

溴代稠环芳烃的氧化溴化法合成

王海洋* 臧娜 赵素娟 王广兴 王海波 蔡洪涛

(中钢集团鞍山热能研究院有限公司 鞍山 114044)

摘要 以 HBr/H₂O₂ 为溴化体系,采用氧化溴化法合成了 6 种稠环芳烃的溴化物。合成反应无需催化剂,通过控制反应温度和溴化试剂用量,可以在稠环芳烃化合物的活性位选择性地单溴化或双溴化,产率可达 51.1% ~ 94.2%。产品经熔点和 ¹H NMR 法确认,合成操作简单安全,环境污染少,有工业应用前景。

关键词 稠环芳烃,氧化溴化,选择性,环境友好

中图分类号:O625.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)11-1340-03

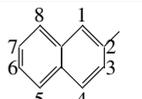
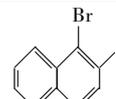
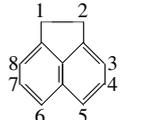
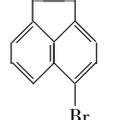
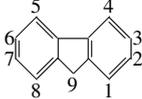
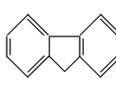
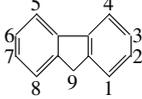
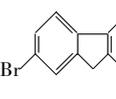
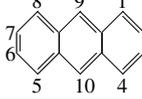
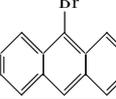
DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00552

芳卤化合物不仅可用作溶剂、杀虫剂和植物生长激素,而且还是药物、染料、香料和炸药合成的重要中间体^[1]。卤代稠环芳烃还在有机光电领域有广泛应用^[2-5]。在有机物的卤化反应中,因溴化反应的选择性较好、产物活性较高而有重要的实用价值。溴素与芳香化合物的亲电取代溴化虽然是工业上获得芳香溴化物的常用方法,但该法的固有缺点是反应中有一半溴素生成了腐蚀性的副产物 HBr,溴素的理论利用率只有 50%,存在严重的资源浪费^[6]。另外,该反应常需加入金属粉屑或金属溴化物等 Lewis 酸作为催化剂,更进一步造废渣污染。NBS 等溴素衍生物的溴化试剂虽可改善溴化反应选择性,但其制备相对复杂且会产生废液污染,不符合绿色化学的发展方向^[7]。因此,开发环境友好的原子经济性芳香化合物的溴化工艺有重要意义。本文以 HBr/H₂O₂ 为溴化体系,考察了不同芳烃的氧化溴化法。

不同稠环芳烃的氧化溴化反应条件及收率列于表 1。

表 1 不同芳烃的氧化溴化反应收率

Table 1 Reaction yield of bromination of aromatic hydrocarbons

Entry	Substrates ^a	Conditions	Product	Yield ^b /%
1	 1a	HBr(1.6 eq.), H ₂ O ₂ (1.6 eq.), CH ₃ OH(70 mL), 0 ~ 5 °C, 8 h	 1b	94.2
2	 2a	HBr(1.6 eq.), H ₂ O ₂ (1.6 eq.), CHCl ₃ (80 mL), 0 ~ 5 °C, 6 h	 2b	77.3
3	 3a	HBr(1.2 eq.), H ₂ O ₂ (1.2 eq.), CHCl ₃ (80 mL), 0 ~ 5 °C, 14 h	 3b	83.5
4	 4a	HBr(3 eq.), H ₂ O ₂ (3 eq.), CHCl ₃ (80 mL), 20 ~ 25 °C, 8 h	 4b	91.2
5	 5a	HBr(1.2 eq.), H ₂ O ₂ (1.2 eq.), CHCl ₃ + MeOH(1:1, 100 mL), 0 °C, 10 h	 5b	88.4

Continued on next page

continued from previous page

Entry	Substrates ^a	Conditions	Product	Yield ^b /%
6		HBr (2.3 eq.), H ₂ O ₂ (2.3 eq.), CHCl ₃ + MeOH(1:1, 100 mL), 20 ~ 25 °C, 8 h		91.8
7		HBr (2.3 eq.), H ₂ O ₂ (2.3 eq.), CHCl ₃ (70 mL), 20 ~ 25 °C, 8 h		51.1
8		HBr (1.2 eq.), H ₂ O ₂ (1.2 eq.), CHCl ₃ + MeOH(1:1, 160 mL), 5 ~ 10 °C, 12 h		86.2
9		HBr (2.5 eq.), H ₂ O ₂ (2.5 eq.), CHCl ₃ + MeOH(1:1, 160 mL), 20 ~ 25 °C, 8 h		90.3

a. 100 mmol; b. isolated yield.

