

ӨӨЖ 547.596/547.271
МРНТИ 31.21.25
DOI 10.56525/KQZR1262

**ФЕНОЛ ЖӘНЕ ОНЫҢ
ТУЫНДЫЛАРЫН МИКРОТОЛҚЫНДЫ
СӘУЛЕЛЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА
НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТЫМЕН
КАРБОКСИЛДЕУ**

Н.Р. ЕСЕНЖАНОВА
Ш. Есенов атындағы
Каспий технологиялар және
инжиниринг университеті
Ақтау қ., Қазақстан
E-mail: nursaule.yesenzhanova@yu.edu.kz

Аңдатпа. Көмірқышқыл газын органикалық синтез қолдану қазіргі «жасыл химияның» маңызды нысаны болып табылады. Көмірқышқыл газын химиялық синтезде пайдалану парниктік әсермен күресуде де үлкен маңызға ие (парниктік газдардағы көмірқышқыл газының мөлшері 50%-дан астам).

Көмірқышқыл газының молекуласы төмен реактивтілікке ие, сондықтан оған қатысатын реакциялардың басым көпшілігі белгілі бір жағдайларда ғана жүреді: катализаторларды қолдану және қатал процесс жағдайында. Сонымен қатар көмірқышқыл газының кейбір оңай қол жетімді қарапайым туындылары жеткілікті белсенді қосылыстар болып табылады. Атап айтқанда, алкил көмірқышқылдарының сілтілі тұздары негізіндегі синтездер қызығушылық тудырады. Соңғылары көмірқышқыл газының сілтілі металдардың алколаттарымен әрекеттесуі арқылы оңай синтезделеді.

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 (Кольбе-Шмидт реакциясы) сілтілік металдардың феноляттарын 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 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 қолданың кең мүмкіндіктері МТ-әсерін қолданбалы тұрғыда пайдалануға үлкен қызығушылық тудырды. Бұл жұмыста алғаш рет МТ-сәулелендіру жағдайында фенол және оның туындыларын этилкөмірқышқылдың натрий тұзымен карбоксилдеу мүмкіндігі көрсетілген. Процесті жүргізудің оптималды жағдайлары табылды. Фенильді сақинадағы орынбасушылардың орналасуы мен табиғатының мақсатты өнім шығымына әсерінің салыстырмалы активтілігін анықтау мақсатында микротолқынды сәулелендіру жағдайында фенолдың метил және галиод туындыларын натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциялары жүргізілді.

Кілт сөздер: фенол, крезол, хлорфенол, бромфенол, фторфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу, микротолқынды сәулелендіру, гидроксibenзой қышқылы, көміртек диоксиді, салицил қышқылы.

Кіріспе. Көмірқышқыл газын органикалық синтезде көміртек көзі ретінде пайдалану қазіргі органикалық химияның өзекті мәселесі болып табылады. Бұл мәселеге деген үлкен қызығушылықты ғылыми басылымдардың өсу қарқыны және осы тақырып бойынша бірқатар шолулардың жариялануы дәлелдейді [1-3]. Көмірқышқыл газын химиялық синтезде пайдаланудың да экологиялық маңызы зор, өйткені ол парниктік газдардың негізгі құрамдас бөлігі көмірқышқыл газының атмосфераға антропогендік шығарындыларын азайтудың бір жолы болып табылады.

Көмірқышқыл газын органикалық синтезде қолданудың перспективалы бағыттарының бірі – карбон қышқылдары мен оның негізіндегі туындыларын синтездеу [4]. Бұл бағытта көмірқышқыл газын өнеркәсіптік қолдану мысалдарына көмірқышқыл газы мен аммиак реакциясы арқылы мочеви́на синтезін және натрий фенолатын көмірқышқыл газымен карбоксилдеу арқылы салицил қышқылын синтездеу (Кольбе-Шмидт реакциясы) әдістерін айта аламыз.

