

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

ХИМИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА. СООБЩ. VIII.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ

N,N'-ДИПИКРИЛ-2,6-ДИАМИНОПИРИДИНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: пиридин, нитропроизводные пиридина, нитрование, серная кислота, кинетика.

Спектрофотометрически изучена кинетика нитрования N,N'-дипикрил-2,6-диаминопиридина азотной кислотой в растворе 85-97% серной кислоты. Определены активационные параметры реакции и установлен механизм нитрования. Исследовано поведение N,N'-дипикрил-2,6-диаминопиридина в кислой среде, определено значение его основности.

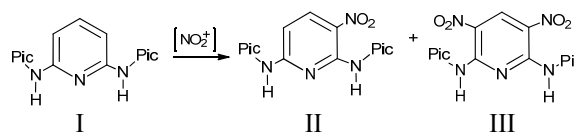
Keywords: pyridine, nitro derivatives of pyridine, nitration, sulfuric acid, kinetics.

Spectrophotometrically studied the kinetics of nitration of N,N'-dipicril-2,6-diaminopyridine nitric acid in solution 85-97% sulfuric acid. The activation parameters of reaction and to establish the mechanism of medium, determine the value of its core.

Аминопроизводные бензольного и гетероциклического ряда широко применяются в промышленном синтезе, как сырьё для производства лекарственных веществ, красителей, парфюмерных изделий и энергоёмких соединений. Источником же аминов при этом, как правило, являются нитросоединения, получаемые на основе реакции нитрования. В связи с этим изучение закономерностей реакции нитрования не теряет своей актуальности. Электрофильное замещение, куда относится реакция нитрования, в ряду бензола к настоящему времени исследовано довольно подробно. Благодаря этому с достаточной степенью достоверности можно предсказать поведение соединений этого класса в реакциях нитрования и подбирать условия их проведения. Для производных же пиридина закономерности нитрования не так подробно изучены и условия реакции приходится подбирать эмпирически [1].

Требуют дальнейшего изучения и закономерности электрофильного замещения полядерных соединений пиридина, которые представляют интерес как исходные соединения в синтезе биологически активных веществ [2]. К тому же научной школой профессора Шарнина Г.П. установлено [3], что нитропроизводные полядерных пиридиновых систем привлекают внимание в связи с возможностью использования их в качестве термостойких промышленных взрывчатых веществ для газо- и нефтедобывающей отрасли. Одним из них, представляющим интерес в практическом отношении представителем полядерных пиридиновых соединений, является N,N'-дипикрил-2,6-диаминопиридин (I). Продукт его нитрования N,N'-дипикрил-2,6-диамино-3,5-динитропиридин, названный нами пирином, представляет интерес в практическом отношении. В связи с этим возникла необходимость в разработке таких путей получения его, которые могли бы лечь в основу технологии производства этого продукта. Описанный ранее [4] метод получения пирина нитрованием N,N'-дипикрил-2,6-диаминопиридина

кипящей концентрированной азотной кислотой не может найти применение даже для укрупненных лабораторных наработок из-за высокой опасности. Исключить высокую опасность синтеза можно разработкой метода, в котором в качестве нитрующего средства использовалась бы смесь серной и азотной кислот. Однако, о взаимодействии вещества I с серно-азотными кислотными смесями мы не имеем сведений. Для восполнения этого пробела нами проведено всестороннее изучение поведения вещества I в реакции нитрования в среде серной кислоты. При этом нами установлено, что нитрование I эквимольным количеством азотной кислоты в среде 95% серной кислоты при 25°C завершается получением трёхкомпонентной смеси, состоящей из исходного соединения I, продукта неполного нитрования - N,N'-дипикрил-2,6-диамино-3-нитропиридина (II) и пирина (III) в соотношении 4:3:3.



Продукт мононитрования II не описан в литературе. Он был выделен нами разделением смеси продуктов реакции на хроматографической колонке (элюент – хлороформ). Строение его подтверждено нитрованием до пирина. Температуры плавления, УФ спектральные характеристики и значения R_f соединений I-III представлены в экспериментальной части.

Таким образом, в указанных условиях возможность образования продуктов II, III равновероятно и, следовательно, введение одной нитрогруппы не приводит к резкому снижению реакционной способности пиридинового ядра.

