

AROMATIC NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION

V. D. SHTEINGARTS

This paper deals with one of reaction types characteristic for aromatic compounds which is important in development of organic synthetic methods, and as a subject of theoretical studies. The principal mechanisms of these reactions are considered thus allowing reader to get a primary insight into problems and methods of modern theoretical organic chemistry.

Статья посвящена одному из характерных для ароматических соединений типов реакций, играющему важную роль в развитии методов органического синтеза и в теоретических исследованиях. Рассмотрены основные механизмы, по которым протекают эти реакции, что позволяет читателю получить первичные представления о проблематике и методологии современной теоретической органической химии.

© Штейнгарц В.Д., 1996

АРОМАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

В. Д. ШТЕЙНГАРЦ

Новосибирский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Статья посвящена одному из разделов химии ароматических соединений (аренов), неизменно вызывающему интерес исследователей. Что бы его ни порождало — желание понять движущие силы химических превращений или создать новые соединения и материалы — химики постоянно обращаются к реакциям ароматического нуклеофильного замещения как к средству для достижения поставленной цели.

На ход развития органической химии сильно влияли потребности практики. Возникновение промышленности тонкого органического синтеза связано с развитием металлургии и текстильного производства. Основным видом сырья для органического синтеза явились ароматические углеводороды, извлекаемые из побочного продукта производства кокса — каменноугольной смолы. Потребность в синтетических красителях стимулировала химическую переработку аренов. Этот запрос значительно усилился производством лекарств, высокомолекулярных соединений, пестицидов и других химиков для нужд практики. Освоение новых источников сырья не вызвало полной переориентации на другие типы базовых соединений, поскольку нефтехимия также является поставщиком аренов.

На пути к используемым в практике веществам и материалам важнейшим этапом является превращение ароматических углеводородов (бензол и его гомологи, нафталин) в их функциональные производные (см. схему 1). Первичная функционализация, заключающаяся в замене атома водорода в ароматическом ядре на другие структурные фрагменты (атомы галогенов, нитро- и сульфогруппы), основывается на наиболее характерных для аренов реакциях электрофильного замещения. В ходе этих реакций вновь возникающая связь формируется по типу донорно-акцепторного взаимодействия: ароматическое ядро как донор поставляет пару электронов, а электрофильный реагент как акцептор — вакантную орбиталь (схема 1).

При вторичной функционализации воздействие направлено уже на введенный на первом этапе заместитель, при этом используется более широкий круг превращений, в том числе и реакции нуклеофильного замещения. На их основе работают многотонажные производства, в которых ароматические галогенпроизводные и сульфокислоты превращаются в гидроксипроизводные (фенол и его гомологи,

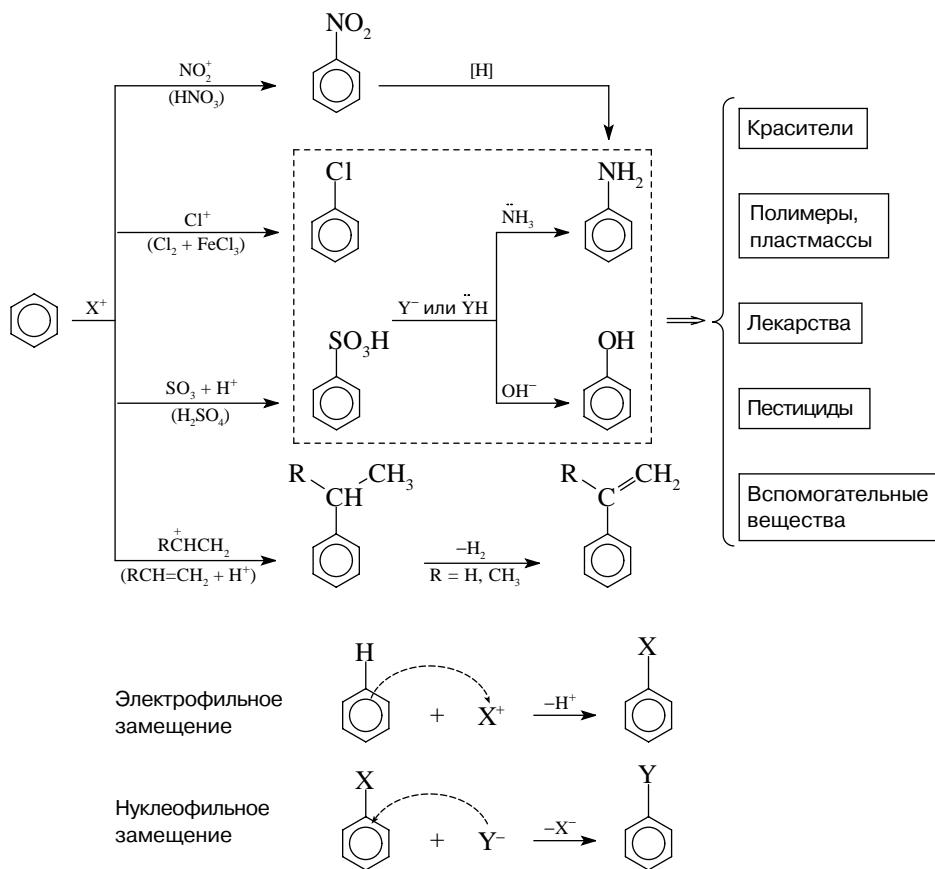


Схема 1.

нафтолы) и амины (анилин и его аналоги). Не менее значительна роль этих реакций в тонком органическом синтезе на пути от базовых аренов к соединениям с более сложной структурой вплоть до используемых в других отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине или непосредственно в нашей повседневной жизни.

