

Исследование каталитической активности K_2CO_3 в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом

Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М.*,
Жаксылықова Г.Ж., Құдайбергенов Н.Ж.,
Кожакмет М.К.

Центр физико-химических методов исследований и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: kairshan@yandex.ru

В настоящей работе исследована каталитическая активность K_2CO_3 в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом. Была поставлена задача разработки нового эффективного способа получения салициловой кислоты, которая находит широкое применение в качестве фармацевтических и других препаратов, а также в качестве эффективных стимуляторов роста растений применяемых в сельском хозяйстве. Наиболее распространенным способом синтеза салициловой кислоты является карбоксилирование фенола по реакции Кольбе-Шмидта, который имеет ряд серьезных недостатков. Одним из альтернативных методов является применение щелочных солей моноэфиров угольной кислоты в качестве карбоксилирующего реагента фенола. С целью усовершенствования способа получения салициловой кислоты впервые была исследована каталитическая активность катализатора K_2CO_3 в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом. Изучено влияние параметров проведения процесса (температура, давление, продолжительность реакции, соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту) на выход целевого продукта. Найденны оптимальные условия проведения процесса: $T=160^\circ C$, $P_{CO_2}=10$ атм, $\tau=7(4+3)$ ч., $[K_2CO_3]:[H_2K]=0,07:1$, при котором выход целевого продукта составил 80%. Были определены выходы целевого продукта карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в присутствии и без K_2CO_3 . Найденно, что K_2CO_3 проявляет каталитическую активность в данной реакции карбоксилирования.

Ключевые слова: карбоксилирование; фенол; натрийэтилкарбонат; карбонат калия; салициловая кислота.

Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында K_2CO_3 -тің каталитикалық активтілігін зерттеу

Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М.*,
Жаксылықова Г.Ж., Құдайбергенов Н.Ж.,
Қожакмет М.Қ.

Физико-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: kairshan@yandex.ru

Жұмыста фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында K_2CO_3 -тің каталитикалық активтілігі зерттелген. Фармацевтикалық және өсімдіктердің өсуіне қуаттандырығыш ретінде ауыл шаруашылығында және т.б. препараттарда кеңінен қолданыс табатын салицил қышқылын алудың жаңа, оңтайлы әдісін жасау мақсаты қойылды. Салицил қышқылын алудың ең кең таралған әдісі Кольбе-Шмидт реакциясы бойынша сілтілік металдардың феноляттарын карбоксилдеу болып саналады, бірақ оның бірнеше маңызды кемшіліктері бар. Осы әдістердің бірі – фенолдарды карбоксилдеу реагенті ретінде көмір қышқылының сілтілік тұздарының моноэфирлерін қолдану болып табылады. Салицил қышқылын алудың жаңа тәсілін дамыту мақсатында фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында K_2CO_3 катализаторының каталитикалық активтілігі зерттелді. Процесті жүргізудің параметрлерінің әсері зерттелген (температура, қысым, реакцияның жүру уақыты, катализатор мен карбоксилдеуші реагенттің қатынасы). Процесті жүзеге асырудың оңтайлы жағдайлары табылды: $T=160^\circ C$, $P_{CO_2}=10$ атм, $\tau=7(4+3)$ ч., $[K_2CO_3]:[H_2K]=0,07:1$, мақсатты өнім шығымы 80,0%. Фенолды натрийэтилкарбонатпен K_2CO_3 катализаторы қатысында және қатысынсыз карбоксилдеу реакциясының мақсатты өнім шығымы анықталды. Карбоксилдеу реакциясында K_2CO_3 -дың каталитикалық белсенділік көрсететіні анықталды.

Түйін сөздер: карбоксилдеу; фенол; натрийэтилкарбонат; калий карбонаты; салицил қышқылы.

Investigation of the catalytic activity of K_2CO_3 in the carboxylation reaction of phenol with sodium ethyl carbonate

Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M.*,
Zhaksylykova G.Zh., Kudaibergenov N.Zh.,
Kozhakhmet M.K.

Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: kairshan@yandex.ru

The catalytic activity of K_2CO_3 in the carboxylation reaction of phenol with sodium ethyl carbonate has been investigated. The aim of the research was to develop a new efficient method for producing salicylic acid which is widely used in pharmaceuticals and other type preparations, also used in agriculture as an effective plant growth promoter. The most widespread synthesis method of salicylic acid is the Kolbe-Schmitt of phenol carboxylation, but it has a number of serious disadvantages. One of the alternative methods is the use of alkali metal salts of mono ethers of the carbonic acids as carboxylating agents in the carboxylation of phenol. In order to improve the method of production of salicylic acid, the catalytic activity of the K_2CO_3 catalyst at the carboxylation of phenol with sodium ethyl carbonate was studied for the first time. The effect of the process parameters (temperature, pressure, reaction time, ratio of catalyst to carboxylating agent) on the yield of the target product was studied. It was found optimal conditions: $T=160^\circ C$, $P_{CO_2}=10$ atm, $\tau=7(4+3)$ h, $[K_2CO_3]:[SEC]=0.07:1$ at which the yield of the target product was 80%. The yields of the target product at phenol carboxylation with sodium ethyl carbonate in the presence and without K_2CO_3 were determined. It was found that K_2CO_3 shows the catalytic activity during carboxylation reaction.

Keywords: carboxylation; phenol; sodium ethyl carbonate; potassium carbonate; salicylic acid.



Исследование каталитической активности K_2CO_3 в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом

Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М.*, Жаксылыкова Г.Ж.,
Кудайбергенов Н.Ж., Кожамет М.К.

Центр физико-химических методов исследований и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: kairshan@yandex.ru

1. Введение

В последнее время вызывает большой интерес проблема использования диоксида углерода в качестве источника углерода в органическом синтезе. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также важное природоохранное значение, так как является одним из путей снижения антропогенных выбросов диоксида углерода – главного компонента парниковых газов, в атмосферу. Одним из наиболее перспективных направлений использования диоксида углерода в органическом синтезе является синтез на его основе карбоновых кислот и их производных. Примерами промышленного применения диоксида углерода в данном направлении являются синтез карбамида взаимодействием диоксида углерода и аммиака и производство салициловой кислоты карбоксилированием фенолята натрия диоксидом углерода.

Молекула диоксида углерода является инертной и подавляющее большинство реакции с участием диоксида углерода протекает в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса). Авторами [1] было произведено прямое и региоселективное карбоксилирование конденсированных ароматических соединений диоксидом углерода с помощью кислоты Льюиса. Таким образом, обработка нафталина, антрацена и фенантрена диоксидом углерода (3,0 МПа) в бензоле при 40°C в присутствии $AlBr_3$ дает 1-нафтоиную кислоту, 9-антраценкарбоновую кислоту и 9-фенантренкарбоновую кислоту в качестве единственного кислотного продукта с выходами 43, 20 и 34%, соответственно.