由于萘环中各个 C 原子的 p 轨道的重叠程度不完全相同, π 电子云的分布不完全均等, 其中萘环中 4 个共用 C 原子的邻位 C 上电子云密度最高, 因而其溴化反应主要发生在 α 位。茚环上 C 原子的电荷密度是 $C_1 > C_4 > C_3 > C_2$ ^[8], 对它的亲电溴化反应主要发生在 C_2 和 C_7 位。虽然蒽环和菲环分别为直线稠合和角式稠合, 但二者分子中的 3 个苯环是共平面的, 均具有芳香大 π 键, 反应主要发生在 9, 10 位上, 产物比较稳定。在菲的溴化产物中, HPLC 上显示 2 个产物峰。但经碱处理后, 又变为 1 个产物峰, 并不因溴化试剂用量而改变。经过结构确认, 碱处理后消失掉的产物是 9, 10-二溴-9, 10-二氢菲。说明在其溴化过程中存在菲的 9 位亲电取代溴化和 9, 10 位 Br 加成 2 种反应, 由于加成反应产物不稳定, 易在碱性条件下脱掉 HBr, 得到 9-溴菲。因屈环上 C 原子的亲电 Br 化取代活性是 $C_6 > C_1 > C_4 > C_5 > C_3 > C_2$ ^[9], C_6 、 C_{12} 位上 H 相对活泼且空间位阻较小, 因而溴化反应主要发生在 C_6 、 C_{12} 上。

在上述底物的溴化反应中, 反应溶剂多为 CHCl₃。当反应底物在 CHCl₃ 中溶解度较小时, 则用 CHCl₃/MeOH 混合溶剂。通过控制反应温度和调节 HBr/H₂O₂ 与底物的摩尔比可分别选择性生成单溴化和二溴化产物, 其位置选择性较好 (Entry 3, 4, 5, 6, 8, 9)。

实验部分

2-甲基萘(鞍钢化工总厂, 96%), 蒽、屈(鞍山惠丰化工厂, 95%), 茚、蒽、菲(鞍山天长化工, 95%), 氢溴酸(山东天信化工有限公司, 48%)和双氧水(辽阳鸿利化工有限公司, 27% ~ 30%), 以上试剂均为工业品; 氯仿、甲醇、乙醇、甲苯、二甲苯和石油醚均为分析纯试剂。

Waters2487 型液相色谱仪(美国 waters 公司); AVANCE500 型核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER); XT-4 型双目显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); GC-14B 型气相色谱仪(日本岛津公司)分别用产物的结构表征和纯度分析。

稠环芳烃的溴化: 100 mmol 芳烃溶于一定量溶剂中(具体配比见表 1), 加入氢溴酸(48%), 控制温度滴加双氧水(27.5%)。滴毕, 控温反应, HPLC 监测反应底物消失后, 加入饱和 K₂CO₃ 溶液及食盐水洗涤有机层, 有机层加无水 Na₂SO₄ 干燥。减压回收溶剂后, 剩余物经减压蒸馏, 收集 134 ~ 136 °C/1.33 kPa 馏份, 为产物 1b; 在石油醚(沸程 60 ~ 90 °C) 中重结晶得 2b; 在甲苯中重结晶得 3b 和 4b; 在乙醇中重结晶得 5b 和 7b; 在二甲苯中重结晶得 6b、8b 和 9b。

溴化产物熔点和其结构的 ¹H NMR 表征:

产物 1b: ¹H NMR (CDCl₃), δ : 2.71 (Ar-CH₃, 3H), 7.48 (ArH—, 1H, H₃), 7.55 (ArH, 1H, H₆), 7.63 (ArH, 1H, H₇), 7.76 (ArH, 1H, H₄), 7.83 (ArH, 1H, H₅), 8.39 (ArH, 1H, H₈)。

产物 2b: ¹H NMR (CDCl₃), δ : 3.32 (ArCH₂—, 2H, H₁), 3.39 (ArCH₂—, 2H, H₂), 7.12 (ArH, 1H, H₃), 7.31 (ArH, 1H, H₈), 7.54 (ArH, 1H, H₇), 7.64 (ArH, 1H, H₄), 7.75 (ArH, 1H, H₆); mp 54 ~ 55 °C (54 ~ 56 °C)。

产物 **3b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 3.89 (Ar—CH₂—Ar, 2H), 7.33 (ArH, 1H, H₇), 7.38 (ArH, 1H, H₆), 7.50 (ArH, 1H, H₃), 7.54 (ArH, 1H, H₈), 7.64 (ArH, 1H, H₁), 7.68 (ArH, 1H, H₄), 7.76 (ArH, 1H, H₅); mp 112 ~ 115 °C (112 ~ 114 °C)。

产物 **4b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 3.82 (Ar—CH₂—Ar, 2H), 7.47 (ArH, 2H, H_{3,6}), 7.55 (ArH, 2H, H_{1,8}), 7.64 (ArH, 2H, H_{4,5}); mp 164 ~ 167 °C (165 ~ 167 °C)。