К нуклеофильному замещению относят превращения, в которых новая связь формируется, как и в электрофильном замещении, по донорно-акцепторному типу. Однако в данном случае ароматическое соединение (субстрат) и реагент меняются ролями: в роли донора электронов теперь выступает реагент, за что его и относят к нуклеофилам — частицам, тяготеющим к положительному заряду, а арен выступает в роли акцептора электронов, поставляемых нуклеофилом для формирования связи (схема 1).

При детальном изучении обнаруживается, что в эту общую схему вписываются существенно разные по механизму реакции. И, пожалуй, без преувеличения можно сказать, что по их многообразию ароматическое нуклеофильное замещение занимает

особое положение, что привлекает к нему неослабевающий интерес исследователей.

КЛАССИЧЕСКИЙ АДДИТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ АРОМАТИЧЕСКОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

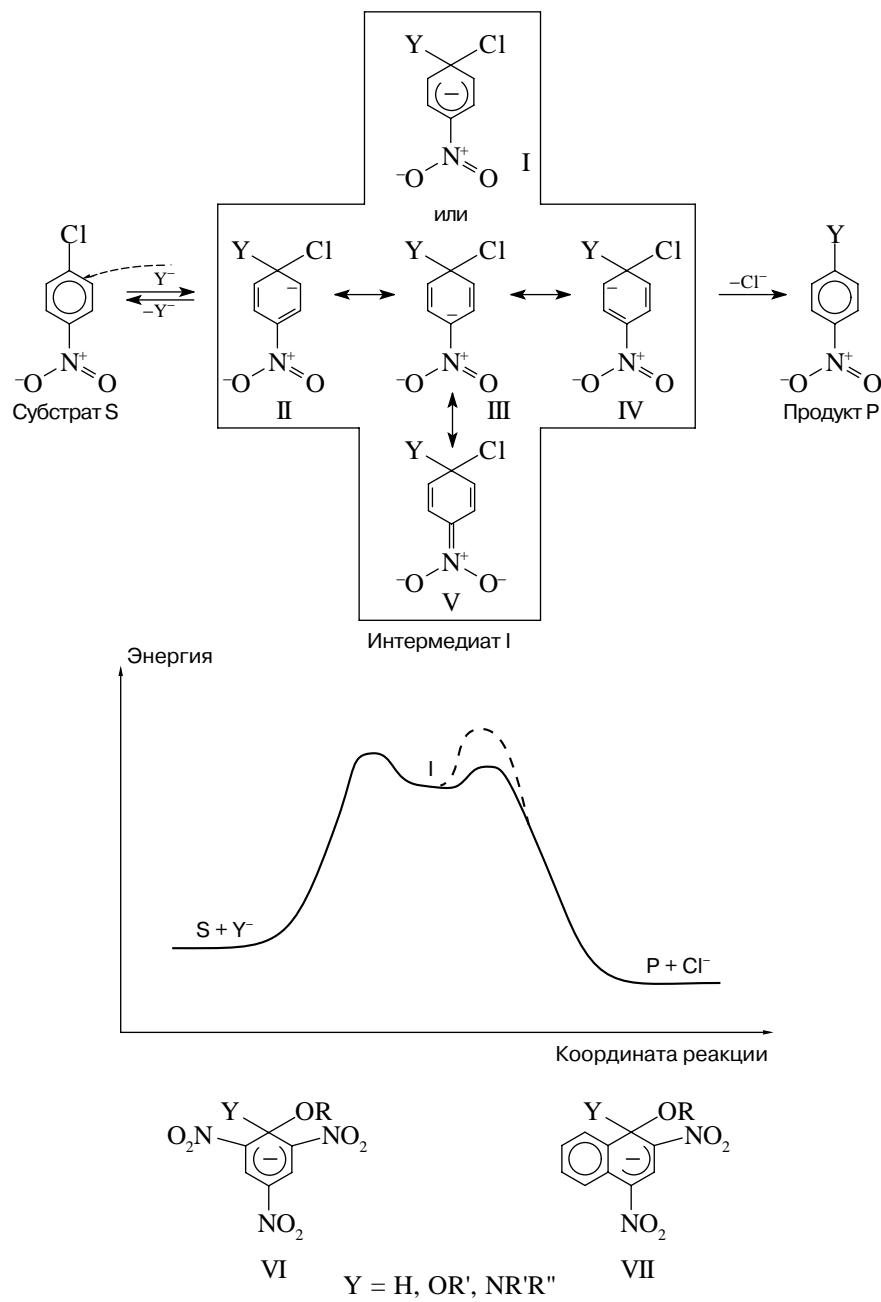
Чаще всего нуклеофильному замещению в ароматическом ядре подвергается атом галогена, для чего, как показывают примеры превращения хлорбензола в фенол и анилин, требуются очень жесткие условия даже при использовании катализатора. Причиной этого можно считать наличие π -электронов, придающее ароматическому ядру электроно-донорный характер. Это проявляется в легкости взаимодействия аренов с электрофилами как акцепторами электронов, в отличие от которых нуклеофилы являются донорами электронов.

Активация галогенаренов для нуклеофильного замещения достигается введением в ароматическое кольцо электроноакцепторных заместителей. Классическим примером является нитрогруппа, которая, находясь в орто- или пара-положении по отношению к атому галогена, резко облегчает его замещение

при действии нуклеофила (увеличивает его нуклеофильную подвижность). Однако использование реакции для целей синтеза ограничивается получением узкой группы нитросоединений, переход от которых к соединениям с иными функциональными группами может оказаться весьма сложным.

