

Н.Ж. Кудайбергенов, Ф.М. Канapieва, Г.Ж. Жаксылыкова, А.Е. Аликеева*, Т. Серик
Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71
*e-mail: alu.alikeyeva@mail.ru

КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИАРЕНОВ КАЛИЕВЫМИ СОЛЯМИ АЛКИЛУГОЛЬНЫХ КИСЛОТ

Аннотация: В статье было показано, что калийэтилкарбонат может быть эффективно использован в реакции карбоксилирования фенола и его производных. Определены оптимальные условия реакции для м-крезола: соотношение субстрата и этилкарбоната калия 2:1, температура 180°C, давление 10 атмосфер и время реакции 6 часов. Важно отметить, что карбоксилирование м-крезола происходит избирательно, и в результате образуется 4-метил-2-гидроксибензойная кислота с выходом 90%.

Для изучения влияния природы и расположения заместителей в фенильном кольце на выход целевых продуктов, были проведены реакции карбоксилирования различных производных фенола с использованием этилкарбоната калия. В результате исследования были определены оптимальные параметры реакции карбоксилирования для каждого из производных фенола.

Это исследование может иметь практическое применение в разработке лабораторных и промышленных методов синтеза ценных гидроксибензойных кислот и их производных. Открыто, что карбоксилирование производных фенола калийэтилкарбонатом происходит через электрофильное замещение ароматического кольца. Самыми активными в этой реакции являются п-крезол (84%), м-крезол (90%), о-крезол (80%) и резорцин (73%). Отмечено, что п-хлорфенол (18%), п-бромфенол (48%) и п-фторфенол (58%) проявляют менее выраженную активность.

Ключевые слова: гидроксибензойная кислота, калийэтилкарбонат, диоксид углерода, гидрокисарены, п-крезол, м-крезол, о-крезол.

Введение

Синтез органических соединений на основании оксидов углерода - крупная и многообещающая область фундаментального органического синтеза и нефтехимии, которая постоянно развивается, и ее практическая значимость растет с каждым годом. Использование углекислого газа в качестве сырья для основного промышленного органического синтеза позволяет рационально использовать природные ресурсы и успешно решать задачи удовлетворения растущей потребности экономики в вышеуказанной продукции. Следует отметить, что большое значение в охране окружающей среды имеет рациональное использование в производственном процессе оксидов углерода, являющихся многотоннажными вредными выбросами большинства промышленных производств РК (производства карбида кальция, желтого фосфора и др.) [1,2].

Среди природных продуктов и биологически активных соединений важное место занимают ароматические карбоновые кислоты и их производные [3]. В прошлом широко изучалось каталитическое связывание CO₂ с богатой энергией субстратами, такими как эпоксиды, азиридины и амины, с образованием связей C-O или C-N [4,5]. Однако из-за термодинамической стабильности и высокой степени окисления CO₂ его присоединение к ароматическим соединениям осуществляют с помощью реактива Гриньяра (рис. 1а и б) [6-8].

Карбоксилирование по основанию.

Первый пример С-Н карбоксилирования ароматических соединений был разработан немецкими учеными-химиками Кольбе и Шмидтом в 1860-х годах, и этот метод до сих пор широко используется в промышленности. Реакция Кольбе-Шмидта является наиболее популярным методом синтеза аспирина [12,13]. Этот метод является одной из наиболее важных и популярных реакций карбоксилирования, обеспечивающий прямой доступ к салициловым кислотам путем орто С- Н карбоксилирования феноксида CO_2 [14].

Электрофильное ароматическое замещение феноксида CO_2 является наиболее подходящим механизмом для реакции такого типа [15].

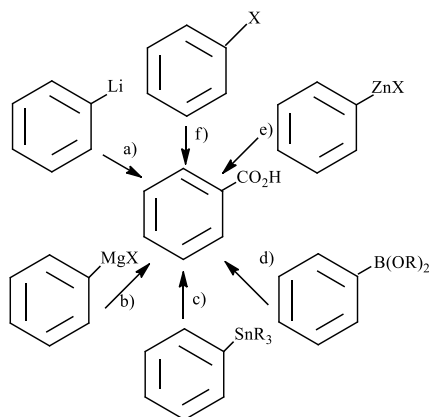


Рисунок 1 – Карбоксилирование металлоорганических соединений

Карбоксилирование кислотами Льюиса.

Среди алкилбензолов для селективного карбоксилирования пригодны только метилбензолы, поскольку другие гомологи оказывают непропорциональное действие при безводной обработке AlCl_3/Al , что приводит к снижению выхода целевых карбоновых кислот (рис. 2) [16].

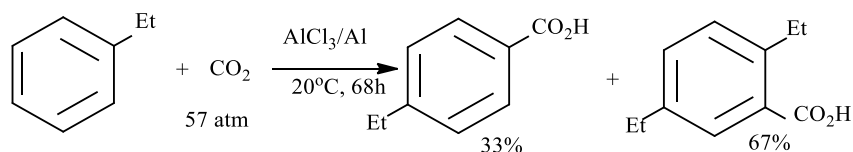


Рисунок 2 – Карбоксилирование AlCl_3/Al -алкилбензолов [16].

