

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРЕ АЛКОКСИДОВ БОРА, АЛЮМИНИЯ И ЛИТИЯ МЕТОДОМ ^1H ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Э.Т. Дмитриева

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ztd@ipc.tsc.ru

Методом спектроскопии ^1H ЯМР исследовано комплексообразование алкоксидов В, Al и Li в растворах CCl_4 и $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{D}_{12}$ при различных мольных соотношениях в температурном интервале от 80 до 355 К. После взаимодействия алкоксидов В и Al в растворе при мольных соотношениях 1:1, 1:3 и 3:1 образуется равновесная смесь комплексов двух типов, содержащих в качестве катиона атомы В и Al. Нагревание смесей алкоксидов в растворе до 340 К способствует образованию преимущественно $\text{V}[\text{Al}(\text{OR})_4]_3$.

Ключевые слова:

Комплексы алкоксидов бора, алюминия и лития, спектры ^1H ЯМР, интенсивность сигналов, протоны алкильных групп, межмолекулярное дисперсионное взаимодействие.

Key words:

B, Al and Li alkoxide complexes, ^1H NMR spectra, intensity of signals, protons alkyl groups, intermolecular dispersive interaction.

Введение

Комплексы тетраалкилборатов (алюминатов) лития при образовании из алкоксидов бора (алюминия) и лития в растворе полиассоциируют с образованием упруговязких гелей с механической памятью [1–3]. Надмолекулярная структура растворов комплексов имеет высокую скорость релаксации ($16 \cdot 10^8$ моль/с) при деформировании. Комплексы в твердом состоянии и в растворе ассоциированы межмолекулярно по координационным связям $\text{Li} \cdots \text{O}$ и по алкильным группам $\text{R} \cdots \text{R}$ с образованием макроциклических структур стержнеобразной формы [4–6]. Средний объем ассоциатов комплексов $(1 \dots 1,5) \cdot 10^4$ Å. Комплексы эффективно поглощают жидкие углеводороды молекулярными полостями (клатратами) ассоциатов и межфазным объемом, образуя термодинамически устойчивые структурированные системы [7, 8]. Методом масс-спектрометрии в комплексных полиассоциатах обнаружено необычайно сильное взаимодействие $\text{R} \cdots \text{R}$, которое в газовой фазе сильнее ковалентной связи $\text{C}-\text{C}$ [4].

С целью дальнейшего углубления представления о механизме межмолекулярной ассоциации комплексов по алкильным фрагментам исследован характер изменения спектров ^1H ЯМР при взаимодействии триалкоксида бора (алюминия) с третбутилатом лития и триалкоксидом алюминия.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H ЯМР растворов комплексов, исходных триалкоксидов бора (алюминия) и третбутилата лития записывали на спектрометрах «JEOL FX-90 Q» и «AVANCE-300 МГц» при концентрациях соединений от 0,01 до 0,05 моль/л, температурах 295...355 К и при температуре жидкого азота (80 К). Алкоксиды бора и алюминия квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.», перегоняли при давлении ~ 1 Па и хранили в запаянных ампулах. Третбутилат лития сублимировали при остаточном давлении 0,133 Па перед использованием. Растворители квалифика-

ции «х.ч.» осушали над цеолитами, перегоняли и запаивали в ампулы. Образцы для записи спектров готовили в атмосфере сухого аргона.

Результаты и их обсуждение

Химические сдвиги (ХС) протонов от комплексов $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OR})_3]$ ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$) в дейтерированном циклогексане ($\text{ЦГ}-\text{D}_{12}$) мало изменяются в сравнении с таковыми от исходных триалкоксидов и в зависимости от температуры растворов в интервале 295...355 К (рис. 1).