Причины такой активации непосредственно связаны с механизмом реакции. Для его рассмотрения представим реакцию как двухстадийный про-

цесс. Первая стадия — обратимое присоединение нуклеофила (реагент Y^- на схеме 2) к атому углерода, при котором находится замещаемый атом галогена, с формированием σ -связи C—Y. При этом возникает промежуточное соединение — интермедиат (I) или анионный σ -комплекс. Для того чтобы выступить в качестве акцептора электронов, привносящих нуклеофилом, атакуемый им атом углерода “извлекает” из ароматической π -системы вакантную



атомную орбиталь. При этом исчезает ароматичность, π -электронная система сокращается до 5 атомов углерода (см. структуру I для σ -комплекса) и вмещает в себя 6 электронов, то есть на один больше, чем число формирующих ее атомов углерода. Поскольку углерод не обладает значительной электроотрицательностью, это порождает “сопротивляемость” присоединению нуклеофила. На второй стадии процесса от σ -комплекса отщепляется анион галогена, уносящий пару электронов. Высвобождающаяся вакантная орбиталь атома углерода возвращается в π -систему кольца, 6 содержащихся в ней электронов снова распределяются между 6 атомами углерода и восстанавливается ароматичность. Поэтому отщепление аниона галогена от σ -комплекса происходит значительно легче, чем присоединение нуклеофила к исходному соединению. Все описываемые события сопровождаются изменением энергии реагирующей системы, представленным на схеме 2 в виде функции координаты реакции. Каждой такой координате соответствует реализующееся по ходу реакции состояние системы.

Координате, отвечающей минимуму на этой кривой, соответствует интермедиат или σ -комплекс. Имеются также два максимума, которые система должна преодолеть по ходу реакции. Им отвечают переходные состояния двух стадий. В ситуации, представленной на схеме 2, эти состояния структурно подобны интермедиату, поскольку их энергии ближе к энергии последнего, чем к энергиям исходного и конечного состояний системы. Поэтому на пути от интермедиата к продуктам или исходным соединениям система преодолевает более низкие энергетические барьеры, чем в обратном направлении, что соответствует указанному выше соотношению скоростей взаимопревращений.

Чтобы понять природу эффекта нитрогруппы и его зависимость от занимаемого ею положения, следует более детально рассмотреть электронное строение интермедиата. В отсутствие нитрогруппы шесть π -электронов в нем распределены между пятью атомами углерода, но неравномерно. Эту неравномерность можно качественно показать с помощью предельных (резонансных, канонических) структур II – IV, удовлетворяющих требованиям классической структурной теории (подобно тому, как для молекулы бензола необходимо изобразить как минимум две, а именно, кекулевские структуры) и показывающих, что избыточная электронная плотность и соответственно отрицательный заряд распределены в основном между двумя крайними и средним из пяти атомов углерода, формирующих π -систему. Нетрудно видеть, что в структуре исходного ароматического субстрата это орто- и пара-положения по отношению к месту, в котором происходит замещение атома галогена. Можно поэтому полагать, что структурные изменения, в результате которых избыточная электронная плотность окажется перемещенной на атом более электроотрицатель-

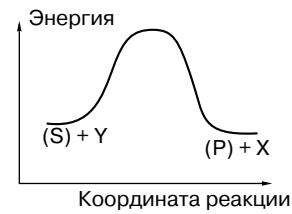
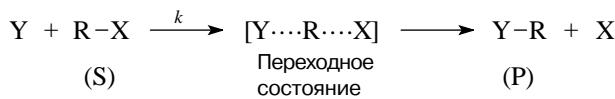
ного, чем углерод, элемента, например кислорода, уменьшают противодействие π -системы появлению в ней избыточного заряда в результате присоединения нуклеофилы. Это и происходит при введении нитрогруппы. При описании структуры σ -комплекса в терминах предельных структур к набору II – IV теперь нужно добавить структуру V, в которой заряд локализован на атоме кислорода, и по этой причине она является наиболее благоприятной в расширенном наборе структур II – V. Иными словами, если считать молекулу, описываемую таким способом, “гибридом” структур II – V, то можно сказать, что он ближе всего по своему характеру именно к наиболее благоприятной предельной структуре V.

На графике в схеме 2 эффект нитрогруппы соответствует понижению энергии σ -комплекса по отношению к исходному и конечному состояниям системы, а стало быть, поникаются и энергии структурно подобных ему переходных состояний. Теперь на пути от исходных соединений к конечным продуктам система преодолевает более низкие энергетические барьеры, а это значит, что возрастает скорость реакции.

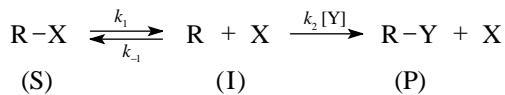
Наиболее очевидный шаг на пути экспериментального обоснования рассмотренной схемы механизма – выделение и идентификация интермедиата как индивидуального соединения, а если это невозможно из-за его нестабильности, фиксация с помощью спектральных методов его образования по ходу процесса или в специально созданных условиях, при которых он может накопиться в значительной концентрации. Однако для σ -комплексов данного типа это пока что не удавалось из-за того, что, как указывалось выше, спад таких частиц происходит гораздо легче, чем образование. В подобных ситуациях большое значение придается доказательству возможности существования частиц, являющихся близкими структурными аналогами интермедиата, но, в отличие от него, достаточно стабильных, чтобы их можно было зафиксировать. Такая возможность возникает, если нуклеофил присоединяется к атому углерода ароматического нитросоединения, при котором нет легко отщепляющегося атома галогена. Были идентифицированы в виде солей со специально подобранными катионами многочисленные σ -комплексы, отвечающие структурам VI и VII. Однако принципиально важным является получение данных, подтверждающих образование в ходе реакций σ -комплексов, отвечающих присоединению нуклеофилы именно к атому углерода, при котором находится замещаемый атом галогена. Это оказывается возможным благодаря изучению кинетики реакций.

