

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 полиядерных 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 полиядерных 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 полиядерных пиридиновых соединений, является N,N1-дипикрил-2,6-диаминопиридин (I). Продукт его нитрования N,N1-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,N1-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 эквимолярным количеством азотной кислоты в среде 95% серной кислоты при 25°C завершается получением трёхкомпонентной смеси, состоящей из исходного соединения I, продукта неполного нитрования - N,N1-дипикрил-2,6-диамино-3-нитропиридина (II) и пирина (III) в соотношении 4:3:3. I II III Продукт моонитрования 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% H₂SO₄ 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 ₂ SO 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	a) [субстрат] = 2,5·10 ⁻⁴ моль/л; [HNO ₃] = 10 ⁻³ моль/л
b) [субстрат] = 2,5·10 ⁻⁵ моль/л; [HNO ₃] = 0,5·10 ⁻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,NI-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% H₂SO₄ Реакция нитрования T, °C к₂, л·моль⁻¹·с⁻¹ E, кДж/моль lgA ΔS≠, 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 мононитропроизводного 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→π* перехода [5]. Однако, спектральные кривые не имеют ярко выраженной изобестической точки, что затрудняет интерпретацию этих данных и расчет величины pK_a. В связи с этим основность соединения II определялась методом растворимости. Значение pK_a данного соединения при 25°C составляет 2,30±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 Но (90%-ная серная кислота) нецелесообразно, так как скорость нитрования падает. На основании кинетических данных и результатов изучения стабильности соединений в H₂SO₄ нами разработан рациональный метод получения пирина, лишенный тех недостатков синтеза, о которых говорилось в начале статьи. Реакция нитрования проводится в 90% H₂SO₄, 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,Nl -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,Nl-Дипикрил-2,6-диаминопиридин получают по известной

методике [4]. Нитрование N,NI-дипикрил-2,6-диамино-пиридина (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 реакцию 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, моонитропродукта 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, λ_{max} 393, ε_{max} 2860, R_f 0,71; II, 336, AcOH, λ_{max} 395, ε_{max} 28410, R_f 0,34; III, 350, HNO₃, λ_{max} 398, ε_{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 алкаиметрическим титрованием 0,1N раствором KOH с точностью ±0,1%. Концентрация серной кислоты, приведенная в таблицах, дана без учета воды, образуемой при взаимодействии H₂SO₄ с нитратом калия. Точность регулирования температуры ±0,1°С. За скоростью реакции следят по изменению оптической плотности на аналитической длине волны во времени.