

**БРОМИРОВАНИЕ ВЫСОКО-ДЕАКТИВИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА БАРИЯ**В.И. Соболев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Р.В. Оствальд

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [vsobolev@tpu.ru](mailto:vsobolev@tpu.ru)**BROMINATION OF HIGHLY-DEACTIVATED AROMATIC SYSTEMS USING  
BARIUM FLUOROBROMATE**V.I. Sobolev

Scientific Supervisor: As. Prof., Dr. R.V. Ostvald

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [vsobolev@tpu.ru](mailto:vsobolev@tpu.ru)

***Annotation.** It has been shown that  $Ba(BrF_4)_2$  acted as a highly-active brominating agent. In case of interaction with nitrobenzene, the pure 3-bromo-nitrobenzene is formed. It has been shown that typical electrophilic bromination of the aromatic compound with electron donating and electron-accepting substituents occurred without any catalysts or hard conditions.*

Применение фторидов галогенов на примере  $BrF_3$  [1] хорошо себя зарекомендовало в процессах галогенирования различных ароматических соединений – процесс протекает без использования каких-либо катализаторов или светового излучения. Недостатком этих процессов является чрезмерный экзотермический эффект [1], поэтому применение более мягких аналогов трифторида брома на примере фторгалогенатов щелочных и щелочноземельных металлов позволяет избежать вышеупомянутых трудностей. Ранее мы показали, что тетрафторобромат бария (ТФББ) проявляет высокую активность по отношению к непредельным углеводородам и ароматическим соединениям [2, 3].

Целью данной работы является исследование реакционной способности тетрафторобромата бария в реакциях с различными ароматическими соединениями на примере нитробензола и *n*-нитротолуола.

Все эксперимента по исследованию взаимодействия тетрафторобромата бария с рассматриваемыми органическими субстратами проводились в атмосфере сухого бокса, работающим по принципу, описанному в [4]. Данная мера была необходима для предотвращения частичного гидролиза  $Ba(BrF_4)_2$  влагой воздуха и, следовательно, возможным внесением брома в систему.

Реакция взаимодействия  $Ba(BrF_4)_2$  с нитробензолом при заведомом избытке органического субстрата. В этом случае навеска  $Ba(BrF_4)_2$  массой 420 мг добавлялась к предварительно охлаждённому нитробензолу в количестве до +6 °С в количестве 5мл по методике, описанной в [5]. Пробоподготовка производилась по методике, включающей в себя стадии осаждения фторид-ионов в виде нерастворимого осадка  $CaF_2$ , экстракционную очистку продукта от примесей и разделение технического продукта методом флэш-хроматографии на силикагеле марки SilicaGel(XXX).

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Температура плавления очищенного продукта определялась экспериментально, с использованием плавильного стола MP 50 (Mettler Toledo, Швейцария).

Очищенный продукт анализировался методами газовой хроматографии-масс-спектрометрии, а так же с использованием  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрометрии.

Главным продуктом реакции взаимодействия  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  с нитробензолом оказывается 3-бромнитробензол без каких-либо примесей. Выход составляет 87%. Масс-спектр и данные ЯМР-спектрометрии очищенного продукта приведен ниже.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 7,439 (1 H, t), 7,841–7,812 (1 H, d,  $J=8,7\text{Hz}$ ), 8,180–8,149 (1 H, d,  $J=9,3\text{Hz}$ ), 8,365 (1 H, s).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 122,108; 122,818; 126,677; 130,646; 137,598; 148,72.

Температура плавления + 52 °С.

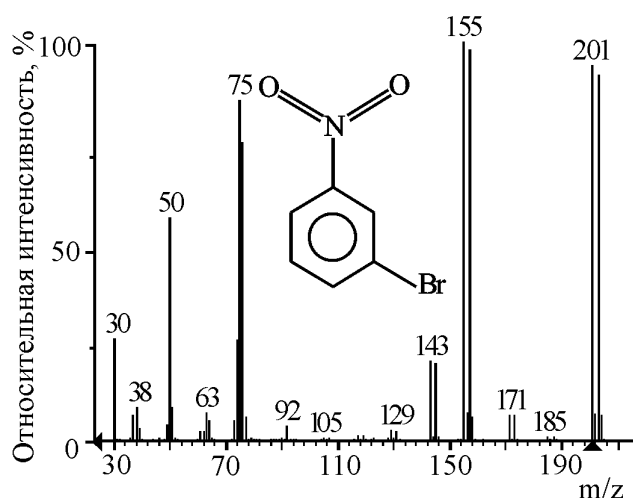


Рис. 1. Результаты масс-спектрометрии продуктов взаимодействия нитробензола и  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Результаты данного опыта согласуются с экспериментами Ш. Розена, проведенными с нитробензолом и трифторидом брома [1], т. е. тетрафторобромат бария может выступать в качестве электрофильного бромлирующего агента по аналогии с трифторидом брома в случае взаимодействия с такими деактивированными ароматическими соединениями на примере нитробензола.