Региоселективная функционализация конденсированного ароматического соединения, имеющего множество реакционных участков с одинаковой реакционной способностью, является сложной задачей. Хотя карбоксигруппа и является важной группой в органической химии, ароматические карбоновые кислоты, как правило, получают косвенными методами, такими как введение боковых алкильных цепей с последующим окислением или образованием арилметаллических соединений для дальнейшего добавления диоксида углерода, поскольку довольно трудно заменить ароматический водород на карбокси группу. К таким прямым процессам карбоксилирования, относятся ацилирование Фриделя-Крафтса фосгеном или его синтетическими эквивалентами [1,2], каталитическое карбоксилирование монооксидом или диоксидом углерода с помощью палладия (II) [3], карбоксилирование ароматических анионных радикалов, образующихся в результате химических или электрохимических реакций, восстановлением или фотоиндуцированным переносом электрона [4], добавление дикарбоксилметильного радикала, образующегося из малоновой кислоты и ацетата марганца (III), последующим превращением полученной дикарбоновой кислоты [5], и катализируемое кадмием (II) транскарбоксилирование щелочным металлом солей ароматических карбоновых кислот [6]. Однако они обладают низким выходом и недостаточной региоселективностью [7]. В ходе данных исследований реакций гетерокумуленов, катализируемых кислотой Льюиса [8] было обнаружено, что конденсированные ароматические соединения могут быть непосредственно и

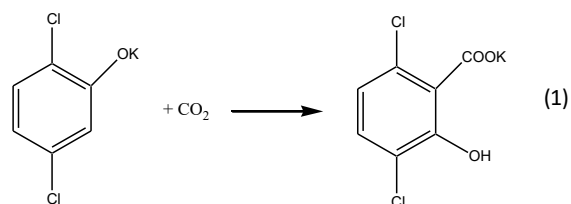
региоселективно карбоксилироваться с диоксидом углерода в присутствии кислоты Льюиса. Внимательное изучение литературы показало, что Норриси и другие, сообщили о прототипе еще в 1940 г [9]. Они обнаружили, что мезитилен реагировал с диоксидом углерода в присутствии $AlBr_3$ с образованием 2,4,6-триметилбензойной кислоты с выходом 27%, что сопровождалось ацилированием субстрата Фриделя-Крафтса бензойной кислотой до получения ди-2,4,6-триметилфенилкетона с выходом 45%. Несмотря на потенциальную важность реакции Норриса, после этого она лишь в редких случаях появлялась в разных работах [10]. В данной работе сообщаются предварительные результаты этого очевидного карбоксилирования типа Фриделя-Крафтса конденсированных ароматических соединений [11].

Конденсированные ароматические соединения могут быть карбоксилированы с диоксидом углерода с помощью кислоты Льюиса. Высокая региоселективность и относительно хорошие выходы продукта характерны для этой реакции, которая может конкурировать с традиционным многоэтапным синтезом этих карбоновых кислот.

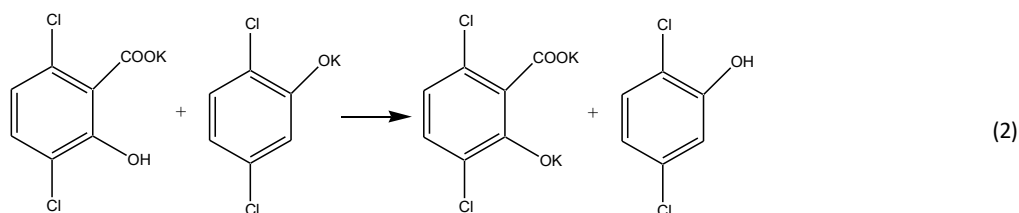
Как промотированная основанием реакция карбоксилирования Кольбе-Шмидта, механизм синтеза производных салициловой кислоты из фенолов с CO_2 в промышленности до сих пор остается неясным, даже по настоящее время. В статье [12] был исследован синтез 3,6-дихлорсалициловой кислоты (3,6-ДХСК) из 2,5-дихлорфеноксида и CO_2 в присутствии K_2CO_3 . Авторы показывают, что реакция может протекать сама по себе, но с меньшей скоростью, а также с более низким выходом по сравнению со случаем с добавлением K_2CO_3 . Однако выход 3,6-ДХСК лишь незначительно зависит от размера K_2CO_3 , что не может быть объяснено с точки зрения каталитического эффекта. Следовательно, K_2CO_3 может, с одной стороны, действовать как катализатор активации CO_2 , так что реакция может быть ускорена, с другой стороны, он также действует как сореагент при депротонировании фенола, образующегося в результате побочной реакции, до феноксида, который в дальнейшем превращается в салицилат.

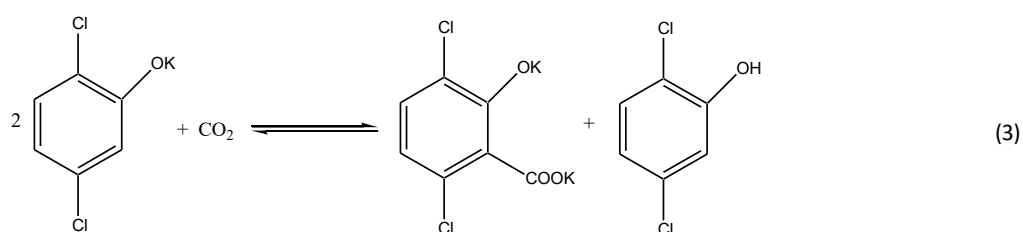
3,6-дихлорсалициловая кислота (3,6-ДХСК) является основным промежуточным продуктом в производстве 3,6-дихлор-2-метоксибензойной кислоты, гербицида бензойной кислоты, широко используемого для борьбы с

широколиственными сорняками и несколькими травянистыми растениями [13]. 3,6-ДХСК также используется для синтеза некоторых химических веществ, таких как хемилюминесцентные, фармацевтические препараты и пигменты. По сравнению с некоторыми другими путями синтеза из 1,2,4-трихлорбензола и 2,5-дихлоранилина реакция Кольбе-Шмидта является наиболее распространенной для получения ароматических гидроксильных карбоновых кислот, благодаря высокой чистоте продукта, а также как широкая доступность материала источника [14]. Обычно 3,6-ДХСК получают карбоксилированием 2,5-дихлорфеноксида ($2,5-Cl_2PhOK$), дегидратированного продукта 2,5-дихлорфенола ($2,5-ДХФ$), с диоксидом углерода в органических растворителях, при повышенных давлениях, как показано в формуле (1):



Предполагается, что при высоких температурах побочная реакция Кольбе-Шмидта будет иметь место, как представлено в формуле (2) [7,14], в котором монометаллический салицилат может быть далее превращен в диметаллический салицилат с образованием эквимольного фенола. В предыдущем исследовании авторов данной работы по синтезу 3,6-ДХСК по реакции Кольбе-Шмидта [15] было подтверждено, что побочная реакция может полностью протекать через механизм переноса протона Бренстеда – Лоури и, следовательно, общее стехиометрическое уравнение синтеза 3,6-ДХСК по реакции Кольбе-Шмидта можно записать в виде уравнения (3) суммируя уравнения (1) и (2), что означает, что теоретический максимальный выход 3,6-ДХСК составляет всего 50%. Считается, что этот низкий выход является результатом побочной реакции; следовательно, ключевым методом повышения выхода 3,6-ДХСК является превращение 2,5-ДХФ, полученного в результате вспомогательной реакции, в $2,5-Cl_2PhOK$, который далее может быть карбоксилирован [16-18].





