

2001-371

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МОиК КР

На правах рукописи
УДК 547.585.07(088.8)

АРАПБАЕВА ГУЛЬЗИФА МОЙДУНОВНА

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ
ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек - 2001

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики и Кыргызском государственном педагогическом университете им. И. Арабаева

- Научный консультант: академик НАН КР, доктор химических наук, профессор Жоробекова Ш.Ж.
- Научные руководители: кандидат химических наук, старший научный сотрудник Королева Р.П., кандидат химических наук, доцент Саргова К.А.
- Официальные оппоненты: член-корреспондент НАН КР, доктор химических наук, профессор Пищугин Ф.В., кандидат химических наук, доцент Нефедова Л.Н.
- Ведущая организация: Институт органического синтеза и углехимии МО-НАН Республики Казахстан, г.Караганда

Защита состоится 14-сентября 2001 г в 14.30 часов

На заседании Межведомственного диссертационного совета Д.02.01.131. при Институте химии и химической технологии НАН КР и ОшГУ МОиК Кыргызской Республики по адресу 720071, г.Бишкек, Чуйский проспект, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке НАН Кыргызской Республики (г.Бишкек, Чуйский проспект, 265-а).

Автореферат разослан « августа 2001 г.

Ученый секретарь

Межведомственного диссертационного совета, кандидат химических наук:

И.Ф. Стрельцова Стрельцова И.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Кыргызстан богат запасами ископаемых углей. Недостаток нефти в республике обуславливает использование углей для получения химических продуктов.

Благодаря особенностям химического строения угли могут стать дешевым и легкодоступным источником сырья для производства многих ценных веществ. В результате термодеструкции и последующего окисления происходит превращение органической части угля в сложную смесь кислот, содержащую многоосновные ароматические кислоты.

Из всех 12 бензолкарбоновых кислот самое большое значение имеет пиромеллитовая кислота. Особая структура ее способствует образованию полимерных веществ – полипиромеллитимидов, которые широко используются в производстве термо-, радиационно-, электро- и коррозионностойких материалов.

Наряду с расширением области производства пиромеллитовой кислоты окислением алкилароматических соединений все возрастающее внимание уделяется возможности ее получения на основе ископаемых углей. Но в углях низкой стадии метаморфизма степень конденсированности структуры недостаточна, чтобы они были пригодны для получения многоосновных бензолкарбоновых кислот в промышленном масштабе. Такие угли могут служить благоприятным объектом для осуществления модификации их структуры, поскольку в их органической массе содержатся разнообразные функциональные группы, способные вступать в различные химические реакции. Следовательно, весьма актуальной является разработка приемлемых методов получения пиромеллитовой кислоты из оксидата углей и повышение ее выхода, а также синтез новых производных и нахождение путей их практического применения.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является установление возможности получения из малометаморфизованных углей Кыргызстана пиромеллитовой кислоты (ПМК), синтез и свойства ее производных. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- изучение закономерностей изменения структуры органической массы угля при термической обработке в интервале температур 400-800°C;
- исследование влияния кислот Льюиса на увеличение показателя степени конденсированности структуры угля;
- оценка направленности конденсационного процесса по выходу ароматических кислот при окислении термопродуктов;

- изучение условий декарбоксилирования и дегидратации индивидуальных бензолкарбоновых кислот для упрощения и удешевления метода выделения пиромеллитовой кислоты с высоким выходом;
- количественная оценка влияния p-заместителей в ароматическом ядре анилина на скорость реакции ацилирования аминов тетрахлорангидридом пиромеллитовой кислоты и выход целевых соединений;
- исследование физиологической активности некоторых производных пиромеллитовой кислоты.

Научная новизна. Проведено систематическое исследование процессов термодеструкции низкометаморфизированных углей месторождения Таш-Кумыр, Кашка-Суу и Ак-Улак.

Установлено каталитическое влияние $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и KOH на процесс ароматизации органического вещества угля месторождения Таш-Кумыр, что позволило существенно увеличить выход ПМК и довести его до 45,3%. Найден оптимальные условия термо-, термокаталитической обработки длиннопламенного угля и термического разложения поликарбоновых кислот, образующихся при окислении термопродуктов.

Разработан способ выделения ПМК из суммы поликарбоновых кислот, что значительно упрощает и удешевляет метод ее получения, исключает из процесса токсичные органические растворители и делает процесс получения пиромеллитовой кислоты из углей экологически пригодным.

Впервые изучена кинетика реакции ацилирования аминов тетрахлорангидридом ПМК, рассчитаны константы скорости реакции, показано влияние основности амина и его заместителей на скорость реакции.

Синтезированы новые производные ПМК и установлено, что некоторые из них обладают выраженной физиологической активностью и средней токсичностью.

Методы исследования. Изучены процессы термо- и термокаталитической деструкции углей с применением методов дериватографии, хроматографии и радиоспектроскопии. Для установления индивидуальности новых соединений изучены их физико-химические свойства с привлечением таких методов исследования, как ИК-спектроскопия, элементный анализ, определение температуры плавления и степени бензоидности.

