

УДК 547.233.1: 547.822.7

**Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
И. С. Гайсин, Т. Б. Гильманова**

СВОЙСТВА СОЛЕЙ 3-ГИДРОКСИ-2,4,6-ТРИНИТРОПИРИДИНА

Ключевые слова: 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридин, ИК-спектр, соли с аминами, щелочными и тяжелыми металлами.

Методом ИК-спектроскопии изучено строение солей 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина. Установлено, что соли имеют енольную форму (О-строение).

Keywords: 3-hydroxy-2,4,6-trinitropiridin, IR-spectra, salts with amines, alkali and heavy metals.

By IR-spectroscopy have studies the structure of salts 3-hydroxy-2,4,6-trinitropiridina. Found that the salts have enol form (O-construction).

В предыдущих работах нами описан синтез новой кислоты ряда гидроксинитро-пиридинов: 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина (3-ГОП-2,4,6-ТНП) [1]. Изучение свойств соединения показало, что оно является сильной кислотой с pK_a - 1,09 и легко образует соли с основаниями и металлами. При действии на раствор 3-ГОП-2,4,6-ТНП в диэтиловом эфире или метаноле пиридином, анилином или 2-аминопиридином образуются пиридиниевая, анилиновая и соль 2-аминопиридина соответственно. Соли представляют кристаллические вещества бледно-желтого цвета хорошо растворимые в спиртах (метиловом и этиловом), диоксане, уксусной кислоте. При действии спиртового раствора гидроокиси калия или натрия на спиртовый раствор 3-ГОП-2,4,6-ТНП образуются калиевая или натриевая соли. Литиевая соль может быть получена обработкой эфирного раствора исходной кислоты спиртовым раствором гидроокиси лития. По аналогичному методу получена аммонийная соль 3-ГОП-2,4,6-ТНП. Калиевая, натриевая и аммонийная соли 3-ГОП-2,4,6-ТНП представляют кристаллические вещества желтого цвета. Литиевая соль имеет красный цвет. Все соли обладают хорошей растворимостью в воде, спиртах, уксусной кислоте. Обработкой калиевой и аммонийной солей разбавленной соляной кислотой происходит их разрушение с образованием исходной нитрокислоты.

Выделить соли двухвалентных (Pb, Cd) и некоторых одновалентных металлов (Ag, Tl) из водно-спиртовых растворов пока не удалось. В опытах по их синтезу использовался метод, основанный на обменной реакции между калиевой, натриевой или аммонийной солями 3-ГОП-2,4,6-ТНП с нитратами, а также ацетатами металлов. Изучалось также непосредственное взаимодействие нитратов и ацетатов металлов с нитрокислотой. В качестве растворителей использовались: вода, этанол, метанол, водные растворы спиртов, ацетон, эфир. Выделить какую-либо соль из указанных растворов не удалось. По-видимому, образующиеся соли обладают хорошей растворимостью и метод осаждения для них неприемлем.

Изучение строения 3-ГОП-2,4,6-ТНП методом ИК-спектроскопии показало, что он существует

в гидроксиформе. Можно было ожидать, что все соли 3-ГОП-2,4,6-ТНП также имеют аналогичное строение. Изучение ИК-спектров полученных солей показало, что в спектрах исчезают валентные колебания гидроксигруппы в области 3260 см^{-1} и появляются полосы поглощения, характерные для соединений солевого характера. Основные характеристические частоты нитрогрупп, связей $C=C$ и $C=N$ или не меняются, или изменяются очень слабо. В ИК-спектрах натриевой и литиевой солей появляются сигналы в области 3450 , 3600 и 1640 см^{-1} , характерные для свободной гидроксигруппы, что может свидетельствовать о существовании указанных солей в виде гидрата. Элементный анализ также подтвердил это. В ИК-спектре аммонийной соли появляется широкая полоса в области $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, характерная для аммониевой группы NH_4^+ . В спектре пиридиниевой соли имеется широкая полоса в области 2700 см^{-1} , характерная для группы NH^+ и узкая полоса $C=NH^+$ связи в области 2130 см^{-1} . Солевые пики присутствуют и в спектре анилиновой соли 3-гидрокси-2,4,6-тринитро-пиридина: $\nu(NH_3^+)=2800\text{ см}^{-1}$ (узк.), $\nu(NH_2^+)=2600\text{ см}^{-1}$ (шир.).

