтездеп алу қажеттілігі. 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 қолдандың кең мүмкіндіктері МТ-әсерін қолданбалы тұрғыда пайдалануға үлкен қызығушылық тудырды. Бұл жұмыста алғаш рет МТ-сәулелендіру жағдайында фенол және оның туындыларын этилкөмірқышқылының натрий тұзымен карбоксилдеу мүмкіндігі көрсетілген. Процесті жүргізудің оптималды жағдайлары табылды. Фенолды, п-крезолды және п-хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын зерттелген жағдайларда жүргізу карбоксилдеу гидроксил тобына қарағанда 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.

## **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 *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 03.08.2015.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
4,75 п.л. Тираж 300. Заказ 4.