Рассмотрим с самых общих позиций возможные варианты механизма замещения фрагмента X в молекуле R–X на фрагмент Y с образованием молекулы R–Y (схема 3). Во-первых, это механизм, при реализации которого разрыв связи с замещаемой группой X и формирование связи с замещающей

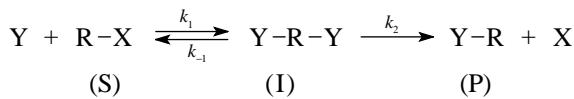
Синхронный



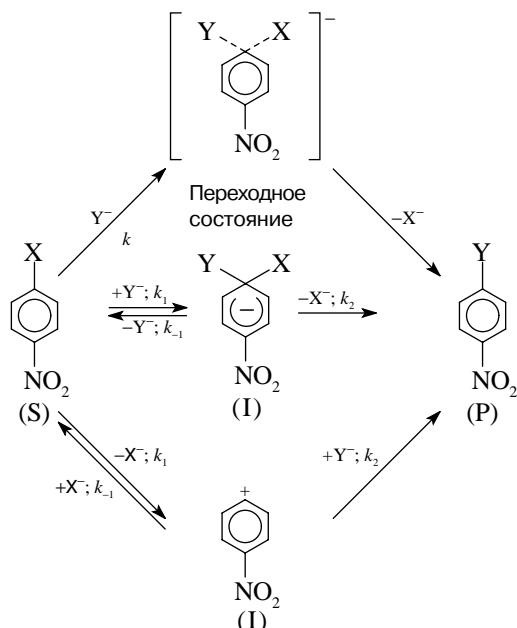
Диссоциативный



Ассоциативный



Синхронный



Ассоциативный

Диссоциативный

Схема 3.

группой Y происходят синхронно, без образования промежуточного соединения (интермедиата). В этом случае кривая изменения энергии системы по ходу реакции проходит через максимум, отвечающий переходному состоянию, и не имеет промежуточного минимума, соответствующего интермедиату. Для двухстадийного процесса естественно рассматривать два варианта механизма. В одном из них (диссоциативный механизм) сначала происходит отрыв замещаемой группы X с образованием интермедиата, соответствующего фрагменту, переходящему из исходного соединения в продукт, а затем присоединение замещающей группы Y к этому интермедиату. В другом (ассоциативный ме-

ханизм), наоборот, сначала к молекуле субстрата присоединяется реагент с образованием промежуточного соединения, а затем отрыв от него замещаемой группы X. В обоих случаях энергетическая диаграмма аналогична рассмотренной выше для реакции нуклеофильного замещения в пара-нитрохлорбензole, которая в рамках предложенной классификации отвечает ассоциативному двухстадийному механизму.

Выбор между этими вариантами основан на том, что в них скорость реакции (1) по-разному зависит от природы X и Y:

$$W = k_{\phi}[R-X][Y]. \quad (1)$$

Для синхронного механизма $k_{\text{оф}}$ является истинной константой скорости единственной стадии процесса и зависит от легкости как разрыва связи R–X, так и образования связи R–Y, поскольку оба события происходят синхронно (схема 3). Для двухстадийной схемы $k_{\text{оф}}$ является сложной величиной, которая может быть представлена в виде уравнения (2), где w_{-1} и w_2 – удельные скорости соответственно возврата интермедиата к исходным соединениям и его превращения в продукты ($w_{-1} = k_{-1}$, $w_2 = k_2$ для ассоциативного механизма; $w_{-1} = k_{-1}[X]$, $w_2 = k_2[Y]$ для диссоциативного механизма):

$$k_{\text{оф}} = \frac{k_1 k_2}{w_{-1} + w_2}. \quad (2)$$

Если интермедиат быстрее превращается в продукты реакции, нежели обратно в исходные соединения, то есть $w_2 \gg w_{-1}$ и $k_{\text{оф}} = k_1$, скорость двухстадийного процесса определяется скоростью только первой стадии (лимитирующая стадия). Для ассоциативного процесса это скорость присоединения нуклеофила. Наоборот, в диссоциативном процессе это скорость разрыва связи C–X в исходном соединении. Обратное соотношение слагаемых в знаменателе ($w_2 \ll w_{-1}$ и $k_{\text{оф}} = (k_1/w_{-1})k_2$) означает, что интермедиат легче претерпевает обратное превращение в исходные соединения, нежели в продукт реакции. Иными словами, быстро устанавливается равновесие на первой стадии, а дальше реакция как бы “упирается” в энергетический барьер второй стадии, которая поэтому является лимитирующей в этом случае и в основном определяет легкость протекания всего процесса. В ассоциативном процессе, таким образом, решающим фактором становится легкость отрыва группы X от интермедиата, а в диссоциативном – легкость присоединения Y к фрагменту R.

Для нуклеофильного замещения в пара-нитрогалогенбензолах рассмотренные выше варианты протекания реакции приобретают вид, представленный на схеме 3. Если мы зафиксируем реагент Y⁻ и будем варьировать природу группы X, то выявленные выше кинетические соотношения будут соответствовать представленным в таблице 1 вариантам

зависимости $k_{\text{оф}}$ от природы галогена. Последовательность Br > Cl > F обусловлена изменением прочности связи C–X в ряду атомов галогенов, а обратная последовательность F > Cl > Br – изменением в том же ряду величины частичного положительного заряда на атоме углерода в полярной связи C^{σ+}–X^{σ-} и соответственно легкости присоединения нуклеофила к этому атому углерода. Тот факт, что в эксперименте могут наблюдаться оба варианта зависимости, с большой вероятностью указывает на реализацию аддитивного механизма, поскольку реализация такой ситуации для двух других схем, а также различных схем в ряду существенно однотипных реакций крайне маловероятна (детальное обсуждение этого вопроса в рамках данной статьи не представляется возможным).

