

46



На правах рукописи

ВОЛКОВ Евгений Михайлович

**РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
ГАЛОГЕНОВ *o*-НУКЛЕОФИЛАМИ В УСЛОВИЯХ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия
02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

26 MAR 2009

Иваново 2009

Работа выполнена в Ярославском государственном университете им. П.Г.Демидова на кафедре общей и биоорганической химии

Научный руководитель -

доктор химических наук, профессор
Орлов Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Атрошенко Юрий Михайлович
доктор химических наук, профессор
Исляйкин Михаил Константинович

Ведущая организация -

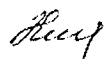
Московский государственный
текстильный университет имени
А.Н.Косыгина

Защита состоится "13" апреля 2009 года в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан "12" марта 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций

 Хелвина О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Органические соединения, содержащие дифенилоксидный фрагмент, являются ценными химическими продуктами многоцелевого назначения. Так, полифениловые эфиры используются в качестве смазочных масел, гидравлических жидкостей и теплоносителей с высокой термической и радиационной устойчивостью, их полифункциональные производные являются полупродуктами при синтезе мономеров, красителей, наноструктурных композиций, материалов для микроэлектроники и др.

Формирование дифенилоксидного фрагмента органической молекулы традиционно базируется на реакции нуклеофильного ароматического замещения атома галогена или нитрогруппы *O*-нуклеофилами. При этом, существенное значение имеет фактор активации реакционного центра субстрата – связи C–Hal (C–NO₂). Структурная активация (введение электроноакцепторных функциональных групп в субстрат) ароматического нуклеофильного замещения имеют ряд ограничений. Кроме того, серьезной проблемой является увеличение числа функциональных групп, как сходной, так и различной структуры, с точки зрения роста количества потенциальных реакционных центров в исходных соединениях, что усложняет управление процессом.

В связи с этим, особенно актуальны подходы, связанные с внешней активацией процесса, как наиболее соответствующие принципам «зеленой химии» и имеющие значительно меньше структурных ограничений по сравнению с методами активации функциональными группами. Многообразие механизмов и расширенные синтетические возможности при варьировании методов активации позволяют реализовать получение, как самых разнообразных ароматических структур многоцелевого назначения, так и оптимизацию условий получения с точки зрения технологических, и природоохранных требований.

Одним из перспективных направлений формирования дифенилоксидного фрагмента является применение каталитической активации (в том числе с участием соединений меди) нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами. Модернизация традиционного метода использования медьсодержащих катализаторов в подобных процессах в направлении применения металлорганических систем дала ощутимые результаты – снижение температуры и времени протекания реакции. Это является весьма выгодным для органического синтеза за счет доступности используемого катализатора. Однако встает вопрос о связи структуры медьорганического каталитического комплекса с его активностью, недостаточно изучены закономерности реакции нуклеофильного ароматического замещения в условиях каталитической активации. В то же время, эти данные необходимы для разработки новых синтетических и технологических подходов с учетом современных требований по эффективности и экологичности.

Настоящая работа является частью научно-исследовательских работ, проводимых на кафедре общей и биоорганической химии Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова, и выполнена в соответствии с программой «Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 г.г.)» проект: «Структура и реакционная способность анионных промежуточных частиц в реакциях функциональных производных органических соединений».

Целью работы является:

- установление закономерностей нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами в условиях внешней активации каталитическими комплексами на основе меди (I);

- определение, на основе данных экспериментальных и теоретических исследований структуры медьсодержащих катализаторов, содержащих разнообразные

органические лиганды и выбор наиболее эффективного каталитического комплекса в реакции нуклеофильного замещения галогена;

- установление факторов каталитической активации и закономерностей реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами;
- формирование методологии синтеза в условиях реакции нуклеофильного замещения галогена в присутствии медьсодержащих катализаторов.

Научная новизна.

Проведено комплексное исследование поведения каталитически активированных систем в условиях реакции нуклеофильного замещения галогена *O*-нуклеофилами, установлены закономерности протекания процесса.

