

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

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

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), 31 – 37

**SYNTHESIS OF 5-CHLORINE-2-HYDROXYBENZOIC ACID
BY CARBOXYLATION OF p-CHLORINEPHENOL
WITH SODIUMETHYLCARBONATE****T. S. Duysbaeva, N. Zh. Kudaibergenov, Kh. A. Suerbaev**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: khsuerbaev@mail.ru

Keywords: n-chlorinephenol, sodiummethylcarbonate, carboxylation, 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid.

Abstract. Products of carboxylation of chlorinesubstituted phenols (chlorinephenols) – chlorinesubstitutedphenolcarboxylic acid (chlorinephenolcarboxylic acids), have broad using as semiproducts for obtaining of herbicides, drugs and dyes. The most widespread industrial process for manufacturing of chlorinephenolcarboxylic acids is the Kolbe-Schmittcarboxylation of 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 hygroscopicity of dry alkali metal chlorinephenoxides. The aim of this work is to investigate the effectiveness of using of sodium salt of ethylcarbonic acid (sodiummethylcarbonate) in p-chlorinephenol carboxylation. It was established that sodiummethylcarbonate can be used for the carboxylation of p-chlorinephenol. It was found the simple and convenient procedure for the synthesis of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid by regioselective carboxylation of p-chlorinephenol (86.1 yield). This procedure can be used for obtaining of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid in laboratory and industrial synthesis.

УДК 547.596+547.271

**СИНТЕЗ 5-ХЛОР-2-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ п-ХЛОРФЕНОЛА
НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ****Т. С. Дуйсебаева, Н. Ж. Кудайбергенов, Х. А. Суербаев**

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

Ключевые слова: п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование, 5-хлор-2-гидроксибензойная кислота.

Аннотация. Продукты карбоксилирования хлорзамещенных фенолов (хлорфенолов) – хлорзамещенные фенолкарбоновые кислоты (хлорфенолкарбоновые кислоты) находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения гербицидов, фармацевтических препаратов и красителей. Основным промышленным способом синтеза хлорфенолкарбоновых кислот является карбоксилирование хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов. В работе с целью разработки более усовершенствованного способа синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты изучена реакция карбоксилирования п-хлорфенола натриевой солью этилугольной кислоты (натрийэтилкарбонатом). Установлено, что натрийэтилкарбонат может быть применен для карбоксилирования п-хлорфенола. Найдено, что при изученных условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом карбоксилирование

протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием лишь 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Определены оптимальные условия проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом, при которых выход целевого продукта (5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты) составляет 86,1%. Разработанный простой и удобный способ синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты может быть использован для его лабораторного и промышленного синтеза.

Введение. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является одной из наиболее важных проблем современной органической химии. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также большое природоохранное значение, так как является одним из путей снижения выбросов диоксида углерода, главного компонента парниковых газов, в атмосферу. Этим обусловлена высокая актуальность разработки эффективных способов получения полезных органических соединений на основе диоксида углерода [1-3].

Молекула диоксида углерода является достаточно инертной и подавляющее большинство реакции с участием диоксида углерода 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, представляет интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот, которые легко синтезируются из диоксида углерода и алколюлятов щелочных металлов [4-8].

