

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

*К. М. ШАЛМАҒАМБЕТОВ, Г. Ж. ЖАҚСЫЛЫҚОВА,
Ф. М. ҚАНАПИЕВА, Н. Ж. ҚҰДАЙБЕРГЕНОВ, Б. Ф. АУҒАНБЕК*

Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

ФЕНОЛДЫ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН АСАКРИТИКАЛЫҚ КӨМІРТЕК ДИОКСИДІ ОРТАСЫНДА КАРБОКСИЛДЕУ

Аннотация. Органикалық синтез үшін көміртек диоксидін көміртек көзі ретінде пайдалану қазіргі заманғы органикалық химия мен мұнай химиясының маңызды мәселесі болып табылады. Асакритикалық флюидты технологияның пайда болуы және даму барысында көміртек диоксиді зерттеушілерді тек қана реакцияны жүргізудің ыңғайлы ортасы ретінде ғана емес, сонымен қатар экологиялық және қауіпсіз реагент ретінде де қызықтырады.

Осы жұмыста таралуы атмосфераға зиян келтіретін көміртек диоксидін салицил қышқылының синтезінде орта және қауіпсіз реагент ретінде пайдалану жоспарланды. Жоспарға сәйкес көміртек диоксидін реагент ретінде натрийэтилкарбонатын синтездеуде, орта ретінде асакритикалық күйдегі көміртек диоксидін фенолды карбоксилдеу кезінде қолдану көзделді.

Түйін сөздер: фенол, натрийэтилкарбонат, асакритикалық көміртек диоксиді.

Д. Ю. Залепугин және әріптестерінің мақаласында [1] өткен ғасырдың 80-ші жылдарынан бастап қазіргі уақытқа дейін асакритикалық флюидті технологиялардың дамуы қарастырылады. Әдеби деректер көрсеткендей, соңғы жиырма жылда асакритикалық еріткіштерді пайдалануға негізделген технологиялар зертханалық зерттеулерден ірі тоннажды өнеркәсіптік өндірістерге дейінгі деңгейге жеткен; бұл ретте техникалық міндеттер де, қазіргі әлемнің экологиялық проблемалары да табысты шешілуде. Мақалада [1] тамақ өнеркәсібінде, фармацевтикада, медицинада, жаңа материалдар өндірісінде және ғылым мен техниканың бірқатар салаларында асакритикалық флюидті технологияларды пайдаланудың негізгі бағыттары бойынша мәліметтер жинақталған.

Асакритикалық флюидтың еріткіш ретінде бірегей қасиеттері экстракция мен бөлуде кең қолданыс табууда. Асакритикалық ортада молекулалық массасы, полярлығы және өлшемі әртүрлі молекулалар еруі мүмкін. Сұйық фазамен салыстырғанда асакритикалық флюид айтарлықтай сығылған және кластерлер мен тұрақсыз комплекстер [2,3] түзуге, ерігіштіктің жоғарылауына мүмкіндік беретін үлкен мольдік көлемге ие [4].

Қазіргі уақытта асакритикалық флюид ретінде N_2O , NH_3 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , C_6H_6 , SF_6 сияқты органикалық және бейорганикалық қосылыстардың кең спектрі қолданылады. Алайда, айтарлықтай танымал, кең қолданыстағы асакритикалық жағдайдағы еріткіш болып көміртек диоксиді табылады. Асакритикалық флюидті технологиялар (АКФТ) мен процестер аумағындағы зерттеулердің 80 %-дан көбі асакритикалық жағдайдағы көміртек диоксиді

негізінде жүзеге асқан [5]. Бұл оның критикалық параметрлерінің (критикалық температура – 31,2°C, критикалық қысым – 72,8 атм.) қолайлылығына байланысты. Сонымен қатар, көміртек диоксиді процесс аяқталған соң мақсатты өнімнен бөлінуі оңайға түсетін, қалыпты жағдайда газ болып келетін, жанбайтын және салыстырмалы түрде арзан, улы емес еріткіш болып табылады [6]. Көміртек диоксидін органикалық еріткіштердің орнына қолдану өндірістің экологиялық қауіпсіздігін, сонымен қатар алынатын өнімде айтарлықтай улы органикалық еріткіш пен оның құрамындағы қоспаның болмауын ескере келе, өнімнің тазалық дәрежесін де арттырады.

90-жылдардың басынан бастап асакритикалық флюидтер әртүрлі технологиялық процестерді жүргізу үшін орта ретінде белсенді зерттелуде. [1].

Асакритикалық еріткіштер жаңа техникалық құрал болып табылады. Соңғы жылдары оның көмегімен екі заманауи перспективалы бағыт: нано- және микробөлшектерді дәрілік түрлердің тасымалдаушысы ретінде алу және ағзада дәрілердің баяу босату(ағзада дәрілердің мақсатты және қажетті мөлшердегі таралу) жүйесін құру бойынша жұмыстар жүзеге асырылады. Қазіргі уақытта асакритикалық флюидтерді еріткіштер мен тұндырғыштар ретінде пайдаланатын дәрілік препараттардың нано- және микроформаларын алу технологиясы әзірленді. Фармацевтикалық субстанциялардың қасиеттеріне және олардың асакритикалық флюидтерде ерігіштігіне байланысты технологиялардың әртүрлі нұсқаларын қолдануға болады [7].

Асакритикалық күйдегі көміртек диоксиді организмдегі дәрілердің құрамын, атап айтқанда несеп пен қан плазмасындағы мебеверинді анықтау үшін, сондай-ақ дәрілік препараттардың хиральді формасын бөлудің жаңа әдістері үшін пайдаланылады [8-10]. Асакритикалық экстракция әдісімен дәстүрлі түрде табиғи шикізаттан дәрі ретінде пайдаланылатын экстракттар алады [11].