Көмірқышқыл газының молекуласы инертті және көмірқышқыл газымен жүретін реакциялардың басым көпшілігі белгілі бір жағдайларда (катализаторларды пайдалану, катал технологиялық жағдайлар) жүреді. Сонымен қатар көмірқышқыл газының көптеген қарапайым туындылары реактивті қосылыстар болып табылады. Атап айтқанда, көмірқышқыл газының оңай қол жетімді туындылары — алкил көмірқышқылдарының сілті тұздары қызығушылық тудырады [5].

Гидроксиарендердің алкил көмірқышқылдарының сілті тұздарымен карбоксилденуі [6, 7] ғылыми әдебиеттерде айтылған. Жоғарыда аталған жұмыстарда негізінен сілті металдардың фенолаттары алкил көмірқышқылдарының сілті тұздарымен карбоксилдену реакциясында субстрат ретінде зерттеліп, реакция еріткіш ортада жүргізілді. Бұрын біз фенолдар мен нафтолдардың натрий және калий алкилкарбонаттарымен карбоксилденуін зерттедік [8-9]. Соңғы уақыттарда фенолдарды (нафтолдарды) алдымен фенолаттарға (нафтолаттар) айналдырмай-ақ және еріткіштерді қолданбай-ақ карбоксилдеу үшін сәтті қолдануға болатыны көрсетілді, бұл «жасыл химия» принциптеріне сәйкес келеді [10, 11].

Фенолдардың карбоксилдену өнімдері – гидроксibenзой қышқылдары және олардың туындылары – кең тәжірибеде қолданылады. Олардың көпшілігі (салицил қышқылы, р-гидроксibenзой қышқылы және т.б.) кең биологиялық белсенділікке ие және фармацевтикалық препараттар өндірісінде қолданылады [12,13]. п-Гидроксibenзой қышқылы және оның туындылары антиоксиданттар мен консерванттар ретінде, сонымен қатар полимерлі материалдарды алу үшін қолданылады. Хлоргидроксibenзой қышқылдары гербицидтерді, препараттарды және бояғыштарды синтездеу үшін бағалы аралық өнім болып табылады [14-20].

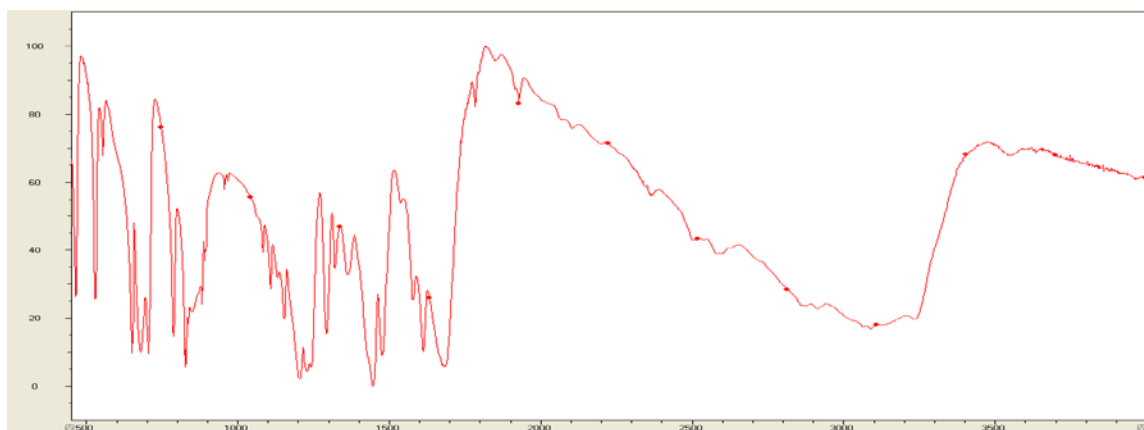
Микротолқынды сәулелену (ультра жоғары жиілікті сәулелендіру) жағдайында химиялық синтез қазіргі уақытта органикалық синтездің динамикалық дамып келе жатқан әдісі болып табылады [21-23]. Химияда микротолқынды сәулелендіруді (МТ сәулелендіру) қолдану оның көптеген химиялық реакцияларды ондаған және жүздеген есе жеделдету және сұйық пен қатты үлгілердің жылдам көлемдік қыздыруын туғызу қабілетімен байланысты. Микротолқынды сәулеленудің бұл қасиеті «жасыл химия» қағидаттарына сәйкес келеді - қоршаған ортаға жағымды әсер ететін химиялық процестерді жақсартуды қамтитын химиядағы ғылыми бағыт. Химияда микротолқынды сәулелендіруді қолдану арқылы ұсынылатын кең мүмкіндіктер микротолқын әсерінің әсерін зерттеу мен қолданбалы қолдануда үлкен қызығушылық тудырды.