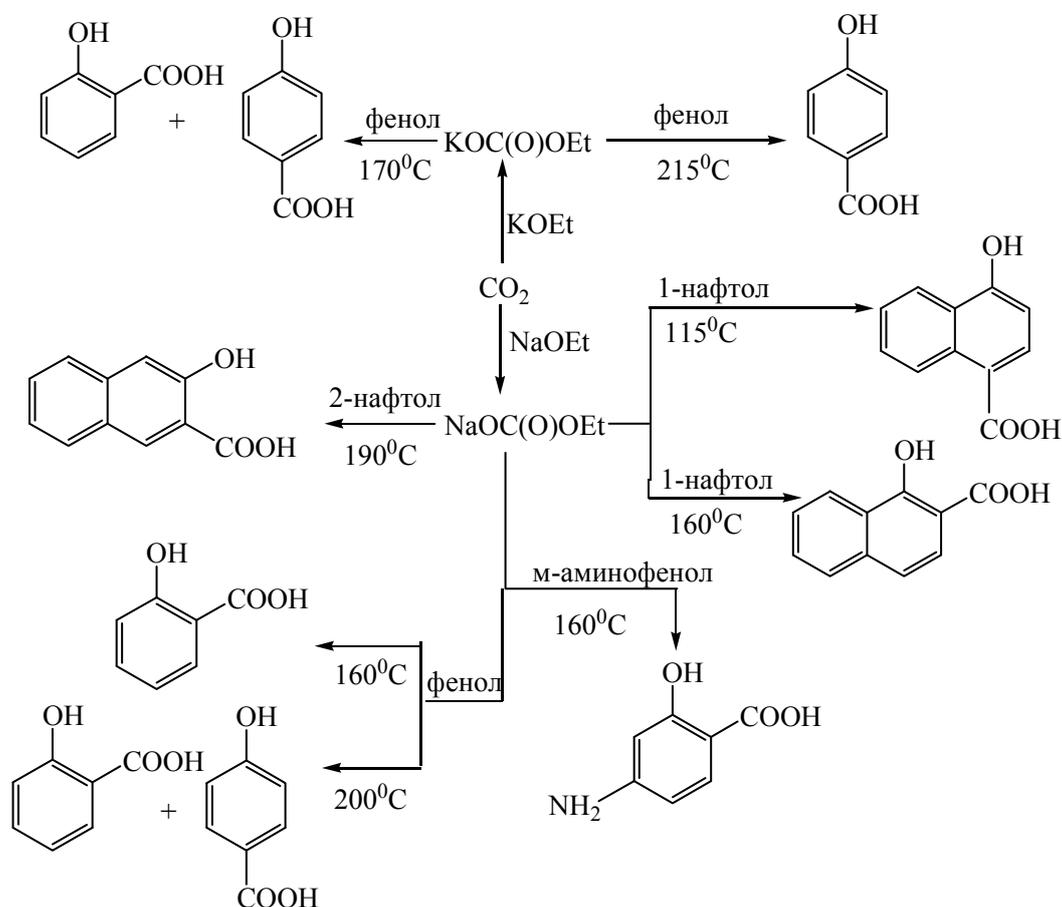
Щелочные соли алкилугольных кислот могут найти применение для синтеза гидроксиароматических кислот, которые находят широкое практическое применение. о-Гидроксибензойная кислота (салициловая кислота) и ее производные проявляют биологическую активность и используются в качестве фармацевтических препаратов (аспирин, салол, ПАСК и др.) [9, 10]. п-Гидроксибензойная кислота применяется для получения полимерных материалов и жидкокристаллических полиэфигов, обладающих высокой термостойкостью [11]. 1-Гидрокси-2-нафтойная кислота применяется в производстве цветных фотоматериалов и ингибиторов коррозии [12]. Ариламиды 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты широко используются для получения азодных красителей для холодного крашения волокон [13].

О возможности использования щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующего реагента реакции карбоксилирования гидроксиаренов стало известно после появления в 1958 г. сообщения I. Jones [14]. При медленном нагревании до 175⁰С смеси фенола с суспензией натрийэтилкарбоната в этаноле с одновременной отгонкой растворителя (этанола) и части непрореагировавшего фенола (при пониженном давлении) и обработкой полученной реакционной смеси водой с последующим подкислением соляной кислотой получена о-гидроксибензойная кислота с выходом ~50%. При применении калийэтилкарбоната получена смесь о-гидроксибензойной и п-гидроксибензойной кислот. После этого, начиная с 1969 г., появился ряд работ японских исследователей [15-18] о применении щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования гидроксиаренов. Н. Ichiro сотр. [15] изучали влияние условий проведения реакции карбоксилирования фенолятов натрия и калия с щелочными солями алкилугольных кислот МОС(О)ОР (М=Na, К; R=Me, Et) в атмосфере азота и диоксида углерода на выходы продуктов реакции: о-гидроксибензойной кислоты, п-гидроксибензойной кислоты и 4-гидроксиизофталеовой кислоты. Т. Кітои I. Нігао [17] показано, что при карбоксилировании фенолята калия с избыточными количествами калиевых солей алкилугольных кислот с хорошими выходами образуются фенолполикарбоновые кислоты, особенно гидрокситримезиновая кислота.