Использование алкилкарбоната металла в качестве источника углерода в органическом синтезе.

Реакция Кольбе-Шмидта известна как практическая реакция получения производных салициловой кислоты путем образования углерод-углеродной связи между феноксидом натрия и диоксидом углерода [3].

В качестве метода региоселективного синтеза бензойных кислот стали использовать реакцию карбоксилирования CO_2 , с целью направленного орто-металлирования для получения ароматических и гетероароматических соединений [17].

Гидроксibenзойные кислоты и их производные широко используются на практике. Салициловую кислоту и ее производные (ацетилсалициловую кислоту, салол, п-аминосалициловую кислоту и др.) применяют в качестве биологически активных веществ и фармацевтических препаратов. Использование диоксида углерода в качестве сырья в промышленном органическом синтезе имеет большое значение с точки зрения охраны природы и экономии сырья. Результаты исследований, проводимых в этом направлении, имеют теоретическое значение и актуальность.

Электрофильная природа натрийэтилкарбоната (НЭК) может рассматриваться как аналог процесса Кольбе-Шмидта при синтезе производных салициловой кислоты.

Реакция метилкарбоната натрия с реактивами Гриньяра приводит к образованию карбоновых кислот, а реакция с ариллитиевыми реагентами дает симметричные кетоны. Кроме того, ортогональная реакционная способность метилкарбоната натрия используется в качестве различных металлоорганических нуклеофилов и применяется в однокомпонентном синтезе асимметрических кетонов.

В предыдущих работах исследовательской группы [18] и [19] при карбоксилировании производных фенола алкилкарбонатом натрия и/или калия были определены оптимальные условия реакции и изучено их влияние на выход реакции, а также влияние природы алкильных групп калийалкилкарбонатов на активность карбоксилирования. Эти данные могут быть использованы в лабораторном и промышленном синтезе.

В общем, механохимические реакции Гриньяра с CO_2 и НЭК проводят для получения карбоновых кислот из броморганических соединений. В отличие от стандартных методов этого типа, требуются только две альтернативные смеси эфиров. Интересно, что гидроксид лития действует лучше, чем хлорид лития, который обычно используется в качестве активатора в реакциях Гриньяра. Значительные количества кетонов образуются с помощью метоксизамещенных арилбромидов, в отличие от реакций Гриньяра, протекающих в растворе. Эта реакционная способность менее заметна при использовании НЭК в качестве источника C1 [20,21].

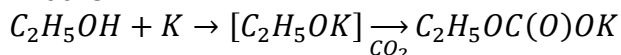
Условия и методы исследования

Эксперименты проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 100 мл, снабженной магнитной мешалкой и нагревательным устройством для поддержания постоянной температуры и использовались следующие реактивы: абсолютный спирт (этанол), CO_2 , 2-аминофенол, резорциновая кислота, п-хлорфенол, п-бромфенол, синтезированный калийэтилкарбонат, фенол, м-крезол, о-крезол, п-крезол, п-фторфенол.

Идентификацию синтезированных соединений осуществляли по результатам детектора температуры плавления (Stuart SMP30, Великобритания), ИК-Фурье-спектроскопии (Nicolet 5700, Thermo Electron Corporation, США) и ЯМР-спектроскопии (Brucker DPX 400).

Синтез калиевой соли этилугольной кислоты.

Для смешивания 200 мл абсолютного этилового спирта и 9,2 г металлического калия использовалась трехгорлая круглодонная колба, снабженная мешалкой и обратным холодильником, а также трубкой для ввода газа. После завершения постепенного погружения калия, на протяжении 2 часов полученная реакционная смесь была барботирована сухим диоксидом углерода. Образовавшийся твердый продукт в виде осадка по завершении реакции был отделен и помещен в осушитель типа вакуум-пистолета (20 мм рт.ст.). Далее, продукт сушили при температуре 50°C в течение 5 часов. В результате было получено 34,4 г (85 %) чистого КЭК. КЭК является мелкокристаллическим веществом белого цвета, с температурой плавления 400°C .



Методика проведения реакции карбоксилирования гидроксиаренов калийэтилкарбонатом (КЭК)

0,0250-0,0270 моль гидроксиарена и 0,0135 моль КЭК поместили в реактор и для создания инертной среды и удаления воздуха, стальной автоклав дважды продували CO_2 . После доведения давления до 10-25 атм, были включены мешалка и нагревательное устройство. Температуру реагирующей смеси повышали до заданной температуры и удерживали в течение нескольких часов. Условия реакции: $T = 120\text{-}215^\circ\text{C}$, $P = 10\text{-}25$ атм, $t = 5\text{-}6$ часов. После окончания процесса автоклав охладили до комнатной температуры и оставили на ночь. На следующий день реакционную смесь в реакторе обрабатывают 25 мл дистиллированной воды (необходимо чтобы смесь полностью растворилась и образовала прозрачный раствор), затем раствор экстрагируют диэтиловым эфиром по 5 мл 3 раза для удаления непрореагировавшего гидроксиарена, после чего используя концентрированную соляную кислоту доводят среду до кислой, $\text{pH} \sim 1$, и фильтруют образовавшийся осадок в фильтре Шотта. Затем сушат в вакуум-пистолете 1 ч. В конце, определяют массу высушенного продукта и рассчитывают практический выход; определяют температуры плавления.