Спектрофотометрическое исследование стабильности I в концентрированной серной кислоте показало, что при комнатной температуре (20-25°C) оптическая плотность растворов I 90-100% серной кислоте остается постоянной при длительной

выдержке (до 10 часов). При нагревании же раствора **I** в концентрированной серной кислоте его разложение становится заметным. За 10 часовое термостатирование в 90% и 100% H_2SO_4 при 70°C степень распада составляет, соответственно, 7,8% и 12,7%. Анализ образцов методом ТСХ показал, что разложение **I** ведет к осмолению продукта.

Для количественного определения реакционной способности **I** и **II** была изучена кинетика их нитрования спектроскопическим методом. Реакции проводились в 86-94% серной кислоте при 20-40 кратном избытке азотной кислоты. Концентрация азотной кислоты в нитрующей смеси не превышала значения 10^{-3} моль/л. Константу скорости нитрования **I** до **II** рассчитывали по изменению концентрации исходного соединения во времени, которое фиксировали остановкой реакции выливанием аликвотных проб реакционной смеси в воду и растворением выделенной смеси продуктов в ацетоне. Разница в коэффициентах экстинкции в ацетоне при выбранной аналитической длине волны 450 нм достаточна для измерений концентрации **I** ($\epsilon_{исх} = 5560$, $\epsilon_{моно} = 689$, $\epsilon_{ди} = 0$). Нитрование соединения **II** до **III** проводили непосредственно в термостатированной кювете спектрометра.

Константы скорости рассчитывали по изменению концентрации пирина во времени при аналитической длине волны 405 нм. Константы скорости второго порядка (k_2) для реакции нитрования в серной кислоте и её активационные параметры приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Кинетика нитрования I и II в среде серной кислоты при 25°C

Концентрация H_2SO_4 , массов., %	$-H_0$	I→II ^a	II→III ^b
		k_2 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k_2 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
94,2	9,71	0,81±0,05	0,99±0,07
92,5	9,40	0,95±0,05	3,05±0,16
90,8	9,16	1,16±0,06	6,34±0,30
89,4	8,95	0,91±0,06	4,75±0,23
87,9	8,70	0,51±0,04	2,42±0,1
86,3	8,40	0,31±0,02	1,66±0,09

а) [субстрат] = $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[HNO_3] = 10^{-3}$ моль/л
 б) [субстрат] = $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[HNO_3] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что нитрование соединения **I** в серной кислоте осуществляется в протонированной форме, а 3-нитропроизводного **II** – в форме свободного основания.

Исследования протонизации соединений **I** и **II** в серной кислоте методом УФ, спектроскопии показало, что спектры N,N'-дипикрил-2,6-диаминопиридина в серной кислоте концентрации от 0,1% до 100% претерпевают лишь незначительные изменения, заключающиеся в некотором уменьшении интенсивности максимума поглощения.

Таблица 2 - Активационные параметры реакции нитрования I до II и II до III в 90,8% H_2SO_4

Реакция нитрования	T , °C	k_2 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E , кДж/моль	$\lg A$	$\Delta S^\ddagger$, э.е.
I до II	15	0,57±0,04	49,8	8,86	-19,9
	20	0,83±0,05			
	25	1,16±0,06			
II до III	15,5	2,90±0,15	55,3	10,47	-12,5
	20,4	4,53±0,21			
	25	6,34±0,30			
	29,6	8,50±0,51			

Положение максимума поглощения, соответствующее 393 нм, остается почти постоянным. Спектральные проявления протонизации становятся заметными лишь для моонитропроизводного **II**. Спектры соединения **II**, снятые в серной кислоте различной концентрации, сильно различаются, причем по мере повышения кислотности происходит гипсохромное смещение (от 420 до 395 нм), сопровождающееся гиперхромным эффектом. Такое изменение в спектре характерно процессу протонизации соединения и, как правило, обусловлено исчезновением полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода [5]. Однако, спектральные кривые не имеют ярко выраженной изобестической точки, что затрудняет интерпретацию этих данных и расчет величины рКа. В связи с этим основность соединения **II** определялась методом растворимости. Значение рКа данного соединения при 25°C составляет $2,30 \pm 0,1$. Константы скорости нитрования его, скорректированные на протонизацию, приближаются к константе скорости нитрования бензола в тех же условиях.

Из полученных результатов можно сделать выводы о том, что нитрование соединений **I** и **II** протекает без образования побочных продуктов с количественными выходами и значительная реакционная способность их обуславливает проведение реакции нитрования при мягких режимах. Так, повышение температуры опыта выше 50°C или увеличение времени более двух часов при 30-40°C приводит к частичному осмолению продукта. Повышение кислотности среды выше -9,0 единиц H_0 (90%-ная серная кислота) нецелесообразно, так как скорость нитрования падает.