Следует отметить, что во всех вышеприведенных работах в качестве субстратов в реакции карбоксилирования с щелочными солями алкилугольных кислот изучены, главным образом, феноляты щелочных металлов, а реакция проводилась в среде различных растворителей. Нами исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов и их производных натрий- и калийалкилкарбонатами в гетерогенных условиях без применения растворителей [19-23]. Показано, что натрий- и калийалкилкарбонаты могут быть успешно использованы для карбоксилирования фенолов и нафтолов. При проведении реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в воздушной среде выход салициловой кислоты не превышает 23-26%. При проведении реакции в

тех же условиях, но в среде инертных газов (аргон, диоксид углерода) удается повысить выход салициловой кислоты до 80-86%. Сильное влияние на ход реакции оказывает температура. При увеличении температуры с 140 до 160⁰С (Pco₂ = 1,0 МПа; τ = 3-5 часов; [фенол]:[натрийэтилкарбонат]=1:1,2) выход салициловой кислоты увеличивается с 3 до 65%. Дальнейшее увеличение температуры снижает выход продукта (до 45% при 195⁰С). При этом установлено, что в температурном интервале 140-195⁰С наблюдается образование салициловой кислоты с незначительной примесью п-гидроксibenзойной кислоты (обнаруживается бумажной хроматографией). Интересно отметить, что при дальнейшем повышении температуры до 200⁰С в продуктах резко увеличивается содержание п-гидроксibenзойной кислоты (17%) и одновременно повышается выход салициловой кислоты (70%); общий выход о- и п-гидроксibenзойных кислот составляет 87%. При дальнейшем повышении температуры наблюдается вновь образование лишь о-гидроксibenзойной кислоты, выход которой плавно снижается до 56% при 220⁰С [19].

Определены оптимальные условия региоселективного карбоксилирования фенола, нафтолов и ряда их производных с натрий- и калийэтилкарбонатами. На схеме приведены некоторые из изученных нами реакции карбоксилирования нафтолов, фенола и его производных [19-23].



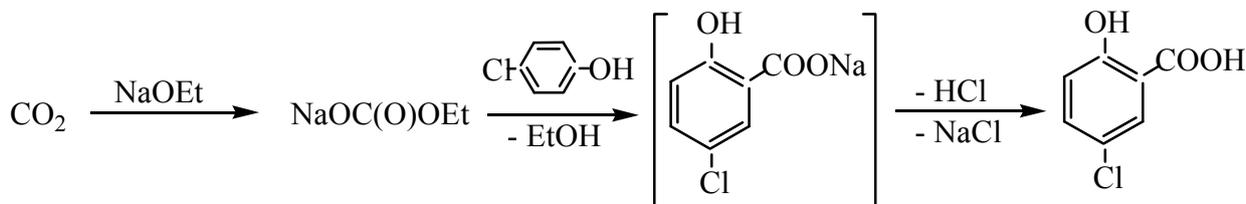
Продукты карбоксилирования хлорфенолов – хлорфенолкарбоновые кислоты, находят широкое применение в качестве ценных полупродуктов для получения гербицидов, лекарственных препаратов и красителей [24, 25]. Основным промышленным способом синтеза хлорфенолкарбоновых кислот является карбоксилирование хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов. В настоящей работе с целью разработки более усовершенствованного способа синтеза 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты изучена реакция карбоксилирования п-хлорфенола натриевой солью этилугольной кислоты.

Эксперимент. В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, и п-хлорфенол фирмы SIGMA-ALDRICH. Опыты проводились без применения растворителей в среде газообразного диоксида углерода. Индивидуальность синтезированного продукта (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) определяли по физико-химической константе (т. плавл.), смешанной пробе (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистым реактивным образцом 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты 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⁻¹. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе «Brucker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота. В стеклянный реактор, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружают 2,8 г (0,025 моль) п-хлорфенола и 1,12 г (0,01 моль) натрийэтилкарбоната (соотношения реагентов [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат]=2:1), автоклав герметизируют, дважды продувают диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняют диоксидом углерода до давления 10 атм, включают перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси в течение 4 часов поднимают до 190 °С (скорость подъема температуры 42,5°С/час) и выдерживают при этой температуре и давлении диоксида углерода 10 атм. в течение 2 часа. После этого прекращают перемешивание и обогрев, автоклав 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 1,49 г (86,1 %) 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. T_{пл} = 172-173 °С.

