

Бромирование этилбензола N-бромсукцинимидом в среде уксусной кислоты

Зубанова Е.А.,^а Вирзум Л.В.,^б Белякова М.В.,^а Крылов Е.Н.^а

^а Ивановский государственный университет, 153022, г. Иваново, ул. Ермака, 39.

^б Ивановская государственная сельскохозяйственная академия, 153000, г. Иваново, ул. Советская, 45;
E-mail: virzum@list.ru

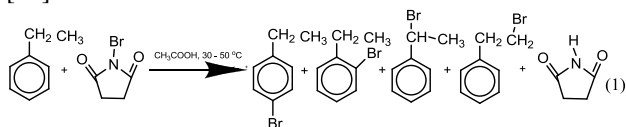
Исследована реакционная способность этилбензола в реакции бромирования N-бромсукцинимидом в интервале температур 30 – 55 °С. Обнаружено, что в растворе уксусной кислоты наряду с классическим электрофильным замещением реализуется свободнорадикальный механизм, который может быть заблокирован малыми добавками серной кислоты с одновременным увеличением выхода *орто* – изомера. С повышением температуры позиционная селективность изменяется незначительно.

Введение

Ароматические галогенпроизводные являются важными прекурсорами для синтеза фармацевтических, фотохимических препаратов, а также в производстве витаминов, препаратов для агрохимии и др. Для введения атома галогена наиболее употребительны молекулярные галогены, а также N-галогенпроизводные различных аминов и амидов. Среди этих соединений наиболее применим N-бромсукцинимид, поскольку он легко синтезируется из сукцинимидов. Кроме того, существует возможность модификации его реакционной способности, ввиду возможности его использования как свободнорадикального, и как электрофильного реагента [1]. В связи с отсутствием выделения нежелательного бромоводорода в его реакции с ароматическими соединениями он относится к «зеленым» реагентам.

Использование полярных растворителей (пропиленкарбонат, ацетонитрил, ДМФА) способствует ядерному (ароматическому) замещению. Для неактивированных ароматических структур, таких как алкилбензолы (алкильные группы имеют относительно малый электронодонорный эффект сравнительно с метокси- и алкиламиногруппами. Исследования селективности реакции алкилбензолов с NBS ранее не проводились.

Исследованная реакция бромирования этилбензола N-бромсукцинимидом (NBS) протекает в соответствии со схемой (1) и приводит к образованию трех изомеров положения по ароматическому ядру, и, кроме того, по α - и β -положениям боковой цепи, поскольку вероятным является также бензильное замещение, идущее по свободнорадикальному механизму. В частности, известно применение N-хлор- и N-бромсукцинимидов для α -галогенирования карбонильных соединений [10].



Реакция проводилась в среде AcOH как в присутствии малых добавок H₂SO₄, так и без нее. Система во всех случаях была гомогенна.

Экспериментальная часть

Все растворители и реагенты имели квалификацию *хч* или *осч*, и использовались без дополнительной очистки. Анализ изомерного состава бромалкилбензолов проводили на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, модель 6, газ-носитель - водород, 30 мл/мин, длина колонки – 3000 мм, диаметр – 3 мм, неподвижная жидкая фаза - полинитрилсилоксан ХЕ-60 на хезасорбе N-AV-HMDS, силинизированном гексаметилдисилазаном. Температура колонок 90-130 °С, температура детектора 120 °С, температура испарителя 120 °С.

Методика бромирования. Навеску этилбензола помещали в затемненную склянку с притертой пробкой, содержащую растворитель – уксусную кислоту (AcOH). В качестве внутреннего стандарта в реакционную среду вносили бромбензол (PhBr), затем вносили этилбензол, после чего вносили навеску NBS и термостатировали. Мольное соотношение AcOH : EtPh : PhBr : NBS = 43 : 1 : 0.05 : 0.5. Время реакции 2.5 часа. В ходе опытов реактор был защищен от действия света черной оболочкой. Пробы, отобранные пипеткой, вводили в экстрагент (CCl₄).

Результаты и обсуждение

При бромировании в среде AcOH соотношение между *пара*-/*орто*-селективностью и обратной температурой близко к линейному, что указывает на постоянство различия в энергиях активации *пара*- и *орто*-замещения, однако положительный наклон зависимости в координатах рис. 1 связан с увеличением степени *орто*-замещения при повышении температуры. Обычно наблюдается прямо противоположный эффект, что связано с большей энергией активации *пара*-замещения, и в данном случае свидетельствует о сольватационном характере контроля ориентации вследствие