На защиту выносятся:

- результаты исследований процесса термической деструкции углей с использованием методов дериватографии, ИК- и радиоспектроскопии, элементного и графостатического анализа;
- оценка влияния апротонных кислот на образование конденсированных структур угля;
- обоснование возможности выделения ПМК из сложной смеси оксидата

угля, без применения органических растворителей;

- анализ зависимости скорости реакции ацилирования аминов и выхода продуктов от концентрационных параметров, структуры субстрата и реагентов;

- синтез новых производных ПМК, исследования их химических свойств и биологической активности.

Практическое значение. Показана возможность использования длиннопламенного фюзенизированного каменного угля для получения бензолтетракарбоновой – пиромеллитовой кислоты, имеющей большие перспективы для использования в промышленности органического синтеза. Найден метод изменения структуры органической массы угля, обеспечивающие при дальнейшем окислении высокий выход ПМК.

Разработан способ выделения и повышения выхода ПМК из суммы поликарбоновых кислот.

Синтезированные малотоксичные азотсодержащие производные ПМК с высокой антимикробной активностью к возбудителям сальмонеллезных и других токсикоинфекций могут быть использованы в медицине и ветеринарии в качестве лекарственных препаратов.

Апробация и публикация. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научной конференции КГПУ им. И. Арабаева (Бишкек 1999), на лабораторных семинарах и на заседании малого ученого совета Института химии и химической технологии НАН КР (Бишкек 2001). По теме диссертации опубликовано 8 научных статей.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включая 15 таблиц, 30 рисунков, состоит из введения, литературной и экспериментальной частей, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы, включающего 147 наименований, и приложения, в котором имеются акты испытаний синтезированных препаратов и лабораторный регламент получения ПМК.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований по избранной теме, изложены цель и задачи, а также научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В литературном обзоре дана информация о механизме процессов термо- и термокаталитической деструкции углей, термического разложения бензолкарбоновых кислот, описаны методы получения и физико-химические свойства пиромеллитовой кислоты.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Объектом исследования являлись угли месторождений Кыргызстана: Таш-Кумыр, Кашка-Суу и Ак-Улак со следующей характеристикой соответственно: C^{daf} (%) - 79,46; 78,00; 76,50. H^{daf} (%) - 4,91; 5,50; 5,20. N^{daf} (%) - 1,40; 1,00; 1,20. Летучие вещества V^{daf} (%) - 14,23; 54,40; 36,0. Теплота сгорания $-Q$ (ккал/кг) - 7300; 7100; 7200.

Компоненты группы, % - витринит - 42; 64; 32, семинит - 0; 9; 20, инертинит - 53; 8; 44, липтинит - 5; 16; 4, микстинит - 0; 3; 0.

Анализ литературных данных показывает, что с повышением конденсированности структуры углей увеличивается выход бензолкарбоновых кислот.

С целью установления пригодности углей для получения термпродукта с более высокой степенью конденсированности структуры нами проведен процесс предварительной термообработки углей трех вышеуказанных месторождений в интервале температур 400-800 °С, определен выход и элементный состав твердого остатка (термпродукта), а также рассчитан показатель степени ароматизации «N» в зависимости от температуры нагрева. Результаты эксперимента показали, что уголь месторождения Таш-Кумыр претерпевает превращения при более жестких температурных условиях, выход термпродукта из него наибольший (67,74%). В связи с этим для дальнейших исследований был выбран ташкумырский уголь.

Для увеличения выхода бензолкарбоновых кислот проведено дополнительное воздействие на органическую массу угля, приводящее к возрастанию содержания конденсированных ароматических структур, - термическая модификация при различных температурах (300-800°) в присутствии катализаторов KOH, $ZnCl_2$, $AlCl_3$. Дериватографический анализ процессов термо- и термокаталитической деструкции показан в табл.1.

Таблица 1

Дериватографический анализ угля месторождения Таш-Кумыр с катализаторами

Образец угля	V, %	Температура начала разложения, °С	Температурный максимум потери массы, °С	Температура максимумов эндозффектов, °С	$E_{эф}$, кДж/моль
Исходн. уголь	36,9	280	125; 460; 540	127, 417, 480, 500	44,5
+ 2% $ZnCl_2$	40,4	245	125; 455	125, 555	35,0
+ 2% KOH	37,3	260	120; 450	125, 420, 490, 550	31,8
+ 2% $AlCl_3$	39,8	230	120; 450; 530	130, 550	38,1

Как показано в табл. 1 все исследованные катализаторы снижают температуру начала и максимального разложения, эффективную энергию активации. В присутствии $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ исчезают эндозффекты в интервале температур 400-500°С. Это объясняется образованием более устойчивых при этой температуре структур.

Состав продуктов термо- и термокаталитической деструкций изучен по данным элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Характеристика термпродуктов, полученных в присутствии и без катализатора, показана в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика термпродуктов угля месторождения Таш-Кумыр

Температура пиролиза, °С	Без катализатора			С 2,0% $AlCl_3$		
	C	H	«N»	C	H	«N»
Исходный уголь	79,46	4,91	5,39	79,46	4,91	5,39
400	81,72	4,30	6,33	86,77	3,36	8,61
500	87,60	3,77	7,75	89,41	2,61	10,24
600	89,06	2,52	11,78	91,40	2,03	15,00
700	92,30	2,23	13,80	92,76	1,67	19,50
800	93,34	2,02	15,40	93,63	1,60	19,50

Из экспериментальных данных следует, что введение катализаторов при термолитическом разложении усиливает конденсационные процессы и сдвигает их в область более низких температур. Глубина и направление процессов определяются особенностями структуры угля и условиями термолитического разложения.