Полученные результаты говорят о том, что изученные соли являются О-солями. Основные характеристические частоты синтезированных солей приведены в табл. 1.

Синтезированные соединения могут представлять интерес как энергоемкие и биологически активные вещества [2,3].

Таблица 1 - Основные характеристические частоты ИК-спектров солей 3-гидрокси-2,4,6-тринитро-пиридина

Соединение	$\nu(\text{OH})$, см^{-1}	ν (C=N), C=C), см^{-1}	$\nu_s(\text{NO}_2)$, см^{-1} $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, см^{-1}	Частоты других групп, см^{-1}
3-ГОП-2,4,6-ТНП	3260	1625 1595	1350 1320 1560 1540	-
Калиевая соль 3-ГОП-2,4,6-ТНП	-	1625 1595	1355 1320 1555 1535	-
Натриевая соль 3-ГОП-2,4,6-ТНП	3600, 3450, 1630 (деф.)	1625 1590	1345 1540	-
Литиевая соль 3-ГОП-2,4,6-ТНП	3600, 3550, 1620 (деф.)	1600	1360, 1330 1560, 1530	-
Аммонийная соль 3-ГОП-2,4,6-ТНП	-	1610 1590	1350 1325 1540 1520	3200-3300 (NH_4^+)
Пиридиниевая соль 3-ГОП-2,4,6-ТНП	3190 сл.	1610 1580	1350 1325 1540 1520	2700 (NH^+)
Соль аминопиридина	3200 сл.	1620 1590	1340 1320 1550 1540	-
Анилиновая соль 3-ГОП-2,4,6-ТНП	3220 сл.	1610 1590	1320 1550	2800 (NH_3^+) 2600 (NH_2^+)

Экспериментальная часть

Калиевая соль 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина

К раствору 8,75 г (0,038 М) 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина в 50 мл этанола при темпе-

ратуре 30-40°C добавляют 2,1 г (0,038 М) гидроокси-калия, растворенной в 50 мл этанола. Выпавший осадок калиевой соли 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина отфильтровывают, промывают 15-20 мл этанола, сушат. Выход 8,5 г (81%), $T_{\text{пл}}$ 225-226°C (из этанола).
Найдено, %: С 22,44; N 21,15; H 0,36; K 14,51. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7\text{K}$. Вычислено, %: С 22,40; N 20,90; H 0,37; K 14,55. Остальные соли были получены по аналогичной методике.

Литература

1. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, В.Г. Никитин, Вестник КТУ. №7, 37-39 (2013).
2. Р.З.Гильманов, И.Ф.Фаляхов, Г.П.Шарнин, В.В.Головин. Синтез и свойства энергоемких соединений на основе функциональных нитропроизводных пиридинового ряда. Современные проблемы технической химии: материалы докл.межд. науч.-техн. и методич. конф. - Казань, 2006. - С.177-182.
3. Р.З. Гильманов.,И.Ф. Фаляхов и др. Вестник КТУ, №15, 82-85 (2012).

© Р. З. Гильманов – д-р хим. наук, проф. каф. химия и технология органических соединений азота КНИТУ, r-z-gilmanov@rambler.ru; И. Ф. Фаляхов – д-р хим. наук, профессор той же кафедры, xtosa@kstu.ru; Ф. Г. Хайрутдинов – канд. хим. наук, доцент той же кафедры; И. С. Гайсин – ст. науч. сотр. НТЦ «Нефтехимия» КНИТУ; Т. Б. Гильманова – асс. каф. химия и технология органических соединений азота КНИТУ.