产物 **5b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.46 (ArH, 2H, H_{2,7}), 7.56 (ArH, 2H, H_{3,6}), 7.95 (ArH, 2H, H_{4,5}), 8.39 (ArH, 1H, H₁₀), 8.48 (ArH, 2H, H_{1,8}); mp 98 ~ 100 °C (97 ~ 100 °C)。

产物 **6b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.58 ~ 7.61 (ArH, 4H, H_{2,3,6,7}), 8.52 ~ 8.56 (ArH, 4H, H_{1,4,5,8}); mp 221 ~ 223 °C (222 ~ 225 °C)。

产物 **7b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 5.69 (Ar—CH—CH—Ar, 2H, H_{9,10}), 7.17 (ArH, 2H, H_{3,6}), 7.25 (ArH, 4H, H_{1,2,7,8}), 7.64 (ArH, 2H, H_{4,5}); mp 65 ~ 66 °C (65 ~ 66 °C)。

产物 **8b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.65 (ArH, 2H, H_{1,12}), 7.77 (ArH, 4H, H_{3,4,9,10}), 8.45 (ArH, 2H, H_{5,11}), 9.01 (ArH, 2H, H_{2,8}), 9.15 (ArH, 1H, H₇); mp 154 ~ 55 °C (153.5 ~ 155 °C)。

产物 **9b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.77 (ArH, 4H, H_{3,4,9,10}), 8.45 (ArH, 2H, H_{5,11}), 8.72 (ArH, 2H, H_{1,7}), 9.01 (ArH, 2H, H_{2,8}); mp 254 ~ 256 °C (255 ~ 256 °C)。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Guofu, WANG Yong, DING Chengrong, *et al.* Recent Advances in Oxybromination of Aromatic Compounds [J]. *Chinese J Org Chem*, 2011, **31**(6): 804-813 (in Chinese).
张国富, 王涌, 丁成荣, 等. 芳香化合物氧化溴化研究进展 [J]. *有机化学*, 2011, **31**(6): 804-813.
- [2] WANG Angang, JIANG Wenfeng, WANG Huilong, *et al.* Synthesis of 2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-Spirobifluorene [J]. *Petrochem Technol*, 2007, **36**(9): 930-934 (in Chinese).
王安钢, 姜文凤, 王慧龙, 等. 2,2',7,7'-四溴-9,9'-螺二芴的合成 [J]. *石油化工*, 2007, **36**(9): 930-934.
- [3] Daniel David, Adam Fennimore, Gao Weiyang. Deuterated Compounds for Electronic Applications; US, 20110037057. A1 [P]. 2011-01-77.
- [4] Tuan Chishen, Tsai Zongwei, Hsu Ssling. Phenanthrene Compounds; US, 20050176952. A1 [P]. 2005-08-11.
- [5] Wu Weishi, Herron Norman, Vsevolod Rostortsev. Chrysene Compounds for Blue or Green Luminescent Applications; US, 20110215715. A1 [P]. 2011-09-08.
- [6] Punita V V, Anjani K B, Gadde Ramachandraiah. Environmentally Benign Chlorination and Bromination of Aromaticamines, Hydrocarbons and Naphthols [J]. *Tetrahed Lett*, 2003, **44**: 4085-4088.
- [7] QI Zhaobin. Study on the Halogenate Reaction of Substituent Aromatic Hydrocarbon [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006 (in Chinese).
齐兆彬. 取代芳烃的选择性卤代反应研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [8] Titinchi S J J, Kamounah F S, Abbo H S, *et al.* The Synthesis of Mono- and Diacetyl-9H-fluorenes [J]. *ARKIVOC*, 2008 (VIII): 91-105.
- [9] Archer W J, Taylor R, Core P H, *et al.* Protiodetritiation of Chrysene [J]. *J Chem Soc Perkin Trans II*, 1980: 1828-1831.

Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Oxybromination

WANG Haiyang*, ZANG Na, ZHAO Sujuan, WANG Guangxing, WANG Haibo, CAI Hongtao
(*Sinosteel Group Anshan Research Institute of Thermo-energy, Anshan 114044, China*)

Abstract A simple and efficient method has been developed for the oxybromination of six kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons with the use of aqueous hydrobromic acid and hydrogen peroxide. The method requires no catalysts, and achieves bromination *via* the *in situ* generated active bromine. By controlling the reaction temperature and the amount of bromination agent, the reaction can obtain the monobromination or dibromination of polycyclic aromatic hydrocarbons with a yield of 51.1% ~ 94.2%. The oxybromination method is simple, safe, environmental friendly, and suitable for industrial production. The obtained products have been characterized by melting point measurement and $^1\text{H NMR}$.

Keywords polycyclic aromatic hydrocarbons, oxybromination, selectivity, environment friendly