Усиление конденсационных процессов объясняется тем, что в присутствии катализаторов нарушаются межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия, стабилизирующие химическую структуру углей, увеличивается положительный заряд атома углерода алкильного остатка, вступающего в связь с ароматическим ядром, происходит гетеролитический распад связи $-C-O-C-$ с образованием карбоионов, которые чрезвычайно реакционноспособны по отношению к реагентам, могущим предоставлять или принимать электронные пары.

С целью получения бензолкарбоновых кислот (БКК), в частности пиромеллитовой кислоты, окисляли полученные термпродукты и исходный уголь. Окисление проводили двухступенчато - азотной кислотой и гипохлоритом натрия.

Содержание бензолкарбоновых кислот в смеси поликарбоновых кислот определяли с помощью ГЖХ их метиловых эфиров на хроматографе «Хром-41» и бумажной хроматографии. При этом установ-

лено, что выход бензолкарбоновых кислот возрастает в ряду окисления 300-700°-ного термопродукта, бензолтетра-, пента- и гексакарбоновые кислоты могут составлять более 70% от суммы бензолкарбоновых кислот. Групповой состав кислот, определенный в оксидате, полученном из термообработанного и термокаталитически обработанного угля, представлен на рис. 1.

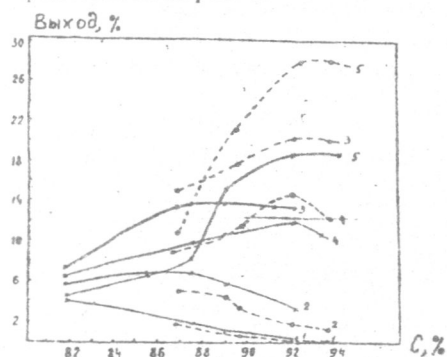


Рис. 1. Групповой состав ПКК
 - - - - без катализатора;
 -o-o-o- с добавлением 2% $AlCl_3$:
 1 — дикарбоновые;
 2 — трикарбоновые;
 3 — тетракарбоновые;
 4 — бензолпентакарбоновая;
 5 — меллитовая кислоты.

Из рис. 1 видно, что выход бензолгекса-, пента- и тетракарбоновых кислот повышается из угля, подвергнутого термообработке в присутствии 2% $AlCl_3$, который оказывает особенно заметное влияние на повышение выхода меллитовой кислоты с 18 до 28-30%.

Выход бензолпентакарбоновой кислоты максимален из 600°-ного полукокса, полученного в присутствии $AlCl_3$, затем резко падает.

Среди тетракарбоновых кислот в составе оксидата преобладают пиромеллитовая и меллофановая кислоты, их выход максимален из термопродуктов с содержанием углерода 87-88% и несколько снижается с его повышением. Выход пренитовой кислоты небольшой, не выше 1,5%.

В оксидате из трикарбоновых кислот больше всего тримеллитовой кислоты. Ее содержание максимально при $C = 88\%$, убывание содержания кислот соответствует возрастанию степени ароматизации и увеличению выхода многоосновных БКК.

Дикарбоновые кислоты определяются в незначительных количествах, их больше при меньшем содержании углерода в термопродукте.

Следовательно, число карбоксильных групп в бензолкарбоновых кислотах увеличивается с повышением обуглероженности термопродукта вследствие увеличения степени ароматизации. Незначительное содержание бензолди- и трикарбоновых кислот свидетельствует о получении высококонденсированных систем в процессе термокаталитической модификации угля.

Пиромеллитовая кислота среди образующихся бензолкарбоновых кислот составляет всего 4-5%, поэтому перед нами стояла задача увеличить выход ПМК из суммы ПКК, используя реакции дегидратации и декарбоксилирования бензолпента- и гексакарбоновых кислот, а также диспропорционирования других тетракарбоновых кислот.

Термодеструкция бензолкарбоновых кислот

На автоматизированной установке изучена реакция дегидратации и декарбоксилирования всех 12 БКК при термическом разложении в динамической атмосфере чистого сухого азота, с одновременным хроматографическим анализом газообразных продуктов разложения.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что бензойная, изофталевая и терефталевая кислоты при термическом разложении возгоняются, остальные БКК подвергаются дегидратации и декарбоксилированию, процесс термического разложения БКК протекает в несколько стадий. Процесс дегидратации происходит при более низких температурах, чем декарбоксилирование, и в случае кристаллогидратов осуществляется в 2 степени.

Температурный интервал процесса термического разложения может быть относительно узким или охватывать довольно широкую область температур.

Фталевая, тримеллитовая, гемимеллитовая и пиромеллитовая кислоты в пределах температур до 400°C дегидратируются и конечным продуктом их термического разложения являются ангидриды.

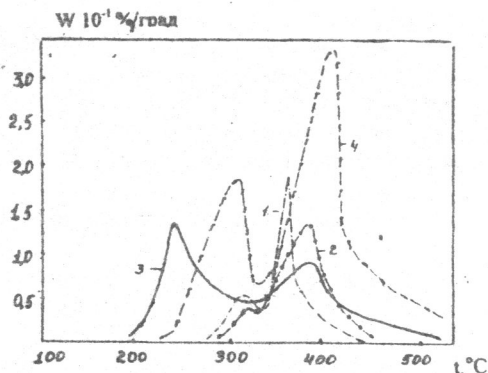
При нагревании меллофановой, пренитовой, тримезиновой, пентакарбоновой и меллитовой кислот наряду с реакциями дегидратации и декарбоксилирования протекает реакция поликонденсации, о чем свидетельствует наличие твердых остатков разложения.