В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование фенола КЭК было получено 0,7956 г (34%) П-гидроксibenзойной кислоты. Условия реакции: $T = 215^\circ\text{C}$, $P = 25$ атм, $t = 5$ часов (4 часа поднимали температуру и удерживали 1 час).

В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование м-крезола КЭК было получено 1,8389 г (90%) 4-метил-2-гидроксibenзойной кислоты. Условия реакции: $T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ атм, $t = 6$ часов (2 часа поднимали температуру и поддерживали 4 часа).

В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование о-крезола КЭК было получено 1,66 г (80%) 3-метил-2-гидроксibenзойной кислоты. Условия реакции: $T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ атм, $t = 6$ часов (4 часа поднимали температуру и держали 2 часа).

В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование п-крезола КЭК было получено 1,7253 г (84%) 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты. Условия реакции: $T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ атм, $t = 6$ часов (4 часа поднимали температуру и держали 2 часа).

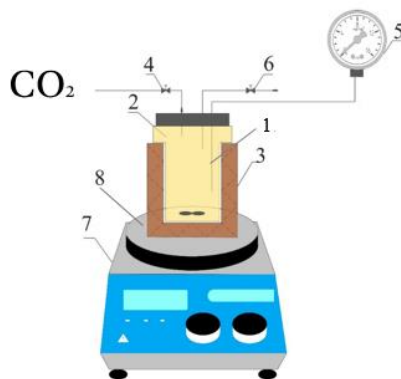
В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование резорцина КЭК было получено 2,2729 г (73%) β -резорциловой кислоты. Условия реакции: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $P = 25$ атм, $t = 5$ часов (4 часа поднимали температуру и удерживали 1 час).

В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование п-фторфенола КЭК было получено 1,2420 г (58%) 4-фтор-2-гидроксibenзойной кислоты. Условия реакции: $T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ атм, $t = 6$ часов (5 часа поднимали температуру и держали 1 час).

В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование п-хлорфенола КЭК было получено 1,3062 г (56%) 4-хлор 2-гидроксibenзойной кислоты. Условия реакции: $T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ атм, $t = 6$ часов (5 часа поднимали температуру и держали 1 час).

В ходе исследования влияния параметров реакции на карбоксилирование п-бромфенола КЭК было получено 1,4268 г (48%) 4-бромной 2-гидроксibenзойной кислоты. Условия реакции: $T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ атм, $t = 6$ часов (5 часа поднимали температуру и держали 1 час).

Как показано на рисунке 3, эксперименты проводили в атмосфере диоксида углерода без применения растворителя. Лабораторная установка покрытая тефлоном 3 и снабжена термопарой позволяющей контролировать температуру 1, микровинтелями для подачи и вывода неиспользованного газа 4,6, манометром 5, электронагревателем оснащенный термостатом 7, магнитной мешалкой 8 и баллоном с углекислым газом. Давление газовой среды после достижения заданного уровня держалось постоянным.



1 – термопара; 2 – автоклав; 3 – тефлоновое покрытие; 4,6 – микровентили подачи и вывода газа CO_2 ; 5 – манометр 7 – электронагреватель; 8 – магнитная мешалка.

Рисунок 3 – Схема установки для проведения реакции карбоксилирования в лабораторных условиях

Результаты исследований и обсуждение научных результатов

Карбоксилирование фенола этилкарбонатом калия (КЭК).

Ниже приведены основные принципы механизма карбоксилирования фенола КЭК:

1. Направление карбоксилирования фенола зависит от природы щелочных металлов первичной соли алкилкарбоновых кислот, природы и температуры газа, в котором осуществляется реакция карбоксилирования.

2. На реакцию влияет давление газовой среды.

3. Карбоксилирование фенола НЭК в CO_2 при 180°C , региоселективным карбоксилированием в орто-положение образуется салициловая кислота.

4. При карбоксилировании фенола КЭК при температуре 180°C образуется п-гидроксibenзойная салициловая кислота.

Результаты, полученные при определении оптимальных условий карбоксилирования фенола КЭК в исследуемой реакции, представлены в табл. 1. Реакцию проводили в лабораторном автоклаве в атмосфере углекислого газа без присутствия растворителя. Реакция протекает с образованием селективной п-гидроксибензойной кислоты.

