

Т. Н. Собачкина, Р. З. Гильманов, С. С. Петрова,
Е. С. Петров, Н. В. Мартынова

ПОВЕДЕНИЕ ДИАМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА В РЕАКЦИЯХ НИТРОВАНИЯ

Ключевые слова: нитрование 2,6-, 2,5-, 3,5- диаминопиридина, основность, электрофильное замещение.

Изучено нитрование 2,6-, 2,5-, 3,5-диаминопиридинов. Показано, что нитрование диаминопроизводных пиридина зависит от их основности и строения.

Keywords: nitration 2,6-, 2,5-, 3,5-diaminopyridine, basicity, elektrofilny replacement.

Studied nitration of 2,6- and 2,5- and 3,5-diaminopyridine. It is shown that the nitration diaminoproizvodny pyridine depends on basicity and buildings.

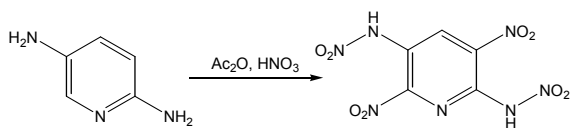
Ранее нам сообщалось о нитровании 2- и 3-аминопроизводных пиридина [1]. Нитрование диаминопроизводных пиридина менее изучено, но в настоящее время возрос интерес к этим производным, в связи с возможностью синтеза на их основе N-нитраминопроизводных, которые могут представлять интерес как энергоемкие материалы. По определению констант основности, введение второй нитрогруппы в пиридиновое ядро, ведет к ее увеличению, так как происходит дальнейшая активация ядра [2].

Литературные данные свидетельствуют о том, что нитрование 2,6-диаминопиридина серно-азотной кислотной смесью при температуре 60 – 70 °С происходит легко и завершается образованием 2,6-диамино-3,5-динитропиридина [3]. Дальнейшие наши исследования с использованием различных кислотных смесей по синтезу N-нитропроизводного в результате нитрования 2,6- диаминопиридина, не предоставляется возможным.

Нами изучено нитрование различных диаминопроизводных пиридина с целью синтеза N-нитраминопроизводных пиридина и выявления особенностей их поведения в этой реакции.

Нитрование начали с 2,5-диаминопиридина. Общеизвестно, что нитрамы неустойчивы в серной кислоте и при выдержке в ней они постепенно разлагаются. В связи с этим в качестве нитрующего агента была использована концентрированная азотная кислота в среде уксусного ангидрида.

При обработке 2,5-диаминопиридина 98 %-ной азотной кислотой в уксусном ангидриде при соотношении 1:5 соответственно и температуре 5 °С, в течение 1 – 1,5 часов получили продукт, результаты элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии позволили идентифицировать его как 2,5- динитроамино-3,6- динитропиридин.

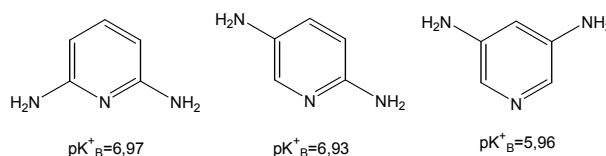


В ПМР спектре присутствует сигнал с химическим сдвигом 8,26 м.д., соответствующий химическому сдвигу протона 4-положения пиридинового цикла. Присутствует сигнал с химическим

сдвигом 10,4 м.д., соответствующий химическому сдвигу протона группы $-\text{NHNO}_2$ [4].

Синтезированный динитроамин - кристаллическое вещество желтого цвета с $T_{\text{пл}} = 165$ °С, хорошо растворимое в органических растворителях.

Так как 2,6- 2,5- 3,5-диаминопиридины являются высокоосновными соединениями и в реакциях нитрования должны выступать как активные соединения в протонированной форме.



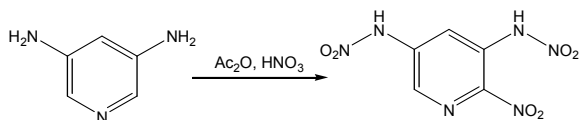
Таким образом, объяснить их различное поведение в реакции нитрования, исходя лишь из константы основности не представляется возможным. Мы предполагаем, что это можно объяснить строением данных диаминопроизводных. В 2,5- диаминопиридина, за счет мета-положения второй аминогруппы к азоту кольца, происходит меньшая активация ядра, по сравнению с 2,6-диаминопиридином, у которого NH_2 -группы расположены в орто-положении к азоту кольца.

Изучение нитрования 3,5-диаминопиридина показало, что в отличие от 2,6- и 2,5- диаминопиридинов, он нитруется как в серно-азотной, так и в смеси уксусного ангидрида с азотной кислотой.