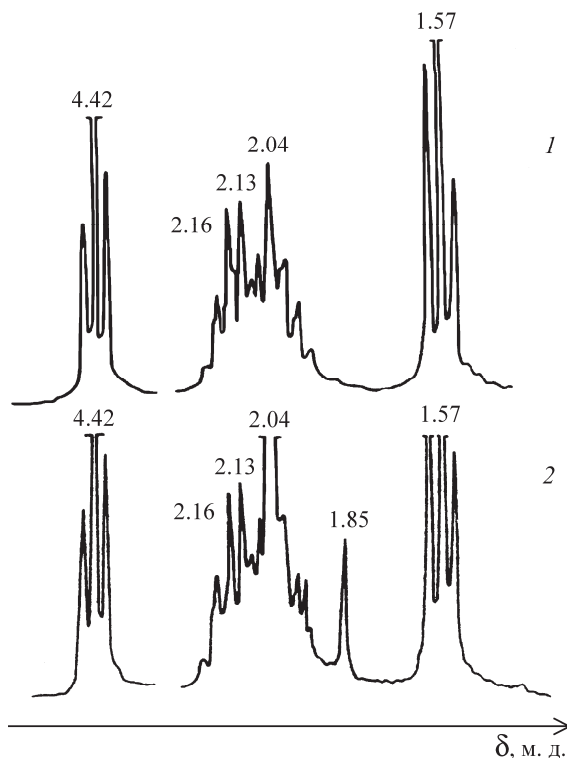


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР высокого разрешения в растворе $\text{ЦГ}-\text{D}_{12}$ при 353 К: 1) $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; 2) $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]$

Положение сигналов протонов комплексов и алкилборатов также не меняется с удлинением

алкильной группы. С удлинением R изменяется лишь сверхтонкая структура спектра в области протонов $(-\text{CH}_2-)_n$. Вызывает интерес тот факт, что переход бора из плоского положения в $\text{B}(\text{OR})_3$ в тетрагональное в комплексах $\text{Li}[\text{B}(\text{OR})_4]$ не отражается на сверхтонкой структуре спектра и ХС протонов даже от BOCH_2 -группы.

Единственное заметное отличие в спектрах ^1H ЯМР комплексов в сравнении со спектрами исходных алкоксидов бора заключается в уменьшении интенсивности сигналов протонов алкильных групп после смешивания в растворе эквимольных количеств триалкоксида бора и третбутилата лития (рис. 2).

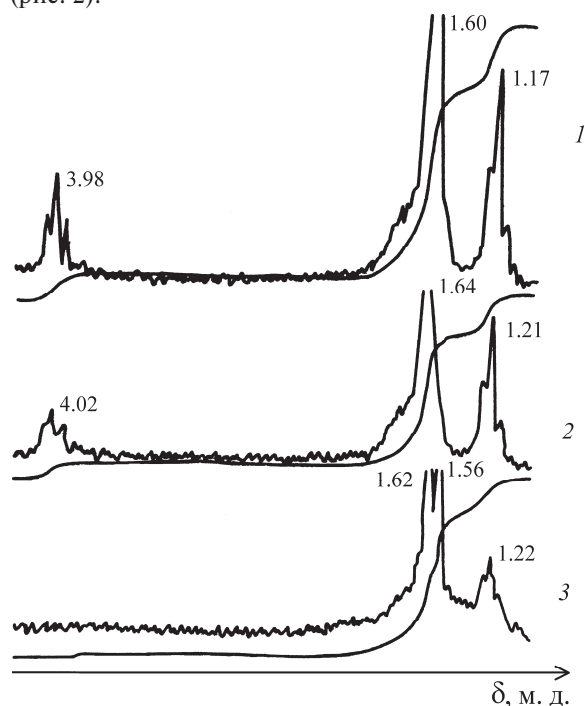


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР растворов $\text{B}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ (1) при 295 К и температуре жидкого азота (2), $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3]$ (3) в CCl_4 при 295 К и концентрации 0,03 моль/л

Так, в спектре комплекса $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3]$ после его образования в растворе CCl_4 симметричный триплет ($\delta=3,98$ м. д.) протонов группы $-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2-$ полностью исчезает, а интенсивность сигналов от остальных протонов в группах C_7H_{15} ($\delta=1,62$ и $1,22$ м. д.) уменьшается в 2 раза в сравнении со спектром $\text{B}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ (рис. 2, спектры 1 и 3). Интенсивность всех сигналов в спектре $\text{B}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ также уменьшается на 40 % при охлаждении образца до температуры жидкого азота (рис. 2, спектр 2). При этом триплет уширяется и смещается в область $\delta=4,02$ м. д., его сверхтонкая структура искажается. Уменьшение интенсивности сигналов от алкильных групп при комплексообразовании происходит в условии строго эквимольного отношения $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi}:\text{B}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$. С изменением концентрации третбутилата лития в растворе интенсивность всех сигналов от групп C_7H_{15} повышается (рис. 3).

