

3-Галогеннитропиридины являются наиболее ценными реагентами в ряду функциональных производных пиридина, на основе которых синтезированы эффективные биологически активные 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 2и 4-галогеннитропиридинах. Известно, что атом азота гетероцикла оказывает активирующее влияние на нуклеофильное замещение функциональных групп, расположенных в ортои паразположениях 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: 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 ПДП/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	C4	C5	C6	C2	C3
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]:

$\Delta E = (q_C \cdot q_N) / (R \cdot \epsilon) + 2 \cdot (H \cdot \psi_d \cdot \psi_a^*) / (\epsilon_d \cdot \epsilon_a^*) + E_{con}$, где q_C , q_N – заряды атомов C и N в изолированных молекулах; ϵ диэлектрическая проницаемость; R – расстояние между атомами C и N; $H \cdot \psi_d$, 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 $\lg K_{50}$ нуклеофильного замещения [9] с компонентами энергии возмущения и числом нитрогрупп в молекуле субстрата: $\lg K_{50} = -1,656 N_2 + 12,799 N_1 + 24,970 - 258 \Delta E_{кул} / N + 0,75 \Delta E_{orb}$;

$r = 0,991$, $S = 0,225$, $\Delta E_{кул} = (q_C \cdot q_N) / (R \cdot \epsilon)$, $\Delta E_{orb} = H \cdot \psi_d \cdot \psi_a^* / (\epsilon_d \cdot \epsilon_a^*)$, где N – число нитрогрупп в ядре. Результаты расчетов значений $\lg K_{50}$ 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 $\lg K_{50}$, 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 хлортринитро-бензолом [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 -дефицитности системы. Поэтому 3-хлор-2,4,6-тринитро-пиридин по реакционной способности в реакциях нуклеофильного

замещения должен превосходить хлортринитробензол. Экспериментальное доказательство повышенной реакционной способности 3-хлор-2,4,6-тринитропиридина по сравнению с пикрилхлоридом будет представлено в следующих сообщениях.