На основе данных экспериментальных и теоретических исследований сделаны заключения о структуре комплекса органических лигандов различной природы с хлоридом меди (I) и показана разнообразная химическая природа образования этих каталитических систем.

Впервые исследовано влияние состава и строения органических медьсодержащих комплексов на закономерности реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами. Установлены параметры строения, влияющие на протекание процесса и природу активирующего воздействия.

Выбрана наиболее эффективная каталитическая система медьсодержащего каталитического комплекса в реакции нуклеофильного замещения галогена *O*-нуклеофилами.

Установлена природа побочных процессов в условиях реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена для гетероароматических субстратов.

Практическая значимость.

Разработаны рекомендации для выбора медьсодержащих каталитических комплексов в реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами.

Публикации и апробация работы.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 2 тезисов научных конференций. Результаты доложены на научно-практической конференции «Экологические проблемы уникальных природных и антропогенных ландшафтов» (Ярославль, 2006), 60-й научно-технической конференции студентов и аспирантов (Ярославль, 2007), научно-практической конференции «Экологические проблемы уникальных природных и антропогенных ландшафтов» (Ярославль, 2007), международной научной конференции «Ломоносов-2008» (Москва, 2008).

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами в условиях внешней активации каталитическими комплексами на основе меди (I).
2. Влияние параметров структуры медьсодержащего каталитического комплекса на закономерности реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена.
3. Побочные процессы в реакциях нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами для гетероароматических систем.

Структура и объем работы.

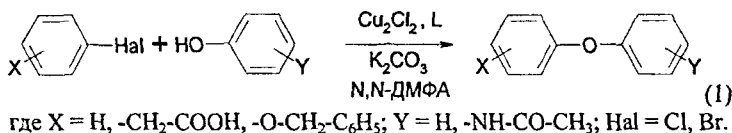
Диссертация изложена на 124 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Первая глава является литературным обзором и посвящена общим аспектам каталитической активации нуклеофильного ароматического замещения галогена. Во второй главе обсуждаются результаты

собственных исследований. Третья глава содержит описание экспериментов. Библиографический список – 174 работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез ариловых эфиров в условиях каталитической активации.

В качестве модельного процесса для изучения влияния строения медьорганических катализаторов на закономерности реакций ароматического нуклеофильного замещения галогенов *O*-нуклеофилами было рассмотрено взаимодействие фенолята калия с бромбензолом в среде апротонного биполярного растворителя. Этот выбор обусловлен минимизацией возможности протекания побочных процессов, связанных с наличием дополнительных заместителей в бензольном кольце.



Однако, с целью установления степени влияния структуры реагентов на получаемые закономерности были использованы также соединения, имеющие различные заместители.

Для выбора условий проведения изучаемого процесса по критерию получения целевых продуктов высокой степени чистоты с максимальным выходом было исследовано влияние температурного режима на выходные параметры для фенола и его замещенного аналога. Установлено, что при 135-145 °С изучаемая реакция протекает за 4-6 часов и наблюдается наибольший выход конечного продукта. При снижении температуры до 120-130 °С нуклеофильное замещение в условиях внешней активации каталитическим комплексом проходит за длительное время (более 12 часов) с более низким выходом (что впрочем вполне ожидаемо). При повышении температуры больше 145 °С наблюдалось снижение выхода конечного продукта. В связи с этим все дальнейшие исследования проводились в температурном интервале 140-143°С.

2. Влияние структуры медьсодержащего катализатора на закономерности реакции ароматического нуклеофильного замещения галогена.

Введение в структуру медьсодержащего катализатора таких доступных, и разнообразных по своей природе бидентатных лигандов, как глицин, 2,2'-бипиридил, салициловая кислота, 8-хинолинol приводит к усилению каталитической активности в реакции нуклеофильного ароматического замещения по сравнению с применением галогенида меди (I), что выражается в уменьшении времени протекания процесса при сходных степенях конверсии. Поэтому было исследовано протекание процесса взаимодействия бромбензола с фенолом и его замещенными аналогами в присутствии карбоната калия при варьировании органической компоненты медьсодержащего катализатора (табл. 1, рис. 1).