На основании экспериментальных исследований кристаллической структуры карбоната калия, проведенных Idemoto и др. [19] и Veht и др. В [20] была оптимизирована геометрическая структура фазы тела K_2CO_3 . Оптимизированная структура порошкового кристалла показана на рисунке 1. Основная масса K_2CO_3 принадлежит пространственной группе $\text{P}121/\text{c}1$ с четырьмя формульными единицами в примитивной ячейке. Его (001) поверхность имеет самую низкую поверхностную энергию, где реакция наиболее вероятна [21]. Диоксид углерода легко активируется на месте основания благодаря его слабой электроаффинности. Анализ распределения электронной плотности поверхности K_2CO_3 (001) показан на рисунке 2, на котором также указан потенциальный базовый центр Льюиса: красная петля является центром, обогащенным электронами. Следовательно, верхняя сторона атома калия, мостовой центр и полая сторона атомов кислорода, вероятно, будут активными центрами для CO_2 .

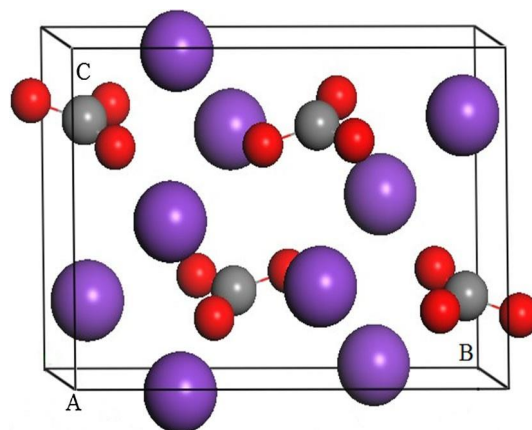


Рисунок 1 – Оптимизированная кристаллическая структура объемного K_2CO_3

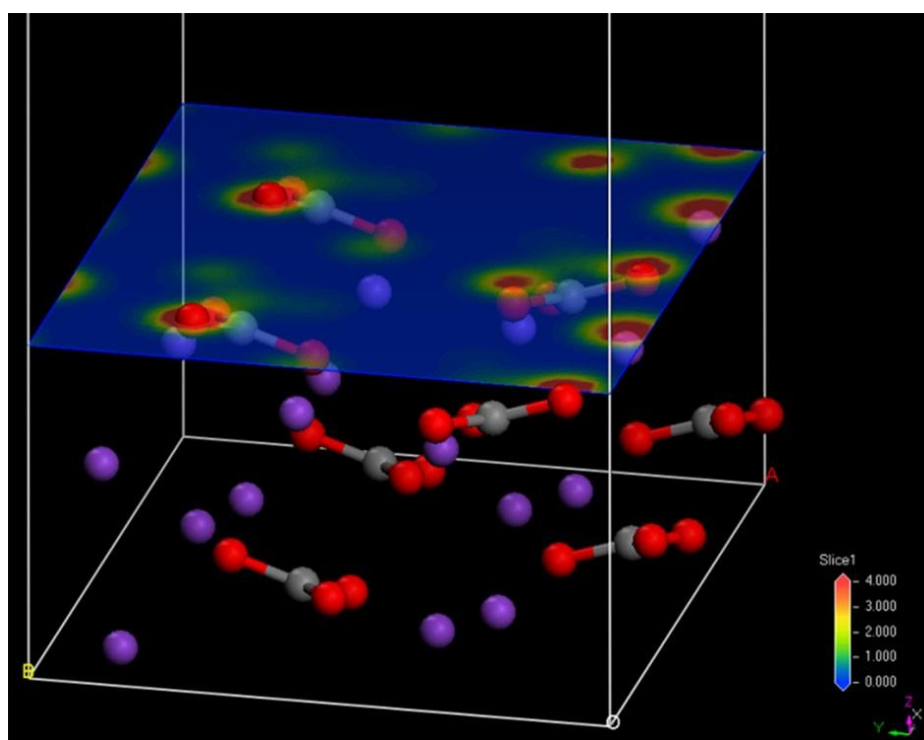


Рисунок 2 – Электронное распределение плотности поверхности (001) K_2CO_3

Возможная структура CO_2 , адсорбированного на поверхности (001), была оптимизирована. Согласно исследованию [22] Сейферта и др. по адсорбции CO_2 на поверхности хрома, состояния адсорбции CO_2 на поверхности оксида металла можно обобщить в виде пяти конфигураций:

(1) один атом кислорода CO_2 перпендикулярно связан с атомом металла на поверхности, CO_2 остается линейной структурой;

(2) атом углерода CO_2 адсорбируется на верхнем участке поверхностных атомов металла с образованием монодентатного карбоната;

(3) и атом углерода, и один атом кислорода CO_2 взаимодействуют с поверхностью, образуя бидентатный карбонат;

(4) оба атома кислорода CO_2 связаны с атомами металла соответственно, в то время как атом углерода направлен вниз, чтобы образовать связь $C \cdots O$ с поверхностными атомами кислорода;

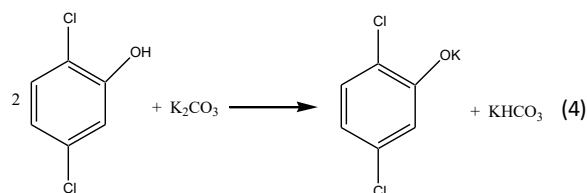
(5) то же самое, за исключением того, что атом углерода CO_2 находится прямо над ним, образуя мостиковую карбонатную структуру.

В этом исследовании каждая возможная конфигурация адсорбированного CO_2 принимается в качестве начальной структуры для оптимизации.