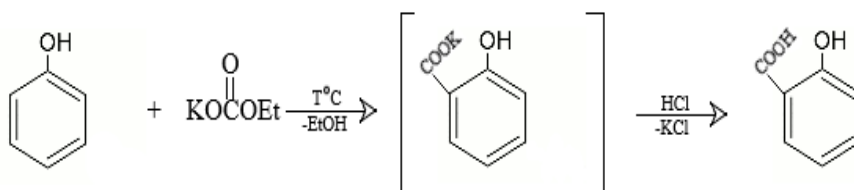


Таблица 1 – Относительный показатель выхода продуктов карбоксилирования гидроксиаренов КЭК

№	Субстрат	[Субстрат]:[КЭК]	T, °C	P _{CO2} , атм.	t, ч.	Выход продукта, %
1	Резорцин	2:1	120	25	5(4+1)	73
2	Фенол	2:1	160	25	5(4+1)	28
3	М-крезол	2:1	180	25	5(4+1)	81
4	Фенол	2:1	215	25	5(4+1)	34

Как показано в таблице 1, для сравнения экспериментов мы установили давление P=25 атм, соотношение исходных реагентов [Субстрат]:[КЭК] равным 2:1, температуру T = 120-215°C. В результате этих параметров выход продукта, образующегося при реакции м-крезола с КЭК, составил 81%. Установлено, что температура реакции влияет на выход продукта. Температура плавления продукта (β-резорциловая кислота), образующегося в результате реакции карбоксилирования резорцина с КЭК, после перекристаллизации составила 223-224°C. Температура 180°C являлась оптимальной в процессе карбоксилирования м-крезола из гидроксиаренов КЭК и давала выход 81%.

Определение продукта карбоксилирования фенола с КЭК проводили по температуре плавления и данным ЯМР-спектроскопии (рис. 4, 5). Данные ЯМР-спектра соответствует со структурой 2-гидроксибензойной кислоты.

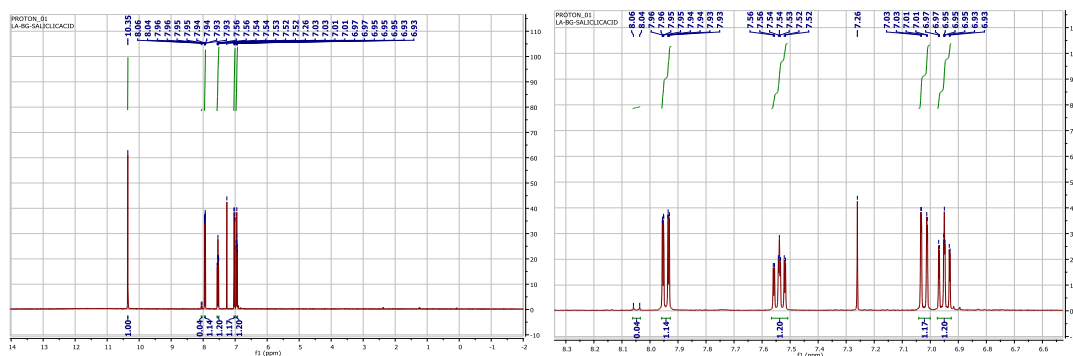


Рисунок 4 – Спектр ЯМР-Н¹ 2-гидроксибензойной кислоты

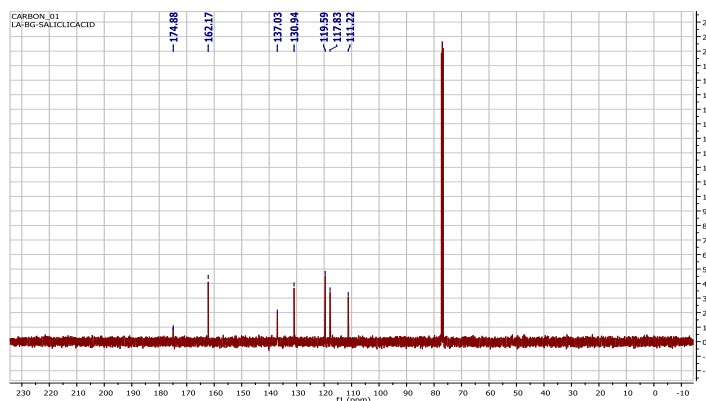
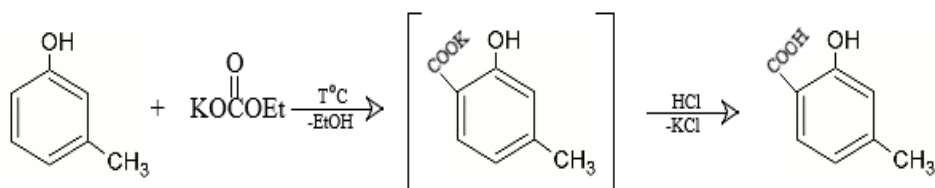


Рисунок 5 – Спектр ЯМР-С¹³ 2-гидроксибензойной кислоты

Карбоксилирование м-крезола этилкарбонатом калия (КЭК)



Реакцию проводили по описанной выше методике на лабораторной установке автоклавного типа в среде углекислого газа без использования растворителей (табл. 1). Было обнаружено, что реакция протекает селективно с образованием только 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты.