Асакритикалық флюидтердің физика-химиялық қасиеттері оның органикалық синтезде орта ретінде қолданылуының келешегін нақтылайды. Асакритикалық еріткіштерде гетерогенді каталитикалық реакцияларды жүргізу реакция жылдамдығын жоғарылатуға, талғампаздықты бақылауға, масса- және жылутасымалдауды жоғарылатуға, катализатор әректінің ұзақтығын арттыруға, реакция өнімдерін бөліп алуды жеңілдетуге мүмкіндік береді. Бұдан басқа, асакритикалық флюидтерді қолдану катализаторларды синтездеуде қосымша мүмкіндіктерді ашады. Асакритикалық еріткіштер гомогенді процестерде температура мен қысымның өзгеруі кезінде реакция жылдамдығын қажетті бағытта өзгеруін, реагенттің ерігіштігін немесе реакция өнімі мен катализатордың тұнуын қамтамасыз етеді. Аз еритін реагенттер немесе катализаторлар қолданылған жағдайда ортаның гомогенділігін аз мөлшерде энтрайнерлер қосу арқылы қамтамасыз етеді. Мысалы, асакритикалық көміртек диоксиді үшін поляризациялық қоспа ретінде метанол кең қолданылады. Синтезде асакритикалық ортаны қолдану мысалына алкилдеу, аминдеу, гидроаминаметилдеу, диспропорциондау, этерификация, Фишер – Тропша синтезі, гидрлеу, изомерлеу, гетерогенді және гомогенді тотығу, циклдеуді

жатқызамыз. Карбоксилдеу кезінде көміртек диоксиді тек орта ғана емес, сонымен қатар реагент болып табылады [12].

Асакритикалық еріткіштерді технологиялық пайдаланудың барлық аспектілерін егжей-тегжейлі көрсетуге мүмкіндік бермейді. Асакритикалық флюидтер ғылым мен техниканың бірқатар бағыттарында іс жүзінде қолданылады. Отын-энергетикалық кешенінде асакритикалық көміртек диоксиді мұнай, газ және көмір өңдеу процестерінде қолданылады. Металлургия қалдықтарын қайта өңдеуде – металл бөлшектерін оларды қайта пайдалану үшін майлардан бөліп алады, металдарды, арнайы киімдерді және топырақты дезактивациялайды. Асакритикалық еріткіштер негізінде жаңа технологиялық процестер табысты іске асырылуда: микроэлектроника, оптика, катализ үшін жұқа пленкаларды алу, қалыңдығы бақыланатын аэрогельдерді бастапқы композицияны асакритикалық көміртек диоксидінде кептірумен алу. Ауыл шаруашылығында пестицидтерді топыраққа біркелкі мөлшерлеуге мүмкіндік беретін кеукеті кремний тотығы негізінде кешенді жүйелер қолданылады. Пестицид ретінде валидомицинді пайдаланады, бұндай жүйелер асакритикалық флюидтерді пайдалана отырып алынады [13].

Асакритикалық технологиялар біздің тұрмысымызға белсенді түрде кіруде. Батыс Еуропа мен АҚШ-тың бірқатар елдерінде фреондарды пайдалануға тыйым салынғандықтан, тұрмыстық химиялық тазартуларда оларды асакритикалық көміртек диоксидіне сәтті алмастырған. Асакритикалық еріткіштер негізінде қалалық қалдықтарды, соның ішінде тұрмыстық қоқыстарды жоюға арналған технологиялар әзірленді.

Газ хроматографиясымен біріккен асакритикалық флюидтік экстракция әдісімен микросызбаларда лак жабынының тереңдігі бойынша жарық тұрақтандырғыштардың таралуын анықтайды. Автомобиль жасау кезінде асакритикалық еріткіштер іштен жанатын қозғалтқыштардың сапасын бақылау кезінде, сондай-ақ автомобильдерді тез және сапалы бояу үшін пайдаланылады. Асакритикалық флюидты пайдаланатын аналитикалық әдістер криминалистика мен сот сараптамасында, мысалы жарылғыш және улы заттардың іздерін талдау кезінде қолданылады.

Қоршаған ортаның ластануына байланысты проблемалар атмосфераға ең аз ағынды сулар мен газ шығарындылары бар жаңа технологияларды іздеуге мәжбүрлейді. Асакритикалық флюидтерді пайдалануға негізделген технологиялардың дәстүрлі технологиядан артықшылығы: экологиялық қауіпсіз «жасыл» технология болуында. Ұсынылған материалда көрсетілгендей, соңғы 20 жыл асакритикалық флюидты технологияның зертханалық зерттеулерден ірі тоннажды өндіріске дейін қарқынды даму кезеңі болды. Өкінішке орай, осы бағыт бойынша АҚШ-тан басқа барлық ұлттық зертханаларда Жапония, Оңтүстік Корея, Қытай, тіпті Үндістан, Ресейде асакритикалық технологиялар бойынша жұмыстар мемлекеттік қолдаусыз, энтузиастардың шағын топтарымен жүзеге асырылып жатқанын айта кету керек. Ресей зерттеушілерінің осы саладағы жекелеген жетістіктеріне қарамастан, Ресейде

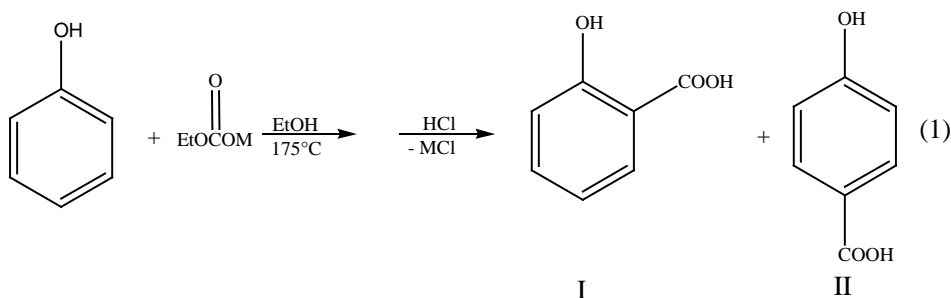
асакритикалық флюидтік технологияларды дамыту жөніндегі мақсатты мемлекеттік бағдарлама жасаудың қажеттілігі туындауда [1].