Количественная оценка протекания процесса проводилась на основе данных по изменению концентрации фенола в реакционной массе. По содержанию последнего можно судить об эффективности каталитического комплекса, используемого в данной реакции.

Таблица 1

Данные по изменению концентрации фенола в реакционной смеси (катализатор Cu_2Cl_2 + органический лиганд в мольном соотношении 1:1 исходная концентрация фенола 1 моль/л).

Время отбора проб	Через 0,5 часа	Через 1 час	Через 1,5 часа	Через 2 часа	Через 3 часа	Через 4 часа	Через 5 часов
Без лиганда	0.90	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
8-хинолинол	0.76	0.53	0.47	0.44	0.43	0.40	0.37
2,2'-бипиридил	0.78	0.78	0.78	0.78	0.77	0.76	0.74
пирокатехин	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.87	0.86
глицин	0.76	0.75	0.75	0.75	0.74	0.74	0.74
1,10-фенантролин	0.86	0.82	0.77	0.76	0.65	0.58	0.53
ацетилацетон	0.97	0.96	0.95	0.92	0.92	0.91	0.85

Полученные данные показали, что в случае использования ацетилацетона и пирокатехина реакция протекает достаточно медленно и с невысоким выходом, также как и при использовании хлорида меди (I) без органического компонента. С 2,2'-бипиридилом и глицином конверсия фенола в первый час реакции значительно превосходит отмеченную ранее степень конверсии для ацетилацетона и пирокатехина, но, в последствие, тоже наблюдается снижение скорости реакции. В случае использования 1,10-фенантролина и 8-хинолинола наблюдается максимальная в исследованном ряду медьсодержащих катализаторов скорость протекания процесса. Из этого можно сделать вывод, что образующиеся каталитические комплексы проявляют значительную активность и являются более перспективными в синтетическом плане.

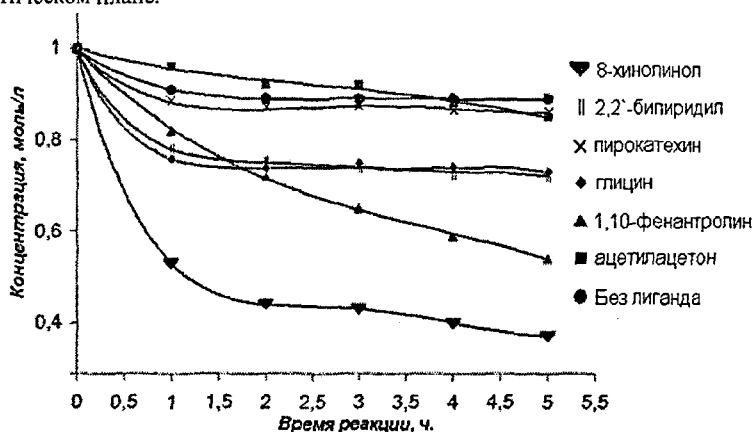


Рис. 1. Зависимости концентрации фенола в реакционной смеси (исходная концентрация фенола 1 моль/л) от времени реакции.

Также была проведена оценка выходов целевых соединений образующихся в изучаемой реакции. Результаты представлены в таблице 2:

Таблица 2

Зависимость выхода продукта реакции от используемых лигандов на модельной системе – взаимодействие фенола с бромбензолом в присутствии карбоната калия в качестве депротонирующего агента за 5 часов.