Возможный каталитический механизм K_2CO_3 по синтезу 3,6-дихлорсалицилата показан на рисунке 3. CO_2 активируется на базовом участке с углом изгиба, образуя промежуточный $2,5-Cl_2PhOK-CO_2$ с 2,5-ДХФ на поверхности K_2CO_3 , затем атом С электрофильно атакует орто-углерод феноксида; между тем, водород в ортоуглероде превращается в феноксильный кислород посредством 1,3-протонного переноса. Путь реакции почти такой же, как

и у механизма «3-промежуточного и 3-переходного состояний», предложенного Марковичем и соавт. [23].

Эффект депротонирования K_2CO_3 в качестве сореагента. Как известно, побочная реакция будет генерировать равные количества фенола и салицилата, если не будет добавлен катализатор, но добавление K_2CO_3 приводит к другому распределению продукта. В этом случае количество 2,5-ДХФ значительно меньше, чем количество 3,6-ДХСК, в то время как последний имеет повышенный выход. Это можно объяснить тем фактом, что 2,5-ДХФ депротонируется K_2CO_3 с образованием $2,5-Cl_2PhOK$, который может быть карбоксилирован до 3,6-дихлорсалицилата. Это еще одна важная роль K_2CO_3 : поскольку сореагент предрасположен к щелочи для депротонирования 2,5-ДХФ до 2,5-дихлорфеноксида, что является предпосылкой для образования 3,6-ДХСК. Уравнение химической стехиометрии K_2CO_3 , реагирующего с 2,5-ДХФ, записывается следующим образом (4) [24]:



Гибридные эффекты K_2CO_3 наблюдались как в увеличении скорости реакции, так и в повышении равновесного выхода в реакции Кольбе-Шмидта. С одной стороны, он действует как катализатор, поскольку CO_2 -ТФП K_2CO_3 демонстрирует два слабых основных центра на поверхности K_2CO_3 для адсорбции молекул CO_2 , что

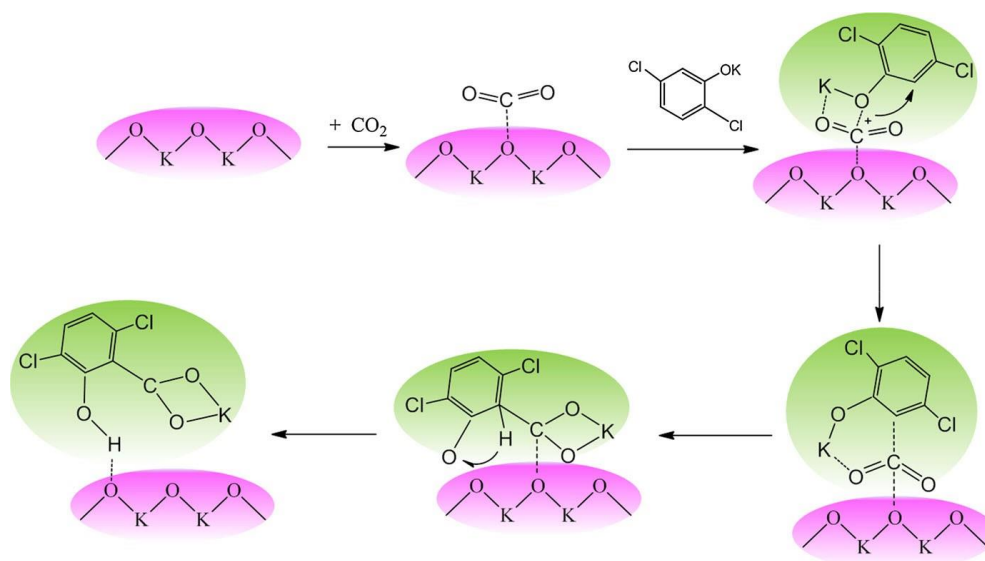


Рисунок 3 – Возможный каталитический механизм синтеза 3,6-ДХСК из 2,5- Cl_2PhOK и CO_2 на поверхности K_2CO_3

согласуется с расчетами ТФП, показывающими, что CO_2 может адсорбироваться и активироваться над K_2CO_3 (001) поверхность с энергией адсорбции 0,35 эВ. Адсорбированный и высокоактивированный CO_2 затем превращается в монодентатную карбонатную структуру. С другой стороны, K_2CO_3 действует как депротонирующий агент, обезвоживая вспомогательный продукт 2,5-ДХФ до 2,5- Cl_2PhOK , который может быть карбоксилирован до 3,6-дихлорсалицилата.

Целью данной работы является усовершенствование способа получения салициловой кислоты путем прямого и региоселективного карбоксилирования конденсированных ароматических соединений с диоксидом углерода в присутствии катализатора K_2CO_3 для достижения максимального выхода целевого продукта.

2. Эксперимент

2.1 Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта

Опыт 1. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г (0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,035 г (0,0025 моль) K_2CO_3 . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 10 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6 ч до 160°C и при этой температуре выдерживали 1 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагировавшего фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 1,51 г (45,4%) салициловой кислоты. $T_{\text{пл}}=155-158^\circ\text{C}$. После однократной перекристаллизации (вода) $T_{\text{пл}}=158-159^\circ\text{C}$.

Опыт 2. Реакцию проводили при количестве 0,105 г (0,00079 моль) K_2CO_3 и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 1,88 г (56,8%) салициловой кислоты.

Опыт 3. Реакцию проводили при количестве 0,175 г (0,00137 моль) K_2CO_3 и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 2,04 г (61,6%) салициловой кислоты.

Опыт 4. Реакцию проводили при количестве 0,245 г (0,00185 моль) K_2CO_3 и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 2,33 г (70,1%) салициловой кислоты.

Опыт 5. Реакцию проводили при количестве 0,280 г (0,002 моль) K_2CO_3 и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 1,99 г (60,1%) салициловой кислоты.

Опыт 6. Реакцию проводили при количестве 0,35 г (0,0025 моль) K_2CO_3 и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 1,78 г (53,7%) салициловой кислоты.

Опыт 7. Реакцию проводили при количестве 1,75 г (0,0138 моль) K_2CO_3 и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 0,06 г (1,8%) салициловой кислоты.

2.2 Влияние температуры на выход целевого продукта

Опыт 8. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г (0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,245 г (0,00185 моль) K_2CO_3 . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 10 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6 ч до 140°C и при этой температуре выдерживали 1 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагировавшего фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 0,64 г (19,4%) салициловой кислоты. $T_{\text{пл}}=155-158^\circ\text{C}$. После однократной перекристаллизации (вода) $T_{\text{пл}}=158-159^\circ\text{C}$.

Опыт 9. Реакцию проводили при температуре 150°C и всех других условиях, аналогичных опыту 8. Получили 1,59 г (47,8%) салициловой кислоты.

Опыт 10. Реакцию проводили при температуре 170°C и всех других условиях, аналогичных опыту 8. Получили 2,62 г (78,9%) салициловой кислоты.