Результаты и обсуждение

Впервые подробно исследована реакция карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом. Установлено, что натриевая соль этилугольной кислоты может быть применена для карбоксилирования п-хлорфенола. Изучено влияние на ход протекания процесса и выход продукта различных условий проведения процесса.



Найдено, что при изученных нами условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием лишь 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. Результаты изучения влияния условия проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом на выход продукта приведены на рис. 1-4. Наиболее оптимальным соотношением исходных реагентов является [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1 (рисунок 1). Зависимость выхода продукта (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) от температуры проведения реакции приведена на рисунке 2 ([п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, P_{CO2} = 10 атм, τ = 6 ч). При поднятии температуры с 160 до 190 °С выход продукта поднимается с 67,0 до 86,1 %, дальнейшее поднятие температуры мало отражается на выходе целевого продукта. Наиболее оптимальными значениями давления и продолжительности реакции являются 10 атм и 6 часов, соответственно (рисунки 3 и 4). В найденных нами оптимальных условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом выход 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты составляет 86,1 %.

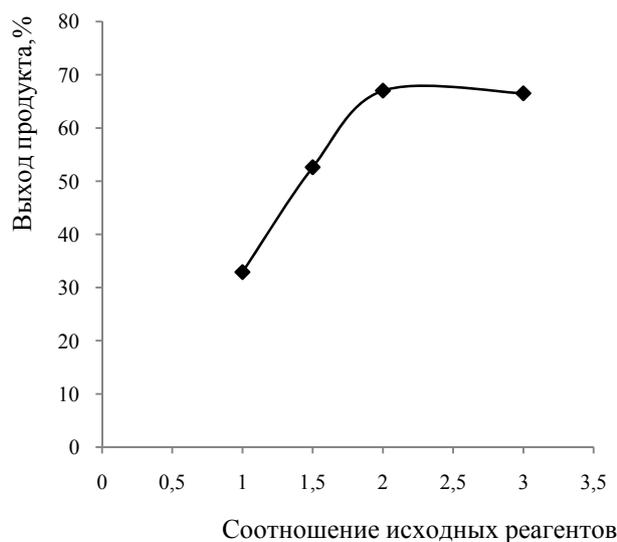


Рисунок 1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход продукта ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм, $\tau = 6$ ч)

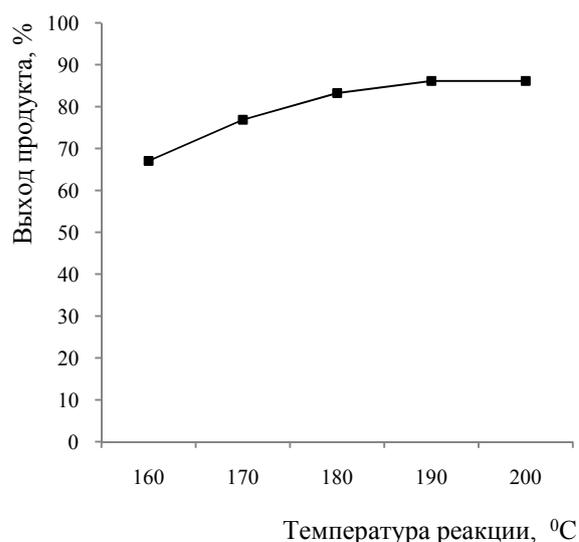


Рисунок 2 – Влияние температуры на выход продукта ([п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм, $\tau = 6$ ч)