Лиганд	8-хинолин нол	2,2'- бипири дил	пирокат ехин	глицин	1,10- фенант ролин	ацетил- ацетон	Без лиганда
Выход	60%	28%	13%	18%	43%	11%	7%

По этим данным, а также по результатам исследования расходования фенола в реакционной смеси получен ряд по влиянию органического компонента на активность катализатора: 8-хинолин > 1,10-фенантролин > 2,2'-бипиридил > глицин > ацетилацетон > пирокатехин. Для более детального изучения влияния каталитической системы на основе хлорида меди (I) с различными лигандами на реакцию нуклеофильного ароматического замещения галогена, как было уже указано выше, помимо модельной системы был поставлен ряд экспериментов с другими реагентами. При переходе на более сложные, имеющие заместители соединения сохраняется тот же ряд по влиянию органического компонента на активность катализатора. Так, в случае использования *n*-(ацетиламино)-фенола с 8-хинолинолом и 1,10-фенантролином в качестве лигандов в тех же реакционных условиях выход конечного продукта доходил до 65-70%.

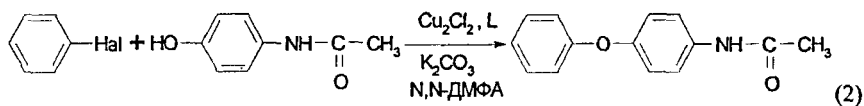


Таблица 3

Зависимость выхода продукта реакции от используемых лигандов в системе – взаимодействие *n*-(ацетиламино)-фенола с бромбензолом в присутствии карбоната калия в качестве депротонирующего агента за 5 часов.

Лиганд	8-хинолин нол	2,2'- бипири дил	пирокат ехин	глицин	1,10- фенант ролин	ацетил- ацетон	Без лиганда
Выход	70%	36%	18%	28%	65%	19%	9%

В исследованных процессах, среди рассмотренного ряда металлорганических комплексов, наибольшей каталитической активностью обладает каталитическая система, содержащая 8-хинолин, что подтверждает рациональность использования его в качестве лиганда. Однако, расхождение с результатами других исследований, представленных в литературе, ставит задачу установления как особенностей строения каталитического комплекса, так и структурных параметров активации.

Поэтому следующей целью являлось экспериментальное и теоретическое исследование состава и строения металлорганического катализатора. При этом, наиболее важным было изучение самых активных медьорганических катализаторов - 8-хинолинолом и 1,10-фенантролином.

3. Установление строения медьсодержащего катализатора.

Поскольку при формировании каталитических комплексов изменяется электронное строение компонентов, процесс их образования изучали методом УФ-

спектроскопии. На основе полученных данных и в результате анализа литературных источников предложены следующие структуры комплексов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридила (рис. 2А и 2В). Отмеченные различия в сигналах УФ-спектров для этих соединений можно объяснить тем, что 2,2'-бипиридил, наряду с комплексом, изображенным на рисунке 2В способен образовывать полимерные соединения (рис. 2С):

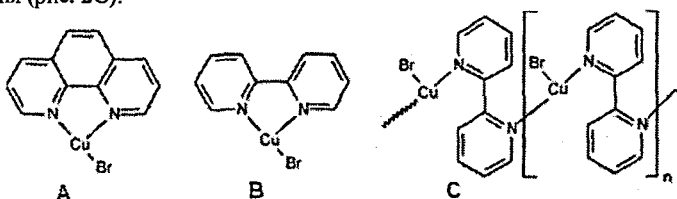
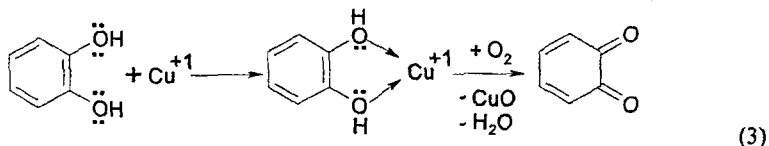
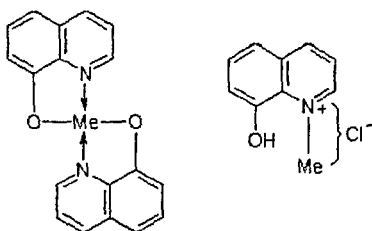


Рис. 2. А – комплекс 1,10-фенантролина с бромидом меди (I), В и С – комплексы 2,2'-бипиридила с бромидом меди (I).

В случае пирокатехина образующаяся система претерпевает изменения за счет окислительных процессов и переходит в хиноидную структуру. Это приводит к отсутствию стабильного сигнала.