2.3 Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта

Опыт 11. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г (0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,245 г (0,00185 моль) K_2CO_3 . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 7 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6 ч до 160°C и при этой температуре выдерживали 1 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагировавшего фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 2,12 г (64%) салициловой кислоты. $T_{\text{пл}}=155-158^\circ\text{C}$. После однократной перекристаллизации (вода) $T_{\text{пл}}=158-159^\circ\text{C}$.

Опыт 12. Реакцию проводили при давлении 13 атм и всех других условиях, аналогичных опыту 11. Получили 2,30 г (69,2%) салициловой кислоты.

Опыт 13. Реакцию проводили при давлении 16 атм и всех других условиях, аналогичных опыту 11. Получили 2,23 г (67,2%) салициловой кислоты.

2.4 Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта

Опыт 14. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г

(0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,245 г (0,00185 моль) K_2CO_3 . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 10 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6,5 ч до $160^\circ C$ и при этой температуре выдерживали 0,5 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагировавшего фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 1,95 г (58,6%) салициловой кислоты. $T_{пл} = 155-158^\circ C$. После однократной перекристаллизации (вода) $T_{пл} = 158-159^\circ C$.

Опыт 15. Реакцию проводили при поднятии температуры реакционной смеси в течение 5 ч до $160^\circ C$ и выдержке при этой температуре 2 ч, и всех других условиях, аналогичных опыту 14. Получили 2,53 г (76,3%) салициловой кислоты.

Опыт 16. Реакцию проводили при поднятии температуры реакционной смеси в течение 4 ч до $160^\circ C$ и выдержке при этой температуре 3 ч, и всех других условиях, аналогичных опыту 14. Получили 2,66 г (80%) салициловой кислоты.

3. Результаты и обсуждения

Исследования в области карбоксилирования гидроксиаренов щелочными солями алкилугольных кислот проводились в Центре физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби. В настоящей работе исследована реакция карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в присутствии катализатора K_2CO_3 . Поставлена задача разработка нового эффективного способа получения салициловой кислоты, которая находит широкое применение в медицине, фармакологии, в сельском хозяйстве и других отраслях промышленности.

Наиболее распространенным способом синтеза салициловой кислоты является карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по реакции Кольбе-Шмидта [25,26], имеющий ряд серьезных недостатков, главными из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов.

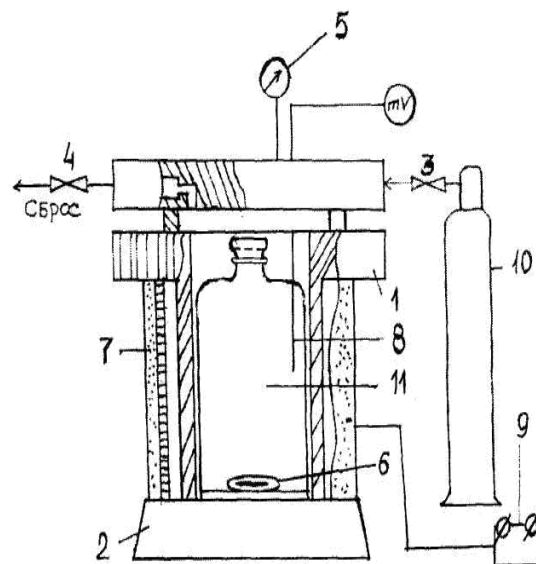
В связи с вышеизложенным представляет интерес альтернативные методы синтеза салициловой кислоты, исключающие использование фенолятов щелочных металлов. Одним из этих методов является применение щелочных солей моноэфиров угольной кислоты в качестве карбоксилирующего реагента фенолов.

Щелочные соли моноэфиров угольной кислоты легко синтезируются взаимодействием диоксида углерода с алкогелятами щелочных металлов. О применении щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующего реагента фенолов литературных данных не имеется.

Эксперименты проводили в лабораторной автоклавной установке, изображенной на рисунке 4, без применения растворителей в среде диоксида углерода. Установка включает: автоклав, стеклянный реактор емкостью 100 мл, магнитную мешалку, манометр, мешалку, электронагреватель, термодару, терморегулятор, баллон с диоксидом углерода. Автоклав, изготовленный из диамагнитной нержавеющей стали, расположен на столике магнитной мешалки, с помощью которой производится перемешивание реакционной смеси. Давление газовой среды в ходе опыта поддерживалось постоянным. Термодара позволяет контролировать температуру реакционной смеси. Электронагреватель снабжен терморегулирующим устройством.

3.1 Синтез салициловой кислоты карбоксилированием фенола натрийэтилкарбонатом

Реакция проводилась без применения растворителей в среде диоксида углерода на лабораторной установке автоклавного типа (рисунок 4). Установлено, что реакция проходит селективно с образованием орто-гидроксibenзойной кислоты.



Обозначения: 1 – автоклав; 2 – магнитная мешалка; 3, 4 – устройства для ввода и вывода газа; 5 – манометр; 6 – мешалка; 7 – электронагреватель; 8 – термодара; 9 – терморегулятор; 10 – баллон с газом; 11 – стеклянный реактор емкостью 100 мл.

Рисунок 4 – Схема лабораторной установки для проведения реакции карбоксилирования

3.2 Изучение каталитической активности катализатора в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом

В силу исследований и обоснований приведенных в литературном обзоре, в качестве катализатора данной реакции был выбран карбонат калия.

3.2.1 Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 1 и на рисунке 5. Зависимость целевого продукта от соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту имеет экстремальный характер. При увеличении соотношения от 0,01:1 до 0,07:1 выход продукта реакции увеличивается с 45,4% до 70,1%. При дальнейшем увеличении соотношения до 0,6:1 выход целевого продукта реакции снижается до 1,8%. Таким образом, оптимальным соотношением катализатора к карбоксилирующему реагенту является 0,07:1. Дальнейшие опыты проводили при найденном оптимальном соотношении.

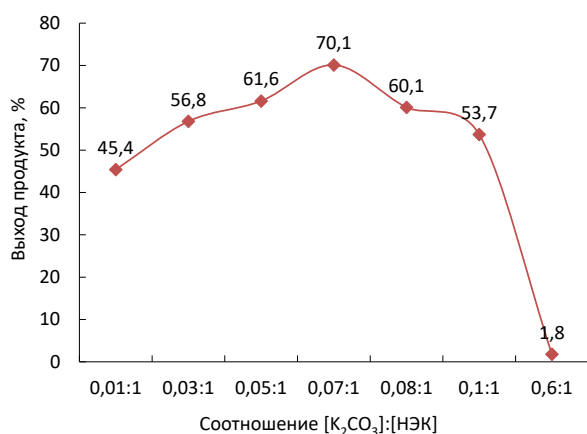


Рисунок 5 – Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта

3.2.2 Влияние температуры на выход целевого продукта

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 2 и на рисунке 6. Как и при проведении данной реакции без участия катализатора, температура является параметром, существенно влияющим на выход целевого продукта. С увеличением температуры со 140°C до 170°C, выход салициловой кислоты также увеличивается с 19,4% до 78,9%. Как было указано выше, в силу того, что целью был поиск наиболее мягких условий проведения данной реакции, дальнейшие исследования проводились при 160°C.

