

Э. Н. Дерягина, Э. Н. Сухомазова, Е. П. Леванова

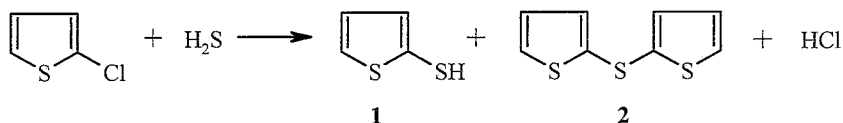
ГАЗОФАЗНАЯ РЕАКЦИЯ 2-ХЛОРТИОФЕНА С СЕРОВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ*

Исследовано влияние метанола и этанола на направление газофазной реакции 2-хлортиофена с сероводородом, которая приводит к 2-тиофентиолу и бис(2-тиенил)сульфиду. Установлено, что метанол существенно интенсифицирует реакцию и повышает ее селективность по тиолу даже при более высоких температурах, чем без инициатора. Лучшие условия достигнуты при 570 °С в присутствии 10 мол.% метанола — конверсия 2-хлортиофена в реакции с сероводородом достигает 98%, а выход тиофентиола 43% превышает выход бис(2-тиенил)сульфида (31%). В отсутствие метанола 2-тиофентиол образуется только при 510–540 °С с выходом лишь 17%, основным же продуктом реакции является указанный сульфид (выход 52%); конверсия 2-хлортиофена не превышает 54%.

Ключевые слова: бис(2-тиенил)сульфид, тиофен, 2-тиофентиол, 2-хлортиофен, иницирование, газофазный синтез.

Прямой газофазный синтез 2-тиофентиола (1) основан на реакции сероводорода с 2-хлортиофеном при 510–540 °С [1–2]:

Схема 1

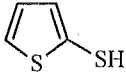
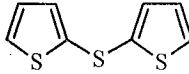
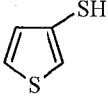
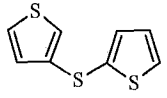

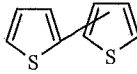


Однако в этих условиях тиол 1 образуется с выходом лишь 17%, основным же продуктом реакции является бис(2-тиенил)сульфид (2) (выход 52%). При этом конверсия 2-хлортиофена не превышает 54%. При 540 °С и выше возрастает выход сульфида 2 и ускоряются побочные процессы восстановления 2-хлортиофена в тиофен и образования битиофенов. В присутствии 0.5 мол.% диметилселенида удается повысить селективность образования 2-тиофентиола при 100% конверсии 2-хлортиофена. Однако выход тиола 1 при этом не превышает 10% (при выходе сульфида 2 1%) вследствие значительного восстановления 2-хлортиофена в тиофен (выход 46%).

С целью повышения селективности образования 2-тиофентиола при взаимодействии 2-хлортиофена с сероводородом мы ввели в реакцию метанол, который является более сильным донором атомов водорода, чем сероводород. Это обусловлено большей стабильностью алкоксильных радикалов, которые легко превращаются в карбонильные соединения [3]. Для сравнения исследовано влияние этанола на протекание реакции 2-хлортиофена с сероводородом (табл. 1, 2).

* Посвящается академику М. Г. Воронкову в связи с его 80-летием.

Газофазная реакция 2-хлортиофена с сероводородом в присутствии метанола*

Опыт	MeOH, мол. %	Температура, °C	Конверсия 2-хлортиофена, %	Выход продуктов реакции, % на взятый (вступивший) в реакцию 2-хлортиофен**					
									