Фенолды және олардың туындыларын карбоксилдеу үшін микротолқынды сәулеленуді қолдану мүмкіндігі туралы бұрын хабарлаған болатын [24]. Бұл жұмыста фенолдың натрий этил карбонатымен карбоксилдену реакциясының анағұрлым нақтыланған оптималды параметрлері анықталып, бірқатар метил және галоген алмастырылған фенол туындыларының микротолқынды сәулеленуі кезінде натрий этил карбонатымен карбоксилдену реакциясындағы белсенділік салыстырылады.

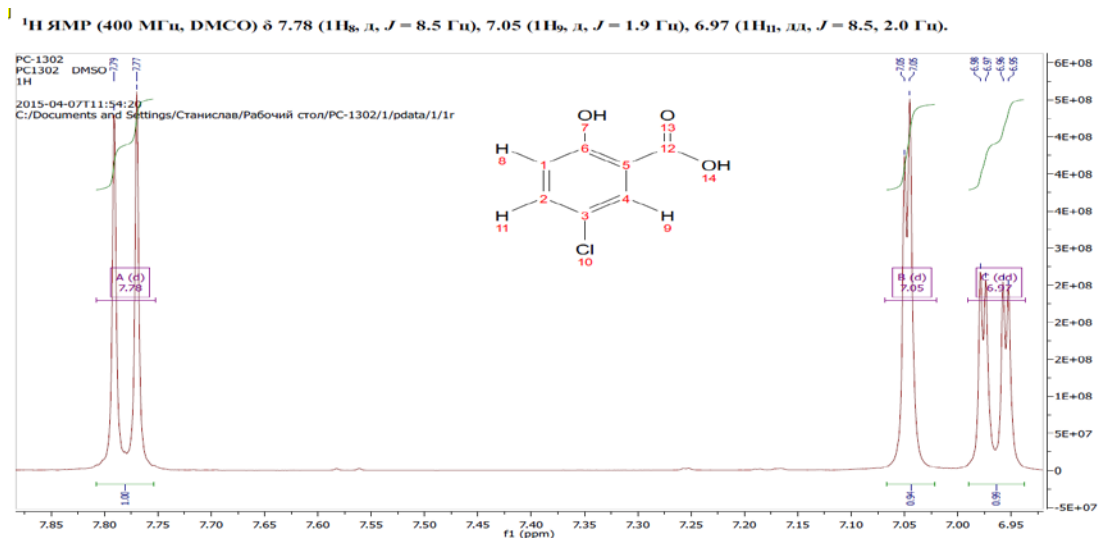
Материалдар мен зерттеу әдістері. Реагенттер ретінде көмірқышқыл газының натрий этилатымен синтезі әрекеттесуі нәтижесінде синтезделген құрғақ натрийэтилкарбонаты, SIGMA-ALDRICH фирмасынан алынған о-, м-, п-крезолдар, о-, м-, п-хлорфенолдар, п-бромфенол, п-фторфенолмен және дистилляция арқылы тазартылған фенол және 2,6-диметилфенол қолданылды. Тәжірибелер SAMSUNG фирмасының тұрмыстық микротолқынды пешінде еріткіштерді қолданбай жүргізілді (ME73AR үлгісі, жиілігі 2,45 ГГц). Синтезделген өнімдердің қасиеттері физикалық-химиялық константасымен (балқу температурасы) және аралас үлгі әдісімен (балқу температурасының төмендеуі) салицил, 4-метил-2-гидроксибензой, 5-метил-2-гидроксибензой, 4-хлор-2-гидроксибензой, 5-хлор-2-гидроксибензой, 5-бром-2-гидроксибензой, 5-фтор-2-гидроксибензой қышқылдарының таза реактивті үлгілерін қолдану негізінде анықталды. Сонымен ИҚ және ПМР спектроскопиялық деректері де алынды (1,2-сурет). Инфрақызыл спектрлер «Thermo Electron Corporation» (АҚШ) фирмасының «Nicolet-5700» бір сәулелі инфрақызыл спектрометрінде $400-4000\text{ см}^{-1}$ аймағында тіркелді. ЯМР¹H спектрлері жұмыс жиілігі 300 МГц «Brucker DPX 400» аспабында жазылды. Стандарт ретінде тетраметилсилан алынды.