Исследование реакции взаимодействия тетрафторобромата бария с *n*-нитротолуолом проводилось по методике, описанной в работе [5]. В случае взаимодействия тетрафторобромата бария с *n*-нитротолуолом методика взаимодействия полностью аналогична методике, описанной в работе [5]. Единственным продуктом рассматриваемого взаимодействия является 2-бromo-4-нитротолуол, образующийся с выходом в 84%.

Масс-спектр очищенного продукта, а так же данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрометрии приведены ниже.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 2,47 (3 H, s), 7,406-7,378 (1 H, d,  $J=8,4\text{Hz}$ ), 8,064-8,044 (1 H, d,  $J=6\text{Hz}$ ), 8,371 (1 H, s).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 23,24; 122,183; 124,922; 127,394; 131,068; 145,823; 146,57.

Температура плавления +76 °С.

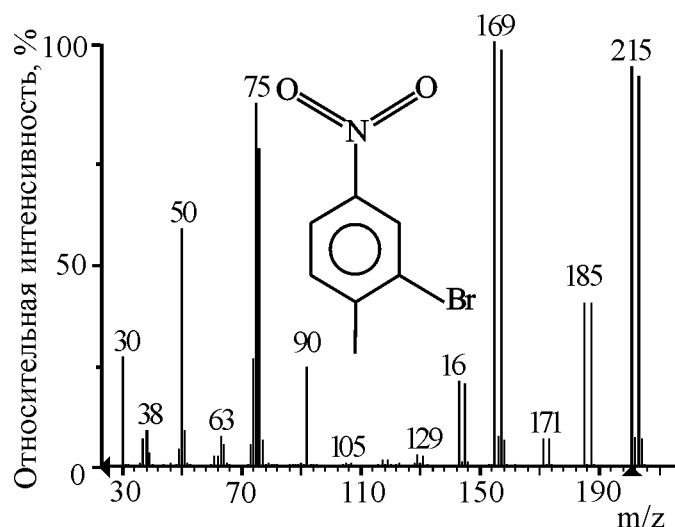


Рис. 2. Результаты масс-спектрометрии продуктов взаимодействия *p*-нитротолуола и  $Ba(BrF_4)_2$

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено, что тетрафторобромат бария выступает в качестве селективного бромлирующего агента в случаях взаимодействия деактивированных ароматических соединений на примере нитробензола и *p*-нитротолуола. Бромирование ароматического ядра во всех рассмотренных случаях указывает на нерадикальный механизм протекания процесса.

Тетрафторобромат бария, как и трифторид брома проявляет схожие химические свойства по отношению к подобным ароматическим соединениям, но гораздо более удобен в обращении с ним. Таким образом, тетрафторобромат бария можно рассматривать как перспективную замену трифториду брома в подобного рода процессах [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rozen S., Lerman O. Bromination of deactivated aromatic compounds using  $BrF_3$  without catalyst // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – № 1. – P. 239–240.
2. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В. Д., Жерин И.И. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе // Изв. ТПУ. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 44–49.
3. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. n-Hexane bromination using barium fluorobromate  $Ba(BrF_4)_2$  // Procedia Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – P. 280–283.
4. Ivlev S. I., Woidy P., Sobolev V. I., Zherin I. I., Ostvald R. V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate  $CsBr_2F_7$  and the Monobromate  $CsBrF_4$  // Zeitschrift fur anorganischeund allgemeine Chemie. – 2013. – Vol. 639. – № 15. – P. 2846–2850.
5. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. p-Nitrotoluene Bromination Using Barium Fluorobromate  $Ba(BrF_4)_2$  // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 337–341.
6. Ivlev S., Sobolev V., Markus H. et al. Synthesis and Characterization of Barium Tetrafluoridobromate(III)  $Ba(BrF_4)_2$  // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 2014. – № 36. – P. 6261–6267.