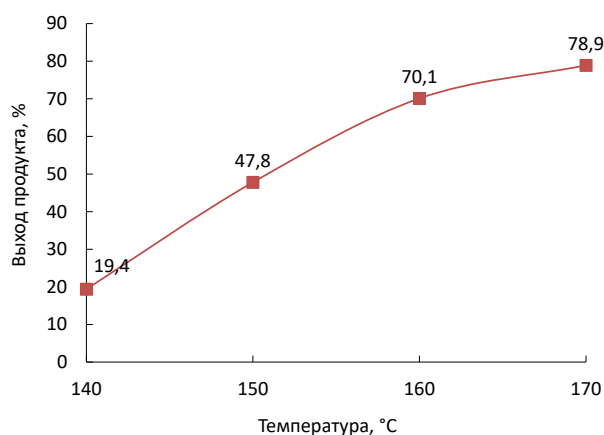


Рисунок 6 – Влияние температуры на выход целевого продукта

3.2.3 Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 3 и на рисунке 7. Найдено, что давление диоксида углерода также влияет на выход целевого продукта. Повышение давления диоксида углерода с 7 атм до 10 атм выход целевого продукта увеличивается с 64% до 70,1%, а при дальнейшем увеличении давления до 16 атм наблюдается понижение выхода продукта до 67,2%. Дальнейшие опыты проводили при найденном оптимальном давлении диоксида углерода 10 атм.

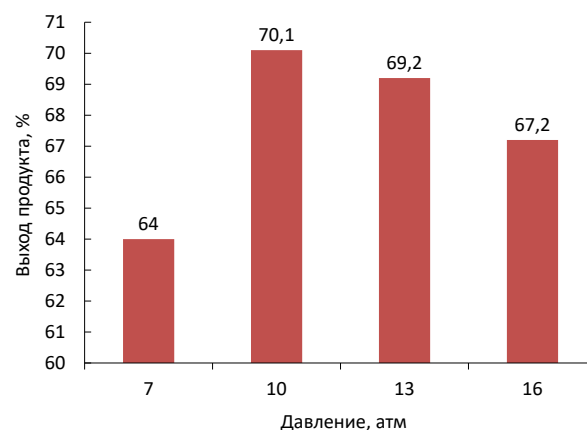


Рисунок 7 – Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта

3.2.4 Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 4 и на рисунке 8. Из приведенных данных можно

Таблица 1 – Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта

Условия проведения реакции				Выход салициловой кислоты, %
Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту [K_2CO_3]:[НЭК]	Температура, °С	Давление, атм	Продолжительность*, ч	
0,01:1	160	10	7	45,4
0,03:1	160	10	7	56,8
0,05:1	160	10	7	61,6
0,07:1	160	10	7	70,1
0,08:1	160	10	7	60,1
0,1:1	160	10	7	53,7
0,6:1	160	10	7	1,8

* Поднятие температуры в течение 6 ч до 160°C + 1 ч выдержки при данной температуре.

Таблица 2 – Влияние температуры на выход целевого продукта

Условия проведения реакции				Выход салициловой кислоты, %
Температура, °С	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту [K_2CO_3]:[НЭК]	Давление, атм	Продолжительность*, ч	
140	0,07:1	10	7	19,4
150	0,07:1	10	7	47,8
160	0,07:1	10	7	70,1
170	0,07:1	10	7	78,9

*Поднятие температуры в течение 6 ч до определенного значения + 1 ч. выдержка при данной температуре

Таблица 3 – Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта

Условия проведения реакции				Выход салициловой кислоты, %
Давление, атм	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту [K_2CO_3]:[НЭК]	Температура, °С	Продолжительность*, ч	
7	0,07:1	160	7	64
10	0,07:1	160	7	70,1
13	0,07:1	160	7	69,2
16	0,07:1	160	7	67,2

*Поднятие температуры в течение 6 ч до 160°C + 1 ч выдержка при данной температуре

Таблица 4 – Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта

Условия проведения реакции				Выход салициловой кислоты, %
Продолжительность, ч	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту [K_2CO_3]:[НЭК]	Температура, °С	Давление, атм	
6,5+0,5	0,07:1	160	10	58,6
6+1	0,07:1	160	10	70,1
4+3	0,07:1	160	10	80

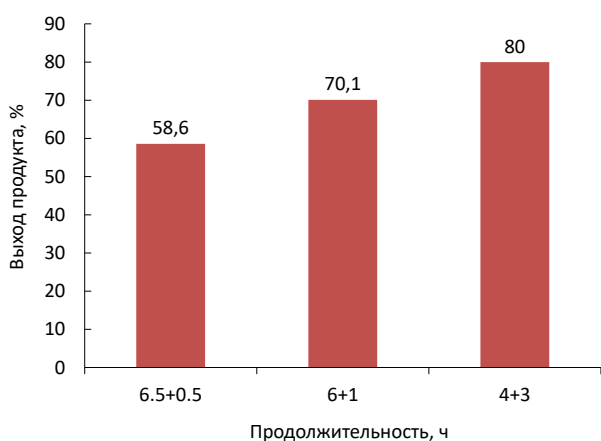


Рисунок 8 – Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта

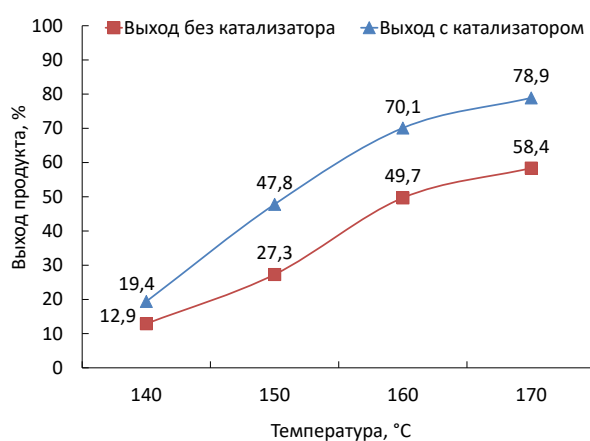


Рисунок 9 – Сравнение выходов целевого продукта в зависимости от температуры в присутствии и без K_2CO_3

видеть, что с увеличением продолжительности реакции увеличивается и выход целевого продукта. Таким образом, максимальный выход салициловой кислоты достигается при 3 ч выдержке, что равно 80%.