На основании результатов, полученных в таблице 2, можно сделать вывод, что время удерживания температуры оказывает ощутимое влияние на выход продукта. Через четыре часа выход продукта составил 90%. Наиболее оптимальные результаты, полученные для м-крезола, составляют 10 атм. давление, температура 180°C и время реакции 2 часа при повышении температуры и 4 часа при удержании оптимальной температуры.

Таблица 2 – Отношение времени реакции при одной температуре к выходу целевого продукта при реакции карбоксилирования м-крезола с КЭК

№	Условия реакции				Выход 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты, %
	Соотношение первичных реагентов [м-крезол]:[КЭК]	T, °C	P _{CO2} , атм.	T, ч.	
1	2:1	180	10	6(4+2)	86,0
2	2:1	180	10	6(3+3)	71,0
3	2:1	180	10	6(5+1)	77,0
4	2:1	180	10	6(2+4)	90,0

Установлено что КЭК может использоваться как в синтезе ценных крезотиновых кислот, так и в качестве карбоксилируемого реагента в реакции карбоксилирования м-крезола. Как показано, карбоксилирование м-крезола калийэтилкарбонатом проходит селективно с получением 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты. Определена температура плавления полученного продукта (T_п=176-179°C), после перекристаллизации была изучена обратная температура плавления (T_п = 176-178 °C).

В таблице 3 приведены выходы продуктов, образующихся в реакции карбоксилирования изомеров крезоло КЭК. Здесь соотношение [м-крезол]:[КЭК] - 2:1, температура около 180°C, под давлением 10 атм.. Оптимальным является повышение температуры реакции в течение 4 часов и удерживание ее в течение 2 часов, так выход составил 90%. Образовавшийся продукт представляет собой 4-метил-2-гидроксибензойную кислоту. Определение полученного продукта проводили по температуре плавления и данным ЯМР-спектроскопии (рис. 6а и б). Данные ЯМР-спектра соответствуют структуре 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты.

Таблица 3 – Относительные выходы при реакции карбоксилирования производных крезола с КЭК

№	Субстрат	[Субстрат]:[КЭК]	T, °C	P _{CO2} , атм.	t, ч.	Выход продукта, %
1	о-крезол	2:1	180	10	6(4+2)	80
2	п-крезол	2:1	180	10	6(4+2)	84
3	м-крезол	2:1	180	10	6(4+2)	90

На ход реакции электрофильного замещения фенольных производных сильно влияют природа и положение заместителей в ароматическом кольце. С целью определения активности производных фенола, карбоксилирование п-хлорфенола, п-бромфенола, п-фторфенола проводили на основе оптимальных условий проведения реакции карбоксилирования м-крезола. Параметры п-фторфенола оказались оптимальными среди производных фенола: (T=180°C, P_{CO2} =10, t=6 ч, [п-фторфенол]:[КЭК]=2:1. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.

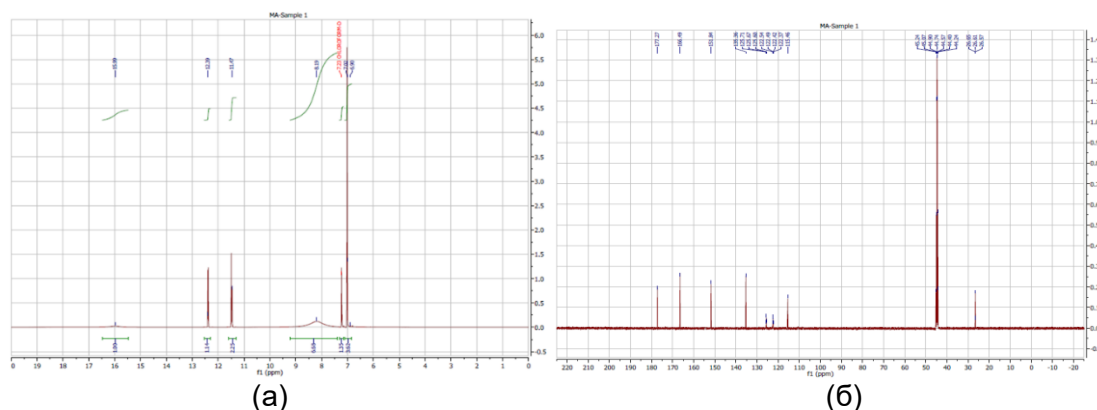


Рисунок 6 – (а) Спектр ЯМР-Н¹ 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты; (б) Спектр ЯМР С¹³ 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты

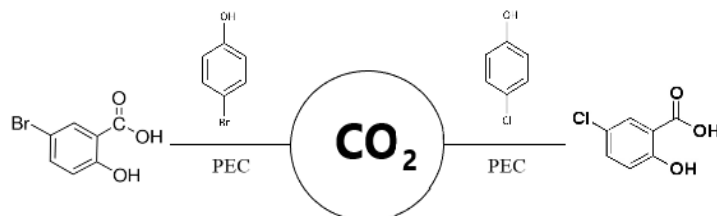


Рисунок 7 – Схема карбоксилирования хлорфенола и бромфенола

Таблица 4 – Параметры реакции карбоксилирования производных фенола КЭК

№	Субстрат	[Субстрат]:[КЭК]	T, °C	P _{CO2} , атм.	t, ч.	Выход продукта, %
1	п-хлорфенол	2:1	180	10	6(5+1)	18
2	п-бромфенол	2:1	180	10	6(5+1)	48
3	п-фторфенол	2:1	180	10	6(5+1)	58

Как видно из таблицы 5, реакция карбоксилирования протекает при T=180°C, P_{CO2}=10 атм., t=6 часов. При соотношении [п-бромфенол]:[КЭК]=2:1 выход реакции является относительно высоким – 48%. Можно сделать вывод, что большое количество п-бромфенола не влияет на рост выхода реакции.

Таблица 5 – Реакция $T=180^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=10$ атм., $t=6$ ч. Влияние соотношения п-бромфенола и карбоксилирующего реагента на выход целевого продукта

№	Условия реакции				Выход 4-бром-2-гидроксibenзойной кислоты, %
	Соотношение п-бромфенола и карбоксилирующего реагента [п-бромфенол]:[КЭК]	$T, ^{\circ}\text{C}$	P_{CO_2} , атм.	t , ч.	
1	1:1	180	10	6(5+1)	23,0
2	2:1	180	10	6(5+1)	48,0
3	3:1	180	10	6(5+1)	17,0

Заключение

Таким образом, была установлена возможность использования КЭК в синтезе ценных крезотиновых кислот и в качестве карбоксилируемого реагента в реакции карбоксилирования фенола и его производных (крезола и др.).

1. Определены оптимальные условия карбоксилирования м-крезола КЭК: [соотношение субстрата и КЭК]=[2:1]; $T=180^{\circ}\text{C}$; $P=10$ атм.; $t=6$ ч.. Было обнаружено, что карбоксилирование м-крезола происходит избирательно с образованием 4-метил-2-гидроксibenзойной кислоты (90%).

2. Определено влияние природы и положения заместителей в фенольном кольце на выход целевых продуктов в реакции карбоксилирования КЭК. В результате, были установлены оптимальные параметры проведения процесса. Полученные в работе научные результаты могут быть использованы при создании лабораторных и промышленных методов синтеза практически ценных гидроксibenзойных кислот и их производных.

3. Установлено, что карбоксилирование производных фенола КЭК протекает по законам электрофильного замещения ароматического кольца. Наиболее активны в этой реакции п-крезол (84%), м-крезол (90%), о-крезол (80%) и резорцин (73%). Умеренную активность проявляют п-хлорфенол (18%), п-бромфенол (48%) и п-фторфенол (58%).

Список литературы

1. Aresta M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock / M. Aresta – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 406 p.
2. Cai X. Direct Carboxylative Reactions for the Transformation of Carbon Dioxide into Carboxylic Acids and Derivatives / X. Cai, B. Xie // Synthesis. – 2013. – Vol. 45, № 24. – P. 3305-3324.
3. Luo J. C – H carboxylation of aromatic compounds via CO₂ fixation / J. Luo, I. Larrosa // ChemSusChem. – 2009. – Vol. 19. – P. 6686.
4. Sakakura T. Transformation of Carbon Dioxide / T. Sakakura, J. Choi, H. Yasuda // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 2365.
5. Luo Y. Catalysis Conversion of Carbon Dioxide and Epoxides by Tetrahydroxydiboron To Prepare Cyclic Carbonates / Y. Luo, F. Chen, H. Zhang et al // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 88, № 22. – P. 15717-15725.
6. Nagaki A. Extremely Fast Gas / Liquid Reactions in Flow Microreactors : Carboxylation of Short-Lived Organolithiums / A. Nagaki, Y. Takahashi, J. Yoshida // ChemPubSoc. – 2014. – Vol. 20. – P. 1-5.
7. Site-selective electrochemical carboxylation of aromatic C(sp²)-H bonds with CO₂ / R. Zhao, M. Burke, Z. Lin et al // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – 2023. – Vol. 7, № 100377. – P. 100377.
8. Nocito F. Carboxylation Reaction Based on the Direct and Indirect Uses of CO : Sustainable Syntheses of C-CO , O-CO, and N-CO Bonds / F. Nocito, A. Dibenedetto // Industrial Arene Chemistry. – 2023. – Vol. Chapter 1. – P. 807-847.
9. Li D. Palladium-Catalyzed Carbonylation of Aryl Bromides with Carbon Dioxide To Access Aryl Carboxylic Acids under Mild Conditions / D. Li, L. Wei, C. Qi et al // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 88, № 8. – P. 5205-5211.
10. Higuchi Y. Palladium-Catalyzed Intramolecular Arylative Carboxylation of Allenes with CO₂ for the Construction of 3-Substituted Indole-2-carboxylic Acids / Y. Higuchi, T. Mita, Y. Sato // Organic Letters. – 2017. – Vol. 19, № 10. – P. 2710-2713.
11. Vadivelu P. Density Functional Theory Study on [Ni(1,10-Phenanthroline)]-Catalyzed Reductive Carboxylation of Alkyl and Aryl Halides with CO₂: Effect of the Lewis Acid and β -H

