УДК 547.82

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
З. Г. Ахтямова, В. Г. Никитин, Т. Б. Гильманова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В 3-ГАЛОГЕННИТРОПИРИДИНАХ

Ключевые слова: квантовохимический расчёт, 3-галогеннитропиридины, нуклеофильное замещение.

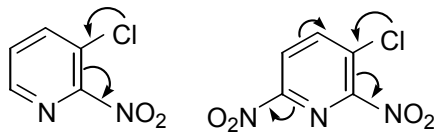
С помощью квантовохимических расчетов проведена оценка реакционной способности 3-галогеннитропиридинов в реакциях нуклеофильного замещения.

Keywords: *kvantovochemical calculation, the 3-galogennitropiridins, nucleophilic replacement.*

By means of kvantovochemical calculations the assessment of reactionary ability 3-galogennitropiridins in reactions of nucleophilic replacement is carried out.

3-Галогеннитропиридины являются наиболее ценными реагентами в ряду функциональ-ных производных пиридина, на основе которых синтезированы эффективные биологически актив-ные и энергоемкие соединения [1,2].

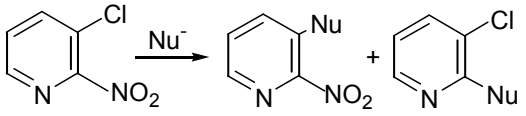
Имеющиеся в литературе сведения по нуклеофильному замещению 3-галогеннитропиридинов весьма ограничены. В основном литературный материал посвящен активированному нуклеофильному замещению в 2- и 4-галоген-нитропиридинах. Известно, что атом азота гетероцикла оказывает активирующее влияние на нуклеофильное замещение функциональных групп, расположенных в орто- и параположениях к нему. По силе эта активация приравнивается к активации, вызываемой нитрогруппой [3,4]. В 3-хлор-нитропиридинах наблюдается несовпадающее активирующее действие атома гетероцикла и нитрогруппы. Так, при рассмотрении формальной картины полярных взаимодействий в молекуле 3-хлор-2-нитропиридина (I) и 3-хлор-2,6-динитропиридина (II) можно утверждать, что хлор активируется к нуклеофильному замещению нитрогруппами, а нитрогруппа – атомом азота гетероцикла плюс атомом хлора:



I II

На основе этого вполне обоснованным будет допущение о возможности нуклеофильного замещения по атому хлора и по нитрогруппе.

Имеющиеся экспериментальные данные полностью подтверждают эти результаты. Так, при обработке нуклеофильными реагентами 3-хлор-2-нитропиридина наблюдается замещение хлора и нитрогруппы [**Ошибка! Закладка не определена.**]:



Однако для 3-хлор-2,6-динитропиридина, по данным Кзуба и Плазека, [**Ошибка! Закладка не определена.**] замещению при действии аммиака, гидроокиси калия и гидразингидрата подвергается только нитрогруппа. Такие результаты требовали проверки и объяснения.

Для оценки характера распределения электронной плотности в молекулах 3-галогеннитропиридинов и их реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения были проведены квантовохимические расчеты некоторых моделей по методу ППДП/2 [7]. В качестве характеристик нуклеофильной реакционной способности рассматривали заряды на атомах q_i, энергии и коэффициенты атомных орбиталей c_i в нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) субстратов и в верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) реагента. Анализ показал, что позиционную селективность анилина наиболее полно описывает заряд на углероде субстрата (табл.1).