Органикалық синтез үшін көміртек диоксидін көміртек көзі ретінде пайдалану қазіргі заманғы органикалық химия мен мұнай химиясының маңызды мәселесі болып табылады. Химиялық синтезде көміртек диоксидін утилизациялау табиғатты қорғауда үлкен маңызы бар, себебі бұл атмосфераға CO₂-нің бөлінуін азайту жолдарының бірі. Ал көміртек диоксиді булы газдардың негізгі компоненті болып табылады [14-16].

Қазіргі уақытта өнеркәсіптік ауқымда көміртек диоксиді негізінде тек екі процесс жүзеге асырылды: мочеина (карбамид) және салицил қышқылы синтезі. Көміртек диоксидінің молекуласы төмен реакциялық қабілеттілікке ие, сондықтан оның қатысуында жүретін реакциялардың басым көпшілігі тек белгілі жағдайларда ғана өтеді: металл кешенімен активтендіру, катализаторларды қолдану, процесті жүргізудің қатаң жағдайларында және т. б. [15, 17]. Сонымен қатар көміртек диоксидінің кейбір қарапайым туындылары белсенді болып келеді.

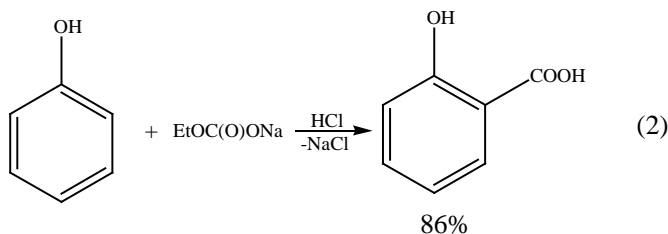
Алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарынан, фенолдар мен феноляттардан синтездеуге болатын гидроксиароматикалық қышқылдар практикалық қолданысын кеңейтуде. Салицил қышқылы және оның туындылары фармацевтикалық препараттар [18, 19] ретінде пайдаланылады, ал п-гидроксibenзой қышқылы полимерлік материалдар мен сұйық кристалды полиэфирлерді [20], 2-гидрокси-3-нафтой қышқылының арилаидтерін алу үшін қолданылады [21].

1958 жылы гидроксиарендерді карбоксилдеу реакциясында карбоксилдеу агенті ретінде алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын пайдалану мүмкіндігі туралы хабарлама пайда болды [22]. Фенолды этанолдағы натрий-этилкарбонат суспензиясы бар қоспасымен 175 °С-ға дейін баяу қыздырғанда (реакцияға түспеген фенолдың бір бөлігін және еріткішті бір мезгілде айдай отырып) 50 % ~ шығыммен салицил қышқылы (I) алынды. Калийэтилкарбонатты қолданғанда салицил қышқылы мен п-гидроксibenзой қышқылының (II) қоспасы алынды [23]:



Кейінірек жапондық зерттеушілердің фенолят түріндегі гидроксиарендерді карбоксилдеу үшін алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын қолдану бойынша бірнеше жұмыстары пайда болды [24].

Мақала авторлары оксиарендерді (фенолдар мен нафтолдар) натрий және калийалкилкарбонаттарымен еріткіштерді қолданбай гетерогенді жағдайда карбоксилденуін зерттейді [25, 26]. Ауа ортасында фенолдың натрий-этилкарбонатпен реакциясын жүргізу кезінде салицил қышқылының шығымы тотығу конденсациясы процесінің салдарынан 23-26 %-дан аспайды; сол жағдайларда, бірақ инертті газдар ортасында (аргон, көміртек диоксиді) салицил қышқылының шығымы 80-86 %-ға дейін жоғарылатуға болады [26].



Карбоксилдеу реакциясының барысына температура қатты әсер етеді. Температураны 140-тан 160 °C-ға дейін көтергенде ($P_{\text{CO}_2} = 10$ атм; $\tau = 3-5$ сағ; [фенол]:[натрийэтилкарбонат] = 1:1,2) салицил қышқылының шығымы 3-тен 65 %-ға дейін артады. Алайда, температураның одан ары жоғарылауы осы өнімнің шығымын төмендетеді (195 °C кезінде 45 %-ға дейін). Бұл ретте 140-195 °C интервалында қоспа түрінде п-гидроксибензой қышқылының түзілуі байқалады (қағаз хроматографиямен анықталады). Бір қызығы, температура 220 °C-ға дейін жоғарылаған кезде өнімде п-гидроксибензой қышқылының (17 %) үлесі күрт артады және бір мезгілде салицил қышқылының (70 %) шығымы да артады; 200 °C температурада о- және п-гидроксибензой қышқылының жалпы шығымы 87% құрайды. Температураның одан ары жоғарылауы кезінде тек салицил қышқылының қайта түзілуі байқалады, және оның шығымы 220°C кезінде 56%-ға дейін төмендейді. Мұндай екі шыңды (пикті) тәуелділік бірнеше рет қайталанатын, бірақ әзірге оған анықтама беру мүмкін емес [23].