На рис. 2 представлены кривые зависимости скорости декарбоксилирования БКК от температуры. Их сравнение показывает, что с увеличением основности кислот максимум их декарбоксилирования соответствует более высоким температурам. При термическом разложении БКК могут протекать как реакции внутримолекулярной дегидратации, так и межмолекулярной.

На этот процесс оказывает влияние основность кислот и месторасположение в них карбоксильных групп.

Термическое разложение смеси кислот в области температур 280-340°C в среде инертного газа ведет к образованию следующих продуктов: H_2O , CO_2 , диангирида ПМК (ДАПМК) и твердого остатка.

Рис. 2. Зависимость скорости декарбонирования БКК от температуры:
1 – тримезиновая;
2 – меллофановая;
3 – пентакарбоновая;
4 – меллитовая кислоты.



Получение пиромеллитовой кислоты

В связи с поставленной задачей сумма ПКК использована для получения пиромеллитовой кислоты. Для этого 30 частей ПКК смешивали с 70 частями пемзы или чистого песка и смесь подвергали термическому разложению в атмосфере инертного газа – аргона (сухого и с парами воды) в интервале температур 280-340°C при скорости подъема температуры 3-7°C и изотермической выдержки в течение 15-45 мин.

При изучении зависимости выхода ПМК от температуры, скорости подъема температуры и времени изотермической выдержки было установлено, что наибольший ее выход (45,3%) достигается при температуре 330°C, скорости 5°/мин. Дальнейшее повышение температуры и времени выдержки не приводит к увеличению выхода целевого продукта. Это связано с тем, что более высокая температура способствует образованию продуктов глубокой деструкции кислот. Введение в зону реакции паров воды, обладающих значительной теплоемкостью, предотвращает возникновение местных перегревов и протекание нежелательных процессов деструкции или конденсации, тем самым увеличивая выход диангидрида ПМК.

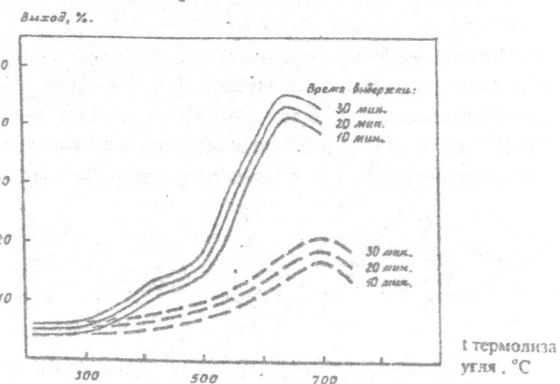
ПМК получали гидролизом ее диангидрида водным раствором соляной кислоты. Зависимость выхода ПМК от условий получения термопродукта (температура нагрева и количество катализатора) и термического разложения смеси кислот (температура и скорость нагрева, время изотермической выдержки) показана в табл 3, из которой видно, что при термокаталитической обработке угля создаются условия для вовлечения продуктов распада в реакции полимеризации и поликонденсации, в результате чего значительно увеличивается количество ароматических структур, способных окисляться до БКК.

Таблица 3
Выход пиромеллитовой кислоты в зависимости от условий, %

Продукт	Продолжительность выдержки разложения ПКК при 330°C- 30 минут со скоростью нагрева 5°/мин			Степень термообработки угля, °C, в присутствии 2% катализатора			Степень термообработки угля: 640°C, в присутствии 2% катализатора			Скорость нагрева разложения ПКК, °C/мин			Продолжительность выдержки, мин					
	600	640	700	1,5	2,0	2,5	3	5	7	15	30	40	3	5	7	15	30	40
Исходный уголь										5,8	5,8	4,9	4,4	5,8	5,2			
Термопродукт	18,1	18,2	20,5							20,6	20,6	18,5	18,2	20,6	19,5			
Термопродукт с AlCl ₃	39,3	45,3	42,8	42,3	45,3	45,3	44,1	45,3	44,2	41,4	45,3	45,3						
Термопродукт с ZnCl ₂	37,3	43,6	41,4	40,4	43,6	43,6	40,6	43,6	41,6	39,3	43,6	43,6						

При этом выход пиромеллитовой кислоты увеличивается в 8 раз по сравнению с выходом ее из исходного угля (рис. 3). Разработанный нами метод получения ПМК непосредственно из суммы ПКК, который исключает применение токсичных органических растворителей, значительно упрощает выделение ПМК со степенью чистоты 99,8%.

Рис.3. Выход пиромеллитовой кислоты в зависимости от условий процесса.
----- из термопродукта нагретого без катализатора
— с 2% AlCl₃



Выход ПМК увеличивается с 5,8% из исходного угля до 45,3% из

термопродукта, полученного в присутствии 2% $AlCl_3$.