Таблица 1 – Значения q_i на углеродных атомах пиридинового ядра (эВ)

Соединение	C_4	C_5	C_6	C_2	C_3
3-Хлорпиридин	0,015552	-0,017255	0,082089	0,066417	0,106015
3-Хлор-2-нитропиридин	0,013443	0,003803	0,080261	0,087121	0,118301
3-Хлор-2,6-динитропиридин	0,013718	0,019490	0,105463	0,091218	0,129214
3-Хлор-2,4-динитропиридин	0,044357	0,010276	0,081798	0,089103	0,119699
3-Хлор-2,4,6-тринитропиридин	0,045570	0,023090	0,108437	0,093955	0,128910

Расчеты показали, что величины зарядов на атомах углерода, связанных с галогеном, несколько превышают заряды на атомах углерода, связанных с нитрогруппой, но являются величинами одного порядка. Это предполагает возможность атаки нуклеофила как по одному, так и по другому центру.

Отсутствие достаточного материала по кинетике нуклеофильного замещения в ряду хлорнитропиридинов привело к необходимости поиска корреляции по нитросоединениям бензольного и пиридинового рядов. Установлено, что квантовохимические параметры стационарного состояния молекул нитробензолов и нитропиридинов, такие как заряды на атомах ядра q_i, энергии валентных связей и полная энергия молекулы, не отражают нуклеофильную реакционную способность. Описание реакционной способности становится возможным,

если учесть взаимодействия субстрата например с анилином, а именно, рассчитать энергию возмущения [8]:

$$\Delta E=(q_C \cdot q_N)/(R\cdot\varepsilon) + 2\cdot(H\cdot\psi_d\cdot\psi_a^*)/(\varepsilon_d\cdot\varepsilon_a^*) + E_{con},$$

где q_C, q_N – заряды атомов C и N в изолированных молекулах; ε - диэлектрическая проницаемость; R – расстояние между атомами C и N; $H\psi_d$, ψ_a^* – гамильтониан волновых функций взаимодействующих молекулярных орбиталей донора ψ_d и акцептора ψ_a^*; ε_d, ε_a^* – граничные орбитальные энергии донора и акцептора.

Методом множественной корреляции найдено уравнение, связывающее lgK_{50} нуклеофильного замещения [9] с компонентами энергии возмущения и числом нитрогрупп в молекуле субстрата:

$$lgK_{50} = -1{,}656\ N^2 + 12{,}799\ N - 24{,}970 - 258\Delta E_{кул} / N - 0{,}75\Delta E_{орб};$$

$$r=0{,}991,\ S=0{,}225,\ \Delta E_{кул}=(q_C\cdot q_N)/(R\cdot\varepsilon),\ \Delta E_{орб}= H\cdot\psi_d\cdot\psi_a^*/(\varepsilon_d\cdot\varepsilon_a^*),$$

где N – число нитрогрупп в ядре.

Результаты расчетов значений lgK_{50} для 3-хлор-2,4,6-тринитропиридина и некоторых галоген-нитробензолов [10] приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Кинетические параметры реакций нуклеофильного замещения

Соединение	Позиционная селективность		lgK_{50}, л/моль·с	
	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная
3-Хлор-2,4,6-тринитропиридин	3	3	0,70	-
3-Хлор-2,4,6-тринитробензол	3	3	0,50	0,52
3-Нитрозо-2,4,6-тринитробензол	3	3	0,40	0,29
4-Фтор-3,5-динитробензол	4	4	-1,86	-2,06
4-Хлор-3,5-динитробензол	4	4	-3,75	-3,7

Результаты квантовохимических расчетов показывают, что реакционная способность 3-хлор-2,4,6-тринитропиридина в два раза превышает таковую для хлортринитробензола. Такой результат не противоречит общим закономерностям, выявленным для производных галоген-нитропиридинов. В ряде источников отмечается, что азот пиридина вызывает значительное возмущение электронных плотностей, что сравнимо с влиянием оказываемым нитрогруппой [11].