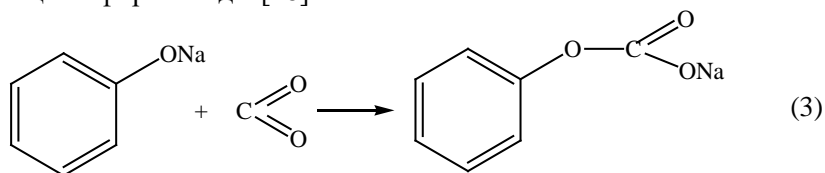
Фенолды натрийэтилкарбонатпен аргон ортасында ($P_{\text{Ar}}=10$ атм) карбоксилдеу кезінде температураны 160 °C-ға (10-нан 70 °C/сағ дейін) көтеру жылдамдығының салицил қышқылының шығымына әсері зерттелді. Нәтижесінде реактор температурасын көтерудің ең оңтайлы жылдамдығы 35-40 °C/сағ құрайтыны анықталды. Бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]:[NaOC(O)OEt] мақсатты өнімнің шығымына (салицил қышқылы) елеулі әсер етеді. Ең оңтайлы арақатынас [фенол] : [NaOC(O)OEt]=3:1 ($T=160$ °C; $P_{\text{CO}_2}=10$ атм; $\tau = 5$ сағ) тең, ол кезде өнімнің шығымы 86 %-ды құрайды.) 1.2-10 атм ($T = 160$ °C, $\tau = 5$ сағ) шектеріндегі газды ортаның қысымы салицил қышқылының шығымына аз әсер етеді; 15 -20 атм-ға дейін артуы оның шығымын күрт төмендетеді. Газды ортаның оңтайлы қысымы (Ar, CO_2) – 10 атм.

Асақритикалық CO₂-де салицил қышқылының ерігіштігін зерттеу. Ағынды экстракциялық қондырғыда 93,3 атм қысым интервалында 35-50 °C изотермада асақритикалық көміртек диоксидінде салицил қышқылының

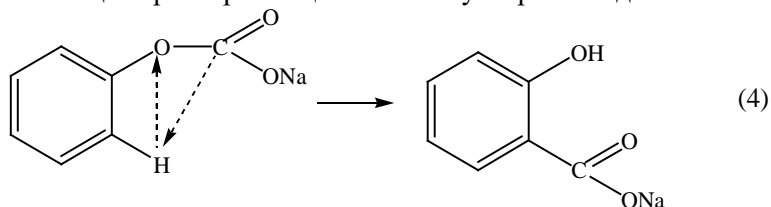
ерігіштігі өлшенді. Асакритикалық көміртек диоксидінде салицил қышқылының тепе-тең концентрациясына қол жеткізіліп, экстрагент шығындарының диапазоны бағаланды [27].

Салицил қышқылы химия-фармацевтикалық өнеркәсіптің маңызды өнімі болып табылады, салицил қышқылы және оның туындылары тамақ өнеркәсібі мен медицинада кеңінен қолданылады. Антисептик және антиоксидант бола отырып, ол консервілеу үшін және сыртқы құрал ретінде қолданылады. Салицил қышқылы бояғыштар, жасанды иісті заттар өндірісінде және косметикада қолданылады. Оның негізгі қолданылуы – ацетилсалицил қышқылы немесе аспирин өндірісінде, ол ыстықты төмендететін қасиеттерге ие және анальгетик болып табылады.

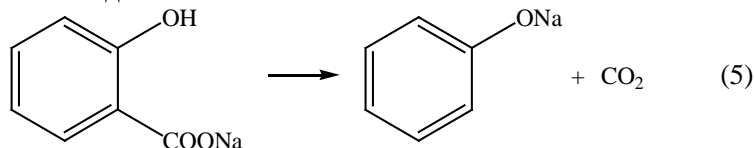
Дәстүрлі салицил қышқылын өндіру бірнеше сатыда жүзеге асырылады. Алдымен көмір ангидридмен натрий феноляты реакцияларынан фенил көмірқышқыл эфирін алады [28]:



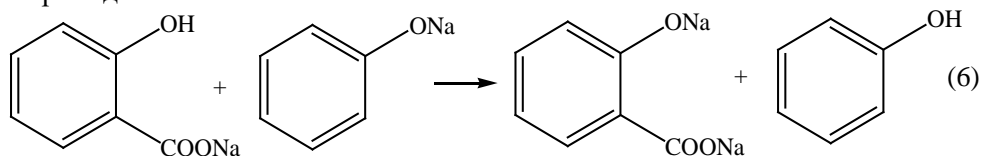
Бұдан әрі 135-140 °C дейін қыздыру кезінде алынған қосылыстың салицил қышқылының натрий тұзына қайта топталуы орын алады:



Қыздырудың нәтижесінде фенил көмірқышқыл эфирінің ыдырауының кері реакциясы өтеді:

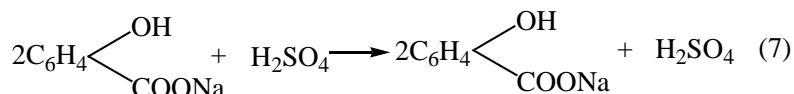


Сонымен қатар, натрий салицатын қыздыру кезінде фенолятқа еркін фенол бөлінуімен және салицил қышқылының орта тұзының пайда болуымен әсер етеді.



Бұл реакцияның жүруін барынша бодырмаған дұрыс. Оны болдырмау үшін қыздыруды фенолят натрий салицатына айналғаннан кейін бастау қажет, ал феноляттың көміртек диоксидімен әрекеттесуін, температураның жоғарылауы қайта топтасуды тудырмайтындай етіп, салқын кезде жүргізу қажет. Фенол салицил қышқылының синтезінде өнімінің негізгі ластаушы компоненттерінің бірі болып табылады.

Бұдан әрі салицил қышқылын ерітіндіден күкірт қышқылымен мына реакция бойынша бөледі



Осылайша алынған салицил қышқылы синтезінің өнімінің түсі қоңыр-сарғыш және құрамында 99 % ортооксibenзой қышқылы болады.