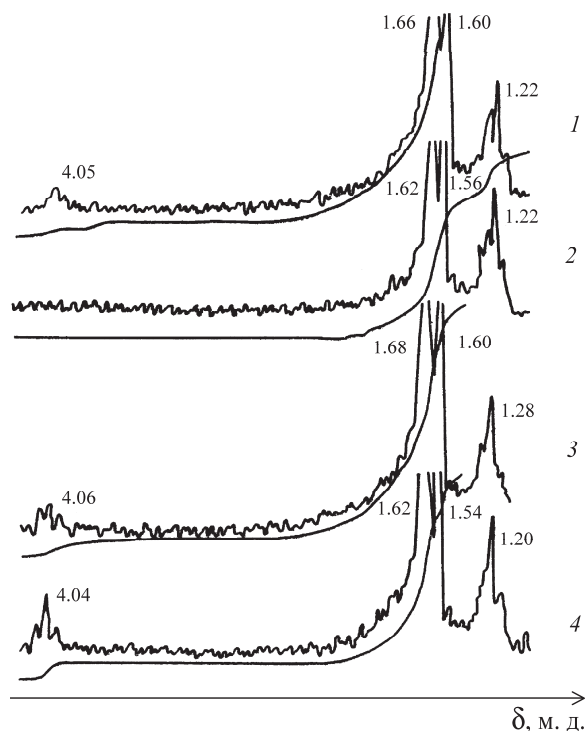
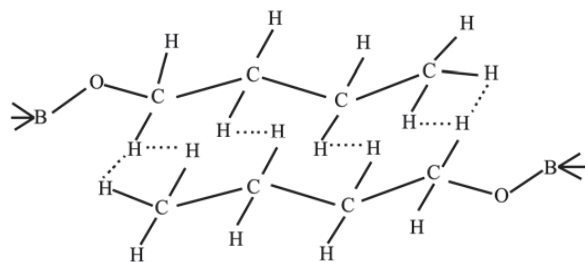


Рис. 3. Спектры ^1H ЯМР растворов $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi}:\text{B}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3=1,2:1$ (1), 1:1 (2), 0,8:1 (3), 0,5:1 (4) в CCl_4 при 295 К, концентрации 0,03 моль/л (1, 3) и 0,015 моль/л (2, 4)

Триплет с ХС 4,04 м. д. в спектре раствора комплекса исчезает при концентрации третбутилтригептилбората лития ниже 0,05 моль/л, в области $\delta=4,04$ м. д. появляется слабый искаженный сигнал, и интенсивность последнего нарастает с увеличением концентрации.

Данные спектров (рис. 2, 3) показывают, что алкильные фрагменты комплексов триалкоксида бора принимают конформацию, энергетически наиболее выгодную (комплементарную) для сильного межмолекулярного дисперсионного взаимодействия:



Это соответствует уменьшению интенсивности сигналов от алкильных протонов на 50 % и в то же время согласуется с достаточно высокой термомеханической стабильностью надмолекулярной структуры гелей комплексов в процессе их упруговязкого течения [1–3, 8]. Это явление возникает в меньшей мере и в спектрах $\text{B}(\text{OR})_3$ при охлаждении (кристаллизации) образцов до температуры жидкого азота. Интенсивность сигналов в спектрах ^1H ЯМР от комплексов $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OAl}(\text{OR})_3]$ ($\text{R}=\text{n-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_7\text{H}_{15}$) в растворе

CCl_4 в интервале концентраций 0,01...0,05 моль/л тоже уменьшается, однако не так резко, как в спектрах растворов $\text{Li}[\text{t-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3]$. При взаимодействии алкоксидов бора и алюминия в растворе гептана в интервале температур 313...340 К и концентраций 0,03...0,1 моль/л проявляется слабый и труднопроизводимый гель-эффект. В спектрах ^1H ЯМР смесей $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ при мольном отношении 1:3 и температуре 296 К в растворе CCl_4 происходит смещение сигнала протонов трибутилалюмината (3,92 м. д.) в положение сигнала с ХС 4,08 м. д., характерное для протонов трибутилбората (рис. 4, спектры 1–3).