5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы. 1,93 г (0,015 моль) п-хлорфенол және 1,12 г (0,01 моль) натрий этил карбонаты шыны ыдысқа салынады. Реагенттер қатынасы [р-хлорфенол]:[натрий этил карбонаты] = 1,5:1. Реакция қоспасы 9 минут бойы 450 Вт қуатымен микротолқынды сәулеленумен (жиілігі 2,45 ГГц) сәулелендіріледі. Осыдан кейін сәулелендіру тоқтатылады, реакциялық қоспа бөлме температурасына дейін салқындалады. Реакция қоспасы сумен өңделеді. Алынған сулы ерітінді толуолмен экстракцияланбаған р-хлорофенолды бөліп алады. Реакция өнімі (5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы) сулы фазаны тұз қышқылымен қышқылдандыру арқылы оқшауланады. 0,68 г (39,5%) 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы алынады. Балқыма = $172,5-173^{\circ}\text{C}$. Әдебиеттер: Балқыма = 173°C [25]. Қосылыстың ИҚ-спектрінде 1670 см^{-1} (карбоксил тобының карбонилі) қарқынды сіңіру жолағы және $2300-3500\text{ см}^{-1}$ кең диффузиялық жолағы (күшті сутектік байланыстарға қатысатын гидроксил топтарының сіңіру жолағы) бар (1-сурет).

1-сурет – п-Хлорфенолды карбоксилдеу реакциясы өнімінің ИҚ-спектрі



2-сурет – п-Хлорфенолды карбоксилдеу реакциясы өнімінің ПМР- спектрі



Зерттеу нәтижелері. Микротолқынды сәулелену жағдайында гидроксирендердің алкилугол қышқылдарының сілтілі тұздарымен карбоксилдену реакциясын зерттеуді жалғастыра отырып [25], бұл жұмыста біз фенолдың натрий этил карбонатымен карбоксилдену реакциясының неғұрлым нақтыланған оңтайлы параметрлерін анықтадық, сонымен қатар бірқатар метил және галоген алмастырылған қосылыстардың микротолқынды сәулелену жағдайында натрий этил карбонатымен карбоксилдену реакциясындағы белсенділік фенол туындылары.

Фенолдың натрий этил карбонатымен карбоксилдену реакциясының оңтайлы параметрлерін нақтылау үшін әртүрлі технологиялық жағдайлардың (МВт сәулелену қуаты, ұзақтығы, бастапқы реагенттердің молярлық қатынасы) мақсатты өнім (салицил қышқылы) шығымына әсері зерттелді. (1-кесте).