На основании кинетических данных и результатов изучения стабильности соединений в H_2SO_4 нами разработан рациональный метод получения пирина, лишенный тех недостатков синтеза, о которых говорилось в начале статьи.

Реакция нитрования проводится в 90% H_2SO_4 , при 25°C в течение одного часа. Азотная кислота берется в 5-10 кратном избытке от теории. Исходное соединение вводится в реакцию в виде раствора в серной кислоте. Конверсия при этом составляет 93-95%.

Предложенный метод нитрования N,N'-дипикрил-2,6-диаминопиридина выгодно отличается от известного способа получения пирина в среде кипящей азотной кислоты. Во-первых, применение серной кислоты как среды для нитрования

исключает высокую опасность синтеза пирина. Во-вторых, мягкие условия нитрования предотвращают окислительные процессы, присутствие которых при нитровании в азотной кислоте заметно загрязняют продукт, и снижает выход продукта до 87%.

Экспериментальная часть

Контроль чистоты синтезированных веществ осуществляют методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент - хлороформ:диоксан в соотношении 20:1, проявление с помощью УФ облучения). УФ спектры снимают на спектрометре SPEKORD UF VIS.

N,N^I-Дипикрил-2,6-диаминопиридин получают по известной методике [4].

Нитрование N,N^I-дипикрил-2,6-диаминопиридина (I). К раствору 5 г I в 50 мл 95% серной кислоты при комнатной температуре прикапывают нитрующую смесь, состоящую из 10 мл 95% серной и 2,0 мл азотной кислоты. После часового перемешивания при комнатной температуре реакционную массу разбавляют водой. Отфильтровывают выпавший осадок, представляющий собой смесь трех веществ. 0,5 г этой смеси разделяют на колонке, заполненной окисью алюминия. При элюировании хлороформом появляются три зоны: исходного вещества, мононитропродукта и динитро-соединения I. Выхода составляют соответственно 0,2 г, 0,15 г и 0,15 г. Приведены: вещество, т.пл. в °С, растворитель для перекристаллизации и УФ спектральные характеристики в 95% H₂SO₄; I, 305,

ацетон, $\lambda_{\max}$ 393, $\epsilon_{\max}$ 2860, R_f 0,71; II, 336, AcOH, $\lambda_{\max}$ 395, $\epsilon_{\max}$ 28410, R_f 0,34; III, 350, HNO₃, $\lambda_{\max}$ 398, $\epsilon_{\max}$ 37970, R_f 0,43.

Методика кинетических исследований.

Серно-азотную кислотную смесь для кинетических измерений готовят растворением азотнокислого калия в серной кислоте. Замена KNO₃ безводной азотной кислотой не влияет на результаты измерений. Процентный состав серной кислоты определяют алкалиметрическим титрованием 0,1N раствором КОН с точностью $\pm 0,1\%$. Концентрация серной кислоты, приведенная в таблицах, дана без учета воды, образуемой при взаимодействии H₂SO₄ с нитратом калия. Точность регулирования температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$. За скоростью реакции следят по изменению оптической плотности на аналитической длине волны во времени.

Литература

1. Ф.Г. Хайрутдинов, Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов, Вестник КГТУ, №2, 24-27 (2011).
2. И.Ф. Фаляхов Р.З. Гильманов, Ф.Г.Хайрутдинов, Е.С. Петров, Т.Н.Собачкина, Вестник КГТУ, №16,186-187 (2012).
3. Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов, Л.М. Юсупова, О.А. Ларионова, Р.З. Гильманов, Химия энергоемких соединений, КГТУ, Казань, 2011, С. 281-285.
4. M.D. Coburn, I.L. Singleton, J.Heter.Chem., 9, 5, 1039-1044 (1972).
5. Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов, Ф.Г. Хайрутдинов, ХГС, №5, 635-638 (1983).

© Ф. Г. Хайрутдинов – канд. хим. наук, доцент кафедры химия технология органических соединений азота КГТУ, xtoca@kstu.ru; Г. П. Шарнин – д-р. хим. наук, проф. той же кафедры; И. Ф. Фаляхов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; Р. З. Гильманов – д-р хим. наук, зав. каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ; В. Г. Никитин – д-р хим. наук, проф. той же кафедры.