

Интерес к полинитросоединениям пириди- нового ряда как к потенциальным термостойким промышленным взрывчатым веществам выдвинул задачу поиска путей теоретической оценки реакционной способности их при нитровании и прогнозирования её исходя из строения соединения. Количественное рассмотрение данных по изучению кинетики нитрования пиридиновых соединений предполагает, в первую очередь, изучение структурно-кинетических закономерностей реакции. Для выявления количественных соотношений между химическим строением и реакционной способностью соединений используют в основном два направления. Первое из них связано с использованием уравнения Гаммета, второе - данных по электронной структуре молекул, полученных расчетными методами квантовой химии. Исследованиями Катрицкого [1,2] по изучению возможности корреляции стандартных констант скоростей с  $\sigma^+$ -константами заместителей показано, что границы применения уравнения Гаммета в пиридиновых соединениях ограничены узким кругом родственных соединений. Нами проведен корреляционный анализ реакции нитрования пиридиновых соединений с использованием уравнения Гаммета на примере результатов, полученных для реакционной серии 2-, 4-, 2,6- и 2,3-замещенных пиридина: где R - электродонорные заместители. Выбор данной реакционной серии был обусловлен неизменностью в пределах указанного ряда соединений механизма реакции, заключающегося в нитровании протонированных частиц. С целью расширения круга рассматриваемых моделей нами изучена кинетика нитрования в серной кислоте 2-метокси- и 2-этоксипиридинов и вычислены их стандартные скорости нитрования. Значения  $\sigma^+$  для соединений 1-7 по данным [5], 8-10 по [4]. Для соединений с двумя заместителями в ядре значение  $\Sigma\sigma^+$  находили по правилу аддитивности, причем, согласно [2] считали, что  $\sigma^+_{орто} = 0,86\sigma^+_{пара}$ . Таблица 1 - Константы скоростей нитрования 2-метоксипиридина и 2-этоксипиридина в серной кислоте при 70°C Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, масс.% - Но k<sub>2104</sub>, лмоль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>

| Соединение | 2-метокси-пиридин | 2-этокси-пиридин |
|------------|-------------------|------------------|
| 1          | 95,2              | 9,80             |
| 2          | 8,3               | 4,6              |
| 3          | 89,8              | 9,05             |
| 4          | 30,9              | 15,9             |
| 5          | 88,2              | 8,74             |
| 6          | 34,6              | 12,9             |
| 7          | 86,1              | 8,42             |
| 8          | 11,5              | 9,8              |
| 9          | 84,8              | 8,21             |
| 10         | 8,5               | 6,3              |

Таблица 2 - Стандартные скорости нитрования пиридина и значения электрофильных констант заместителей № п/п Соединение  $\sigma^+$  или  $\Sigma\sigma^+$  для R -lgk<sup>°2</sup> (для 5-положения) Литература для lgk

| Соединение | $\sigma^+$ или $\Sigma\sigma^+$ для R | -lgk <sup>°2</sup> (для 5-положения) | Литература для lgk |
|------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 1          | 2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | -1,70                                | 1,77 [3]           |
| 2          | 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | -1,461                               | 2,98 [3]           |
| 3          | 2-ОСН <sub>3</sub>                    | -0,648                               | 8,68 [4]           |
| 4          | 2-ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>      | -0,577                               | 9,41 [4]           |
| 5          | 4-ОСН <sub>3</sub>                    | -0,557                               | 10,20 [3]          |
| 6          | 2-ОСН <sub>3</sub> -3-СН <sub>3</sub> | -0,714                               | 7,98 [3]           |
| 7          | 2,6-(ОСН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | -1,205                               | 4,73 [3]           |
| 8          | 2-пикриламино                         | 0,138                                | 6,88 [4]           |
| 9          | 2-динитрофенил-амино                  | -0,184                               | 6,52 [4]           |
| 10         | 2-динитропири-диламино                | -0,147                               | 4,96 [4]           |

Рис. 1 иллюстрирует наличие линейной корреляции между lgk<sup>°2</sup> и  $\sigma^+$  ( $\Sigma\sigma^+$ ) для диметиламинопиридинов и алкоксипиридинов. Полученное уравнение регрессии  $\lg k^{\circ 2} = -6,78\Sigma\sigma^+ - 13,04$  характеризуется коэффициентом корреляции  $r=0,98$  и стандартной ошибкой аппроксимации  $s=0,515$  (при исключении точек №8-10). Обращает на себя внимание значение реакционной константы в уравнение, равное -6,78. Рис. 1 -

Корреляция значений  $\lg k$  от  $\sigma^+$  констант Для пиридиновых соединений известно значение  $\rho$  лишь для реакции электрофильного водородного обмена в серной кислоте, равное -7,50 [6]. Механизм указанного процесса твердо установлен и реакция замещения протекает через образование промежуточного  $\sigma$ -комплекса [1]. Совпадение знака и близость значений  $\rho$  дает основание говорить и о близости механизмов этих двух типов реакций. Следует отметить, что диядерные производные (точки 8-10) не входят в корреляционную зависимость. Реакционная способность соединений № 8-10 выше, чем следовало бы ожидать исходя из значений  $\sigma^+$  - констант заместителей. Причиной отсутствия единой корреляции на наш взгляд, является наличие стерических взаимодействий между заместителем и пиридиновым ядром. Имеющиеся в литературе данные о строении N-фенил-2-аминопиридинов [7] и дифениламина [8] свидетельствуют о нарушении копланарности молекул этих соединений, причем, в работе [8] показано, что величина угла поворота плоскости пиридинного и фенильного колец относительно друг друга зависит от числа и порядка расположения нитрогрупп в них. От степени копланарности, в свою очередь, зависит возможность сопряжения между ароматическими кольцами. В связи с этим корректная оценка влияния групп на реакционную способность 2-пиридинного ядра посредством соответствующих  $\sigma^+$  - констант, по-видимому, не представляется возможным. Корреляционная зависимость между  $\lg k^{\circ 2}$  и  $\Sigma \sigma^+$ , полученная для нитрования моноядерных производных пиридина позволяет оценить реакционную способность незамещенного пиридина при нитровании в протонированной форме. Стандартная скорость  $\lg k^{\circ 2}$  при  $\sigma^+$  равном нулю имеет величину -13,04. Сопоставление полученного значения с  $\lg k^{\circ 2}$  бензола показывает, что реакционная способность пиридина при нитровании в  $10^{14}$  раз ниже по сравнению с бензолом. Эта величина дезактивации удовлетворительно согласуется с литературными данными, определенными сравнением скоростей нитрования производных пиридина и бензола, равных  $10^{12}$ - $10^{18}$  раз [2]. Рассмотренный материал подтверждает применимость уравнения Гаммета лишь к узким реакционно-ным сериям. В связи с этим ограничены и предсказательные возможности данного уравнения. Экспериментальная часть 2-Этокси- и 2-метоксипиридины получены по методике [9]. Нитрование их осуществляли по методикам, описанным в работах [10,11]. Кинетику нитрования изучали спектрофотометрически в 85-96% серной кислоте при 200-кратном избытке азотной кислоты. Константу скорости реакции первого порядка вычисляли по изменению концентрации нитруемого соединения и пересчитывали на константу скорости второго порядка делением на концентрацию азотной кислоты. Точность измерения -  $\pm 10\%$ . Стандартизацию полученных констант скоростей нитрования осуществляли по методике Катрицкого [2]. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.