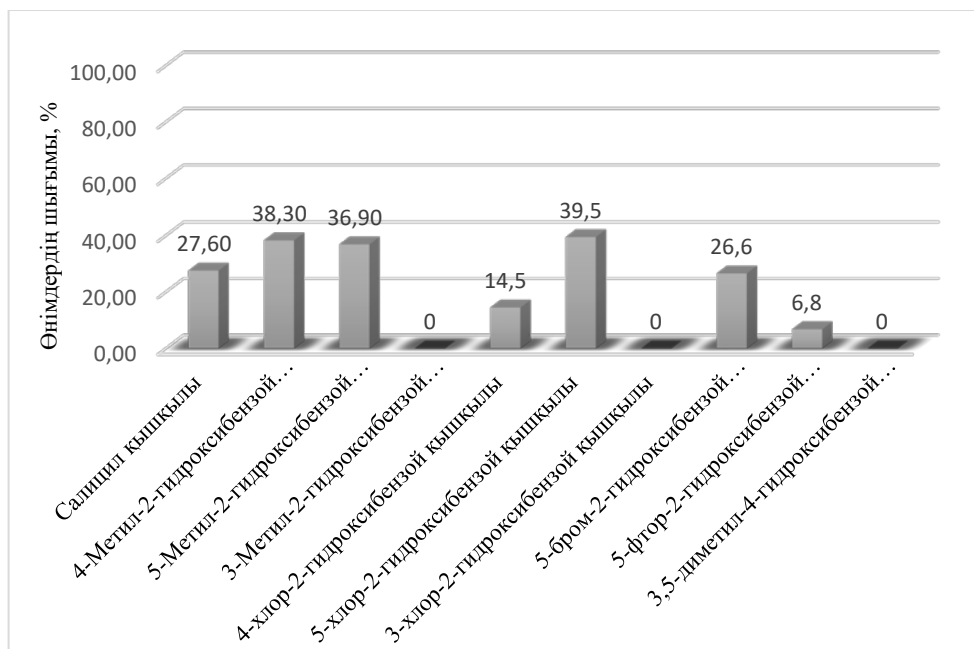
1-кесте – Микротолқынды сәулелену жағдайында фенолдың натрий этил карбонатымен карбоксилденуі

№	Бастапқы реагенттердің қатынасы [C ₆ H ₅ OH]:[NaOC(O)OC ₂ H ₅]	МТ-сәулелендіру қуаты, Вт	Процестің жүру уақыты, мин	Салицил қышқылының шығымы, %
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

Микротолқынды сәулеленудің ең оңтайлы қуаты - 450 Вт ($[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$; $\tau=9$ мин) (1-кесте, 1-3, 7-жолдар). Микротолқынды сәулелену қуатын 180-ден 450 Вт-қа дейін ұлғайтқанда өнім шығымы 3,5%-дан 27,6%-ға дейін артады, ал одан әрі 600 Вт-қа дейін ұлғайғанда 16,8%-ға дейін төмендейді. Одан әрі тәжірибелер 450 Вт микротолқынды сәулелену қуатымен жүргізілді. Процестің оңтайлы ұзақтығы - 9 минут (1-кесте, 4-8-жолдар). Бастапқы реагенттердің молярлық қатынасының оңтайлы мәні $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$ (1-кесте, 7, 9-11-жолдар). Осылайша, микротолқынды сәулеленудің күші және процестің ұзақтығы реакцияның жүруіне ең күшті әсер етеді; бастапқы реагенттердің қатынасы әлсіз әсер етеді. Табылған оңтайлы реакция жағдайында (МВ сәулелену қуаты 450 Вт, $\tau = 9$ мин, $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$), салицил қышқылының шығымы 27,6% құрайды.

Микротолқынды сәулелену кезінде карбоксилдену реакциясы өнімдерінің шығымына фенил сақинасындағы орынбасарлардың табиғаты мен орналасуының әсерін анықтау үшін осы реакциядағы әртүрлі метил және галоген алмастырылған фенол туындыларының белсенділігі салыстырылды. 3-суретте фенолды натрий этил карбонатымен карбоксилдеу үшін табылған оңтайлы жағдайларда микротолқынды сәулелену кезінде фенолды және оның 9 метил және галогенмен алмастырылған туындыларын натрий этил карбонатымен карбоксилдеу нәтижелері көрсетілген (HF сәулелену қуаты 450 Вт, $\tau=9$ мин.), $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$).