3.3 Сравнение выходов целевого продукта в присутствии и без катализатора

В таблице 5 и на рисунке 9 приведено сравнение выходов целевого продукта карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в зависимости от температуры в присутствии и без K_2CO_3 .

Из приведенных данных можно видеть, что при участии K_2CO_3 в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом выход целевого продукта в зависимости от температуры увеличивается в среднем на 20% по сравнению с выходами полученными при проведении процесса без участия катализатора.

Таким образом можно утверждать, что K_2CO_3 проявляет каталитическую активность в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом.

Как видно из рисунка ИК-спектра (рисунок 10) образование солей приводит к исчезновению п.п. связи

$C=O$ и появлению вместо нее п.п. ионизированной группы COO^- (асимм. и симм. валентные колебания): очень интенсивные п.п. при $1612-1630\text{ см}^{-1}$ (асимм. валентные колебания) и слабо интенсивные п.п. при $1314-1346\text{ см}^{-1}$ (симм. валентные колебания).

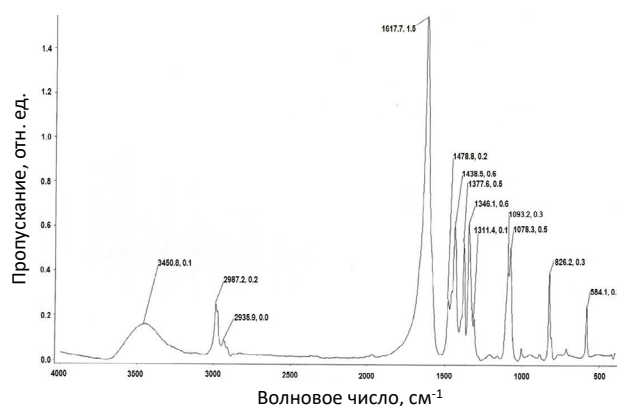


Рисунок 10 – ИК-спектр натрийэтилкарбоната

Таблица 5 – Сравнение выходов целевого продукта в зависимости от температуры в присутствии и без K_2CO_3

Температура, °C	Условия проведения реакции			Выход салициловой кислоты, %	
	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту [K_2CO_3]:[НЭК]	Давление, атм	Продолжительность*, ч	без катализатора	в присутствии катализатора
140	0,07:1	10	7	12,9	19,4
150	0,07:1	10	7	27,3	47,8
160	0,07:1	10	7	49,7	70,1
170	0,07:1	10	7	58,4	78,9

*Поднятие температуры в течение 6 ч до определенного значения + 1 ч выдержка при данной температуре

4. Заключение

С целью усовершенствования способа получения салициловой кислоты впервые была исследована каталитическая активность K_2CO_3 в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом.

Исследовано влияние параметров проведения процесса (температура, давление, продолжительность реакции, соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту) на выход целевого продукта. Найдены оптимальные условия проведения процесса: $T=160^\circ C$, $P_{CO_2}=10$ атм, $\tau=7(4+3)$ ч., $[K_2CO_3]:[НЭК]=0,07:1$, при котором выход составил 80%.

Были определены выходы целевого продукта карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в

присутствии и без K_2CO_3 . Было определено, что K_2CO_3 проявляет каталитическую активность в данной реакции карбоксилирования.

Полученные научные результаты представляют большую практическую ценность, т.к. они могут найти практическое применение для промышленного получения салициловой кислоты.

Благодарности

Работа выполнена в рамках диссертационной работы доктора PhD Казахского национального университета имени аль-Фараби Кудайбергенова Н.Ж. на тему: "Каталитические синтезы на основе оксидов углерода".

Список литературы

- 1 Yutaka S., Tetsutaro H., Tomohiro O., Sotaro M. Lewis acid-mediated carboxylation of fused aromatic compounds with carbon dioxide // *Chemistry Letters*. – 2002. – Vol.31. – P.102-103.
- 2 Neubert M.E., Fishel D.L. Preparation of 4-alkyl- and 4-halobenzoyl chlorides: 4-pentylbenzoyl chloride // *Organic Syntheses*. – 1983. – Vol.61. – P.8-12.
- 3 Lu W., Yamaoka Y., Taniguchi Y., Kitamura T., Takaki K., Fujiwara Y. Palladium(II)-catalyzed carboxylation of benzene and other aromatic compounds with carbon monoxide under very mild conditions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1999. – Vol.580. – P.290-294.
- 4 Tagaya H., Onuki M., Tomioka Y., Wada Y., Karasu M., Chiba K. Photocarboxylation of naphthalene in the presence of carbon dioxide and an electron-donor // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Vol.63. – P.3233-3237.
- 5 Nishino H., Tsunoda K., Kurosawa K. Manganese(III) - mediated formylation of aromatic-compounds in the presence of malonic acid // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1989. – Vol.62. – P.545-550.
- 6 Kudo K., Mori S., Sugita N. Transcarboxylation of Naphthalene using the Alkali Metal Salts of Benzene Carboxylic Acids under Carbon Dioxide Pressure // *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*. – 1992. – Vol.70. – P.284-294.
- 7 Lindsey A.S., Jeskey H. The Kolbe-Schmitt reaction // *Chemical Reviews*. – 1957. – Vol.57. – P.583-620.
- 8 Hattori T., Suzuki Y., Uesugi O., Oi S., Miyano S. Cationic palladium(II) complex-catalyzed [2+2] cycloaddition and tandem cycloaddition-allylic rearrangement of ketene with aldehydes: an improved synthesis of sorbic acid // *Chemical Communications*. – 2000. – Vol.1. – P.73-74.
- 9 Norris J.F., Wood J.E. Intermediate complexes in the Friedel and Crafts reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 1940. – Vol.62(6). – P.1428-1432.
- 10 Huesler R., Orban I., Holer M., European Patent 706987 (1996) // *Chemical Abstracts*. – 1996. – Vol.125. – P.58103.
- 11 Arakawa H., Aresta M., Armor J.N., Barteau M.A., Beckman E.J., et. al. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol.101. – P.953-996.
- 12 Miaofei G., Xingxing Y., Zhenmin Ch. Hybrid catalytic effects of K_2CO_3 on the synthesis of salicylic acid from carboxylation of phenol with CO_2 // *Research on Chemical Intermediates*. – 2016. – Vol.42, Is.2. – P.391-406.
- 13 Worthing C.R., Walker S.B. The pesticide Manual: A World Compendium. – British Crop Protection Council, London, 1987. – P.693.
- 14 Wessely F., Benedikt K., Benger H., Friedrich G., Prillinger F. Zur Kenntnis der Carboxylierung von Phenolen // *Monatshefte für Chemie*. – 1950. – Vol.81. – P.1071-1091.
- 15 Yan X., Cheng Z., Yue Z., Yuan P. Synthesis of 3,6-dichloro salicylic acid by Kolbe-Schmitt reaction. 2. Proton transfer mechanism for the side reaction // *Research on Chemical Intermediates*. – 2014. – Vol.40. – P.3059-3071.
- 16 Hoch H., Seeger Q. US 4,002,675. – 1977.
- 17 Schulz O.F., Martens H., Burgdorf K. US 2,808,434. – 1957.
- 18 Wygant J.C. US 3,089,905. 1960.
- 19 Idemoto Y., Richardson Jr J.W., Koura N., Kohara S., Loong C.-K. Crystal structure of $(Li_xK_{1-x})(2)CO_3$ ($x = 0, 0.43, 0.5, 0.62, 1$) by neutron powder diffraction analysis // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1998. – Vol.59. – P.363-376.
- 20 Becht H.Y., Struikmans R. Monoclinic high-temperature modification of potassium carbonate // *Acta Crystallographica Section*