В случае использования 8-хинолинола наблюдается стабильный пик в области 405-440 нм, что говорит об образовании устойчивого металлорганического комплекса. Из литературы известно, что с участием 8-хинолинола могут образовываться следующие соединения:



(4)

Была сформулирована задача установления структуры комплекса медь (I) – 8-хинолинол, образующегося в условиях изучаемого процесса.

Первым этапом было определение соотношения хлорид меди (I)-органический компонент в образующемся комплексе. Для этого был проведен анализ УФ-спектров комплекса 8-хинолинола с однохлористой медью при различных соотношениях адденд-комплексобразователь. Установлено, что молярное соотношение в образующемся комплексе составляет 1:1.

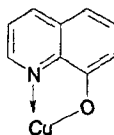
Также показано, что 8-хинолинол может образовывать соли с металлами. Был проведен анализ электронных спектров калиевой соли 8-хинолинола с хлоридом меди (I) в соотношениях 1:1.

Таблица 6

Данные УФ-спектрального анализа комплексов 8-хинолинола и его калиевой соли с однохлористой медью (растворитель – N,N - диметилформамид).

Смесь реагентов	Абсорбция (А)	λ_{max} , нм.
$C_{(8\text{-хинолинола})} = 4,06 \cdot 10^{-5}$ моль/л $C_{(\text{хлорида меди (I)})} = 4,04 \cdot 10^{-5}$ моль/л	1,027	407
$C_{(\text{калиевой соли 8-хинолинола})} = 4,04 \cdot 10^{-5}$ моль/л $C_{(\text{хлорида меди (I)})} = 4,04 \cdot 10^{-5}$ моль/л	0,522 0,598 1,045	329 337 411

Рассмотрение полученных экспериментальных данных показывает, что характер спектра раствора комплекса калиевой соли изучаемого адденда, близок к таковому для комплекса 8-хинолинола с однохлористой медью. Исходя из этого предположено, что каталитические комплексы хлорида меди (I) с 8-хинолинолом имеют структуру:



(5)

С целью подтверждения полученных результатов были рассчитаны спектральные характеристики для смоделированных комплексов. По полученным данным при образовании 8-хинолинолом каталитического с хлоридом меди (I) наблюдается смещение основных пиков максимальной полосы поглощения в область больших длин волн.

Также был проведен масс-спектрометрический анализ выделенного в свободном виде комплекса 8-хинолинола с однохлористой медью (Таблица 7).

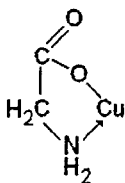
Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод, что формирование каталитического комплекса преимущественно приводит к образованию структур, содержащих одну структурную единицу лиганда на одну структурную единицу комплексообразователя. Однако, отмечено наличие комплексов, содержащие два фрагмента органического компонента. В последнем случае наличие двух частей лиганда объясняется присутствием небольшого количества комплекса меди (II) (это подтверждено полярографическими исследованиями - 4,5-5,0 % примеси меди (II)), оказывающего незначительное каталитическое действие на изучаемый процесс.

Таблица 7

Значения M/z и интенсивность пиков масс-спектра комплекса 8-хинолинола с однохлористой медью выделенного в свободном виде

M/Z	63	89	117	145	207	351
Структура						
Интенсивность, %	58	46	60	65	100	47

Структура каталитического комплекса глицина с хлоридом меди (I) должна иметь сходное строение, т.к. значение K_a для глицина ($1,3 \cdot 10^{-10}$) близко по значению к K_a для 8-хинолинола ($1,5 \cdot 10^{-10}$).



(6)

Таким образом, было определено, что для формирования каталитического комплекса требуется соотношением хлорид меди (I)-органический лиганд равное 1:1. Поэтому в дальнейших препаративных исследованиях и при моделировании процесса использовалось данное соотношение. Также установлено, что органические компоненты различной природы образуют с хлоридом меди (I) различные каталитические комплексы: как координационные, так и ионного типа.

