

Член-корреспондент АН СССР Г. К. СКРЯБИН, И. И. СТАРОВОЙТОВ,
Л. А. ГОЛОВЛЕВА

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,6-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В СООКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Способность микроорганизмов использовать ароматические углеводороды как единственный источник углевода и энергии была отмечена рядом авторов еще в начале века (¹⁻⁴). Однако при использовании ароматических углеводородов в качестве единственного энергетического субстрата для микроорганизмов окисление их протекает с разрывом ароматического кольца, как правило, до CO_2 и H_2O .

Метод окисления, предложенный Фостером и детально разрабатываемый в нашей лаборатории (⁷⁻¹²), позволяет проводить микробиологическое окисление боковой цепи алкилзамещенных ароматических углеводородов, не затрагивая ароматическое кольцо последних.

Известно, что в случае диметилнафталинов (ДМН) в результате окисления одной из метильных групп получаются метилзамещенные одноосновные нафтойные кислоты (¹³).

Отсутствуют данные о получении дикарбоновых ароматических кислот при окислении алкилзамещенных ароматических углеводородов вообще и ДМН в частности. В то же время нафталиндикарбоновые кислоты, и особенно 2,6-нафталиндикарбоновая кислота (2,6-НДКК), нашли в последнее время широкое применение как ценные мономеры для полимеров. Получение химическим путем этих кислот очень трудно и часто сопровождается образованием изомерных кислот, что резко снижает чистоту и качество синтезируемого полимера.

Настоящая работа посвящена получению 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты путем микробиологического окисления 2,6-ДМН в соокислительных условиях при росте микроорганизмов на средах с углеводами и углеводородами.

С этой целью был проведен поиск и найдены два активных штамма микроорганизмов, проводящих прямое окисление 2,6-ДМН до 2,6-НДКК. Один из штаммов принадлежит к роду *Pseudomonas*, другой — к *Nocardia*.

Опыты по окислению 2,6-ДМН *Pseudomonas* sp. проводили на минерально-солевой среде следующего состава (в %) K_2HPO_4 , 1, KH_2PO_4 ,

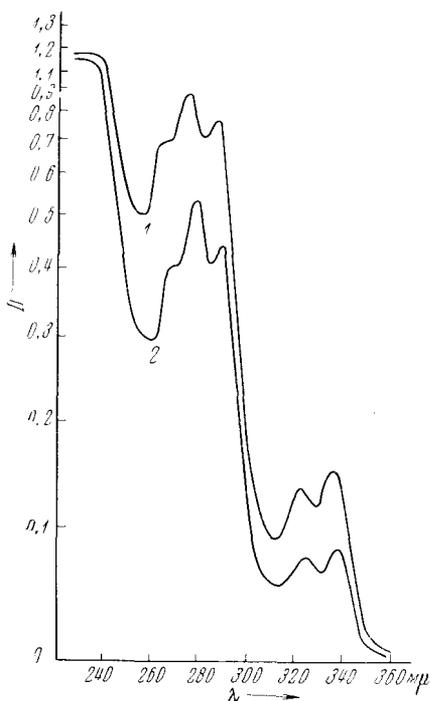


Рис. 1. У-ф. спектры: 1 — продукт окисления 2,6-диметилнафталина ($C = 9,24 \cdot 10^{-6} M$), 2 — стандартный образец 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты ($C = 4,62 \cdot 10^{-6} M$). Растворитель 25% NH_4OH , λ_{max} 287, 298, 325, 340 мк. Спектрометр «Optica Milano», кювета 1 см

0,1, NH_4NO_3 0,2, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,005, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,001, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,001, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0002, H_3BO_4 0,00006, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,002, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,00003, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0003, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,00005, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,0005, глюкоза 0,4 H_2O -бидистиллят. При использовании культуры *Nocardia* sp. для окисления 2,6-ДМН состав среды был иной (в %): $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,08, NaCl 0,05, KH_2PO_4 0,07 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,15 (стерилизуются отдельно на дистиллированной воде), гексадекан 1%.