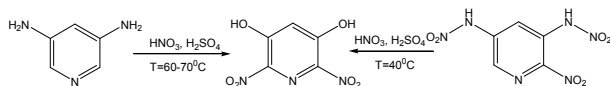
Это объясняется тем, что как более слабоосновное соединение, по сравнению с 2,6- и 2,5- диаминопиридинами- 3,5-диаминопиридин может выступать в реакциях и в виде свободного основания.

При нитровании 3,5-диаминопиридина концентрированной азотной кислотой в среде уксусного ангидрида при температуре 10 – 15 °С, из реакционной массы выпадает продукт с температурой плавления 145 – 147 °С.

Результаты элементного анализа, ИК- и ПМР-спектры, позволили идентифицировать полученное соединение как 3,5-динитрамин-2-нитропиридин.



Нитрование 3,5-диаминопиридина серно-азотной кислотой смесью при температуре 60 – 70°C, в отличие от 2,6- диаминопиридина, завершилось образованием оксипроизводного 2,6- динитро-3,5-диоксипиридина с температурой плавления 199 – 200 °С. Кроме того, нитрование 3,5- динитроамино-2-нитропиридина серно-азотной кислотой смесью завершается также образованием 2,6- динитро-3,5- диоксипиридина.



Структура 2,6-динитро-3,5-диоксипиридина была доказана элементным анализом, ИК-спектром.

Как показали опыты по нитрованию диаминпроизводных, реакции протекают в различных кислотных смесях, с получением продуктов нитрования имеющих разнообразные структуры. По-видимому, это связано с основностью и строением диаминопиридинов изучаемых в реакциях нитрования.

Так нитрование 3,5 диаминопиридина показало, что в отличие от 2,6- и 2,5- диаминопиридинов, он нитруется как в серно-азотной, так и в смеси уксусного ангидрида с азотной кислотой. Как высокоосновное соединение 3,5-диаминопиридин вступает в реакцию нитрования преимущественно в протонированной форме, но как более слабоосновное соединение, по сравнению с 2,6- и 2,5-диаминопиридинами – 3,5-диаминопиридин может выступать в реакциях и в виде свободного основания.

Экспериментальная часть

Нитрование 2,5-диаминопиридина

К смеси 20 мл уксусного ангидрида и 4 мл азотной кислоты присыпают 2 гр (0,018 моль) 2,5-диаминопиридина при температуре 5°C, при этой температуре дают выдержку 1 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают, сушат. Выход: 3,5 гр (67%). $T_{пл} = 165^{\circ}\text{C}$ (этиловый спирт).

Найдено, % С 20,51%; N 33,87%, H 0,97%. Вычислено: С 20,76%; N 33,91%, H 1,03%. ИК-спектр, см^{-1} : 3200 (-NH), 1340, 1530 (C-NO₂), 1255, 1555 (N-NO₂). ПМР (ДМСО) δ 8,26 м.д. (4H).

Нитрование 3,5-диаминопиридина

К смеси 10 мл 96%-ной серной кислоты и 2 мл азотной кислоты присыпают 1 гр (0,009 моль) 3,5-диаминопиридина при температуре 0-5°C, затем температуру поднимают до 60-70 °С, при этой температуре дают выдержку 1-1,5 часа. Реакционную массу охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают, сушат. Выход: 1,28 гр (68%). $T_{пл} = 199-200^{\circ}\text{C}$ (метиловый спирт).

Найдено, % С 29,12; N 20,76, H 1,39.

Вычислено, % С 28,98; N 20,28, H 1,44. ИК-спектр, см^{-1} : 3600 (-OH), 1320, 15540 (C-NO₂), 1255, 1555 (N-NO₂).

Литература

1. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Г.П. Шарнин, Ф.Г. Хайрутдинов, Т.Н. Собачкина, В.Г. Никитин, З.Г. Ахтямова. Вестник КТУ. №10, 621 (2010)
2. Собачкина Т.Н. Дисс. канд.хим.наук. Казанский гос. технол ун-т, Казань. 1984. 149с.
3. A Claus Stereochemisehe Isomeric 13er. V.27,S/584 (1984)
4. A Гордон, Р Форд. Спутник химика – М.; Мир, 1976, 312 с.
5. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, Т.Н. Собачкина, Е.С. Петров Вестник КТУ № 16, 243 (2012)

© Т. Н. Собачкина - канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ; Р. З. Гильманов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ, gilmanovrz@kstu.ru; С. С. Петрова – асп. той же кафедры; Е. С. Петров – асс. той же кафедры; Н. В. Мартынова - студ. КНИТУ».