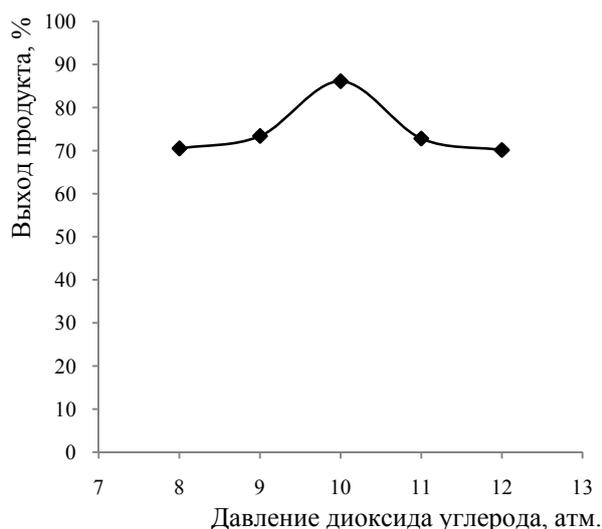


Рисунок 3 – Влияние давления CO_2 на выход продукта ([п-хлорфенол]:[натрийэтил-карбонат] = 2:1, $T = 190^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6$ ч)

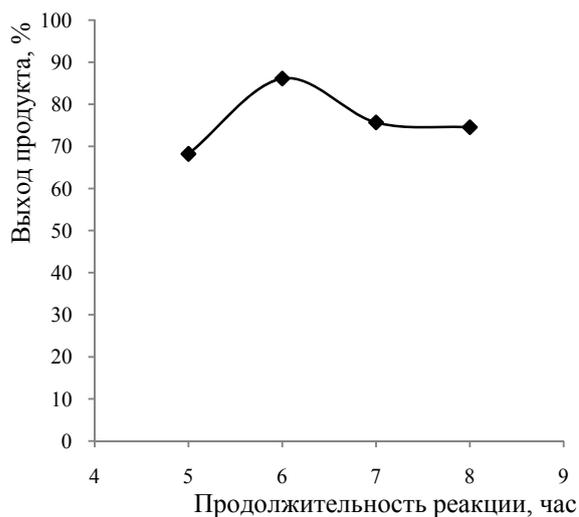


Рисунок 4 – Влияние продолжительности реакции на выход продукта ([п-хлорфенол]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, $T = 190^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм.)

Индивидуальность продукта реакции (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) определяли по физико-химической константе (т. плав.), смешанной пробой (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистым реактивным образцом 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектре синтезированного соединения имеется интенсивная полоса поглощения при 1670 см^{-1} (карбонил карбоксильной группы) и широкая размытая полоса при $2300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (полоса поглощения гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи). В ПМР-спектре соединения протоны ароматического кольца в положениях 3 и 6 проявляются в виде дублетов при 7,78 ppm (8,5 Гц) и 7,05 ppm ($J = 1,9$ Гц), соответственно. Протон в положении 4 проявляется в виде дублет дублета при 6,97 ppm ($J = 8,5; 2,0$ Гц). Протоны карбоксильной и карбонильной группы из-за сильной водородной связи проявляются в виде размытого сигнала при 10,6 ppm.