Таков классический аддитивный механизм ароматического нуклеофильного замещения. Реализуется ли он для простейших, не содержащих активирующих электроноакцепторных заместителей, галогенаренов? Обратимся к фактам.

АРИННЫЙ МЕХАНИЗМ АРОМАТИЧЕСКОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В кажущемся противоречии с утверждением о трудности нуклеофильного замещения в простейших галогенаренах эти соединения реагируют с рядом сильных нуклеофилов, являющихся и сильными основаниями, в мягких условиях. При действии амида щелочного металла в жидким амиаке хлорбензол превращается в анилин, что на первый взгляд совместимо с классическим аддитивным механизмом. Однако если ввести в реакцию хлорбензол, меченный изотопом углерода (на схеме 4 он обозначен жирной точкой) по месту нахождения атома хлора, то в продукте аминогруппа оказывается не только в этом месте, но и в соседнем, причем оба изотопомера образуются в равных количествах. Такой результат не согласуется со схемой классического механизма, по которой нуклеофил присоединяется строго к тому атому углерода, при котором находится атом галогена. В аналогичной реакции орто-броманизола вообще образуется только мета-анизидин. Подобное замещение со сдвигом

Таблица 1. Механизмы реакций нуклеофильного замещения галогена и соответствующие им кинетические соотношения

Механизм	Определяющий фактор	$k_{\text{оф}}$	Ожидаемая зависимость от природы X	Наблюдаемая зависимость
Синхронный	Легкость разрыва связи R–X	k	Br > Cl > F	
	Легкость присоединения Y ⁻ к субстрату	k_1	F > Cl > Br	
	Легкость отрыва X ⁻ от интермедиата	$\frac{k_1}{k_{-1}} k_2$	Br > Cl > F	Br > Cl > F или F > Cl > Br
Диссоциативный	Легкость разрыва связи R–X	k_1	Br > Cl > F	для YH = R ¹ R ² NH

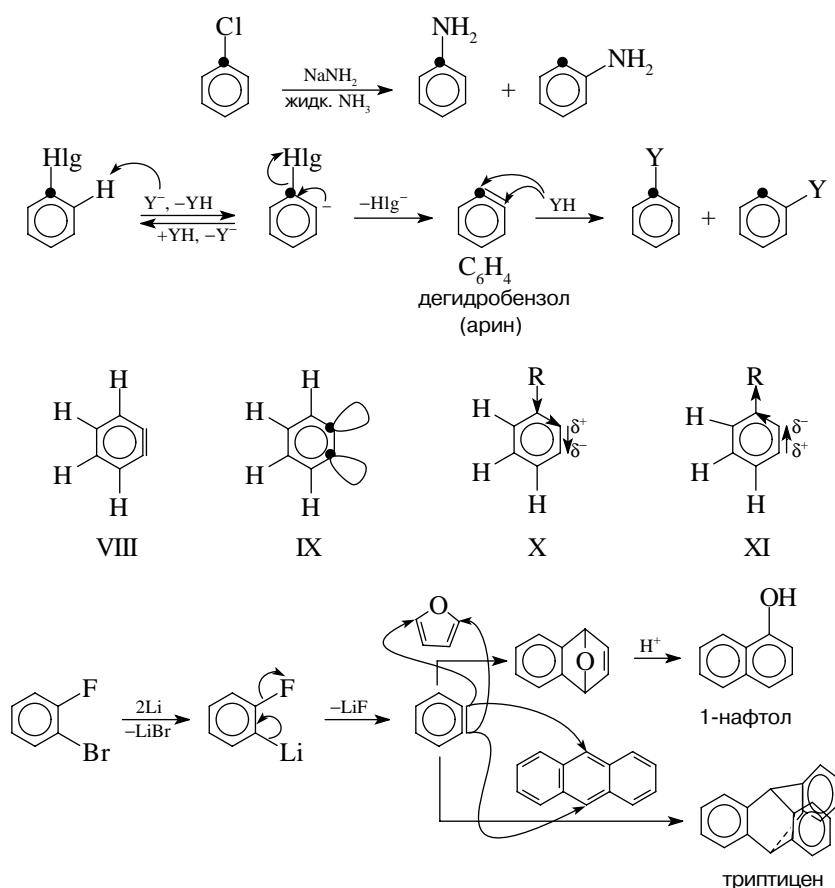


Схема 4.

(“кинематическое”) может реализоваться и при действии других нуклеофилов. Например, в реакции орто-хлортолуола с щелочью, протекающей в очень жестких условиях, образуется смесь орто- и мета-крезолов.

Изучение зависимости кинетики этих реакций от природы реагентов и растворителя показало (схема 4), что на первой стадии анионный реагент атакует не атом углерода, при котором находится галоген, как в классическом механизме, а находящийся по соседству атом водорода, отрывая его в виде протона. Образующийся при этом фенильный анион теряет анион галогена, что формально соответствует возникновению дополнительной связи между атомами углерода, лишившимися заместителей. Возникающая при этом частица C₆H₄ – так называемый дегидробензол (в общем случае арин, о строении таких частиц см. ниже) – присоединяет нуклеофил с равной вероятностью к обоим этим атомам углерода. Если в каком-либо ином положении молекулы имеется заместитель, то присоединение нуклеофилов к нему уже не является равновероятным и могут реализовываться различные соотношения изомерных продуктов реакции.