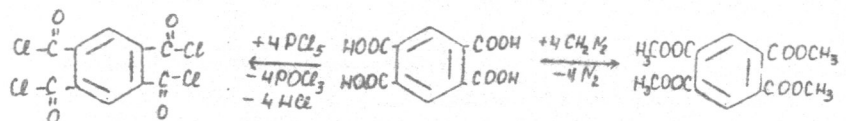
Индивидуальность ПМК подтверждена методами хроматографии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, определения температуры плавления и кислотного числа.

Синтез и свойства производных пиромеллитовой кислоты

Производные бензолкарбоновых кислот, в том числе и пиромеллитовой – эфиры, ангидриды, азотсодержащие аналоги, находят широкое применение в качестве исходного сырья в производстве лекарственных препаратов, красителей, термо-, радиационноустойчивых полимеров и др.

С целью расширения знаний о свойствах ПМК и для нахождения путей практического применения синтезированы новые ее азотсодержащие производные.

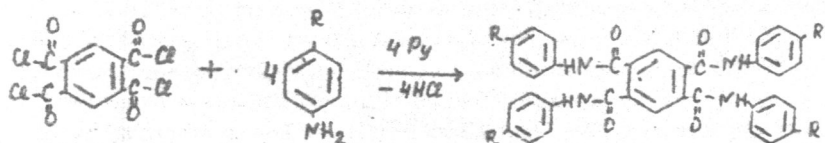
Для синтеза N-производных использовали тетрахлорангидрид и тетраметилэфир ПМК, полученные на основе следующих реакций:



Синтез амидов пиромеллитовой кислоты

Для синтеза амидов нами впервые был использован многоосновный ацилирующий агент – тетрахлорангидрид ПМК (ТХАПМК).

Предварительными исследованиями выявлена сложная зависимость взаимодействия ТХАПМК с замещенными анилина от ряда факторов. Поэтому с целью оптимизации как выхода целевых продуктов, так и условий процесса превращений изучена кинетика реакции ацилирования анилина и его п-замещенных производных (п-фенилендиамин, п-метоксианилин, п-броманилин и п-нитроанилин) тетрахлорангидридом ПМК в присутствии эквимольного количества пиридина на карбоксильную группу, т.е. 4 моля пиридина на 1 моль ТХАПМК.



Ввиду того, что реакция получения амидов при комнатной температуре протекает очень быстро, определение константы скорости реак-

ции проводили при 0-5°C с использованием малых концентраций реагентов.

Контроль за ходом реакции состоял в периодическом определении количества образующегося амида. Суммарный порядок реакции, определенный по методу Вант-Гоффа, равен двум. Константа скорости реакции ацилирования рассчитана по уравнению второго порядка:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{(a-c)}{a \cdot c}$$

Кинетические данные реакции ацилирования аминов ТХАПМК приведены в табл. 4.

Таблица 4.
Константа скорости реакции ацилирования анилина и его производных.

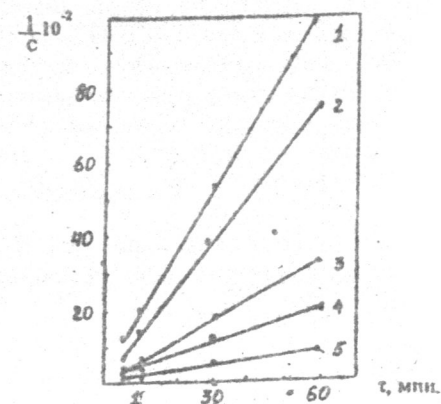
Время, сек	Амины									
	п-фенилендиамин		п-метоксианилин		Анилин		п-броманилин		п-нитроанилин	
	К	%	К	%	К	%	К	%	К	%
300	2,97	89,9	2,21	86,9	1,12	77,1	0,62	64,9	0,23	41,2
600	2,92	94,6	2,15	92,8	0,94	84,8	0,52	75,7	0,22	58,0
1800	2,87	98,1	2,10	97,5	0,92	94,3	0,49	89,3	0,22	79,0
3600	2,75	99,0	2,00	98,6	0,87	96,9	0,40	93,5	0,21	88,8

К – константа скорости реакции (л/моль с.), % – выход амидов.

Прямолинейный характер кривых зависимости убыви обратной величины концентрации ТХАПМК от времени служит подтверждением тому, что реакция ацилирования аминов многоосновным ацилирующим агентом подчиняется уравнению второго порядка (рис. 4).

Согласно полученным результатам, установлено, что основное количество продукта реакции образуется в первые 10 мин. процесса.

Рис. 4. Зависимость убыви обратной величины концентрации ТХАПМК от времени при взаимодействии с:
1 – п-фенилендиамин,
2 – п-метоксианилин,
3 – анилин, 4 – п-броманилин,
5 – п-нитроанилин.



Дальнейшее увеличение времени реакции не оказывает существенного влияния на выход амидов.

На скорость реакции большое влияние оказывает наличие заместителей в ароматическом кольце, которое количественно оценивается по уравнению Гаммета:

$$\lg(K/K_0) = \rho\sigma;$$

Результаты эксперимента позволяют прийти к выводу, что электронодонорные заместители в монозамещенных аминах увеличивают скорость реакции, а электроноакцепторные ее тормозят. Так, введение *p*-NH₂ и *p*-CH₃ группы в анилин повышает, а введение *p*-Br и *p*-NO₂ группы понижает реакционную способность группы NH₂.

Скорость реакции ацилирования находится в прямой зависимости от основности ацилируемого амина: чем выше основность, тем выше скорость реакции (рис.5).