Заклучение. Показана возможность применения натрийэтилкарбоната в качестве карбоксилирующего реагента в реакции карбоксилирования п-хлорфенола. Установлено, что карбоксилирование п-хлорфенолнатрийэтилкарбонатом протекает региоселективно с образованием 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Найдены оптимальные условия проведения изученной реакции. Разработанный простой и удобный способ синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты может быть использован для его лабораторного и промышленного синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Carbon dioxide as 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-Technological Journal. - 2010. - Vol.12 (2). - P. 105-115.
- [4] Куров В.И. Об алкилуглекислых солях (алкилкарбонаты металлов). I // Ж.общ.химии. - 1951. - Т. 21, вып. 3. - С.490-493.
- [5] Куров В.И. Об алкилуглекислых солях. II // Ж.общ.химии. - 1959. - Т.29, вып.4. - С.1245-1249.
- [6] Канапиева Ф.М., Сейлханов Т.М., Суербаев Х.А. Способ получения этилатов щелочных металлов взаимодействием этанола с едкими щелочами // Вестник КазНУ. Серия хим. - 2006. - №2. - С.10-13.
- [7] Пред. патент Республики Казахстан 18068. Способ получения этилата натрия / Канапиева Ф.М., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М. // Промышленная собственность. Офиц. бюлл. - 2006. - №12. - С.114.
- [8] Пред. патент Республики Казахстан №19823. Способ получения этилата калия / Канапиева Ф.М., Сейлханов Т.М. // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. - 2008. - №8. - С.149.
- [9] Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. Т.1. М.: Медицина. - 1979. С.277-287.
- [10] Машковский М.Д. Лекарственные средства. 10-изд. М.: Медицина. - 1987. - Т.1. - С.187-194; - Т. 2. - С.320-322.
- [11] Патент № 373619 (Европ.) // ИСМ.1991. Вып. 41. №7. С.18.
- [12] Патент США №6252104 (2001)
- [13] Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. Пер. с англ. М.: Гос. научно-технич. изд-во химич. лит-ры. - 1963. - 655 с.
- [14] Jones I.J. Sodium methylcarbonate as a carboxylating agent // Chem. and Ind. - 1958. - P.1245-1249.
- [15] Хирао Итиро, Конго Таканори, Кито Такэтоши. Карбоксилирование производных фенола. XI. Карбоксилирование производных фенола и его щелочных солей солями алкилкарбонатов // Kogyo Kagaku Zasshi. - 1969. - 72. - №3. - P.692-695. РЖХим. 1969. 21Ж172.
- [16] Кито Такэтоши, Коно Таканори, Аго Хидэо, Хирао Итиро, Ямамото Синъитиро. Карбоксилирование производных фенола. XVII. Реакции карбоксилирования фенола калия с помощью калиевых солей алкилуглекислоты в растворителях // Kogyo Kagaku Zasshi. - 1970. - 73. - №4. - С. 742-745. РЖ Хим. 1970.24. Ж262.
- [17] Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. 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.
- [18] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (с 07 с 65/02). Chem. Abstr. 1987.88.374383s.
- [19] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование фенола щелочными солями этилуглекислоты // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45(1). - С. 46-49.
- [20] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование нафтолов натриевой солью этилуглекислоты // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45(5). - С. 364-366.
- [21] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Канапиева Ф.М., Сейтенова Г.Ж. Карбоксилирование органических соединений металлалкилкарбонатами (Обзор) // Нефтехимия. - 2009. - Т.49(4). - P. 283-291.
- [22] Суербаев Х.А., Сейтенова Г.Ж., Канапиева Ф.М. Противотуберкулезное лекарственное средство ПАСК (п-аминосалициловая кислота) // Вестн. КазНУ. Серия хим. - 2011. - №1. - С.71-75.
- [23] Шалмагамбетов К.М., Суербаев Х.А. Карбоксилирование гидроксидов солями щелочных металлов этилуглекислоты // Химич. технология. 2011. - №10. - С.598-602.
- [24] Шакиров Л.Г., Биккулов А.З., Смолянец Е.Ф. Карбоксилирование 2,4-дихлорфенола до 3,5-дихлор-2-оксибензоата натрия // Ж. прикл. химии. - 1981. - №5. - С.1132-1135.
- [25] 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.

REFERENCES

- [1] Carbon dioxide as 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-Technological Journal. 2010, 12,2, 105-115 (in Eng.).