- Elimination Side Reaction in the Crucial CO₂ Insertion Step / P. Vadivelu, K. Ganesan // Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 61, № 48. – P. 19463-19474.
12. Kolbe H. Ueber Synthese der Salicylsäure. / H. Kolbe // Justus Liebigs Ann. Chem. – 2006. – Vol. 113. – P. 125-127.
13. Kolbe-Schmitt type reaction under ambient conditions mediated by an organic base / Y. Sadamitsu, A. Okumura, K. Saito, T. Yamada // Chemical Communications. – Royal Society of Chemistry, 2019. – Vol. 55. – P. 9837-9840.
14. Lindsey A.S. The Kolbe-Schmitt Reaction / A.S. Lindsey, H. Jeskey // Chem. Rev. – 1957. – Vol. 57, № 4. – P. 583-620.
15. Zhang L. Catalytic C(sp)-H carboxylation with CO₂ / L. Zhang, E.-Q. Gao // Coordination Chemistry Reviews. – 2023. – Vol. 486. – P. 215138.
16. Gu M. Carboxylation of Aromatics by CO₂ under “Si/Al Based Frustrated Lewis Pairs” Catalytic System / M. Gu, Z. Cheng // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 3, № 1. – P. 103-108.
17. Direct carboxylation of simple arenes with CO₂ through a rhodium-catalyzed C – H bond / T. Suga, H. Mizuno, J. Takaya, N. Iwasawa // Chemical Communications. – Royal Society of Chemistry, 2014. – Vol. 50, № 92. – P. 14360-14363.
18. Suerbaev Kh.A. Carboxylation of o-, m-, and p-chlorophenols with sodium ethyl carbonate / Kh.A. Suerbaev, E.G. Chepaikin, N. Kudaibergenov // Petroleum Chemistry. – 2017. – Vol. 57, № 5. – P. 436-440.
19. Carboxylation of hydroxyarenes with potassium ethyl carbonate / Kh. Suerbaev, K. Shalmagambetov, G. Zh. Seitenova, F. Kanapieva // News of The National Academy of Sciences of The Republic of Kazakhstan-Series Chemistry and Technology. – 2020. – № 4. – P. 96-103.
20. Transition-metal-free CO₂ fixation into new carbon-carbon bonds / M. Bonchio, A. Cherubini-cell, J. Mateos et al // ChemSusChem. – 2018. – Vol. 11, № 18. – P. 3056-3070.
21. Mechanochemical vs Wet Approach for Directing CO₂ Capture toward Various Carbonate and Bicarbonate Networks / M.K.D.K. Leszczyński, M. Terlecki, I. Justyniak et al // Sustainable Chem. Eng. – 2022. – Vol. 10, № 14. – P. 4374-4380.

Н.Ж. Құдайбергенов, Ф.М. Канапиева, Г.Ж. Жақсылықова, А.Е. Аликеева*, Т. Серік

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
050040, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., әл-Фараби даң., 71

*e-mail: alu.alikeeva@mail.ru

ГИДРОКСИАРЕНДЕРДІ АЛКИЛКӨМІР ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ КАЛИЙ ТҰЗДАРЫМЕН КАРБОКСИЛДЕУ

Мақалада зерттеу нәтижелері бойынша калий этилкарбонатын фенолды және оның туындыларын (крезол және т.б.) карбоксилдеу реакциясында карбоксилдеуші реагент ретінде қолдануға болатындығы көрсетілді. м-Крезолды калий этилкарбонатымен карбоксилдеудің оңтайлы шарттары анықталды: [субстрат пен калий этилкарбонатының қатынасы]=[2:1]; T=180 °C; P=10 атм.; t=6 сағ. м-крезолдың карбоксилденуі 4-метил-2-гидроксибензой қышқылын (90%) түзу үшін таңдамалы түрде жүретіні анықталды. Фенил сақинасындағы алмастырғыштардың табиғаты мен орналасуының мақсатты өнімдердің шығымына әсерін анықтау үшін фенолдың әртүрлі туындыларын калий этилкарбонатымен карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде карбоксилдеу реакциясын жүргізу арқылы оңтайлы параметрлер анықталды. Осы жұмыста алынған ғылыми нәтижелерді іс жүзінде құнды гидроксибензой қышқылдары мен олардың туындыларын синтездеудің зертханалық және өнеркәсіптік әдістерін жасау үшін пайдалануға болады. Фенол туындыларының калий-этилкарбонатпен карбоксилденуі ароматты сақинаның электрофильді алмастыру заңдарына сәйкес жүретіні анықталды. Бұл реакциядағы ең белсенді: п-крезол (84%), м-крезол (90%), о-крезол (80%) және резорцинол (73%). Қалыпты белсенділікті п-хлорфенол (18%), п-бромфенол (48%) және п-фторфенол (58%) көрсетті.

