

Ф. Г. Хайрутдинов, И. Ф. Фаляхов, Г. П. Шарнин,
Р. З. Гильманов, В. Г. Никитин, О. А. Ларионова

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ НИТРОВАНИЯ ПИРИДИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: нитрование, реакционная способность, уравнение Гаммета, σ -константа, константа скорости, корреляционная зависимость.

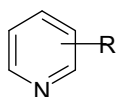
С целью выявления количественных соотношений между строением и реакционной способностью моно- и диядерных пиридиновых соединений проведен корреляционный анализ реакции нитрования с использованием уравнения Гаммета. Установлено применимость уравнения Гаммета лишь к узким реакционным сериям. В связи с этим ограничены и предсказательные возможности уравнения.

Keywords: quantitative relation, electrophilic substitution rates, nitration, Hammett function, correlation, reactivity.

In order to identify quantitative relationships between structure and reactivity of mono- and pyridine compounds diadernyh correlation analysis nitration reaction using the Hammett equation. Established the applicability of the Hammett equation only to the narrow reaction series. In connection with this capability is limited and the predictive equation.

Интерес к полинитросоединениям пиридинового ряда как к потенциальным термостойким промышленным взрывчатым веществам выдвинул задачу поиска путей теоретической оценки реакционной способности их при нитровании и прогнозирования её исходя из строения соединения. Количественное рассмотрение данных по изучению кинетики нитрования пиридиновых соединений предполагает, в первую очередь, изучение структурно-кинетических закономерностей реакции. Для выявления количественных соотношений между химическим строением и реакционной способностью соединений используют в основном два направления. Первое из них связано с использованием уравнения Гаммета, второе – данных по электронной структуре молекул, полученных расчетными методами квантовой химии.

Исследованиями Катрицкого [1,2] по изучению возможности корреляции стандартных констант скоростей с σ^+ -константами заместителей показано, что границы применения уравнения Гаммета в пиридиновых соединениях ограничены узким кругом родственных соединений. Нами проведен корреляционный анализ реакции нитрования пиридиновых соединений с использованием уравнения Гаммета на примере результатов, полученных для реакционной серии 2-, 4-, 2,6- и 2,3-замещенных пиридина:



где R – электронодонорные заместители.

Выбор данной реакционной серии был обусловлен неизменностью в пределах указанного ряда соединений механизма реакции, заключающегося в нитровании протонированных частиц. С целью расширения круга рассматриваемых моделей нами изучена кинетика нитрования в серной кислоте 2-метокси- и 2-этоксипиридинов и вычислены их стандартные скорости нитрования.

Значения σ^+ для соединений 1-7 по данным [5], 8-10 по [4].

Для соединений с двумя заместителями в ядре значение $\Sigma\sigma^+$ находили по правилу аддитивности, причем, согласно [2] считали, что $\sigma^+_{орто} = 0,86\sigma^+_{пара}$.

Таблица 1 - Константы скоростей нитрования 2-метоксипиридина и 2-этоксипиридина в серной кислоте при 70°C

Концентрация H_2SO_4 , масс. %	$-H_0$	$k_2 \cdot 10^4, л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	
		2-метокси- пиридин	2-этоксипиридин
95,2	9,80	8,3	4,6
89,8	9,05	30,9	15,9
88,2	8,74	34,6	12,9
86,1	8,42	11,5	9,8
84,8	8,21	8,5	6,3

Таблица 2 - Стандартные скорости нитрования пиридина и значения электрофильных констант заместителей

№ п/п	Соединение 	σ^+ или $\Sigma\sigma^+$ для R	$-\lg k_2^0$ (для 5- положения)	Литература для $\lg k$
1	2-N(CH ₃) ₂	-1,70	1,77	[3]
2	4-N(CH ₃) ₂	-1,461	2,98	[3]
3	2-OCH ₃	-0,648	8,68	[4]
4	2-OC ₂ H ₅	-0,577	9,41	[4]
5	4-OCH ₃	-0,557	10,20	[3]
6	2-OCH ₃ -3-CH ₃	-0,714	7,98	[3]
7	2,6-(OCH ₃) ₂	-1,205	4,73	[3]
8	2-пикриламино	0,138	6,88	[4]
9	2-динитрофениламино	-0,184	6,52	[4]
10	2-динитропиридиламино	-0,147	4,96	[4]

Рис. 1 иллюстрирует наличие линейной корреляции между $\lg k_2^0$ и $\sigma^+(\Sigma\sigma^+)$ для диметиламинопиридинов и алкоксипиридинов. Полученное уравнение регрессии $\lg k_2^0 = -6,78 \cdot \Sigma\sigma^+ - 13,04$ характеризуется коэффициентом корреляции $r=0,98$ и стан-

дартной ошибкой аппроксимации $s=0,515$ (при исключении точек №8-10).

Обращает на себя внимание значение реакционной константы в уравнение, равное $-6,78$.