- [4] Kurov V.I. *Zh. obsch. himii.* **1951**, 21.(3), 490-493 (in Russ.).
- [5] Kurov V.I. *Zh. obsch. himii.* **1959**, 29(4), 1245-1249 (in Russ.).
- [6] Kanapieva F.M., Seilhanov T.M., Suerbaev Kh.A. *Vestnik KazNU. Seria him.* **2006**, 2, 10-13 (in Russ.).
- [7] Pred. patent Republic of Kazakhstan №18068 (in Russ.).
- [8] Pred. patent Republic of Kazakhstan №19823 (in Russ.).
- [9] Melent'eva G.A. *Farmatsevticheskajakhimija. T.1. M.: Meditsina.* **1979**, 277-287 (in Russ.).
- [10] Mashkovskij M.D. *Drugs. 10-izd. M.: Meditsina.* **1987**, 1, 187-194; 2, 320-322 (in Russ.).
- [11] Patent № 373619 (in Eng.).
- [12] Patent USA №6252104 (in Eng.).
- [13] Donaldson N. *Chemistry and Technology of the compounds naphthalene series. Trans. from Eng. M.: Gos. nauchno-tehnich. izd-vohimich. lit-ry,* **1963**, 655 (in Russ.).
- [14] Jones I.J. *Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent Chem. and Ind.* **1958**, 1245-1249 (in Eng.).
- [15] Hiraotiro, KongoTakanori, KitoTak'etosi. *Kogyo Kagaku zasshi.* **1969**, 72(3), 692-695 (in Jap.).
- [16] KitoTak'etosi, KonoTakanori, Ago Hid'eo, Hiraotiro, JamamotoSin'tiro. *Kogyo Kagaku zasshi.* **1970**, 73(4.), 742-745 (in Jap.).
- [17] Taketoshi Kito, Ichiro Hiraotiro. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1971**, 44, 11, 3123-3126 (in Eng.).
- [18] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. *Japan. Kokai 7795,627 (c 07 c 65/02) Chem. Abstr.* **1987**, 88, 374-383. (in Jap.).
- [19] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Nephtekhimia.* **2005**, 45(1), 46-49 (in Russ.).
- [20] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Nephtekhimia.* **2005**, 45(5), 364-366 (in Russ.).
- [21] Suerbaev H.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. *Nephtekhimia.* **2009**, 49(4), 283-291 (in Russ.).
- [22] Suerbaev H.A., Seitenova G.Zh., Kanapieva F.M. *Vestn. KazNU. Seria khim.* **2011**, 1, 71-75 (in Russ.).
- [23] Shalmagambetov K.M., Suerbaev H.A. *Khimich. tehnologija.* **2011**, 10, 598-602 (in Russ.).
- [24] Shakirov L.G., Bikkulov A.Z., Smoljanets E.F. *Zh. prikl. khimii.* **1981**, 5, 1132-1135 (in Russ.).
- [25] Shakirov L.G., Smoljanets E.F., Bikkulov A.Z., Lapuka L.F. *Zh. prikl. khimii.* **1984**, 4, 898-901 (in Russ.).

п-ХЛОРФЕНОЛДЫ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН КАРБОКСИЛДЕУ АРҚЫЛЫ 5-ХЛОР-2- ГИДРОКСИБЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫН СИНТЕЗДЕУ

Т. С. Дүйсебаева, Н. Ж. Құдайбергенов, Х. А. Сuerбаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу, 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы.

Аннотация. Фенолдың хлор туындыларын карбоксилдеу өнімдері – фенол карбон қышқылдарының хлор туындылары – гербицидтер, фармацевтикалық препараттар және бояғыш заттар алуда жартылай өнімдер ретінде кеңінен қолданылады. Хлорфенолкарбон қышқылдарын алудың негізгі өндірістік әдісі (Кольбе-Шмидт реакциясы) қысым қатысында сілтілік металдардың хлорфеноляттарын көміртек диоксидімен карбоксилдеу болып табылады. Бұл әдіс бірнеше кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан өте қиын (суды вакуумда айдау) және өте гигроскопиялық қасиетке ие сілтілік металдардың хлорфеноляттарын алдын ала синтездеп алу. Бұл жұмыста, 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын синтездеу әдісін оңтайландыру мақсатында п-хлорфенолды этилкөмірқышқылының натрий тұзымен (натрийэтилкарбонат) карбоксилдеу реакциясы зерттелген. п-Хлорфенолды карбоксилдеуде натрийэтилкарбонатты қолдануға болатындығы анықталды. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын зерттелген жағдайларда жүргізу кезінде, карбоксилдеу, гидроксил тобына қарағанда о-орынбасу жағдайында тек 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын түзе жүретіндігі анықталды. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының оптималды жағдайлары анықталған. Мақсатты өнім (5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы) шығымы 86,1%. Жасалған 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын синтездеудің оңай және оңтайлы әдісі оны лабораториялық және өндірістік синтезі кезінде қолдануға болады.

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). 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.