4. Квантово-химическое моделирование процесса ароматического нуклеофильного замещения галогена в условиях внешней активации каталитическими комплексами меди (I).

На основании экспериментальных и литературных данных по каталитической активности рассматриваемых структур, возможно исследование роли используемых катализаторов и установление факторов каталитической активации систем в нуклеофильном ароматическом замещении галогенов. Для этого необходимо получить сведения о пространственном строении, электронной структуре, энергетических характеристиках всех участников процесса. Эффективным и корректным методом решения этой проблемы является квантово-химическое моделирование. Оно может осуществляться в рамках как неэмпирических, так и полуэмпирических методов квантовой химии. В целях выбора расчетного подхода нами было осуществлено моделирование ряда структур методом функционала плотности (DFT) и полуэмпирическим методом (PM6).

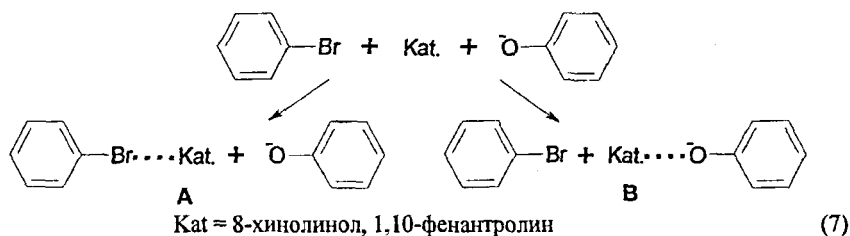
Применение обоих подходов дало сходные результаты по геометрии молекулы, зарядам атомов и орбитальным характеристикам. Исходя из этого, а также учитывая задачи стоящие в данной работе и необходимость оценки энергетических характеристик многоатомных систем в ходе элементарного акта химической реакции, было выбрано использование для решения поставленных задач полуэмпирического метода PM6, потому что он позволяет произвести значительно большее количество расчетов при одинаковых временных затратах.

Рассматриваемый процесс является реакцией ароматического нуклеофильного замещения. Для интерпретации данных необходимо рассмотреть вопросы механизма этого процесса. Весьма важной является роль "орбитальных взаимодействий" (взаимодействие граничных молекулярных орбиталей реагентов - высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донорного компонента и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) акцепторного компонента) как определяющих местоположение и активность реакционного центра субстрата. При взаимодействии исследуемых ароматических соединений субстрат играет роль акцепторного компонента и, следовательно, реакционный центр может характеризоваться НВМО рассматриваемого объекта. Реагент играет роль донорного компонента и, следовательно, реакционный центр может характеризоваться структурой ВЗМО рассматриваемого объекта.

Однако, вопрос о том, какие частицы являются взаимодействующими в данном типе реакций, остается открытым.

Для рассматриваемой системы бромбензол-фенолят-медьорганический катализатор был осуществлен расчет взаимодействия субстрата, реагента и катализатора. На основе полученных данных можно предположить, что на закономерности процесса оказывают влияние характеристики исходных частиц и промежуточных соединений при образовании соответствующего σ -комплекса.

Для определения наиболее выгодного пути взаимодействия были проведены расчеты характеристик каталитического комплекса с субстратом и реагентом, а также системы изолированных частиц (катализатор и реагирующая частица находятся на расстояниях, исключающих их химическое взаимодействие):



Данные расчетов показали, что в случае использования в качестве органического компонента катализатора 8-хинолинола энергетически более выгодна реализация механизма, представленного на схеме 7А, а при использовании 1,10-фенантролина – механизм на схеме 7В.

Для оценки реакционной способности комплекса субстрата и реагента с катализатором в качественном приближении были использованы различные индексы реакционной способности (ИРС) (заряды на реакционных центрах, вклады атомов реакционных центров в структуры орбиталей, ширина энергетической щели между ВЗМО и НВМО), а также упрощенный вариант ИРС по Клопману (при постоянстве зарядового и сольватационного членов):

$$\text{ИРС} = \frac{2(C_r \cdot C_s \cdot b)^2}{E_{\text{ВЗМО}(r)} - E_{\text{НВМО}(s)}}$$

где r и s - индексы взаимодействующих центров;

C - электронная плотность граничных орбиталей на реакционном центре;

b - резонансный интеграл;

$E_{\text{ВЗМО}}$ - энергия верхней занятой молекулярной орбитали;

$E_{\text{НВМО}}$ - энергия нижней вакантной орбитали.

