

УДК 547.892.07

ОКИСЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ ДО ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Щеблякова К.А., магистрант гр. ХТм-161, II курс

Научный руководитель: Остапова Е.В., д.х.н., профессор

(ведущий научный сотрудник ФИЦ УУХ СО РАН)

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

Полупродукты коксования каменных и бурых углей содержат ряд пиридиновых оснований (β -пиколин, γ -пиколин, хинолин, изохинолин, 2,6-лутидин) на окислении которых, базируется синтез пиридинкарбоновых кислот. Пиридинкарбоновые кислоты обладают высокой биологической активностью и служат лекарственными препаратами или прекурсорами лекарственных веществ. Изоникотиновая кислота используется в синтезе ряда противотуберкулезных препаратов группы гидразида изоникотиновой кислоты (изониазид, фтивазид, метазид и др.), антидепрессантов – ингибиторов моноаминооксидазы типа ниаламида, хинуклидиновых лекарственных средств (фенкарол, оксилидин, ацеклидин и др.). Никотиновая кислота является действующим веществом ниацина (витамина В3). Мировой спрос на никотиновую кислоту и ее производные имеет тенденцию к возрастанию и по прогнозам на 2020 год достигнет 100000 тонн [1].

Известны способы получения пиридинкарбоновых кислот окислением метилпиколинов и хинолинов с помощью O_2 , HNO_3 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ [2-6]. В СССР многотоннажное производство никотиновой кислоты было основано на окислении β -пиколина, выделенного из каменноугольной смолы, перманганатом калия [7]. На Новокузнецком объединении «Органика» применялся процесс каталитического окисления β -пиколина при контролируемом редокспотенциале [8].

Традиционные способы превращения пиридиновых оснований в пиридинкарбоновые кислоты предполагают образование большого количества отходов и побочных продуктов, требуют использования сложной аппаратуры и не позволяют реализовать необходимые масштабы производства лекарственных средств на основе производных пиридинкарбоновых кислот.

В последние годы ведётся разработка научных основ нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот, так как известно, что в нанореакторах многократно ускоряются процессы теплопередачи и доставки реагирующих молекул друг к другу [9-11]. Это приводит к резкому повышению скорости и селективности химических превращений, способствует возможности создания высокопроизводительных и безотходных технологий.

Озонированием изохинолина в полимерном нанореакторе получена 3,4-пиридиндикарбоновая кислота [9]. В качестве нанореактора применялся сульфированный полимер на основе стирола и дивинилбензола. Методом молекулярного дизайна разработаны каталитические циклы получения пиридинкарбоновых кислот в твердофазных нанореакторах на основе полимерного диоксида циркония и полимерного фосфата циркония, содержащих наночастицы палладия, серебра и платины (рисунок 1) [10].

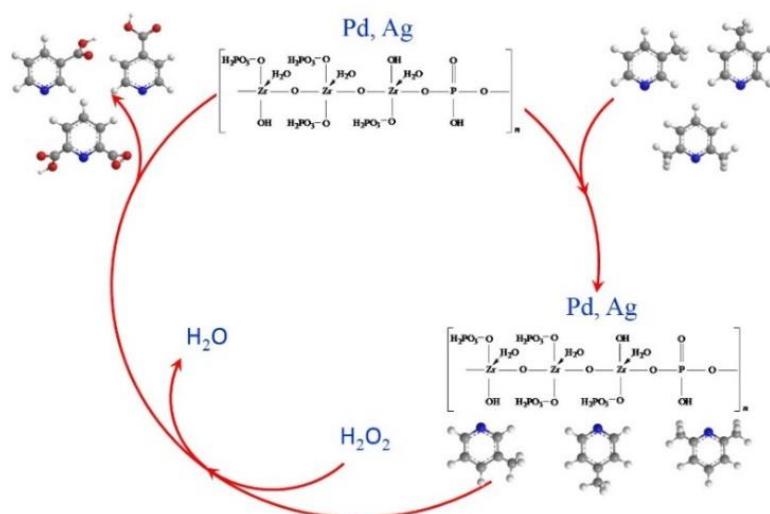


Рисунок 1. Синтез пиридинкарбоновых кислот на полимерном фосфате циркония

В данной работе выполнялось каталитическое окисление β -пиколина до никотиновой кислоты в твёрдофазных нанореакторах на основе полимерного фосфоната циркония, содержащего катионы железа. В качестве окислителя использовался 30 % водный раствор H_2O_2 . Процесс протекал непрерывно в мягких условиях: при нормальном атмосферном давлении и 45° С.