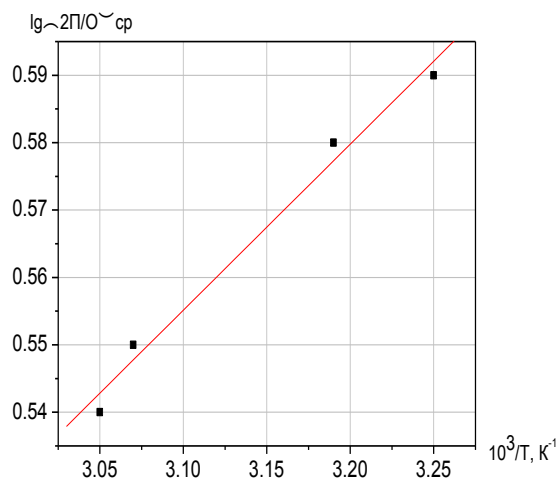


Рис. 1. Зависимость средних значений позиционной селективности от обратной температуры

преобладания стерических эффектов алкильных заместителей над электронными [2].

Сам изомерный состав монобромэтилбензолов изменяется сравнительно мало.

Выход продуктов бромирования зависит от кислотности среды, поскольку добавки H_2SO_4 изменяют его в сторону заметного увеличения даже при относительном количестве добавки 0.1 мольн% (табл. 2). Более того, при добавке даже самых малых (порядка 0.02 мольн%) серной кислоты практически полностью подавляется α -замещение, имеющее место в среде $AcOH$ в заметном масштабе (табл. 1 и 2).

Одновременно изменяется изомерный состав ядернозамещенных бромэтилбензолов. Так выход *орто*-изомера увеличивается с 35.7 до 60.4% при одновременном падении степени *пара*-замещения. Это явление противоречит теоретически ожидаемому обратному эффекту увеличения выхода *пара*-изомера при увеличении полярности среды вследствие того, что в более полярной среде увеличивается выход того изомера (*пара*-), чье переходное состояние более полярно, поскольку группа C_2H_5 является донором, а бром - акцептором.

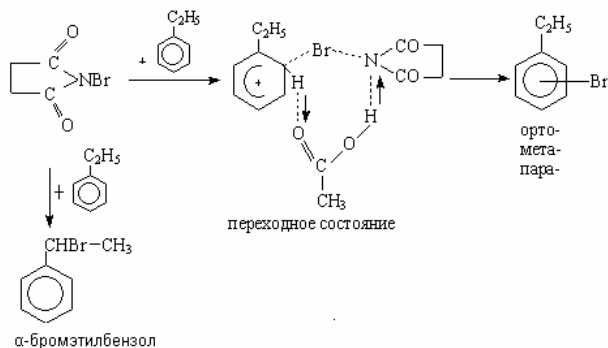


Табл. 1. Бромирование EtPh NBS в политермических условиях. Содержание α - и β -изомеров EtPhBr – в % от суммы ядернозамещенных бромэтилбензолов

T, °C	Изомерный состав бромэтилбензолов, % от суммы			lg 2Π/O	α -	β -
	<i>Орто</i>	<i>Мета</i>	<i>Пара</i>			
					22.2	-
32	33.7	0.8	65.5	0.59	18.7	-
35	34.1	0.2	65.7	0.59	17.7	6
40	34.3	0.1	65.6	0.58	16.9	6.9
53.4	36.3	0.3	63.5	0.54	21.3	38.6

Табл. 2. Бромирование EtPh в среде УК с малыми добавками H_2SO_4 . T = 40°C

Добавка H_2SO_4 , мольн%	Изомерный состав ядернозамещенных бромэтилбензолов, % от суммы			α -	β -
	<i>Орто</i>	<i>Мета</i>	<i>Пара</i>		
0.0	35.7	0.2	64.1	11.7	5.5
0.02	60.4	0.2	39.4	-	-
0.05	60.4	0.3	39.3	-	-
0.10	55.5	0.2	44.3	-	-

Представляется вероятным, что это связано с реализацией циклического переходного состояния, на реализацию которого полярность среды не оказывает существенного воздействия. Данное переходное состояние может быть выгодным также вследствие эстафетной передачи протона с σ -комплекса на растворитель.

Селективность замещения по ядру (кольцу), измеряемая как отношение выхода продуктов замещения в ядре к общему количеству продуктов бромирования при повышении температуры от 35 до 55°C уменьшается от 82.9% до 76.6 (63.6%). В то же время снижение температуры процесса ниже 35°C заметно тормозит реакцию и приводит к уменьшению выхода продуктов бромирования.

Библиографический список

- 1 Ма Н.М., Liu Z.Z., Chen S.Z. // *Chinese Chem. Lett.* **2003**. Vol. 14. N 4. P. 371 – 374.
- 2 Крылов Е.Н. *Образование и реакционная способность органических производных сульфонильной серы и родственные реакции*. Дисс. докт. хим. наук. **2003**. 383 с.