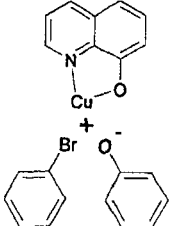
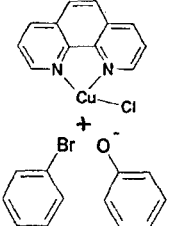
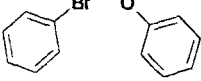
Некоторые результаты расчетов ИРС, представлены в таблице 8.

Т.о., наблюдается соответствие изменения значения ИРС по Клопману и экспериментально полученной активности каталитических систем в ряду:

$\text{Cu}+8\text{-хинолинол} > \text{Cu}+1,10\text{-фенантролин} > \text{отсутствие катализатора}$

Таблица 8.

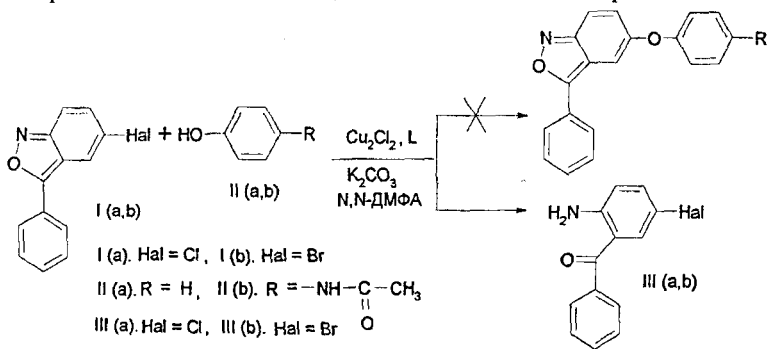
Результаты квантово-химических расчетов процессов с участием катализатора, а также для взаимодействия бромбензола с феноксид-анионом в отсутствие катализатора

Реакционная система			Без использования катализатора 
$E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}, \text{эВ}$	2,524	3,817	3,053
ИРС	0,046	0,045	0,038

В целом, из данных исследований следует отметить орбитальный контроль взаимодействия в исследуемом процессе. Фактором, определяющим активность системы, может считаться структура орбиталей.

5 Преобразование заместителей гетероароматических субстратов в условиях каталитически активированного замещения атомов галогена *O*-нуклеофилами.

Выбранные реакционные условия также применялись в случае взаимодействия галогенсодержащих субстратов ряда 2,1-бензизоксазола, с *O*-нуклеофилами. Установлено, что при использовании гетероциклических субстратов, таких как 5-галоген-3-фенил-2,1-бензизоксазолов, вместо реакции нуклеофильного замещения галогена протекает их восстановление до 2-амино-5-галогенбензофенонов.



(8)

Наиболее вероятным восстанавливающим агентом является феноксид-анион, формирующийся при взаимодействии фенола с карбонатом калия. Известно, что он может быть донором электрона. Можно предположить, что при передаче электрона субстрату (необходимый элемент восстановительного процесса) образуется феноксид-радикал, который впоследствии вступает в дальнейшие реакции: димеризации, полимеризации. При этом образуется целый набор многоядерных продуктов, описанных в литературе. Это подтверждается наличием в реакционной массе примесей, не поддающихся разделению и индивидуализации. Комплексы меди с

органическими лигандами являются катализатором процесса восстановительного раскрытия гетероцикла. В отличие от реакции внешне активированного нуклеофильного ароматического замещения галогена, в данном случае природа лигандов (8-хинолинол, 5-нитро-8-хинолинол, 5-хлор-8-хинолинол, 5,7-дихлор-8-хинолинол, α, α' -дипиридил, глицин, пирокатехин, ацетилацетон, 1,10-фенантролин), а также их отсутствие, незначительно влияет на направление процесса.