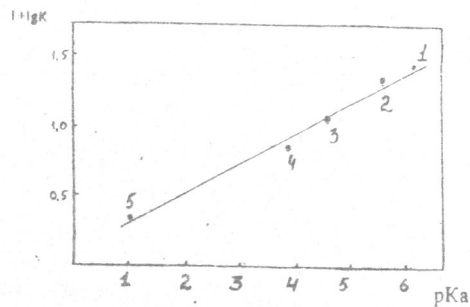


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции ацилирования от основности амина.

Из наклона линейного графика на рис. 6 рассчитана константа чувствительности реакционной серии ρ , которая имеет отрицательное значение ($\rho_{\text{ср}} = -0,55$), что указывает на нуклеофильный механизм реакции ацилирования и позитивный характер реакционного центра.

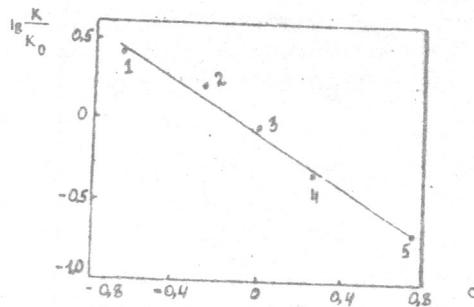


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции ацилирования от *p*-замещенных анилина от величины σ -констант заместителей по Гаммету.

Совместное использование кинетических данных и уравнения ЛССЭ дает возможность прогнозировать скорость реакции и выход целевых продуктов в зависимости от концентрационных параметров, структуры субстрата и реагентов. Оптимальными условиями синтеза анилидов являются: мольные соотношения амина, пиридина и ТХАПМК 5:4:1, температура реакции 20±5°C, длительность процесса 10 мин. Индивидуальность полученных соединений подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл.5).

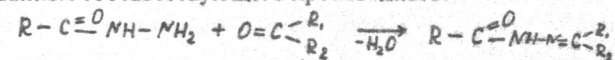
Таблица 5

Анилиды пиромеллитовой кислоты

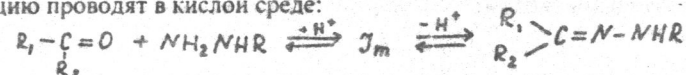
R ₁	Брутто-формула нового соединения	T _{пл.} , °C	ИК-спектры, см ⁻¹			Выход амидов, %
			NH	C=O	C=C	
-NH ₂	C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₄	160	3170	1670	1580	94,6
-OCH ₃	C ₃₈ H ₃₄ N ₄ O ₈	175	3210	1680	1575	92,8
-H	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₄	200	3250	1685	1575	84,8
-Br	C ₃₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Br ₄	120	3300	1700	1580	75,6
-NO ₂	C ₃₄ H ₂₂ N ₈ O ₁₂	150	3200	1695	1575	58,0

Ацилгидразоны пиромеллитовой кислоты

Гидразоны так же, как и гидразиды, обладают биологической активностью и служат для синтеза многих лекарственных средств, в том числе и противотуберкулезных. В качестве основы для структурного фрагмента >N-NH-CO-, часто встречающегося в активном начале апробированных медицинских препаратов, можно принять реакцию взаимодействия гидразидов кислот с альдегидами и кетонами с образованием соответствующего производного.



Наиболее активным в несимметричных гидразидах является терминальный атом азота, с участием которого преимущественно и образуется промежуточное производное карбиноламина (Im), быстро элиминирующее воду и дающее ацилгидразон. Активация карбонильного соединения и распад интермедиатов катализируется кислотами и поэтому конденсацию проводят в кислой среде:






Исходя из вышеизложенного, был проведен синтез ряда гидразонов на основе карбонильных соединений (бензальдегид, *p*-нитробензальдегид,

пропионовый альдегид, фурфурол, ацетон, метилэтилкетон) и тетрагидразида ПМК, полученного в результате реакции взаимодействия тетраметилового эфира ПМК с гидразином.

Полученные соединения представляют собой бесцветные или бледно-кремовые кристаллические вещества. Индивидуальность их подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл.6)

Таблица 6
Ацилгидразоны пиромеллитовой кислоты.

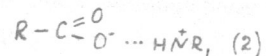
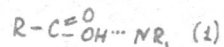
R ₁	R ₂	Брутто-формула нового соединения	Тпл, °С	ИК-спектры, см ⁻¹			Выход, %
				NH	C=N	C=O	
-H		C ₁₈ H ₁₀ N ₈ O ₄	150	3375	1620	1685	94,7
-H		C ₁₈ H ₁₂ N ₁₂ O ₁₂	140	3260	1640	1690	92,9
-H		C ₁₀ H ₂₂ N ₈ O ₈	160	3350	1655	1715	93,4
-H	-C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₃₀ N ₈ O ₄	200	3210	1630	1710	92,6
-CH ₃	-CH ₃	C ₂₂ H ₃₀ N ₈ O ₄	200	3270	1640	1710	93,8
-CH ₃	-C ₂ H ₅	C ₂₆ H ₃₈ N ₈ O ₄	200	3260	1630	1690	94,5

Соли пиромеллитовой кислоты с азотсодержащими основаниями

Бензолкарбоновые кислоты являются физиологически активными соединениями. Но в медицине в качестве лекарственных препаратов используются не сами кислоты, а их соли, поскольку солеобразование намного снижает раздражающее свойство кислот и увеличивает растворимость в воде.