3-сурет – Микротолқынды сәулелену кезінде натрий этил карбонаты бар карбоксилдену реакциясындағы фенол мен оның туындыларының салыстырмалы белсенділігі (МВт сәулелену қуаты: 450 Вт, $\tau = 9$ мин, [субстрат]:[натрий этил карбонаты] = 1,5:1)



3-суреттегі мәліметтерден көрініп тұрғандай, хош иісті сақинаның электрофильді орын басу заңдылығына сәйкес барлық жағдайда реакция 6,8% шығымда фенолкарбон қышқылдарының сәйкес туындыларының түзілуімен о-позицияда таңдамалы түрде жүреді. -39,5%. О-крезол, о-хлорофенол және 2,6-диметилфенол жағдайында фенил сақинасындағы орынбасарлардың сәйкес келмейтін ориентациясынан реакция жүрмейтіні анықталды.

Синтезделген қосылыстарды идентификациялау физикалық-химиялық константа (T_m) арқылы, олардың таза реактивті үлгілерімен және ИҚ-спектрлік деректерімен өнімдердің аралас сынамасының балқу температурасында депрессияның болмауы арқылы жүзеге асырылды.

Қорытынды. Микротолқынды сәулелену кезінде фенолды натрий этил карбонатымен карбоксилдеудің оңтайлы шарттары анықталды. Метил және галогенмен алмастырылған бірқатар фенол туындыларының микротолқынды сәулеленуі кезінде натрий этил карбонатымен карбоксилдену реакциясындағы белсенділік салыстырылды. Ароматты сақинаның электрофильді орын басу заңдарына сәйкес барлық жағдайда реакция 6,8-39,5% шығымда фенолкарбон қышқылдарының сәйкес туындыларының түзілуімен о-позицияда таңдамалы түрде жүретіні көрсетілген. О-крезол, о-хлорофенол және 2,6-диметилфенол жағдайында фенил сақинасындағы орынбасарлардың сәйкес келмеуіне байланысты реакция жүрмейді.

REFERENCES

- [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 (с 07 с 65/02) (in Jap.).
- [8] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Yesenzhanova N.R., Kozhakhmet M.K., Gaini A. Alkaline salts of alkyl carbonic acids as carboxylation reagents of phenols and naphthols // Izvestia National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan - 3 (423)- 2017.
- [9] Kudaibergenov N. zh., Kozhakhmet M. K., Akhmetbek E. K., Sovetbek E. K., carboxylation of phenol sodium-ethyl carbonate in the middle of supercritical dioxide in the ughleroda // thesis of the XXII Vserossiysk Conference of young scientists – chemists, Nizhny Novgorod – 2019-STR. 116.
- [10] Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. – Oxford University Press, New York. 1998. – P. 30.
- [11] Surati M.A., Jouhari S. A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research. – 2012. – №4(1). – C. 645-661.
- [12] 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.