ВЫВОДЫ.

1. Установлена зависимость активности медьорганической каталитической системы в реакции нуклеофильного ароматического замещения атомов галогена от структуры органического компонента катализатора. Наибольшую активность проявил катализатор на основе Cu_2Cl_2 -8-хинолинол.

2. На основе данных экспериментальных и теоретических исследований установлена структура каталитического комплекса для органических лигандов различной природы. Для гетероароматических систем, содержащих атомы азота, реализуется координационное связывание ионов меди; для структур, содержащих гидроксильные группы отмечено образование солеподобных систем.

3. Впервые исследовано влияние состава и строения органических медьсодержащих комплексов на закономерности реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена *O*-нуклеофилами. Установлены параметры строения – орбитальные характеристики реакционных центров – определяющие путь протекания процесса и природу активирующего воздействия.

4. Выяснено, что для различных каталитических комплексов реализуются различные механизмы процесса активации нуклеофильного замещения галогена *O*-нуклеофилами. Возможна реализация активации как субстрата, так и реагента в зависимости от природы органического компонента катализатора – гетероароматических систем, содержащих атомы азота либо структур, содержащих гидроксильные группы.

5. Исследовано влияние структуры субстрата на протекание процесса, и установлена природа побочных процессов, в условиях реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена для гетероароматических субстратов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Волков Е.М., Орлов В.Ю., Ганжа В.В., Орлова Т.Н., Котов А.Д. / Влияние органического компонента медьсодержащего катализатора на закономерности реакции ароматического нуклеофильного замещения галогена // Башкирский химический журнал. – 2008.- Вып. 4.- С. 61-64.
2. Волков Е.М., Ганжа В.В., Орлов В.Ю., Котов А.Д. / Исследование комплексообразования 8-хинолинола с однохлористой медью и взаимодействия данного комплекса с бромбензолом методом УФ-спектроскопии // Материалы научно практической конференции «Экологические проблемы уникальных природных и антропогенных ландшафтов», Ярославль, 2006. - С. 254-260.
3. Котов А.Д., Соколов В.Г., Орлов В.Ю., Коновалова Н.В., Волков Е.М. / Модификация аренев с использованием реакций нуклеофильного замещения // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XIX Международной научно-техн. конф. Уфа, 2006. – С. 57-58.

4. Котов. А.Д., Соколов В.Г., Орлов В.Ю., Коновалова Н.В., Волков Е.М. / Использование реакций S_NAr^H и неактивированного $S_NAr^{H\delta}$ для модификации аренов // Материалы Всероссийской научной конф. Молодых ученых и студентов Краснодар, 2006. - С. 69-70.
5. Волков Е.М., Сараев А.С. / Металлокомплексный катализ в процессе неактивированного ароматического нуклеофильного замещения // 60-я научно-техническая конференция студентов и аспирантов, Ярославль, 2007. – С. 12-15.
6. Волков Е.М., Ганжа В.В., Орлов В.Ю., Котов А.Д. / Выбор катализатора для реакции неактивированного ароматического нуклеофильного замещения галогена. // Материалы научно-практической конференции «Экологические проблемы уникальных природных и антропогенных ландшафтов», Ярославль, 2007. - С. 246-249.
7. Волков Е.М. / Особенности реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена при использовании металлокомплексов // Материалы международной научной конференции «Ломоносов-2008», с. - 453.
8. Коновалова Н.В., Орлов В.Ю., Котов А.Д., Волков Е.М., Базлов Д.А. / Синтез биологически активных веществ с использованием метода ароматического нуклеофильного замещения // Научно-технические химические технологии: Материалы XII Международной научно-технической конференции Волгоград, 2008. – С. 167.

Подписано в печать 11.02.2009. Формат 60x84 1/16.

Ярославский государственный университет

150000 Ярославль, ул. Советская, 14