

В предыдущих работах нами описан синтез новой кислоты ряда гидроксинитропиридинов: 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 неприменим. 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: $\nu(\text{NH}_3^+)=2800$ см⁻¹ (узк.), $\nu(\text{NH}_2^+)=2600$ 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 представить 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	$\nu(\text{C}=\text{N})$, см ⁻¹	$\nu(\text{C}=\text{C})$, 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 2-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 температуре 30-40°C добавляют 2,1 г (0,038 М) гидроокиси 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%), Тпл. 225-226°C (из этанола). Найдено, %: С 22,44; N 21,15; H 0,36; K 14,51. C₅H₄N₄O₇K. Вычислено, %: С 22,40; N 20,90; H 0,37; K 14,55. Остальные соли были получены по аналогичной методике.