Аспиринді синтездеуде соңғы өнімнің сапасы ең алдымен салицил қышқылының тазалығымен анықталады, сондықтан химия-фармацевтикалық препараттарды өндіру үшін техникалық қышқыл кептіруден кейін сублимация арқылы тазартылады, яғни үлкен энергетикалық шығындарды талап етеді. Сондықтан осы жұмыс аясында [29] салицил қышқылының синтезі өнімін экстрагент ретінде CO_2 -ні пайдалана отырып, асакритикалық флюидті экстракция әдісімен тазартуға әрекет жасаған. 81,2 атм қысымда, 35 °С изотермада жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде құрамында 99,21 % мақсатты өнімі бар салицил қышқылының синтезі өнімінен 100,0 % салицил қышқылы бар үлгілер алынды.

Салицил қышқылын тазарту процесін техника-экономикалық оңтайландыруды жүргізу және өнеркәсіптік ауқымда технологиялық процесті жүргізудің оңтайлы параметрлерін анықтау үшін өз алдарына, әртүрлі температура мен қысымның кең интервалында, асакритикалық көміртек диоксидінде салицил қышқылының ерігіштігі және негізгі ластағыштар бойынша деректерді алу міндетін қойды. Осы жұмыста асакритикалық CO_2 -де салицил қышқылының ерігіштігі 93,3 атм қысымда, 35-50 °С температурада зерттелген [27].

Зерттеулер қолдан жасалған ағынды экстракциялық қондырғыда жүргізілген. Қондырғы үшін жаңа экстрактор және қатты фазаға арналған торлы ұяшық әзірленген [27].

Асакритикалық көміртек диоксидінде химиялық таза салицил қышқылының ерігіштігін өлшеу 90-нан 330 атм-ға дейінгі қысым аралығында, 35 және 50 °С изотермаларда жүргізілді.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Жұмыста бастапқы реагенттер ретінде фенол, синтезделіп алынған натрийэтилкарбонат, абсолюттенген спирт (этанол), арнайы тазартусыз реагенттік көміртек диоксиді пайдаланылды. Тәжірибелерді еріткіштерді қолданусыз лабораториялық араластырғышпен және көміртек диоксидін (CO_2)

ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавта жүргізілді. Синтезделген қосылыстарды идентификациялауды балку температурасын анықтау құрылғысы Stuart SMP30 (Ұлы Британия), IR-Fourier – спектроскопия нәтижелері арқылы жүргіздік.

Этилкөмірқышқылының натрий тұзын синтездеу. Араластырғыш, кері тоңазытқыш пен газ енгізуге арналған түтікшемен жабдықталған үшмойынды дөңгелек түпті колбаға 200 мл. абс. этил спирті араластыра отырып аз-аздап 9,2 г натрий металын салдық. Натрийды толығымен салып біткеннен кейін алынған реакциялық қоспаны құрғақ көміртек диоксидімен 2 сағат ішінде барботирледік. Реакция аяқталған соң түзілген қатты өнімді (тұнба) бөліп алып, вакуум-пистолетте (~20 мм.сын.бағ.) 5 сағат бойы ~50°C температурада кептірдік. 34,4 г (85%) таза натрийэтилкарбонатын алдық. Натрий-этилкарбонаты – ақ түсті ұсақ кристалды зат, 400°C-қа дейін балқымай, ыдырайды.

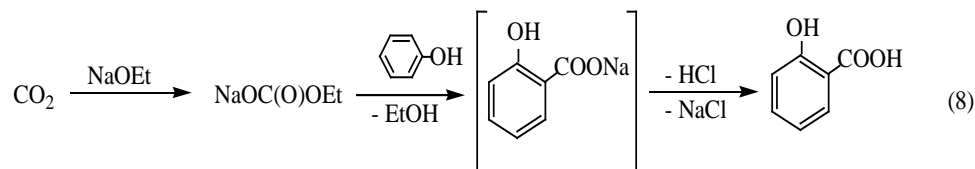
Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясын жүргізу әдістемесі. Реакция автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға этилкөмірқышқылының натрий тұзын, фенолды салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, белгілі қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Төрт сағат ішінде қажетті дәрежеге дейін температураны көтереді. Қажетті максималды температура белгілі бір уақытта ұсталынады. Реакция жүргізіліп болған соң, араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылады. Бөлме температурасына дейін суытылады. Реакциялық қоспаны сумен өңдейді. Әрекеттеспеген фенолды бөліп алу үшін алынған сулы ерітіндіні диэтил эфирімен экстракциялайды. Су фазасын тұз қышқылымен қышқылдандырады (рН=1). Шөккен қатты өнімді Шотт сүзгісінде бөліп алып, 1 сағат вакуум-пистолетте ~50°C температурада вакуумде (~20-30 мм.сн.бғ.) кептіреді. Кепкен өнімнің массасын анықтап практикалық шығым есептелінеді; балку температурасы анықталады. Өнімді тазалайды (сумен қайта кристалдандыру) және қайта балку температурасын анықтайды; қажет болған жағдайда тазалауды қайталайды.

Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеуге реакция параметрлерінің әсері. Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08 г (0,0275 моль) этил көмірқышқылының натрий тұзын, 7,75 г (0,0825 моль) фенолды автоклавқа салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 73 атм қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы: $T = 160^{\circ}\text{C}$, $P = 73$ атм, $\tau = 3$ сағат (2 сағат температураны көтеріп, 1 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге қалдырып кетеміз. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 3 рет диэтил эфирімен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен рН~1 болғанша

қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтр-леп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде γ (44%) салицил қышқылы ($T_6 = 158-159^{\circ}\text{C}$) алынды.

АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ

Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу. Зерттелініп отырған реакцияға асакритикалық ортаның және реакция параметрлерінің әсерін анықтау мақсатында фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясы зерттелді. Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеудің (фенол мен натрий-этилкарбонатының арақатынасы, CO_2 қысымы, температура және реакцияны жүргізу ұзақтығы) оптималды жағдайларын анықтау барысында алынған нәтижелер 1-кестеде келтірілген.