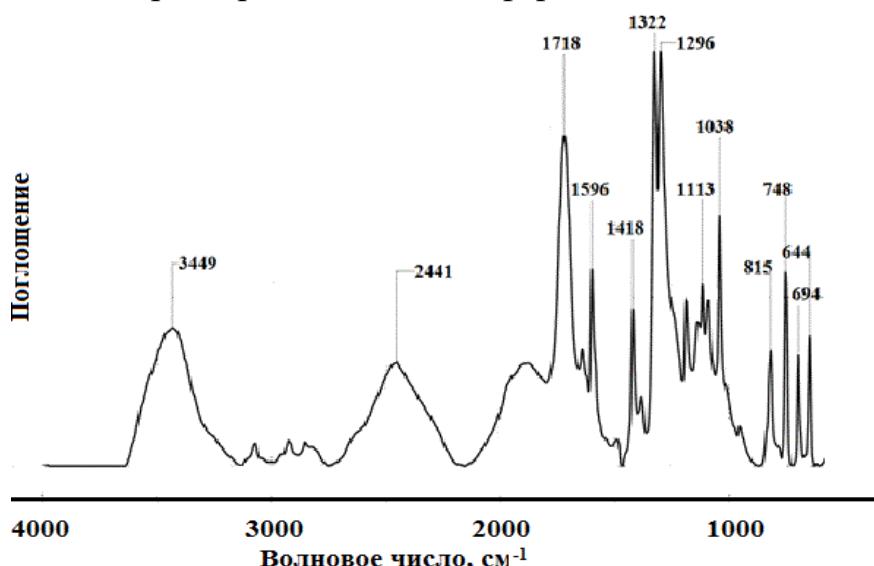


Рисунок 2. ИК-Фурье спектр продукта окисления β -пиколина перекисью водорода на полимерном фосфате циркония, содержащем ионы железа

Температура плавления (237°C), данные элементного анализа и Фурье ИК-спектроскопии (рисунок 2) продукта окисления β -николина соответствуют характеристикам никотиновой кислоты.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

Список литературы:

1. Goncalves, E. M., Bernardes, C. E. S., Diogo, H. P., Minas da Piedade, M. E., Energetics and Structure of Nicotinic Acid (Niacin) //J. Phys. Chem. B, 2010. – 114 с.
2. Пат. 0747359 ЕР, 2000.
3. Пат. 2733246 US, 1956.
4. Пат. 2295870 US, 1942.
5. Пат. 4419515 US, 1983.
6. Пат. 2371277 РФ, 2009.
7. Яхонтов, Л.Н., Глушков, Р.Г. Синтетические лекарственные средства. // М.: Медицина, 1983. – 272 с.
8. А.с. СССР № 756797, 1978. 23
9. Карлинский, Б.Я., Альтшулер, Г.Н. Озонолиз изохинолина в сульфирированном катионите на основе полистирола // Кокс и химия. 2017. № 1. С. 44-47.
10. Абрамова, Л.П., Альтшулер, О.Г., Малышенко, Н.В., Остапова, Е.В., Сапожникова, Л.А. и др. Твердофазные нанореакторы для окисления алкилпиридинов // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 151-156.
11. Абрамова, Л.П., Альтшулер, О.Г., Малышенко, Н.В., Остапова, Е.В., Сапожникова, Л.А., Шкуренко, Г.Ю., Альтшулер, Г.Н. Получение физиологически активных соединений окислением индивидуальных компонентов каменноугольной смолы в твёрдофазных нанореакторах // Вестник КузГТУ. 2014. Т.4. С. 77-82