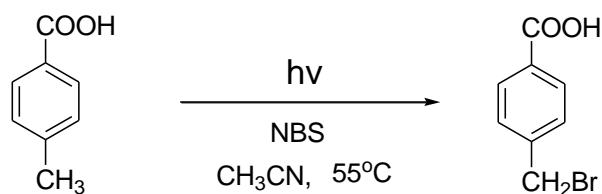


## 4-溴甲基苯甲酸的制备

### 反应式



### 仪器

配套回流装置、紫外/微波多功能合成萃取仪、展开缸、点样管、紫外灯、紫外/微波多功能合成萃取仪

### 药品

4-甲基苯甲酸、N-溴代丁二酰亚胺 (NBS)、乙腈、环己烷、乙酸乙酯：石油醚 (1: 5 体积比)、乙醇、环己烷、DMSO(氘代试剂)

### 实验步骤

#### 1. 光化学反应

往 25 mL 圆底烧瓶里，加入 0.54g (4 mmol) 4-甲基苯甲酸、0.71g (4 mmol) NBS、5 mL 乙腈和磁子。将圆底烧瓶放置在紫外/微波多功能合成萃取仪腔体内，安装回流装置。设置微波功率 250W，加热 1min 让体系温度升到 55°C，55°C 保持 8min；紫外灯功率 100 W，磁子转速 250 r/min。通冷却水。启动反应。反应后得到大量沉淀。

#### 2. 反应后处理

将烧瓶转移至冰水浴中冷却。抽滤。用环己烷洗涤 (3x2mL) 后，再用 20mL 水分 2 次洗涤除掉副产物丁二酰亚胺。最后依次用 2mL 水和 2mL 环己烷洗涤；再重复用水和环己烷洗涤操作一次。

将产物转移至称重的表面皿上，放入烘箱 (设置 60°C) 烘干 20min 后称量。

#### 3. 产物纯度测定

乙酸乙酯溶解少量产物，产物点在薄层板上，体积比 1:5 的乙酸乙酯和石油醚混合液 2mL 和 2 滴乙醇为展开剂，在展开缸上展开。对比产物的  $R_f$  和对溴甲基苯甲酸标样的  $R_f$  值，初步判断产物纯度。利用  $^1\text{H NMR}$  确定其结构。

---

### 思考题

- (1) 该实验使用乙腈作为溶剂，而非传统的四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ )。请结合“绿色化学”理念，分析使用乙腈的优势，并推测能否使用乙醇做溶剂或水做溶剂？
- (2) 使用 NBS 进行溴化反应时具有反应条件温和、选择性好、收率高、产物容易分离等优点，为什么？若直接使用过量  $\text{Br}_2$  代替 NBS，可能会生成哪些副产物？
- (3) 该反应在白光照射，水浴加热下也能进行反应，光照和加热分别作用是什么？
- (4) 实验后处理中，先用环己烷洗涤沉淀，再用水溶解丁二酰亚胺。请说明环己烷和水在洗涤步骤中的作用差异，洗涤顺序可以颠倒吗。
- (5) 对甲基苯甲酸的苄基溴化反应生成的苄基自由基具有共振结构。请画出该自由基的共振式，并结合共振理论解释为何该反应比简单烷烃的溴化反应更易在温和条件下进行。

### 文献

[1] Carlos F. Marcos,<sup>\*</sup> Ana G. Neo, Jesus D' íaz, and Sonia Martínez-Caballero, A Safe and Green Benzylic Radical Bromination Experiment, J. Chem. Educ. 2020, 97, 582-585.