

УДК 547.3

## НЕОБЫЧНО МЯГКОЕ И СЕЛЕКТИВНОЕ БРОМИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ *n*-АЛКАНОВ ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАФТОРБРОМАТА БАРИЯ

© 2021 г. В. И. Соболев<sup>a, \*</sup>, Р. В. Оствальд<sup>b</sup>, И. И. Жерин<sup>b</sup>,  
Т. В. Шушпанова<sup>c, \*\*</sup>, В. Д. Филимонов<sup>b</sup>

<sup>a</sup> АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа»,  
Россия, 634027 Томск, просп. Мира, 72

\*e-mail: sobolev1989@gmail.com; nipineft@tomsknipi.ru

<sup>b</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 30

<sup>c</sup> ФГБНУ «Научно-исследовательский институт психического здоровья  
«Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук»,  
Россия, 634014 Томск, ул. Алеутская, 4

\*\*e-mail: shush59@mail.ru; mental@tnimc.ru

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  является бромлирующим агентом по отношению к гексану, октану и декану. Реакция проходит в интервале от  $-25$  до  $-20^\circ\text{C}$  с преимущественным образованием соответствующих 2-бромалканов.

**Ключевые слова:** тетрафторбромат бария, бромирование, алканы

**DOI:** 10.31857/S0514749221020178

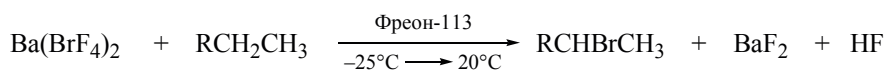
Тетрафторброматы щелочных и щелочно-земельных металлов  $\text{M}_x(\text{BrF}_4)_y$  чрезвычайно активно, неселективно и часто взрывообразно реагируют с органическими соединениями [1–5]. Недавно показано, что  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  **1** является активным электрофильным бромлирующим агентом по отношению к аренам, а в реакции с пиридином образует высокорекреакционный комплекс  $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3$  [6, 7], который ранее был получен по реакции пиридина с  $\text{BrF}_3$  [8, 9].

Оказалось, что  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  **1** мгновенно и экзотермически реагирует при контакте с гексаном **2** даже при  $-20^\circ\text{C}$  с выделением HF и образованием сложных смесей продуктов. Однако мы нашли, что в приготовленной при  $-25^\circ\text{C}$  суспензии  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  в растворе осушенных гексана **2**, октана **3** или

декана **4** во фреоне-113 в атмосфере азота при самопроизвольном разогревании реакционных масс до комнатной температуры и перемешивании происходит разрушение кристаллической решетки  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  и контролируемая реакция с разогревом реакционной массы. В результате образуются 2-бромгексан **2a** и смесь 2-бромалканов **3a**, **4a** в соответствии со схемой 1, представленной ниже.

Реакция сопровождается образованием осадка  $\text{BaF}_2$  и выделением газообразного HF. Аналитический выход (ГХ и ГХ-МС) бромидов **2a–4a** на исходный тетрафторбромат составляет 49–55%. Анализ реакционных масс методами ГХ и ГХ-МС не показывает наличия продуктов фторирования, наряду с исходными алканами наблюдаются лишь примеси дибромалканов в количествах менее 10%.

## Схема 1



1

2–4

2а–4а

R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (2, 2а), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (3, 3а), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (4, 4а).

Обращает на себя внимание высокая региоселективность бромирования исследуемых алканов в положение 2. Известно немного реагентов, обеспечивающих региоселективное бромирование алканов, например, Br<sub>2</sub> в присутствии избытка MnO<sub>2</sub> [10] или каталитических количеств Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> [11], CBr<sub>4</sub> в присутствии солей меди [12] или в фотохимическом процессе при облучении CBr<sub>4</sub> светодиодами [13].

В то же время, в противоположность гексану, октану и декану, изооктан оказался инертным по отношению к фторбромату 1, а с циклогексаном в указанных условиях протекает неселективная реакция с образованием сложной смеси из более, чем 10 продуктов, в которой методами ГХ и ГХ-МС идентифицированы бромциклогексан (16–18%) и бромфторциклогексаны, содержащие от 1 до 4 атомов фтора (10–12%).

На данном начальном этапе мы не ставим целью выяснение механизма обнаруженной реакции бромирования алканов фторброматом 1 и объяснения всех полученных фактов, что должно быть предметом специальных исследований. Однако, ввиду нетривиальности результатов, считаем важным дать следующий краткий комментарий. Данная реакция проходит при температурах намного более низких, чем в типичных процессах свободнорадикального бромирования. К тому же, ранее мы показали, что соединение 1 при контакте с толуолами реагирует как типичный электрофильный бромирующий агент ароматического ядра, и не дает продуктов бромирования CH<sub>3</sub> групп [6]. Возможность того, что истинным бромирующим агентом является BrF<sub>3</sub> как ожидаемый продукт разложения соединения 1 исключается тем, что нет данных о реакции BrF<sub>3</sub> с алканами, а в алкилбромидах BrF<sub>3</sub> замещает бромид на фтор, не затрагивая алкильный фрагмент [14]. Важно, что фторбромат 1 не растворим в компонентах реакционной смеси, значит, описанные реакции с алканами

проходят не в растворе, но на поверхности раздела фаз. Нельзя исключать инициирование реакции через промежуточное формирование и распад гипервалентных бромониевых интермедиатов с участием алканов на поверхности Ba(BrF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1. В этом случае первичными продуктами изученных реакций могут быть алкилбромдифториды AlkBrF<sub>2</sub> [15]. Активация связей С–Н алканов сульфонилимино-λ<sup>3</sup>-броманом (ArBr<sup>+</sup>N<sup>-</sup>Tf) показана в работе [16]. Известны также примеры электрофильного бромирования алканов действием Br<sub>2</sub>/SbF<sub>5</sub> при –78°C [17].