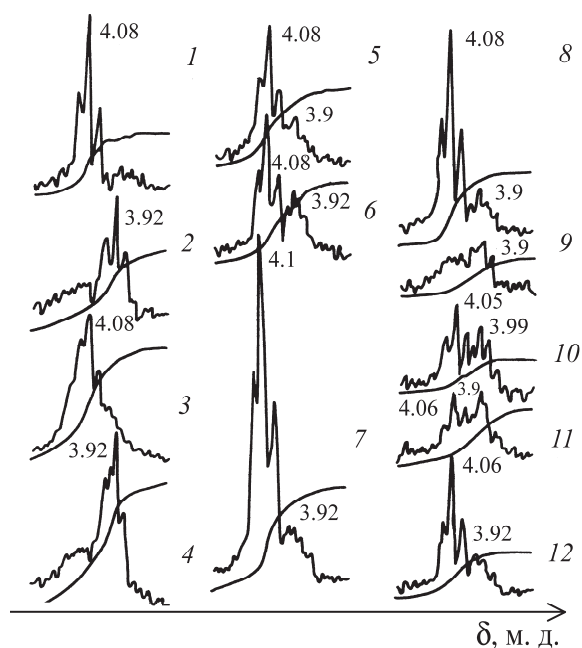


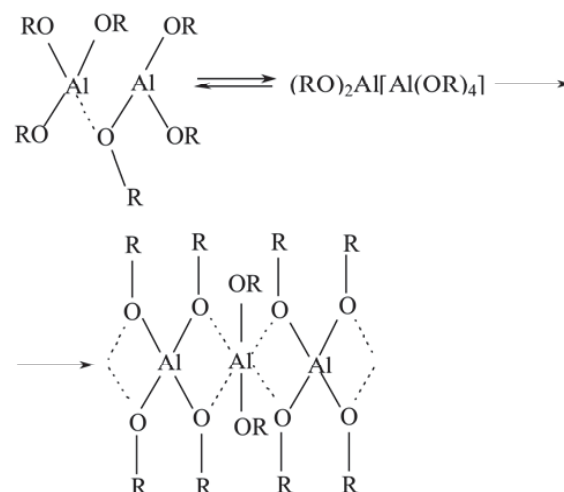
Рис. 4. Спектры ^1H ЯМР группы $-\text{OCH}_2-$ при взаимодействии $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (1) и $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (2) в зависимости от температуры и мольного отношения $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$: $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=1:3$, 296 К (3); 1:3, 340 К (4); 3:1, 296 К (5); 3:1, 340 К (6); 1:1, 296 К (7); 1:1, 340 К (8); $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, 296 К (9); $\text{V}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$: $\text{Al}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ при 340 К: 1:1 (10), 1:3 (11), 3:1 (12). Общая концентрация $\text{V}(\text{OR})_3$ и $\text{Al}(\text{OR})_3$ в растворе CCl_4 при $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ (1–8) 0,03 моль/л, при $\text{R}=\text{C}_7\text{H}_{15}$ (9–12) 0,02 моль/л

После нагревания этого раствора до 340 К сигнал претерпевает противоположное (сильнопольное) смещение в область резонансного сигнала (3,92 м. д.) протонов $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, сопровождающееся уширением сигнала и искажением сверхтонкой структуры (рис. 4, спектр 4). Характер изменения спектра 3 соответствует образованию в основном равновесной смеси комплексов $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Al}[\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OAl}[\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_2$ и $\text{Al}[\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_3$, которая при нагревании почти количественно переходит в комплекс $\text{V}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_3$ (спектр 4). Изменение мольного отношения $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$: $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=3:1$ не приводит к такому же полному смещению сигналов от алкильных групп триалкоксида алюминия даже после термообработки раствора (спектры, 5, 6), которое происходит с сигналом от $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ в присутствии $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ в случае их мольного отношения 1:3

(спектр 4). Более того, после нагревания раствора алкоксидов в CCl_4 сигналы с ХС 4,08 и 3,92 м. д. полностью разделяются с увеличением интенсивности сигнала протонов $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ и восстановлением его сверхтонкой структуры (спектр 6).