Что же представляют собой арины? Возникающая в результате отщепления элементов галогено-водорода от соседних атомов углерода дополнительная связь между ними (структура VIII на схеме 4) не является полноценной, поскольку высвободившиеся sp²-гибридные орбитали ориентированы под углом ~60° друг к другу и эффективное перекрывание между ними невозможно (структура IX). Таким образом, эти атомы углерода как бы не в полной мере реализуют свои валентности и склонны присоединять различные реагенты. Эта склонность используется как для доказательства образования аринов, так и для вовлечения их в качестве диенофилов в реакцию диенового синтеза (схема 4). Структуры X и XI показывают, что имеющийся в молекуле заместитель поляризует “неполноценную” связь, влияя на ориентацию присоединения нуклеофилов и соответственно на изомерный состав продуктов.

КООРДИНАЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ГАЛОГЕН

Сказанное выше об ограничениях, связанных с введением электроноакцепторных заместителей,

стимулирует поиск таких подходов к активации галогенаренов, при которых воздействие осуществляется непосредственно на связь углерод–галоген. Мыслимы два варианта такого воздействия: с внешней стороны на атом галогена, ослабляющее эту связь, и путем внедрения в нее. Первый из этих принципов реализуется при использовании в качестве катализаторов соединений меди. Изучение кинетики протекающих с их участием реакций нуклеофильного замещения позволяет трактовать их механизм в рамках схемы 5, во многом сходной со схемой классического механизма. Ион Cu(I) координируется по неподеленной паре электронов атома галогена, облегчая как присоединение нуклеофилла к связанному с ним атому углерода, так и отщепление аниона галогена в виде лиганда, координированного с ионом меди. Вторым моментом является возврат иона меди в начало схемы с замыканием катализитического цикла. Этот подход к активации хлорбензола используется в промышленно значимых процессах его превращения в фенол, анилин, дифениловый эфир, а также в подобных реак-

циях более сложных по строению галогенаренов. Эффективность катализа существенно зависит от природы замещаемого атома галогена в соответствии с последовательностью I > Br > Cl > F. При наличии в молекуле различных галогенов это обстоятельство позволяет селективно замещать более подвижный. В ряде случаев ион меди входит в состав реагента как противоион по отношению к анионному нуклеофилу. При этом соль меди является одновременно и реагентом, и катализатором.

На внедрении металла в связь C–Hg основан катализ комплексами никеля и палладия нуклеофильного замещения атома галогена. В этом случае катализитический цикл включает стадии окислительного присоединения металла по активируемой связи (при этом степень окисления металла возрастает на две единицы), лигандного обмена, при котором нуклеофил вытесняет из координационной сферы металла анион замещаемого галогена, и восстановительного отщепления металла с формированием связи атома углерода с нуклеофилом. При этом образуется молекула продукта замещения и регенерируется

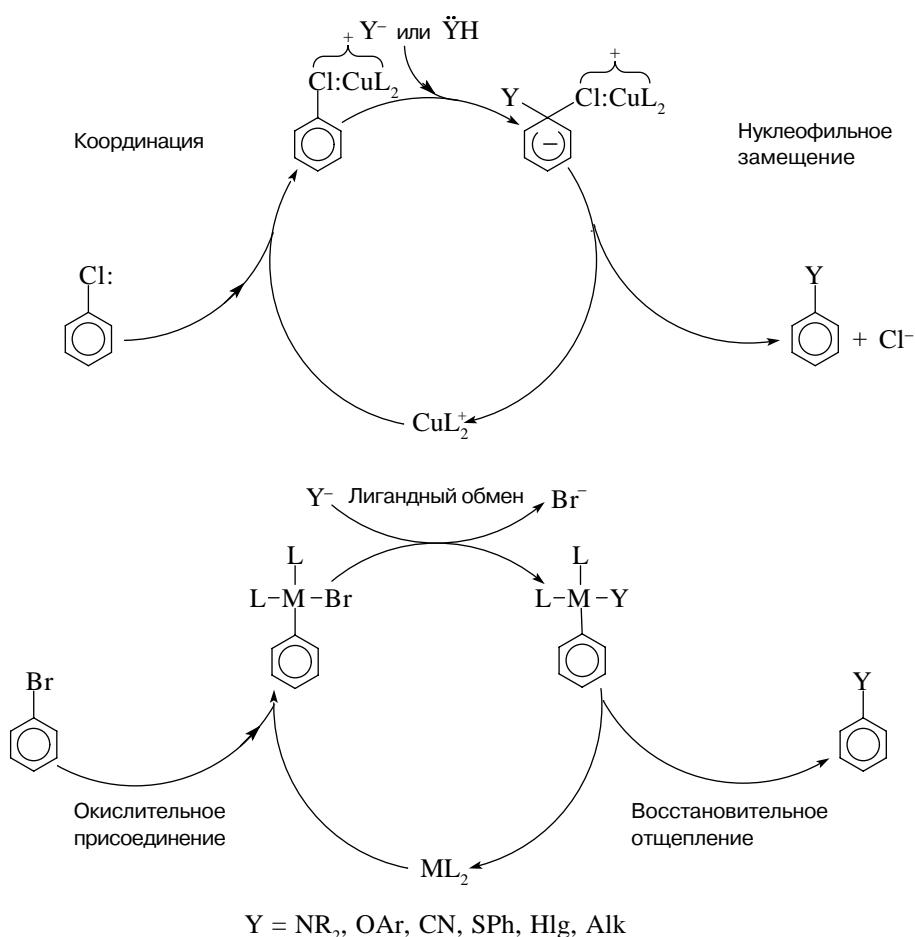


Схема 5.