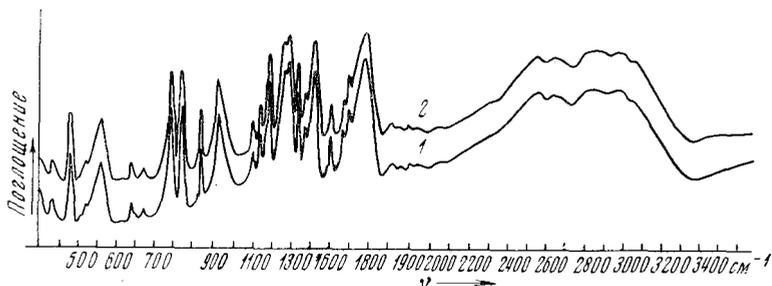


Рис. 2. И.-к. спектры: 1 — продукт окисления 2,6-диметилфталина, 2 — стандартный образец 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (таблетки в KBr)

Опыты проводили в колбах Эрленмейера на 250 мл и с 50 мл среды.

Одновременно с инокулятом в колбы вносили следовые количества 2,6-ДМН. После 20-часовой инкубации при 30° в колбах на качалке вносили еще 30 мг 2,6-ДМН. Процесс окисления прослеживали с помощью тонкослойной хроматографии на силикагеле («Silufol» UV-254 в системе: абсолютный этанол : аммиак 25-процентный, 15 : 1, R_f 0,31) и на окиси алюминия в системе растворителей метанол : аммиак 25-процентный, диметилформамид 2 : 2 : 1, R_f 0,28.

Температура плавления выделенной 2,6-НДКК соответствовала таковой для заведомо известной 2,6-НДКК — свыше 300° с разложением. Дальнейшую идентификацию конечного продукта окисления 2,6-ДМН проводили с помощью у.ф. и и.-к. спектроскопии.

Сравнение у.-ф. и и.-к. спектров (рис. 1, 2) выделенного продукта с аналогичными спектрами заведомой 2,6-НДКК позволяет считать, что продуктом окисления 2,6-ДМН является 2,6-НДКК.

Окисление 2,6-ДМН до 2,6-НДКК наблюдалось как в случае с *Pseudomonas* sp., так и в опытах с *Nocardia* sp.; интересно отметить, что процесс соокисления в случае использования *Pseudomonas* sp. шел на среде с углеводами в качестве источника углерода.

Таким образом установлено микробиологическое окисление обеих метильных групп в молекуле 2,6-ДМН, приводящее к образованию 2,6-НДКК.

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов
Академии наук СССР
Пушино-на-Оке

Поступило
5 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Störmer, Zs. Bakteriол. Parasitenk., 20, 282 (1908). ² R. Wagner, Zs. Gärungsphysiol., 4, 229 (1914). ³ W. O. Tausson, Planta, 4, 256 (1927). ⁴ P. H. Gray, H. C. Thornton, Zbl. Bakter., 73, 74 (1928). ⁵ E. R. Leadbetter, J. W. Foster, Arch. Mikrobiol., 35, 92 (1960). ⁶ J. W. Foster, In: The Oxygenases, N. Y.—London, 1962, p. 243. ⁷ Л. А. Головлева, Г. К. Скрябин и др., Способ получения никотиновой кислоты, Авт. свид. № 228688; Бюлл. изобр., № 32 (1968). ⁸ Г. К. Скрябин, Л. А. Головлева, III Intern. Ferment. Sympos., E-7-6, 1968. ⁹ Г. К. Скрябин, Л. А. Головлева, Способ получения никотиновой кислоты, авт. свид. № 302341; Бюлл. изобр., № 15 (1971). ¹⁰ Г. К. Скрябин, Л. А. Головлева, В. И. Крупяно, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 660 (1969). ¹¹ Г. К. Скрябин, Л. А. Головлева, Микробиол. пром., 6, 53 (1970). ¹² Г. К. Скрябин, Е. Л. Головлева и др., ДАН, 200, № 5 (1971). ¹³ L. R. Raymond, V. W. Jamison, J. O. Hudson, Appl. Microbiol., 15, 857 (1967).