B. – 1976. – Vol.32. – P.3344-3346.

21 Gao H., Pishney S., Janik M.J. First principles study on the adsorption of CO₂ and H₂O on the K₂CO₃ (001) surface // *Surface Science*. – 2013. – Vol.609. – P.140-146.

22 Seiferth O., Wolter K., Dillmann B., Klivenyi G., Freund H.J., Scarano D., Zecchina A. IR investigations of CO₂ adsorption on chromia surfaces: Cr₂O₃ (0001)/Cr(110) versus polycrystalline alpha-Cr₂O₃ // *Surface Science*. – 1999. – Vol.421. – P.176-190.

23 Markovic Z., Engelbrecht J.P., Markovic S. Theoretical study of the Kolbe-Schmitt reaction mechanism // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 2002. – Vol.57. – P.812-818.

24 Mil'to V.L., Orlov V.Y., Mironov G.S., Kopeikin V.V. Kinetics of the reactions of 4-nitrochlorobenzene with substituted phenols in the presence of potassium carbonate // *Kinetics and Catalysis*. – 2001. – Vol.42. – P.471-473.

25 Шакиров Л.Г., Зобов П.М., Биккулов А.З. Синтез 4-метил-2-оксибензойной кислоты карбоксилированием м-крезола по реакции Кольбе-Шмидта // *Журнал прикладной химии*. – 1985. – №4. – С.563-569.

26 Хлебников В.Н., Шакиров Л.Г., Кузнецов О.Э., Беккулов А.З. О механизме карбоксилирования о-, м- и п-крезолятов натрия // *Журнал прикладной химии*. – 1989. – №3. – С.626-630.

References

- 1 Yutaka S, Tetsutaro H, Tomohiro O, Sotaro M (2002) *Chem Lett* 31:102-103. <https://doi.org/10.1246/cl.2002.102>
- 2 Neubert ME, Fishel DL (1983) *Org Synth* 61:8-12. <http://doi.org/10.15227/orgsyn.061.0008>
- 3 Lu W, Yamaoka Y, Taniguchi Y, Kitamura T, Takaki K, Fujiwara Y (1999) *J Organomet Chem* 580:290-294. [http://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)01160-7](http://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01160-7)
- 4 Tagaya H, Onuki M, Tomioka Y, Wada Y, Karasu M, Chiba K (1990) *B Chem Soc Jpn* 63:3233-3237. <http://doi.org/10.1246/bcsj.63.3233>
- 5 Nishino H, Tsunoda K, Kurosawa K (1989) *B Chem Soc Jpn* 62:545-550. <http://doi.org/10.1246/bcsj.62.545>
- 6 Kudo K, Mori S, Sugita N (1992) *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University* 70:284-294.
- 7 Lindsey AS, Jeskey H, (1957) *Chem Rev* 57:583-620. <http://doi.org/10.1021/cr50016a001>
- 8 Hattori T, Suzuki Y, Uesugi O, Oi S, Miyano S (2000) *Chem Commun* 1:73-74. <http://doi.org/10.1039/A908709E>
- 9 Norris JF, Wood JE (1940) *J Am Chem Soc* 62:1428-1432. <http://doi.org/10.1021/ja01863a027>
- 10 Huesler R, Orban I, Holer M, European Patent 706987 (1996); *Chemical Abstracts* 125:58103.
- 11 Arakawa H, Aresta M, Armor JN, and et. al. (2001) *Chem Rev* 101:953-996. <http://doi.org/10.1021/cr000018s>
- 12 Miaofei G, Xingxing Y, Zhenmin Ch (2016) *Res Chem Intermediat* 42:391-406. <http://doi.org/10.1007/s11164-015-2025-2.2015>
- 13 Worthing CR, Walker SB (1987) *Pesticides Manual: A World Compendium*. British Crop Protection Council, London. P.693.
- 14 Wessely F, Benedikt K, Benger H, Friedrich G, Prillinger F (1950) *Monatsh Chem* 81:1071-1091. <https://doi.org/10.1007/BF00899352>
- 15 Yan X, Cheng Z, Yue Z, Yuan P (2014) *Res Chem Intermediat* 40:3059-3071. <http://doi.org/10.1007/s11164-013-1151-y>
- 16 Hoch H, Seeger Q (1977) US 4,002,675.
- 17 Schulz OF, Martens H, Burgdorf K (1957) US 2,808,434.
- 18 Wygant JC (1960) US 3,089,905.
- 19 Idemoto Y, Richardson Jr JW, Koura N, Kohara S, Loong CK (1998) *J Phys Chem Solids* 59:363-376. [http://doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00209-6](http://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00209-6)
- 20 Becht HY, Struikmans R (1976) *Acta Crystallogr B* 32:3344-3346. <http://doi.org/10.1107/S0567740876010303>
- 21 Gao H, Pishney S, Janik MJ (2013) *Surf Sci* 609:140-146. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2012.11.014>
- 22 Seiferth O, Wolter K, Dillmann B, Klivenyi G, Freund HJ, Scarano D, Zecchina A (1999) *Surf Sci* 421:176-190. [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00857-7](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00857-7)
- 23 Markovic Z, Engelbrecht JP, Markovic S (2002) *Zeitschrift für Naturforschung A* 57:812-818.
- 24 Mil'to VL, Orlov VY, Mironov GS, Kopeikin VV (2001) *Kinet Catal+* 42:471-473. <http://doi.org/10.1023/A:1010561203526>
- 25 Spakirov LG, Zobov PM, Bikylov AZ (1985) *Russ J Appl Chem+* 4:563-569. (In Russian)
- 26 Hlebnikov VN, Shakirov LG, Kyznecov OE, Bekkylov AZ (1989) *Russ J Appl Chem+* 3:626-630. (In Russian)