Для улучшения и расширения фармакологического действия ПМК нами были получены ее соли с аминами.

Благодаря наличию свободной электронной пары у атома азота между амином и кислотой образуется водородная связь типа OH...N, при высокой pK_a - с типом связи O...H-N⁺ имеет место равновесие между указанными типами.



Важную роль в образовании солей играют стерические факторы. Так, при взаимодействии ПМК с такими основаниями, как пиридин, морфолин и гексаметилентетрамин образуются только ди- или трипроизводные,

несмотря на взятый в избытке амин. С ароматическими аминами показано образование солей с различной степенью замещения.

Индивидуальность полученных соединений подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл.7).

Таблица 7
Соли пиромеллитовой кислоты

Соли	T _{пл.} , °С	Элементный состав, %			ИК-спектры, см ⁻¹	
		С	Н	Н	NH ₃ ⁺	COO ⁻
Тетраметиламин пиромеллитат	200	44,43	6,83	14,71	2845	1400
Тетрагидразин пиромеллитат	200	31,63	6,06	29,51	2830	1400
Тетраморфолин пиромеллитат	200	51,05	6,06	8,82	2790	1410
Ди(гексаметилен-тетрамин пиромеллитат	210	48,95	5,60	19,62	2720	1400
Дианилин пиромеллитат	205	59,63	4,53	6,31	2775	1415
Пиперазин пиромеллитат	200	48,11	6,31	9,95	2860	1410

Применение производных пиромеллитовой кислоты

Некоторые из синтезированных N-производных (тетрагидразин- и ди(гексаметилентетрамин) ПМК) и сама ПМК были испытаны с положительным эффектом на острую токсичность и антибактериальную активность.

При изучении их острой токсичности установлено, что, согласно современной классификации о токсичности химических веществ, ди(гексаметилентетрамин) пиромеллитат и ПМК относятся к малотоксичным веществам, а тетрагидразин пиромеллитат - к среднетоксичным.

Результаты исследования антибактериальной активности ди(гексаметилентетрамин) пиромеллитата показали, что новое соединение оказывает более выраженное бактерицидное действие на возбудителей сальмонеллезных инфекций ягнят и телят и колипатогенных серотипов эшерихии 0111;055; 026, чем исходные компоненты (табл.8).

Таблица 8
 Антибактериальная активность ди(гексаметилентетрамин)
 пиромеллитата и его исходных компонентов

Препараты	Разведения	Наименование микроорганизмов				
		Salm. Typhi	Salm. Dub	E coli 0111	E coli 055	E coli 026
Ди(гексаметилентетрамин) пиромеллитат	1:10	15	25	25	25	25
	1:20	15	25	20	25	20
	1:40	12	20	15	22	15
	1:80	10	15	-	15	-
	1:160	-	10	-	12	-
Пиромеллитовая кислота	1:10	18	25	25	25	25
	1:20	15	22	10	20	15
	1:40	10	22	-	10	-
	1:80	-	10	-	-	-
	1:160	10	15	10	12	14
Гексаметилентетрамин	1:10	10	15	10	12	14
	1:20	5	10	-	10	-
	1:40	-	-	-	-	-
	1:80	-	-	-	-	-
	1:160	-	-	-	-	-

Выводы

1. Впервые предложен метод модификации органической массы низкометаморфизованных углей с целью получения ПМК.
2. Установлено влияние различных факторов на процесс карбонизации органического вещества углей: петрографического состава и степени метаморфизма, температуры и скорости нагрева, введение катализаторов при термоллизе.
3. Исследован процесс термического разложения поликарбонатовых кислот, полученных окислением термопродукта.
4. Найдены оптимальные условия термической модификации угля (температура 640°C, катализатор 2% AlCl₃), и разложения поликарбонатовых кислот (скорость нагрева - 5°/мин, продолжительность выдержки при температуре 330°C - 30 мин).
5. Разработан способ получения ПМК из угля с выходом 45,3%, чистотой 99,8% и лабораторный регламент.

6. Впервые изучена кинетика реакции ацилирования аминов многоосновным ацилирующим агентом - ТХАПМК, что позволило прогнозировать скорость реакции и выход целевого продукта в зависимости от концентрационных параметров, структуры субстрата и реагентов.