Аналогичное изменение сигналов происходит в спектре растворов триалкоксидов бора и алюминия, взятых в мольном отношении 1:1 (рис. 4, спектры 7, 8). Данные спектров ^1H ЯМР показывают, что при взаимодействии $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ в растворе при мольных отношениях 1:1, 1:3 и 3:1 образуется равновесная смесь комплексов двух типов, содержащих в качестве катиона атомы В и Al. Однако нагревание смесей алкоксидов в растворе до 340 К, вопреки ожиданию, основанному на том факте, что атом В имеет более высокую электроотрицательность, чем атом Al, соответственно 1,74 и 1,23 [9], способствует образованию преимущественно $\text{V}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_3$. С удлинением алкильной группы в $\text{V}(\text{OR})_3$ и $\text{Al}(\text{OR})_3$ до C_7H_{15} при их взаимодействии в растворе в спектрах наблюдается такая же закономерность в изменении сигналов с ХС 4,08 и 3,92 м. д. в зависимости от мольного отношения алкоксидов, как и в случае взаимодействия алкоксидов с $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ (рис. 4, спектры 10–12). Однако, интенсивность и положение этих сигналов не зависят от температуры до 340 К. В спектрах $\text{Al}(\text{OR})_3$ в отличие от спектров $\text{V}(\text{OR})_3$ сигнал от группы AlOCH_2- расщепляется на две компоненты (рис. 4, спектры 1, 2, 9).

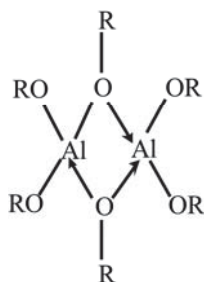
С удлинением R в $\text{Al}(\text{OR})_3$ интенсивность слабopольной компоненты увеличивается (спектры 2 и 9). Анализ спектров $\text{Al}(\text{OR})_3$ приводит к выводу, что межмолекулярная ассоциация в алкоксидах Al по связям $\text{Al}\cdots\text{O}$ настолько сильна, что в некоторых случаях переходит в координационное комплексообразование:



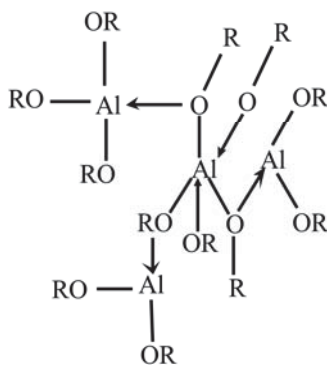
Образование комплекса $(\text{RO})_2\text{Al}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ и его ассоциация в растворе вполне согласуются с плохой растворимостью $\text{Al}(\text{OR})_3$ в углеводородах и даже в полярных растворителях [10]. Так, растворимость $(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$ при 24 °С составляет: в гептане 0,4 моль/л (12,3 мас. %) в диэтиловом эфире

0,7 моль/л (19,5 мас. %), в изопропиловом спирте 1,3 моль/л (29,0 мас. %). Растворимость $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$ при 24 °С в изопропиловом спирте составляет лишь 0,2 моль/л (4,9 мас. %), а в гептане он растворяется до 0,1 моль/л (2,8 мас. %) при 98 °С. Например, растворимость $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi}$ в гептане при 24 °С составляет 1,0 моль/л (11,6 мас. %), а в CCl_4 – 1,5 моль/л (7,5 мас. %).

