

## ОСОБЛИВОСТІ ПРЕПАРАТИВНОГО НІТРУВАННЯ ПАРА-КСИЛОЛУ

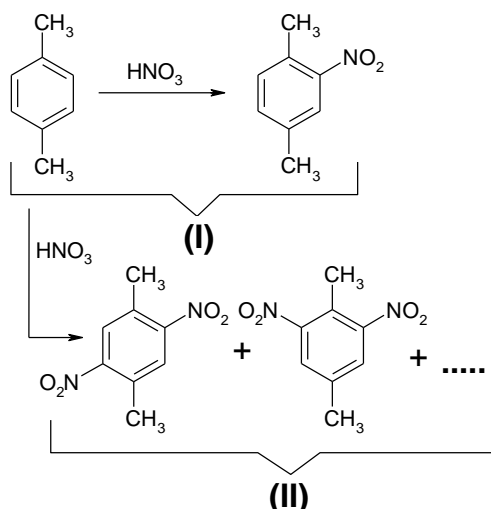
Родигін М. Ю.<sup>1</sup>, Бондаренко О. В.<sup>1</sup>, Бородкін Я. С.<sup>1</sup>,  
Коваль Т. С.<sup>1</sup>, Степанова Д. С.<sup>1</sup>, Ютілова К. С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут органічної хімії НАН України, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Київ

<sup>2</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця  
rodygin@ukr.net

Похідні пара-ксилолу нині набули не лише значення сировини багатотонажної хімічної промисловості, але й важливих прекурсорів в багатьох процесах органічного синтезу, зокрема конструювання диметилзаміщених гетероциклічних систем з потенційною біологічною активністю.

Першою стадією функціоналізації пара-ксилолу є процес нітрування шляхом повільного додавання 4–5-кратного надлишку (що, вочевидь, обумовлено гідратацією кислоти водою, утвореною в результаті реакції) димлячої нітратної кислоти до охолодженого ( $T \leq 5^\circ\text{C}$ ) субстрату (шлях I). Процес дозволяє здобуття 2-нітро-пара-ксилолу з препаративними виходами 60–72 %, але є ускладненим багатьма факторами, зокрема, значною екзотермічністю реакції, відчутним внеском окиснення та смолування субстрату й бічних продуктів на початкових етапах, коли взаємодія відбувається в умовах фактично гетерогенної системи (температура реакції є нижчою за температуру топлення пара-ксилолу).



Як альтернативу для усунення негативних впливів гетерофази було опрацьовано методику із зворотнім додаванням субстрату та реагенту (шлях II). Реакція не має вираженого екзотермічного ефекту, але призводить (за даними аналізу  $^1\text{H-NMR}$ -спектрів) до утворення суміші щонайменше чотирьох продуктів, що складно пояснити в межах уявлень щодо суто процесу нітрування. Домінуючим продуктом, вочевидь, є 2,5-динітро-пара-ксилол, що свідчить про превалювання електрондонорного впливу метильної групи на заміщення в положення-4 над узгодженим ефектом 1-Ме- та 2- $\text{NO}_2$ -груп орієнтації в положення-6. Можна припустити, що в даній ситуації суттєвим є фактор термодинамічної стабільності симетричної структури 2,5-динітропохідного.