катализирующий реакцию комплекса металла, который возвращается в начало схемы с замыканием катализитического цикла.

π -КООРДИНАЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ ГАЛОГЕНАРЕНОВ

Другим перспективным подходом является воздействие непосредственно на π -электронную систему молекулы. Из общих соображений ясно, что оно либо должно усиливать электроноакцепторные свойства молекулы, облегчая присоединение нуклеофилов и соответственно реализацию ассоциативного механизма, либо способствовать разрыву связи углерод–галоген в рамках диссоциативного механизма. Изящным примером первого из указанных воздействий является координация аренов в качестве π -электронных лигандов с металлокомплексными фрагментами ML_n (схема 6). При этом электроноакцепторное влияние последних определяется (в порядке уменьшения важности) степенью окисления металла и соответственно зарядом комплекса, природой лигандов L и металла. Представления об электроноакцепторном эффекте π -коор-

динации подтверждаются квантовохимическими расчетами распределения заряда в π -ареновых комплексах и тем, что она усиливает кислотные и ослабляет основные свойства функциональных производных аренов. Неудивительно поэтому, что резко облегчаются реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, которые в этом случае протекают по ассоциативному механизму (схема 6), аналогичному рассмотренному выше для нитрогалогенбензолов. Этот прием активации ароматической системы используется в синтезе как новых ареноевых комплексов переходных металлов, так и некоординированных аренов. Последнее обусловлено возможностью вывести модифицированный арено-ый лиганд из комплекса (схема 6).

π -Координационная активация может быть осуществлена в виде катализа. Для этого фрагмент ML_n должен сочетать два свойства: проявлять сильный активирующий эффект для того, чтобы максимально облегчить замещение атома галогена, и обеспечивать возможность легкого вытеснения аренового лиганда после замещения в нем галогена. Оказалось, что указанным требованиям удовлетворяют

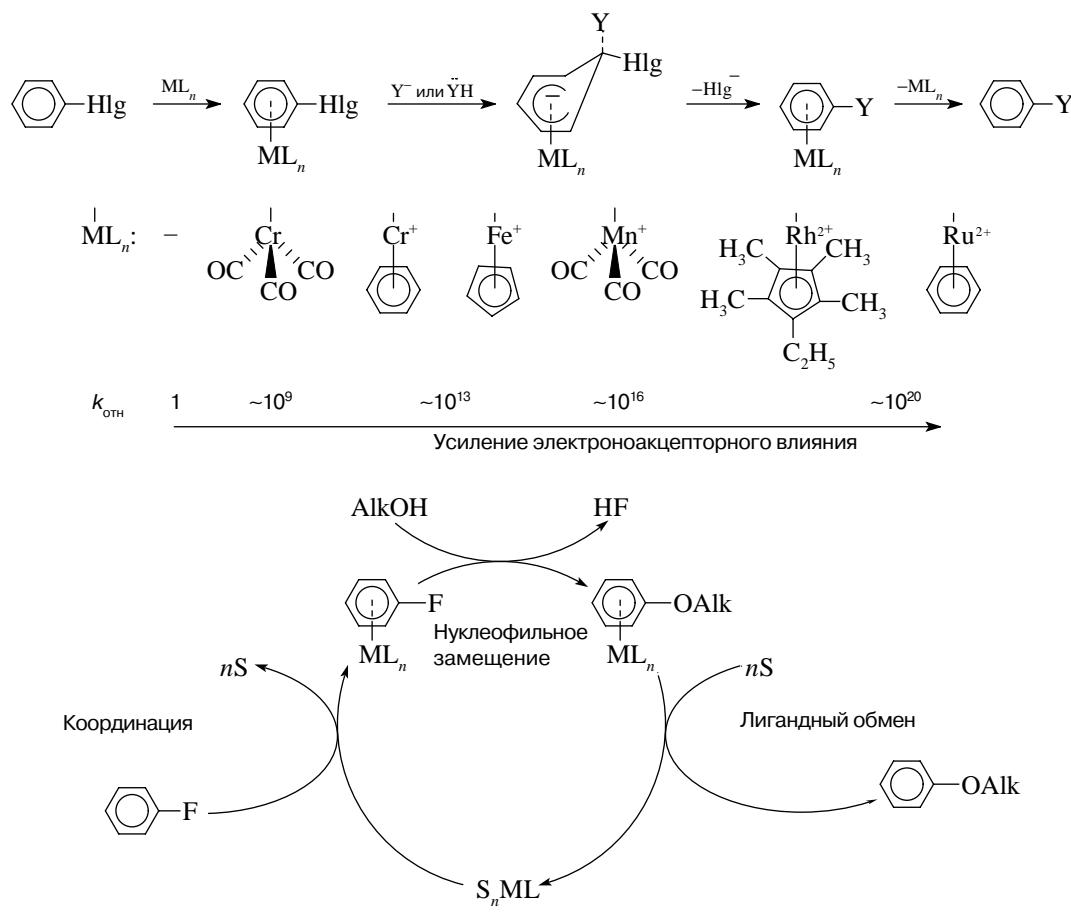
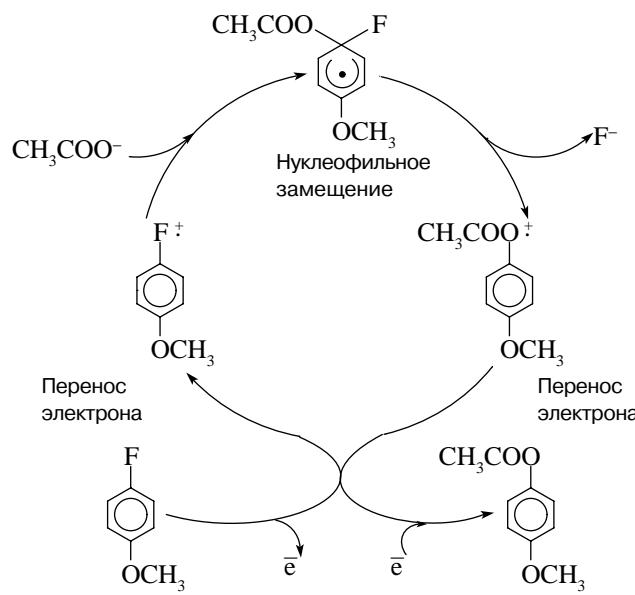


Схема 6.