Реакция еріткіш қатысынсыз көміртек диоксиді атмосферасында лабораториялық автоклавты қондырғыда жүргізілді. Реакция селективті салицил қышқылының түзілуімен жүреді.

1-кесте – Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер ара-қатынасы [C ₆ H ₅ OH]:[NaOC(O)OC ₂ H ₅]	T, °C	P, атм	τ^* , сағ.	
1	1:1	160	73	3	17
2	1:1	160	73	5	19
3	3:1	160	73	5	28
4	3:1	160	73	3	44
5	3:1	220	73	3	37
6	1:1	160	73	6	17
7	1:1	160	73	7	16
8	3:1	160	73	6	25
9	3:1	160	73	7	21
10	3:1	120	73	3	20
11	3:1	140	73	3	22
12	3:1	150	73	3	31

1-кестеден көріп тұрғандай, тәжірибелерді салыстыру үшін бастапқы реагенттердің арақатынасын [фенол]:[натрийэтилкарбонат] 1:1 және 3:1-ге тең етіп жүргіздік.

Мақсатты өнім шығымына процесс ұзақтығының әсері.

2-кесте – Реагенттер арақатынасы $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1:1$ тең болған кезде мақсатты өнім шығымына процесс ұзақтығының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер ара-қатынасы $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5]$	T, °C	P, атм	τ^* , сағ.	
1	1:1	160	73	3	17
2	1:1	160	73	5	19
3	1:1	160	73	6	17
4	1:1	160	73	7	16

2-кестеде көрсетілгендей, бастапқы реагенттердің арақатынасы 1:1 тең, процесс ұзақтығы 3 сағат ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 73$ атм, $\tau = 3$ сағ) болғанда мақсатты өнімнің шығымы 17 %-ды құрайды. Дәл осы арақатынаста, бірақ реакцияның жүру ұзақтығы 5 сағат ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 73$ атм, $\tau = 5$ сағ) болғанда салицил қышқылының шығымы 19 %-ды, реакцияның жүру ұзақтығы 6 сағат ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 73$ атм, $\tau = 6$ сағ) болғанда салицил қышқылының шығымы 17 %-ды, реакцияның жүру ұзақтығы 7 сағат ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 73$ атм, $\tau = 7$ сағ) болғанда салицил қышқылының шығымы 16 %-ды құрады. Осылайша реакция ұзақтығы өнім шығымына аз әсер ететінін аңғардық.

Бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]:[натрийэтилкарбонат] 3:1-ге тең (3-кесте), реакцияны жүргізу параметрлері алдыңғы тәжірибедегідей ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 73$ атм, $\tau = 5$ сағ) болған кезде салицил қышқылының шығымы 28 %-ды құрады. Реакция ұзақтығын 5 сағаттан 3 сағатқа төмендетіп, реакцияны дәл сол параметрлерде ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2} = 73$ атм) жүргізгенде, өнімнің шығымы 44 %-ды құрады. Осы арақатынаста, реакцияның жүру

3-кесте – Реагенттер арақатынасы $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 3:1$ тең болған кезде мақсатты өнім шығымына процесс ұзақтығының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер ара-қатынасы $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5]$	T, °C	P, атм	τ^* , сағ.	
1	3:1	160	73	5	28
2	3:1	160	73	3	44
3	3:1	160	73	6	25
4	3:1	160	73	7	21

ұзақтығы 6 сағат ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$, $\tau = 6\text{ сағ}$) болғанда салицил қышқылының шығымы 25 %-ды, реакцияның жүру ұзақтығы 7 сағат ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$, $\tau = 7\text{ сағ}$) болғанда салицил қышқылының шығымы 21 %-ды құрады.

Процесс температурасының мақсатты өнім шығымына әсері.

4-кесте – Мақсатты өнім шығымына процесс температурасының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер арақатынасы [C ₆ H ₅ OH]:[NaOC(O)OC ₂ H ₅]	T, °C	P, атм	τ^* , сағ.	
1	3:1	160	73	3	44
2	3:1	220	73	3	37
3	3:1	120	73	3	20
4	3:1	140	73	3	22
5	3:1	150	73	3	31

Температураның салицил қышқылының шығымына әсері зерттелінді (4-кесте). Бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]: [натрийэтилкарбонат] 3:1-ге тең болған кезде, 120 °C температурада ($P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$, $\tau = 3\text{ сағ}$) салицил қышқылының шығымы 20 %-ды, 140 °C температурада ($P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$, $\tau = 3\text{ сағ}$) салицил қышқылының шығымы 22 %-ды, 150 °C температурада ($P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$, $\tau = 3\text{ сағ}$) салицил қышқылының шығымы 31 %-ды құрады. Ал 160 °C температурада ($P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$, $\tau = 3\text{ сағ}$) салицил қышқылының шығымы 44 %-ға тең болды. Дәл осы арақатынаста температураның 220 °C-ге дейін көтерілуінде және процесің дәл сол параметрлерінде ($P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$, $\tau = 3\text{ сағ}$) салицил қышқылының шығымы 37 %-ға дейін төмендеді. Бұның себебі, әдеби шолуда айтылғандай салицил қышқылының түзілуі 200 °C-ден төмен температураларда жүреді. Ал 200 °C-ден жоғары температурада п-гидроксibenзой қышқылының түзілуі жүреді. Температураның одан ары өсуі декарбоксилдену реакциясының ықтималдығына байланысты п-гидроксibenзой қышқылының шығымын төмендетеді.

Бұл жұмыстың мақсаты фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясының оңтайлы параметрлерін іздеу болатын. Осылайша, асакритикалық CO₂ ортасындағы фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының оңтайлы параметрлері: бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]: [натрийэтилкарбонат] = 3:1; $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=73\text{ атм}$, $\tau=3\text{ сағат}$ болып табылатыны анықталды.

Қорытынды. Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясы зерттелді, тиімді параметрлер іздестірілді.

Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының жүру барысына көміртек диоксидінің асакритикалық жағдайының (реакциялық орта ретінде пайдаланылатын) әсерін анықтау жұмыстары жүргізілді.

Тәжірибелерді салыстыру үшін бастапқы реагенттердің арақатынасын [фенол]:[натрийэтилкарбонат] 1:1 және 3:1-ге тең етіп, әртүрлі параметрлерде (температура, процесс ұзақтығы, CO₂ қысымы) жүргіздім.

Асакритикалық CO₂ ортасындағы фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының оңтайлы параметрлері: бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]:[натрийэтилкарбонат]=3:1; T=160⁰C, P_{CO2}=73 атм, τ=3 сағат болып табылатыны анықталды.

Алайда, фенолды натрийэтилкарбонатымен асакритикалық көміртек диоксидінің ортасында карбоксилдеу процесін жүргізудің оңтайлы параметрлерін табу бойынша жұмыстар одан әрі зерттеуді талап ететінін атап өткен жөн.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27-51.
- [2] Ekart M.P., Benett K.L., Ekart S.M., Gurdial G.S., Liotta S.L., Eckert C.A. // *AIChE J.* – 1993. – Vol. 39. – P. 235-248.
- [3] Ecker C.A., Knutson B.L. // *Fluid Phase Equilib.* – 1993. – Vol. 83. – P. 93-100.
- [4] Baiker A. // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99, N 2. – P. 453-73.
- [5] Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р. // 1 Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». – Ростов-на-Дону, 29 июня – 1 июля 2004 г. – С. 85-87.
- [6] Manivannan G., Swan S.P. // *Noyes Pub.* – New Jersey, 1998. – P. 1-20.
- [7] Bahrami M., Ranjbarian S. // *J. Supercritical Fluids*, in press. – 2006.
- [8] Spilimbergo S., Dehghani F., Bertucco A., Foster N.R. // *Biootechnol. Bioeng.* – 2003. – Vol. 82, N 1. P. 118-25.
- [9] White A., Burns D. // *J. Biotechnol.* – 2006. – Vol. 123, – N 4. – P. 504-15.
- [10] Zhang J., Burrows S., Gleason C., M.A. // Matthews et al. *Journal of Microbiological Methods.* – 2006. – Vol. 66, N 3. – P. 479-485.
- [11] Zuin V.G., Yariwake J.H., Bicci C. // *J. Chromatog. A.*, 2003. Vol. 985, N 1-2. P. 159-166.
- [12] Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R., Plasseraud L., Richard P., Turunen H. // *Catalysis Today.* – 2006. – Vol. 118, – N 1-4. – P. 80-87.
- [13] Liu F., Wen L.-X., Li Z.-Z., Yu W., Sun H.Y., Chen J.-F. // *Materials Res. Bull.*, inpress. – 2006.
- [14] Carbon dioxide chemistry: Environmental issues / Paul J., Pradier C.M., Eds. – Cambridge: Royal Soc. Chem, 1994. – P. 402.
- [15] Крылов О.В., Мамедов А.Х. // *Успехи химии.* – 1995. – Т. 64, № 9. – С. 935.
- [16] Carbon dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses / Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. – 1987. – P. 429.
- [17] Коломников И.С., Лысяк Т.В. // *Успехи химии.* – 1990. – Т. 59, вып. 4. – С. 589.
- [18] Мелентьева Г.А. // *Фармацевтическая химия.* – М.: Медицина, 1979. – Т. 1. – С. 277-287.
- [19] Машковский М.Д. // *Лекарственные средства.* 10-изд. – М.: Медицина, 1987. – Т. 1. – С. 187-194; – Т. 2. – С. 320-322.
- [20] Toshinobu S., Makiko I., Hitoshi S., Tadakiro W., Tokio I., Akinori M. // Патент № 373619 (Европ.) – ИСМ. – 1991. – Вып. 41, № 7. – С. 18.
- [21] Доналдсон Н. // *Химия и технология соединений нафталинового ряда / Пер. с англ.* – М.: ГНТИХЛ, 1963. – С. 655.
- [22] Jones I.J. // *Chem. and Ind.* – 1958. – P. 228.

[23] Суербаев Х.А., Канапиева Ф.М., Сейтенова Г.Ж. Карбоксилирование гидроксигаренов щелочными солями алкилугольных кислот // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2009. – Т. 52, № 10. – С. 778-784.

[24] Hirao I., Kondo T., Kito T. // Kogyo Kagaku Zasshi (Japanese). – 1969. – Vol. 72, N 3. – P. 692.

[25] Суербаев Х.А., Михненко О.Е. и др. // Фармация Казахстана. – 2004. N 5. – С. 39.

[26] Суербаев Х.А., Михненко О.Е. и др. // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, N 1. – С. 46.

[27] Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М. Исследование растворимости салициловой кислоты в сверхкритическом CO₂ // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2003. – № 1. – С. 207-211.

[28] Роберт-Нику М.Ц. Химия и технология химико-фармацевтических препаратов. – М.: Медгиз, 1954. – С. 442.

[29] Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. // X российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Материалы конференции. – Казань: Редакция «Бутлеровские сообщения», 2002. – С. 82-85.

REFERENCES

[1] Zalepugin D.Yu., Til'kunova N.A., Chernyshova I.V., Polyakov V.S. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1, N 1. P. 27-51.

[2] Ekart M.P., Benett K.L., Ekart S.M., Gurdial G.S., Liotta S.L., Eckert C.A. // AIChE J. 1993. Vol. 39. P. 235-248.

[3] Ecker C.A., Knutson B.L. // Fluid Phase Equilib. 1993. Vol. 83. P. 93-100.

[4] Baiker A. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99, N 2. P. 453-73.

