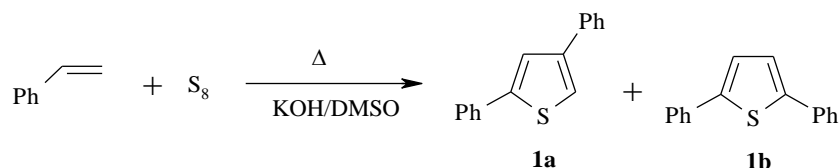


СИНТЕЗ ДИФЕНИЛТИОФЕНОВ ИЗ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ И СТИРОЛА ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ключевые слова: 2,4- и 2,5-дифенилтиофены, стирол, элементарная сера, микроволновое облучение.

Тиофен и его замещенные, в частности, дифенилтиофены, находят широкое применение в практике, а также продолжают привлекать внимание исследователей как реакционноспособные строительные блоки для органического синтеза [1–3]. Одним из подходов к синтезу дифенилтиофенов является реакция элементарной серы со стиролом. К сожалению, она неселективна: при нагревании (140–230 °С) элементарной серы со стиролом образуется сложная смесь ациклических и циклических (2,4-дифенилтиофен, 2,4-дифенилтиофан, 2,5-дифенил-1,4-дитиан, 2,5-дифенил-2,3-дегидродитиан) продуктов, среди которых преобладают каучукоподобные полисульфидные олигомеры и полимеры [4–6]. Повышение селективности синтеза дифенилтиофенов из стирола и элементарной серы остается нерешенной задачей.

Мы нашли, что стирол взаимодействует с элементарной серой в сверхосновной системе КОН – ДМСО [7] в присутствии гидрохинона под воздействием микроволнового облучения (600 Вт, 4 мин) и образует 2,4- и 2,5-дифенилтиофены **1a,b** с суммарным выходом 30% (не оптимизирован) и при их соотношении 1:12.



Без микроволнового облучения при нагревании (85–90 °С, 6 ч) элементарной серы и стирола в системе КОН–ДМСО–гидрохинон дифенилтиофены не образуются (возвращается непрореагировавший стирол).

В отсутствие гидрохинона реакция протекает менее селективно: наряду с тиофенами **1a,b** в реакционной смеси методом ГХ–МС идентифицированы бис(2-фенилэтил)сульфид, бис(2-фенилэтил)дисульфид, 1,4-дифенилбутадие-1,3 и 1,3,5-трифенилбензол.

Таким образом, микроволновое воздействие в реакции стирола с элементарной серой открывает новый подход к синтезу 2,5-дифенилтиофена. Препаративные возможности и механизм реакции изучаются.

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX 400 (400 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры записаны на приборе Hewlett-Packard HP 5971A при энергии ионизации ЭУ, 70 эВ. Для микроволнового облучения использовалась бытовая микроволновая печь Samsung 181 DNR.

2,4- и 2,5-Дифенилтиофены. Смесь 2.08 г (20 ммоль) стирола, 0.8 г (25 ммоль) элементарной серы, 0.02 г гидрохинона (~1% от стирола), 2.8 г (50 ммоль) КОН, 0.5 мл H₂O и 20 мл ДМСО облучают в микроволновой печи (мощность 600 Вт, 4 мин). Реакционную смесь охлаждают, разбавляют ~20 мл воды, экстрагируют бензолом (15 мл × 5), бензольные вытяжки трижды промывают водой, сушат поташом. Бензол удаляют при пониженном давлении, остаток сушат в вакууме. Получают 0.68 г (30%) дифенилтиофенов **1a,b** в соотношении 1:12 (данные ГХ–МС), кристаллы желтого цвета, растворимые в бензоле, диоксане, эфире. Найдено, %: С 80.98; Н 5.27; S 13.60. C₁₆H₁₂S. Вычислено, %: С 81.32; Н 5.12; S 13.57.

2,4-Дифенилтиофен (1a). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 236 [M]⁺ (100), 191 (14), 165 (5), 134 (5), 121 (9), 105 (2), 89 (6), 77 (7), 63 (10), 51 (7), 39 (7).

2,5-Дифенилтиофен (1b). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 236 [M]⁺ (100), 202 (10), 189 (5), 134 (7), 121 (19), 115 (8), 101 (6), 89 (6), 77 (11), 63 (6), 51 (8), 39 (5). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.31 (2H, с, H-3(4)), 7.33–7.38 (4H, м, *m*-C₆H₅), 7.43–7.46 (4H, м, *o*-C₆H₅), 7.65–7.69 (2H, м, *p*-C₆H₅).

Работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ (грант НШ-5444.2006.3), а также при поддержке РФФИ (грант 05-03-32859).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Получение и свойства органических соединений серы*, под ред. Л. И. Беленького, Химия, Москва, 1998, 560 с.
2. I. Collins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2845 (2000).
3. R. A. Stockman, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **99**, 161 (2003).
4. М. Г. Воронков, М. С. Вязанкин, Э. Н. Дерягина, А. С. Нахманович, В. А. Усов, *Реакции серы с органическими соединениями*, Наука, Новосибирск, 1979, 363 с.
5. A. Ahmed, L.-Ph. Blanchard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1225 (1984).
6. А. В. Гонюк, Д. Р. Шарафутдинов, Ю. Я. Ефремов, И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Л. Коршунов, Л. А. Аверко-Антонович, Б. Я. Тейтельбаум, *Высокомолекулярное соед.*, **33А**, 298 (1991).
7. Б. А. Трофимов, *Современные проблемы органической химии*, **14**, 131 (2004).

**С. В. Ясько, Н. А. Корчевин, Н. К. Гусарова,
Т. И. Казанцева, Н. А. Чернышева, Л. В. Клыба,
Б. А. Трофимов**

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: gusarova@irioch.irk.ru*

Поступило 22.08.2006