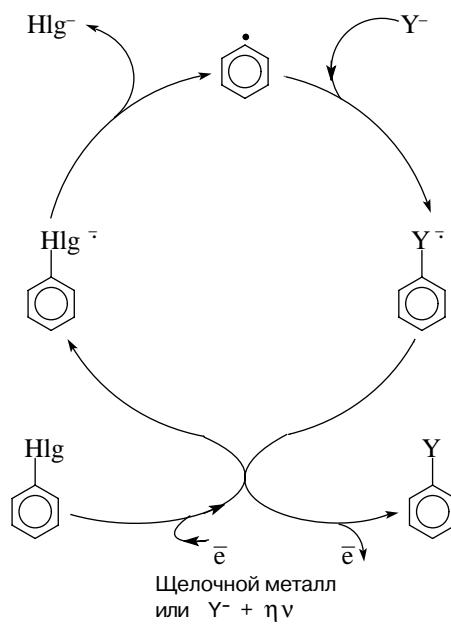
дикатионы $\text{RhC}_5\text{EtMe}_4^{2+}$ и $\text{RuC}_6\text{H}_6^{2+}$, благодаря чему удалось осуществить замещение атома фтора при действии столь слабых нуклеофилов, как спирты, в удивительно мягких условиях (схема 6, S — молекула растворителя).

АКТИВАЦИЯ ГАЛОГЕНАРЕНОВ ПУТЕМ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Активация арена в рассмотренном выше подходе обусловлена частичным оттягиванием фрагментом ML_n электронной плотности от арена, вследствие чего облегчается присоединение к нему нуклеофила. Естественно ожидать, что подобного эффекта можно достичь полным одноэлектронным окислением арена. При этом он превращается в положительно заряженный свободный радикал, поскольку число электронов становится нечетным. Такие частицы называются катион-радикалами, и для них характерно легкое присоединение нуклеофилов, которые могут существовать в условиях окисления. Конечным результатом этих событий является замещение какой-либо стоящей в ароматическом ядре нуклеофильно подвижной группы или даже атома водорода на остаток, соответствующий присоединенному катион-радикалом нуклеофилу. В катализическом варианте этого способа активации стадией, “замыкающей” цикл, является перенос электрона с исходного соединения на катион-радикал продукта реакции (схема 7, слева).



На первый взгляд, факт активации галогенараена при окислении заставляет ожидать, что противоположное воздействие — восстановление — должно приводить к обратному эффекту. Однако вопреки этому был открыт каталитический вариант нуклеофильного замещения галогена в ароматическом ядре, в котором ключевую роль играет стадия одноэлектронного восстановления исходного арена. Дело в том, что появление избыточного электрона ослабляет связь C—Hg и инициирует ее разрыв с образованием аниона галогена и арильного радикала — нейтральной частицы, содержащей неспаренный электрон на sp^2 -гибридной орбитали атома углерода. Таким образом, как и при рассмотренном выше внедрении металла в связь C—Hg, галогенарен претерпевает селективную активацию по этой связи. Дальнейшее превращение протекает по катализическому диссоциативному механизму, реализующемуся благодаря способности арильного радикала присоединять нуклеофил с образованием анион-радикала продукта замещения. “Замыкающей” стадией является перенос электрона с этого анион-радикала на исходный галогенарен (схема 7, справа). Как видно из приведенного на схеме перечня нуклеофилов, вовлекаемых в процесс рассматриваемого типа, область его приложений весьма велика. Особенно привлекательной является возможность получения этим путем разнообразных элементоорганических соединений. Кроме того, механизм и условия реакции позволяют широко варьировать и



$Y = \text{NR}_2, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CN}, \text{COR}'$ и др.),
 CN, ER_n ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Si}, \text{As}, \text{Sb}, \dots$)

Схема 7.

строение исходного ароматического соединения, в том числе и таким образом, чтобы последовательно осуществлялось замещение двух атомов галогена, или осуществлять внутримолекулярное замещение с формированием нового цикла. Приведенные примеры — лишь небольшая часть того, что сделано в области синтетических приложений активации галогенаренов для реакций нуклеофильного замещения путем одноэлектронного восстановления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Раздел “ароматическое нуклеофильное замещение” — лишь один из закоулков безбрежного мира органической химии, поражающего воображение многообразием и, несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые теорией в описании происходящих в нем событий, их непредсказуемостью. У химиков, постоянно пребывающих в этом мире, порой при-

тупляется способность удивляться тому, что они наблюдают. Но вот мнение авторитетного коллеги-физика: “Органическая химия может поспорить с самыми фантастическими страницами детективных романов” [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1977. С. 35.

* * *

Виталий Давидович Штейнгарц, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией изучения нуклеофильных и ионрадикальных реакций Института органической химии СО РАН, зав. кафедрой органической химии Новосибирского государственного университета, лауреат Ленинской премии. Автор более 250 научных статей и 3 монографий.