Түйін сөздер: гидроксибензой қышқылы, калийэтилкарбонат, көміртек диоксиді, гидрокисарендер, п-крезол, м-крезол, о-крезол.

CARBOXYLATION OF HYDROXYARENES WITH POTASSIUM SALTS OF ALKYLCARBONIC ACID

In this article it was demonstrated that potassium ethyl carbonate can be successfully utilized within the phenol and its derivatives carboxylation. The optimal reaction conditions for m-cresol were determined: substrate to potassium ethyl carbonate ratio 2:1, temperature 180°C, pressure 10 atmospheres and reaction time 6 hours. Importantly, the carboxylation of m-cresol is selective and resulted in the obtaining of 4-methyl-2-hydroxybenzoic acid in 90% yield.

To study the impact of the nature and location of substituents in the phenyl ring on the yield of the desired products, carboxylation reactions of various phenol derivatives were carried out with the use of potassium ethyl carbonate. As a result of the investigation, the optimal carboxylation reaction parameters for each of the phenol derivatives were determined.

This study may have practical applications in the development of laboratory and manufacturing approaches for the synthesizing of valuable hydroxybenzoic acids and their derivatives. It was discovered that carboxylation of phenol derivatives by potassium ethyl carbonate occurs via electrophilic substitution of the aromatic ring. The most active in this reaction are p-cresol (84%), m-cresol (90%), o-cresol (80%) and resorcinol (73%). It was observed that p-chlorophenol (18%), p-bromophenol (48%) and p-fluorophenol (58%) showed less pronounced activity.

Key words: hydroxybenzoic acid, potassium ethyl carbonate, carbon dioxide, hydroxysarenes, p-cresol, m-cresol, o-cresol.

Сведения об авторах

Нурболат Жарылкасынович Кудайбергенов – PhD, старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии факультета химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: nuka1991@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4641-6779>.

Фатима Мухидиновна Канапиева – кандидат химических наук, и.о. доцента кафедры физической химии, катализа и нефтехимии факультета химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: fatima31@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-3117>.

Гулбану Жаксылыковна Жаксылыкова – асс. профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии факультета химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: banu.81@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2390-0688>.

Алуа Аликеева* – магистрант 2 года обучения кафедры физической химии, катализа и нефтехимии факультета химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: alu.alikeyeva@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5149-2957>.

Талгар Серик – магистрант 1 года обучения кафедры физической химии, катализа и нефтехимии факультета химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: talgarserik0@gmail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3571-3622>.

Авторлар туралы мәліметтер

Нұрболат Жарылқасынұлы Құдайбергенов – PhD, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінің Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасының аға оқытушысы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: nuka1991@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4641-6779>.

Фатима Мухидиновна Канапиева – химия ғылымдарының кандидаты, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінің физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасының доцентінің м. а., Алматы қ.,

Қазақстан Республикасы, e-mail: fatima31@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-3117>.

Гүлбану Жақсылыққызы Жақсылықова – әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінің физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Алматы қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: banu.81@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2390-0688>.

Алуа Аликеева* – әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінің физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасының 2-курс магистранты, Алматы қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: alu.alikeyeva@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5149-2957>.

Талғар Серік – әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінің физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасының 1-курс магистранты, Алматы қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: talgarserik0@gmail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3571-3622>.

Information about the authors

Nurbolat Kudaibergenov – PhD, senior lecturer, department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, faculty of chemistry and chemical technology, Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: nuka1991@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4641-6779>.

Fatima Kanapiyeva – Candidate of Chemical Sciences, acting assistant professor of the Department of Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: fatima31@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-3117>.

Gulbanu Zhaksylykova – Associate Professor, Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, faculty of chemistry and chemical technology, Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: banu.81@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2390-0688>.

Alua Alikeyeva* – Master of 2nd year, Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, faculty of chemistry and chemical technology, Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: alu.alikeyeva@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5149-2957>.

Talgar Serik – Master of 1st year, Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, faculty of chemistry and chemical technology, Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: talgarserik0@gmail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3571-3622>.

Поступила в редакцию 03.02.2024
Поступила после доработки 15.02.2024
Принята к публикации 18.02.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-1(13)-48

FTAXP: 87.21.09



Д.Х. Юлдашбек

Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті,
161200, Қазақстан Республикасы, Түркістан, Саттарханов даңғылы, 29/3
e-mail: davlat.yuldashbek@ayu.edu.kz

СҰР ТОПЫРАҚ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ДЕГИДРОГЕНАЗА ФЕРМЕНТІНІҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ МЫРЫШТЫҢ ӘСЕРІ

Аңдатпа: Бұл зерттеу жұмысында мырыштың «топырақ-өсімдік» жүйесінде уыттылығы жоғары элемент ретіндегі рөлі және сұр топырақ құрамындағы