- [13] Seidel C., Schnekenburger M., Mazumder A. Teiten M.H., Kirsch G., Dicato M., Diederich M. 4-Hydroxybenzoic acid derivatives as HDAC6-specific inhibitors modulating microtubular structure and HSP90 alpha chaperone activity against prostate cancer // Biochem. Pharmac. – 2016, – №99, – С. 31-52.
- [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), – R. 16351-16380.
- [16] Jackson W.J., Kuhfuss H.F. Liquid-crystal polymers. 1. Preparation and properties of para-hydroxybenzoic acid copolyesters // J. Polym. Sci. – 1976, - №14, - P.2043-2058.
- [17] Yulchibaev B.A., Perfilov A.N., Strelets B.K., Kulichikhin V.G. Composition heterogeneity of liquid-crystal alkylbenzene aromatic p-hydroxybenzoic acid-based copolyester // Vysokomol. Soed. Ser. A & Ser. B. – 1995, – №37(1), – p.166-171.
- [18] Dong D., Jiang Sh., Ni Yu., Jiang B. Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of p-hydroxybenzoic acid // Eur. Polym. J. – 2001, - No. 37, - p.611-617.
- [19] Chuan-Kun Ran, Li-Li Liao, Tian-Yu Gao, Yong-Yuan Gui, Da-Gang Yu, Recent progress and challenges in carboxylation with CO₂ // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Volume 32, December 2021.
- [20] Tetsuaki F., Yasushi T., Carboxylation Reactions Using Carbon Dioxide as the C1 Source via Catalytically Generated Allyl Metal Intermediates // Front. Chem., 27 June 2019 Sec. Inorganic Chemistry, Volume 7 - 2019
- [21] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – №4(1). – P. 645-661.
- [22] Nuchter M., Ordbruchka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. - №6. - p.128-141.
- [23] Berdonosov C. C. Berdonosova D. G., Znamenskaya I. V. Microvolovoe improvement in chemical practice // Chim. technology. – 2000. – №3. – С. 2–8.
- [24] Nabiev A.M., Dzhanzakova B., Zhumagazy C.A. "I'm Sorry," She Said.. Carboxylation of phenola, P-cresola and P-chlorphenola with sodium ethyl carbonate in microvolution // Izvestia bread of the Republic of Kazakhstan. – 2015. – №4. – С.24-30.
- [25] The use of organic compounds. The spravochnik. Ed. Potekhina A.A.. - L.: chemistry, 1984. - 520 с.

Есенжанова Н. Р.

*Каспийский университет технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова
г. Актау, Казахстан*

КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Аннотация. Использование органического синтеза углекислого газа является важной формой современной «зеленой химии». Большое значение в борьбе с парниковым эффектом имеет также использование углекислого газа в химическом синтезе (количество углекислого газа в парниковых газах составляет более 50%).

Молекула углекислого газа обладает низкой реакционной способностью, поэтому большинство реакций, протекающих в ней, происходят только при определенных условиях:

использовании катализаторов и жестких условиях технологического процесса. Кроме того, некоторые легкодоступные простые производные углекислого газа являются весьма активными соединениями. В частности, представляют интерес синтезы на основе щелочных солей алкилкарбоновых кислот. Последние легко синтезируются реакцией углекислого газа с алкоголями щелочных металлов.

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, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Широкие 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 фенольном кольце на выход целевых продуктов проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола.

Ключевые слова: фенол, крезол, хлорфенол, бромфенол, фторфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование, микроволновое облучение, гидроксibenзойная кислота, диоксид углерода, салициловая кислота.

Yessenzhanova Nursaule

*Caspian University of Technologies and Engineering named after Sh. Yessenov
Aktau, Kazakhstan*

CARBOXYLATION OF PHENOL AND ITS DERIVATIVES WITH SODIUM METHYL CARBONATE UNDER MICROWAVE IRRADIATION

Abstract. The use of organic carbon dioxide synthesis is an important form of modern "green chemistry". The use of carbon dioxide in chemical synthesis is also of great importance in combating the greenhouse effect (the amount of carbon dioxide in greenhouse gases is more than 50%).

The carbon dioxide molecule has a low reactivity, so most of the reactions occurring in it occur only under certain conditions: the use of catalysts and harsh process conditions. In addition, some readily available simple carbon dioxide derivatives are highly active compounds. In particular, syntheses based on alkaline salts of alkyl carboxylic acids are of interest. The latter are easily synthesized by the reaction of carbon dioxide with alcoholates of alkali metals.

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 hygroscopicity 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 in conditions of microwave irradiation has been defined. 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 has been defined.

Key words: phenol, cresol, chlorophenol, bromophenol, fluorophenol, sodium ethyl carbonate, carboxylation, microwave irradiation, hydroxybenzoic acid, carbon dioxide, salicylic acid.