Так, энергия активации замещения в 2-хлор-3-нитропиридине сравнима с энергией активации хлора в 2,4-динитрохлорбензоле [12]. По данным Талика реакционная способность 2-хлор-3,5-динитропиридина сравнима с хлортринитробензолом [13]. По Альберту реакционная способность азотистых гетероциклов определяется π-дефицитностью или π-избыточностью [14]. Пиридин является типичным представителем π–дефицитных систем. Введение дополнительных акцепторных заместителей – нитрогрупп – приводит к дальнейшему увеличению π–дефицит-ности системы. Поэтому 3-хлор-2,4,6-тринитро-пиридин по реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения должен превосходить хлортринитробензол. Экспериментальное доказа-тельство повышенной реакционной способности 3-хлор-2,4,6-тринитропиридина по сравнению с пикрилхлоридом будет представлено в следующих сообщениях.

Литература

1. *Фаляхов И.Ф.,Гильманов Р.З., Хайрутдинов Ф.Г., Шарнин Г.П., Ахтямова З.Г. Вестник КТУ*, **№10,** (2010
2. *Гильманов Р.З., Фаляхов И.Ф., Хайрутдинов Ф.Г., Петров Е.С., Ахтямова З.Г. Вестник КТУ*, **№12,** 30 (2012).
3. *Chapman, N.B.* Nucliophilic displacement reactions in aromatic systems / *N.B. Chapman, C.W. Rees* // J. Chem. Soc. – 1954. - P. 1190.
4. *Cavell, E.A.S.* Nucleophilic displacement reactions in aromatic systems. Part II. / *E.A.S. Cavell, N.B. Chapton* // J. Chem. Soc. – 1953. - P. 3392.
5. *Ammers, M*. The mercuration of pyridine N-oxide / *M. Ammers, H. J. Hertog* // Rec. trav. Chem. – 1958. – **V.77**. – V. 4. – P. 340.
6. *Czuba, W*. Uhtersuchengenneber Nitroderivate des Pyriding / *W. Czuba, E. Plazek* // Rec. trav. Chem. - 1958. – **V.77**. – S. 92.
7. *Popll, J.A.* Aproximate molecular orbital theory / *J.A. Popll, D.Z. Beveridge* // Mc Grail Hill. – 1970. – **V.1**.
8. Клопман, Г. Реакционная способность и пути реакции / Г. Клопман. – М.: Мир, 1977.
9. *Литвиненко, Л.М.* Пространственное строение и реакционная способность. XIII. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакции аминопроизводных бифенила и стильбена с п-нитробензоилхлоридом и пикрилхлоридом / *Литвиненко Л.М., Левченко Н.Ф.* // ЖОХ. - 1959. - Т. 29. - **№ 3.** - С. 924-935.
10. *Parker, R.E.* The mechanism of displacement reactions. Part III / *R.E.Parker, T.O.Reaol* // J. Chem. Soc. – 1962. - P. 3149.
11. *Фойер, Г.* Химия нитро- и нитрозогрупп /*Г. Фойер* . - М:, Мир, 1972. – Т. 1. – С. 443-444.
12. *Cavell, E. A*. Nacleophilic displascement reactions in aromatic systems. Part II. Kinetics of the reactions of chloronitropyridines and chloro-2,4-dinitrobenzene with 3-and-4-picoline / *E. A. Cavell, N.B. Chapman* // J.Chem.Soc. – 1953. – P.3392.
13. *Talik, Z*. The reactions of halogen derivatives of pyridine / Z. Talik // Roczniki chem. - 1960. – **V.34**. – P. 917.
14. *Пожарский, А.Ф.* Теоретические основы химии гетероциклов / *А.Ф.Пожарский*. – М.: Химия, 1985. – С. 53-59.

© **Р. З. Гильманов** – д-р хим. наук, проф. каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ **И. Ф. Фаляхов** - д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **Ф. Г. Хайрутдинов** – кан. хим. наук, доцент той же кафедры; **З. Г. Ахтямова** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры, zuhra-aprel@mail.ru; **В. Г. Никитин** – д-р хим. наук, профессор той же кафедры; **Т. Б. Гильманова** – канд. тех. наук, ассистент той же кафедры.