[5] Caid-Galiev E.E., Nikitin L.N., Hohlov A.R. // I Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Sverhkriticheskie flyuidnye tekhnologii: innovacionnyj potencial Rossii». Rostov-na-Donu, 29 iyunya – 1 iyulya 2004. P. 85-87.

[6] Manivannan G., Swan S.P. // Noyes Pub. New Jersey, 1998. P. 1-20.

[7] Bahrami M., Ranjbarian S. // J. Supercritical Fluids, in press. 2006.

[8] Spilimbergo S., Dehghani F., Bertuccio A., Foster N.R. // Biootechnol. Bioeng. 2003. Vol. 82, N 1. P. 118-25.

[9] White A., Burns D. // J. Biotechnol. 2006. Vol. 123, N 4. P. 504-15.

[10] Zhang J., Burrows S., Gleason C., M.A. // Matthews et al. Journal of Microbiological Methods. 2006. Vol. 66, N 3. P. 479-485.

[11] Zuin V.G., Yariwake J.H., C. Bicci. // J. Chromatog. A. 2003. Vol. 985, N 1-2. P. 159-166.

[12] Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R., Plasseraud L., Richard P., Turunen H. // Catalysis Today. 2006. Vol. 118, N 1-4. P. 80-87.

[13] Liu F., Wen L.-X., Li Z.-Z., Yu W., Sun H.Y., Chen J.-F. // Materials Res. Bull., inpress. 2006.

[14] Carbon dioxide chemistry: Environmental issues / Paul J., Pradier C.M., Eds. Cambridge: Royal Soc. Chem, 1994. P. 402.

[15] Krylov O.V., Mamedov A.H. // Uspekhi himii. 1995. Vol. 64, N 9. P. 935.

[16] Carbon dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses / Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987. P. 429.

[17] Kolomnikov I.S., Lysyak T.V. // Uspekhi himii. 1990. Vol. 59, vyp. 4. P. 589.

[18] Melent'eva G.A. // Farmaceuticheskaya himiya. M.: Medicina, 1979. Vol. 1. P. 277-287.

[19] Mashkovskij M.D. // Lekarstvennye sredstva. 10-izd. M.: Medicina, 1987. Vol. 1. P. 187-194; Vol. 2. P. 320-322.

[20] Toshinobu S., Makiko I., Hitoshi S., Tadakiro W., Tokio I., Akinori M. // Patent № 373619 (Evrop.). ISM. 1991. Vyp. 41, N 7. P. 18.

[21] Donaldson N. // Himiya i tekhnologiya soedinenij naftalinovogo ryada / Per. s angl. M.: GNTIHL, 1963. P. 655.

[22] Jones I.J. // Chem. and Ind. 1958. P. 228.

[23] Suerbaev H.A., Kanapieva F.M., Sejtенова G.Zh. Karboksilirovanie gidroksiarenov shchelochnymi solyami alkilugol'nyh kislot // Doklady akademii nauk Respubliki Tadjhikistan. 2009. Vol. 52, N 10. P. 778-784.

- [24] Hirao I., Kondo T., Kito T. // *Kogyo Kagaku Zasshi (Japanese)*. 1969. Vol. 72, N 3. P. 692.
- [25] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E. i dr. // *Farmaciya Kazahstana*. 2004. N 5. P. 39.
- [26] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E. i dr. // *Neftekhimiya*. 2005. Vol. 45, N 1. P. 46.
- [27] Maksudov R.N., Novikov A.E., Tremasov E.N., Gumerov F.M. *Issledovanie rastvorimosti salicilovoj kisloty v sverhkriticheskom SO₂* // *Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta*. 2003. N 1. P. 207-211.
- [28] Robert-Niku M.C. // *Himiya i tekhnologiya himiko-farmaceuticheskikh preparatov*. M.: Medgiz, 1954. P. 442.
- [29] Maksudov R.N., Novikov A.E., Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M. // *X rossijskaya konferenciya poteplofizicheskim svojstvam veshchestv*. Materialy konferencii. Kazan': Redakciya «Butlerovskiesoobshcheniya», 2002. P. 82-85.

Резюме

*К. М. Шалмагамбетов, Г. Ж. Жаксылыкова, Ф. М. Кханapieва,
Н. Ж. Кудайбергенев, Б. Г. Ауганбек*

КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Использование диоксида углерода в качестве углерода для органического синтеза является важной проблемой современной органической химии и нефтехимии. При появлении и развитии сверхкритической флюидной технологии исследователи диоксида углерода привлекают не только как удобную среду проведения реакции, но и как экологически и безопасный реагент.

В этой работе планируется использование диоксида углерода в качестве среднего и безопасного реагента в синтезе салициловой кислоты, распределение которых может нанести вред атмосфере. Согласно плану предполагается применение диоксида углерода при синтезе натрияэтилкарбоната в качестве реагента, в качестве среды при фенольной карбоксилизации диоксида углерода в сверхкритическом состоянии.

Ключевые слова: фенол, натрийэтилкарбонат, сверхкритический диоксид углерода.

Summary

*K. M. Shalmagambetov, G. Zh. Zhaksylykova, F. M. Khanapieva,
N. Zh. Kudaibergenov, B. G. Aугanbek*

CARBOXYLATION OF PHENOL WITH SODIUM ETHYL CARBONATE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

The use of carbon dioxide as carbon for organic synthesis is an important problem in modern organic chemistry and petrochemistry. With the advent and development of supercritical fluid technology, carbon dioxide researchers are attracted not only as a convenient reaction medium, but also as an environmentally friendly reagent.

In this work, it is planned to use carbon dioxide as a medium and safe reagent in the synthesis of salicylic acid, the distribution of which can harm the atmosphere. According to the plan, it is planned to use carbon dioxide in the synthesis of sodium ethyl carbonate as a reagent, as a medium for the phenolic carboxylation of carbon dioxide in the supercritical state.

Keywords: phenol, sodium ethyl carbonate, supercritical carbon dioxide.