В процессе исследования было замечено, что растворимость алкоксидов алюминия в углеводородах зависит от способа их синтеза, степени чистоты, времени хранения и структуры. Сразу после синтеза растворимость алкоксидов алюминия выше таковой при хранении их, особенно в конденсированном виде. После синтеза жидкие алкоксиды алюминия через короткое время переходят в твердое состояние. Анализ характера зависимости растворимости алкоксидов алюминия говорит о том, что они сами с собой образуют комплексы двойных алкоксидов (алкосоли): $(\text{RO})_2\text{Al}[\text{Al}(\text{OR})_4]$, $\text{ROAl}[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$, $\text{Al}[\text{Al}(\text{OR})_4]_3$. Полиассоциация $\text{Al}(\text{OR})_3$ с увеличением координационного числа Al по типу:



или



должна, наоборот, увеличивать их растворимость в углеводородах. Кроме того, $\text{Al}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ образует гель в растворах гептана и декана, что можно считать прямым подтверждением образования комплексов ионной структуры (таблица).

В отличие от $\text{B}(\text{OR})_3$ эфирные растворы $\text{Al}(\text{OR})_3$ обладают электропроводностью [11]. Например, удельная электропроводность раствора $\text{Al}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ в тетрагидрофуране при его концентрации в ин-

тервале $(3,0...0,6) \cdot 10^{-2}$ моль/л изменяется от $5 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ См/м [11].

Таблица. Реологические характеристики растворов $\text{Al}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ в гептане при 295 К и скорости деформации $0,1667 \text{ c}^{-1}$

Концентрация алкоксида		Динамическая вязкость, Па·с	Напряжение сдвиговой деформации, Па
мас. %	моль/л		
33	0,7	840	140
10	0,2	188	31,3
2,5	0,05	17,9	3,0
1,0	0,02	0,5	0,8

Таким образом, гелеобразование в углеводородных растворах алкоксидов алюминия, плохая растворимость и их электропроводность в слабополярном растворителе подтверждают предположение о существовании по меньшей мере комплексных соединений $(\text{RO})_2\text{Al}[\text{Al}(\text{OR})_4]$. Не исключена также возможность образования в растворе комплексов $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OAl}[\text{Al}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_4]_2$ и $\text{Al}[\text{Al}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_4]_3$, хотя их пространственная ассоциация термодинамически затруднена.

Выводы

1. Методом спектроскопии ^1H ЯМР исследовано комплексообразование алкоксидов В, Al и Li в растворах CCl_4 и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-D}_{12}$ при различных мольных соотношениях в температурном диапазоне от 80 до 355 К.
2. Переход бора из плоского в $\text{B}(\text{OR})_3$ в тетрагональное положение в комплексах, соответствующий одновременному переводу раствора в жидкокристаллическое состояние (гель), приводит к изменению интенсивности сигналов от алкильных групп в спектрах ^1H ЯМР.
3. Анализ характерного изменения спектров ^1H ЯМР совместно с результатами [1, 4–6] позволяет утверждать, что процесс комплексообразования в жидких углеводородах сопровождается спонтанной полиассоциацией $\text{Li}[\text{B}(\text{OR})_4]$ с образованием макроциклических объемных структур (трубок), в полостях которых реализуется сильное межмолекулярное дисперсионное взаимодействие $\text{R}\cdots\text{R}$ вследствие высокой комплексментарности между алкильных групп. Наблюдаемое в спектрах комплексов уменьшение интенсивности сигналов от алкильных групп пропорционально энергии их взаимодействия.
4. Характер изменения спектров при взаимодействии растворов триалкоксидов бора и алюминия соответствует образованию равновесной смеси комплексов, состав которой зависит от мольного соотношения алкоксидов и температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриева З.Т., Хатьков Н.Д. Исследование устойчивости надмолекулярной структуры гелей тетраалкилборатов лития акустооптическим методом // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80. – № 4. – С. 13–19.
2. Дмитриева З.Т. Исследование свойств тетраалкилборатов лития методом термогравиметрического анализа // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 1. – С. 111–112.
3. Dmitrieva Z.T., Tikhonova L.D. Thermodynamic properties of gels of lithium polyalkyl borates // Makromol. Chem. – 1990. – V. 39. – P. 197–202.
4. Дмитриева З.Т., Кадычагов П.Б., Туров Ю.П. Исследование макроструктуры комплексов третбутилтриалкилборатов лития методом масс-спектрометрии // Координационная химия. – 1986. – Т. 12. – № 7. – С. 878–881.
5. Дмитриева З.Т., Тайлашев А.С. Структура ассоциатов комплексов тетраалкилборатов лития по данным рентгеновского рассеяния // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 12. – С. 2756–2760.
6. Дмитриева З.Т. Макроциклическая структура ассоциированных комплексов тетраалкилборатов лития // Известия РАН. Сер. хим. – 2005. – № 4. – С. 1035–1036.
7. Дмитриева З.Т., Тихонова Л.Д., Ерофеев В.И. Адсорбция-десорбция углеводородов на комплексных алкоксидах металлов // Нефтехимия. – 1997. – Т. 37. – № 1. – С. 62–67.
8. Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г. Термомеханические свойства углеводородных гелей сольватов тетраалкилборатов лития // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 69–73.
9. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 196 с.
10. Дмитриева З.Т. Методы структурирования жидкостей / Проблемы и достижения в исследовании нефти. – Томск: Изд-во ТНЦ СО АН СССР, 1990. – С. 156–220.
11. Dmitrieva Z.T. Reactions occurring in gels of alkyl borates and alkyl aluminates complexes // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. – 1988. – V. 161. – P. 529–542.