**2-Бромгексан (2а).** К раствору гексана 2 9.8 г (114 ммоль) в 150 мл фреона-113 в тefлоновом реакторе при –25°C прибавляли при перемешивании 0.9 г (2 ммоль) Ba(BrF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Реактор извлекали из термостата и позволяли самопроизвольно разогреваться с интенсивным перемешиванием суспензии. При 17°C начиналась экзотермическая реакция, продолжавшаяся 30–40 мин. Реакционную массу отфильтровывали от осадка BaF<sub>2</sub>, промывали последовательно растворами NaNO<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub> и высушивали Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Фреон-113 и часть непрореагировавшего гексана отгоняли при 80–90°C. Остаток в объеме 5–7 мл анализировали методами ГХ, ГХ-МС и ЯМР. Выход по данным ГХ 0.18 г (55%) (метод стандартной добавки 2-бромгексана). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 4.10–4.14 м (1H, CHBr), 1.80 д (3H, CH<sub>3</sub>, J 8.1 Гц). Масс спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 164 (14) [M]<sup>+</sup>, 85 (68), 55 (13), 43 (100), 27 (12).

<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР исследования проводились на спектрометре Bruker AC 300, с тетраметилсиланом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта, растворитель CDCl<sub>3</sub>. Для ГХ, ГХ-МС применялся газовый хроматограф Agilent 7890А и масс-спектрометр Agilent 5975С; газ-носитель – гелий.

## ВЫВОДЫ

Показано, что Ba(BrF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> бромирует некоторые n-алканы селективно по положению 2

в существенно более мягких условиях, чем в типичных реакциях свободно-радикального бромирования алканов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.И. Ивлеву (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg) за полезные дискуссии в области строения тетрафторброматов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christe K.O., Schack C.J. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1852–1858. doi 10.1021/ic50090a015
2. Shishimi T., Hara S. *J. Fluorine Chem.* **2014**, *168*, 55–60. doi j.jfluchem.2014.08.019
3. Ivlev S., Woidy P., Sobolev V., Gerin I., Ostvald R., Kraus F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2846–2850. doi 10.1002/zaac.201300290
4. Ivlev S.I., Karttunen A.J., Ostvald R., Kraus F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2593–2598. doi 10.1002/zaac.201500647
5. Ivlev S., Sobolev V., Hoelzel M., Karttunen A.J., Müller T., Gerin I., Ostvald R., Kraus F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6261–6267. doi 10.1002/ejic.201402849
6. Sobolev V.I., Filimonov V.D., Ostvald R.V., Radchenko V.B., Zherin I.I. *J. Fluorine Chem.* **2016**, *192*, 120–123. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.10.022
7. Ivlev S.I., Buchner M.R., Kattunen A.J., Kraus F. *J. Fluorine Chem.* **2018**, *215*, 17–24. doi 10.1016/j.jfluchem.2018.08.009
8. Naumann D., Lehmann E. *J. Fluorine Chem.* **1975**, *5*, 307–321. doi 10.1016/S0022-1139(00)81710-8
9. Hagooley Y., Rozen S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1114–1117. doi 10.1021/ol3000348
10. Jiang X., Shen M., Tang Y., Li C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 487–489. doi 10.1016/j.tetlet.2004.11.113
11. Nishina Y., Morita J., Ohtani B. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2158–2162. doi 10.1039/C2RA22197G
12. Smirnov V.V., Zelikman V.M., Beletskaya I.P., Golubeva E.N., Tsvetkov D.S., Levitskii M.M., Kazankova M.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 962–966. doi 10.1023/A:1020889209717
13. Nishina Y., Ohtani B., Kikushima K. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1663–1667. doi 10.3762/bjoc.9.190
14. Rozen S. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2691–2707. doi 10.1002/adsc.201000482
15. Farooq U., Ali Shah A.-H., Wirth T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1018–1029. doi 10.1002/anie.200805027
16. Ochiai M., Miyamoto K., Kaneaki T., Hayashi S., Nakanishi W. *Science*. **2011**, *332*, 448–451. doi 10.1126/science.1201686
17. Olah G.A., Wu A.H., Farooq O. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1463–1465. doi 10.1021/jo00267a046

# Unusual Mild and Selective Bromination of Some *n*-Alkanes by Barium Tetrafluorobromate

V. I. Sobolev<sup>a, \*</sup>, R. V. Ostvald<sup>b</sup>, I. I. Zherin<sup>b</sup>, T. V. Shushpanova<sup>c, \*\*</sup>, and V. D. Filimonov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> JSC Tomsk Petroleum Institute, prosp. Mira, 72, Tomsk, 634027 Russia

\*e-mail: sobolev1989@gmail.com; nipineft@tomsknpi.ru

<sup>b</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, prosp. Lenina, 30, Tomsk, 634050 Russia

<sup>c</sup> Mental Health Research Institute «Tomsk National Research Medical Center of the Russian Academy of Sciences», ul. Aleutskaya, 4, Tomsk, Russia 634014

\*\*e-mail: shush59@mail.ru; mental@tnimc.ru

Received December 1, 2020; revised December 10, 2020; accepted December 14, 2020

Ba(BrF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is brominating agent to hexane, octane, and decane. The reaction conducts under very mild conditions at –25–20°C and provide mostly corresponding 2-bromoalkanes.

**Keywords:** barium tetrafluorobromate, bromination, alkanes