7. Разработаны оптимальные условия синтеза новых производных ПМК, обладающих биологической активностью, а также установлено, что новые производные: ди(гексаметилентетрамин)- и тетрагидразин пиромеллитат - можно рекомендовать в качестве лекарственных препаратов в медицине и ветеринарии.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Сарымсаков Ш.С., Королева Р.П., Алыбакова Н.К., Арапбаева Г.М. Получение пиромеллитовой кислоты из углей //Сб. науч.тр.ИХХТ НАН КР. - Бишкек: Илим, 1998. - С. 62-64.
2. Арапбаева Г.М., Королева Р.П., Сартова К.А., Сарымсаков Ш.С. Влияние катализаторов на выход пиромеллитовой кислоты и других бензолкарбонатовых кислот из углей //Сб. науч.тр. КГПУ им. И. Арабаева. - Бишкек, 2000. - С. 85-89.
3. Королева Р.П., Арапбаева Г.М., Сартова К.А., Сарымсаков Ш.С., Жоробекова Ш.Ж. Кинетика процесса каталитического пиролиза углей //Сб. науч.тр. КГПУ им. И. Арабаева. - Бишкек, 2000. - С. 89-93.
4. Арапбаева Г.М., Королева Р.П., Сартова К.А. Влияние степени метаморфизма на термодеструкцию углей // Пиромеллитовая кислота и ее производные из термообработанных углей Кыргызстана. - Бишкек: Илим, 2000. - С. 4-9.
5. Арапбаева Г.М., Королева Р.П., Сартова К.А., Жоробекова Ш.Ж., Каталитическая термодеструкция углей и влияние скорости нагрева на ее механизм //Пиромеллитовая кислота и ее производные из термообработанных углей Кыргызстана. - Бишкек: Илим, 2000. - С. 9-17.
6. Арапбаева Г.М., Королева Р.П., Сартова К.А. Получение пиромеллитовой кислоты из термопродуктов каталитического пиролиза углей, синтез и свойства ее производных //Пиромеллитовая кислота и ее производные из термообработанных углей Кыргызстана. - Бишкек: Илим, 2000. - С. 18-29.
7. Арапбаева Г.М. О кинетике реакции ацилирования анилина и его производных тетрахлорангидридом пиромеллитовой кислоты // Пиромеллитовая кислота и ее производные из термообработанных углей Кыргызстана. - Бишкек: Илим, 2000. - С. 39-35.
8. Арапбаева Г.М., Королева Р.П., Сартова К.А., Морозов А.А.

Синтез производных пиромеллитовой кислоты //Сб. науч.тр.ИХХТ НАН КР. - Бишкек: Илим, 2000. - С. 8-15.

Аннотация

Арапбаева Г.М.

**КӨМҮРЛӨРДҮ МОДИФИКАЦИЯЛОО ЖОЛУ МЕНЕН
ПИРОМЕЛЛИТ КИСЛОТАСЫН ЖАНА АНЫН ТУУНДУЛАРЫН
АЛУУ**

02.00.03 – органикалык химия

Бул жумушта теориялык жана эксперименталдык жыйынтыктарды колдонуу менен Кыргызстанда жайгашкан кээ бир көмүрлөрдү термикалык модификациялоонун оптималдык шарттары иштелип чыккан жана анын негизинде бензолкарбон кислоталарын алууга жарай турган жогорку конденсирленген структуралардын кармалышы көбөйгөн.

Индивидуалдык бензолкарбон кислоталарын декарбоксилдештирүү жана дегидратациялоо процесстерин изилдөө – көмүрдүн оксидатынан пиромеллит кислотасын бөлүп алуу жолун жөнөкөйлөштүргөн. Бул ыкма процессти экономикалык жана экологиялык жактан ыңгайлаштыруу менен бирге термопродуктанын органикалык массасына эсептегенде 45,3% өлчөмдөгү пиромеллит кислотасын алууну камсыз кылган.

Аминдерди пиромеллит кислотасынын тетрахлорангидриди менен ацилдештирүү реакциясынын кинетикасын изилдөөнүн натыйжасында пиромеллит кислотасынын жаңы туундулары синтезделген. Пиромеллит кислотасын ангидриддери, эфирлери, гидразиддери, ацилгидразондору жана туздары алынып, алардын кээ бирлери анык физиологиялык активдүүлүккө ээ экендиги байкалган.

Аннотация

Арапбаева Г.М.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ
ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03 – органическая химия

В работе с использованием теоретических и экспериментальных данных разработаны оптимальные условия термической модификации органической массы углей некоторых месторождений Кыргызстана с

целью повышения содержания высококонденсированных структур, пригодных для получения бензолкарбоновых кислот.

Изучение процесса декарбоксилирования и дегидратации индивидуальных бензолкарбоновых кислот позволило предложить метод выделения пиромеллитовой кислоты из оксидата угля с выходом 45,3% на органическую массу термопродукта, упростить процесс и сделать его экономически и экологически пригодным.

Кинетические исследования реакции ацилирования аминов тетрахлорангидридом пиромеллитовой кислоты легли в основу синтеза ряда новых ее производных. Получены ангидриды, эфиры, гидразиды, ацилгидразоны, соли пиромеллитовой кислоты, некоторые из которых обладают выраженной физиологической активностью.

Abstract

Arapbayeva G.M.

**THERMAL MODIFICATION OF COALS WITH OBTAINING OF
PYROMELLITIC ACID AND ITS DERIVATIVES**

02.00.03 – organic chemistry

In the work with use of theoretical and experimental data of optical conditions of thermal modification of organic mass of coals of some Kurguzstan deposits were developed with the purpose of increase of content of highly condensed structures, useful for benzolcarbonic acids obtaining by oxidation method.

The study of process of decarboxylation and degydration of individual benzolcarbonic acids allowed to offer the method of pyromellitic acid extraction from coal oxidate with 45,3% output on thermoproduct organic mass, to simplify the process and make it economically and ecologically useful.

Kinetical investigations of amines acylation reaction by tetrachloroanhydride of pyromellitic acid became the base of synthesis of its new derivatives row. The anhydrides, esters, hydrazides, amides, acylhydrazones and salts of pyromellitic acid were obtained, some of them possess expressed physiological activity.