Поступила 31.05.2011 г.

УДК 547.539.04

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3,5-ТРИ-ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛА С 2,4,6,8-ТЕТРАБРОМ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[3.3.0]ОКТАН-3,7-ДИОНОМ

Нгуен Хай Минь, В.К. Чайковский, А.А. Функ

Томский политехнический университет
E-mail: clg@mail.ru

Показано, что при взаимодействии 1,3,5-три-трет-бутилбензола с 2,4,6,8-тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионом в уксусной и трифторуксусной кислотах наряду с образованием продуктов электрофильного бромирования происходят процессы, *ipso*-замещения трет-бутильных групп, диарилрования и гидроксирования исходного субстрата.

Ключевые слова:

1,3,5-три-трет-бутилбензол, 2-бром-1,3,5-три-трет-бутилбензол, *N,N,N,N*-тетрабромгликолурил, бромирование.

Key words:

1,3,5-tri-tert-butylbenzene, 2-bromo-1,3,5-tri-tert-butylbenzene, *N,N,N,N*-tetrabromoglycoluril, bromination.

Известно, что при бромировании 1,3,5-три-трет-бутилбензола (**1**) трет-бутильные группы могут подвергаться *ipso*-замещению, особенно в кислых средах. Так по данным работы [1] бромирование алкилбензола **1** ацетилгипобромидом, образуемым, по предположению авторов, *in situ* при взаимодействии брома с перхлоратом серебра в уксусной кислоте при 55 %-й конверсии субстрата **1** приводит как к ожидаемому 2-бром-1,3,5-три-трет-бутилбензолу, так и к ряду побочных веществ, таких как 1,3,5-три-трет-бутилацетоксибензол и продуктам *ipso*-замещения одной из трет-бутильных групп на галоген или ацетокси-группу (схема 1).

Нами методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) был исследован состав продуктов бромирования соединения **1** с использованием

в качестве бромирующего реагента 2,4,6,8-тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диола (*N,N,N,N*-тетрабромгликолурила, ТВГ) в системе растворителей $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ и в CF_3COOH при различных соотношениях реагентов.

Главной задачей данной работы было исследование процесса бромирования соединения **1** с целью получения 2-бром-1,3,5-три-трет-бутилбензола для его последующей трансформации в 1,3,5-три-трет-бутил-2-иодбензол, объект для исследования стерических взаимодействий в бензольном кольце.

Квантово-химические расчеты энтальпий реакций электрофильного и *ipso*-бромирования 1,3,5-триалкилбензолов, проведенные нами для газовой фазы методом РМЗ (табл. 1), показали, что для всех субстратов *ipso*-бромирование термодинамически выгоднее, чем бромирование электрофильное.