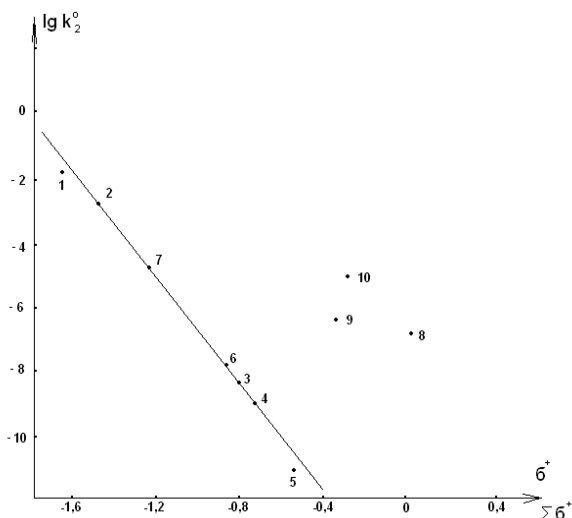


Рис. 1 - Корреляция значений $\lg k_2^0$ от σ^+ констант

Для пиридиновых соединений известно значение ρ лишь для реакции электрофильного водородного обмена в серной кислоте, равное $-7,50$ [6]. Механизм указанного процесса твердо установлен и реакция замещения протекает через образование промежуточного σ -комплекса [1]. Совпадение знака и близость значений ρ дает основание говорить и о близости механизмов этих двух типов реакций.

Следует отметить, что диядерные производные (точки 8-10) не входят в корреляционную зависимость. Реакционная способность соединений № 8-10 выше, чем следовало бы ожидать исходя из значений σ^+ - констант заместителей. Причиной отсутствия единой корреляции на наш взгляд, является наличие стерических взаимодействий между заместителем и пиридиновым ядром. Имеющиеся в литературе данные о строении N-фенил-2-аминопиридинов [7] и дифениламина [8] свидетельствуют о нарушении копланарности молекул этих соединений, причем, в работе [8] показано, что величина угла поворота плоскости пиридинного и фенильного колец относительно друг друга зависит от числа и порядка расположения нитрогрупп в них. От степени копланарности, в свою очередь, зависит возможность сопряжения между ароматическими кольцами. В связи с этим корректная оценка влияния групп на реакционную способность 2-пиридинного ядра посредством соответствующих σ^+ - констант, по-видимому, не представляется возможным.

Корреляционная зависимость между $\lg k_2^0$ и $\Sigma \sigma^+$, полученная для нитрования моноядерных производных пиридина позволяет оценить реакцион-

ную способность незамещенного пиридина при нитровании в протонированной форме.

Стандартная скорость $\lg k_2^0$ при σ^+ равно нулю имеет величину $-13,04$.

Сопоставление полученного значения с $\lg k_2^0$ бензола показывает, что реакционная способность пиридина при нитровании в 10^{14} раз ниже по сравнению с бензолом. Эта величина дезактивации удовлетворительно согласуется с литературными данными, определенными сравнением скоростей нитрования производных пиридина и бензола, равных 10^{12} - 10^{18} раз [2].

Рассмотренный материал подтверждает применимость уравнения Гаммета лишь к узким реакционным сериям. В связи с этим ограничены и предсказательные возможности данного уравнения.

Экспериментальная часть

2-Этокси- и 2-метоксипиридины получены по методике [9]. Нитрование их осуществляли по методикам, описанным в работах [10,11]. Кинетику нитрования изучали спектрофотометрически в 85-96% серной кислоте при 200-кратном избытке азотной кислоты. Константу скорости реакции первого порядка вычисляли по изменению концентрации нитруемого соединения и пересчитывали на константу скорости второго порядка делением на концентрацию азотной кислоты. Точность измерения - $\pm 10\%$. Стандартизацию полученных констант скоростей нитрования осуществляли по методике Катрицкого [2]. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Литература

1. Katritsky A.R., *Cron. Chim.*, 53, 31-32 (1977);
2. Katritsky A.R., Clementi S., Tarhan H.O., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, Part. II, 14, 1624-1627 (1975);
3. Katritsky A.R., Terem B., Seriven E.V. Clementi S., Tarhan H.O., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, Part. II, 14, 1600-1609 (1975);
4. Хайрутдинов Ф.Г. дис. канд. хим. наук, КХТИ, Казань, 1980. 209 с;
5. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976, С. 167;
6. Clementi S., Katritsky A.R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, Part. II, 7, 1077-1080 (1973);
7. Sobczyk A., Kool A., *Bull. Acad. polon. sci.*, 12, 831-835 (1964);
8. Жилин В.Ф., Орлова Е.Ю., *ЖОрХ*, 1, 7, 1237-1239, (1965);
9. Peckmann I.K., Balter G.K., *Ber.*, 24, 3149-3151, (1872);
10. Хайрутдинов Ф.Г., Шарнин Г.П., Фаляхов И.Ф., *Вестник Каз. технол. ун-та*, 14, 2, 24-27, (2011);
11. Хайрутдинов Ф.Г., Шарнин Г.П., Фаляхов И.Ф., Гильманов Р.З., Никитин В.Г. *Вестник Каз. технол. ун-та*, 16, 7, 98-100, (2013).