1	—	510	54.0	(16.0)	(52.0)	—	—	(10.0)	—
2	—	540	85.0	(10.3)	(63.5)	—	—	(13.0)	—
3	Me ₂ Se (0.5%)	500	100	(10.0)	(1.8)	(3.0)	(3.8)	(46.0)	(4.2)
4	5.0	490	44.6	1.9 (4.2)	35.9 (82.3)	—	—	—	—
5	5.0	510	47.5	3.4 (7.1)	39.4 (84.5)	—	—	—	—
6	5.0	530	54.0	11.1 (20.5)	37.8 (70.8)	—	—	—	—
7	5.0	550	83.3	24.5 (29.3)	50.0 (60.8)	—	2.0 (2.5)	2,7 (3.2)	—
8	5.0	570	97.9	32.4 (33.6)	25.2 (26.0)	—	2.5 (3.1)	19.2 (24.3)	2.3 (3.0)
9	10.0	490	25.0	—	2.5 (89.5)	—	—	—	—
10	10.0	510	32.1	6.4 (20.0)	27.3 (64.5)	—	—	—	—
11	10.0	530	53.4	13.1 (24.5)	30.0 (55.9)	—	—	—	—
12	10.0	550	82.88	19.2 (25.2)	43.3 (54.3)	—	—	—	—
13	10.0	570	97.9	42.1 (43.0)	31.1 (31.8)	2.6 (2.7)	3.0 (3.1)	14.9 (15.2)	—
14	10.0	590	100.0	22.6	12.6	8.0	3.8	22.6	4.4
15	25.0	490	19.6	—	16.0 (81.8)	—	—	—	—
16	25.0	510	36.6	5.3 (14.5)	24.2 (66.1)	—	—	—	—
17	25.0	530	52.5	11.4 (21.9)	29.9 (56.0)	—	—	0.9 (1.9)	—
18	25.0	550	59.6	16.2 (27.4)	31.1 (52.8)	—	—	2.9 (3.4)	—

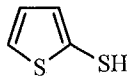
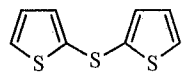
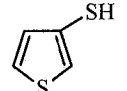
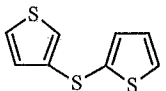

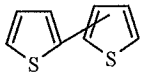
19	25.0	570	96.6	38.4 (38.9)	40.0 (40.7)	1.8 (1.9)	2.4 (2.5)	7.4 (7.7)	1.2 (1.3)
20	50.0	570	68.3	23.8 (35.0)	33.5 (48.9)	–	–	6.5 (9.5)	–
21	50.0	590	94.5	37.3 (40.5)	26.5 (28.3)	1.5 (1.6)	2.8 (3.0)	15.4 (16.6)	–
22	50.0	610	99.2	25.5 (26.8)	17.7 (18.8)	10.2 (10.7)	7.1 (7.6)	21.1 (22.4)	1.0 (1.0)

* Соотношение 2-хлортиофен : H₂S 1:2.5, время контакта реагентов 60–70 с.

** В опытах 3 и 14 образуется также 1.5 и 8.0% дитиенотиофена соответственно.

Таблица 2

Газофазная реакция 2-хлортиофена с сероводородом в присутствии этанола*

Опыт	EtOH, мол. %	Температура, °C	Конверсия 2-хлортиофена, %	Выход продуктов реакции, % на взятый (вступивший) в реакцию 2-хлортиофен**					
									
1	10	550	92.4	22.9 (24.4)	52.9 (57.4)	–	0.8 (0.8)	4.1 (4.2)	0.8 (0.9)
2	10	570	98.0	28.4 (28.7)	39.3 (40.0)	–	3.7 (3.7)	13.4 (13.7)	2.4 (2.4)
3	10	590	100.0	16.3	8.6	2.6	6.4	37.2	7.1
4	25	550	67.4	13.4 (19.8)	40.0 (59.1)	0.6 (0.8)	0.9 (1.4)	2.6 (2.7)	3.2 (5.6)
5	25	570	88.0	21.6 (24.5)	48.1 (55.1)	0.8 (0.9)	1.1 (1.1)	6.1 (7.0)	1.6 (1.7)
6	25	590	97.8	31.1 (31.6)	26.9 (27.4)	1.6 (1.7)	4.9 (5.0)	19.6 (20.2)	1.5 (1.8)

* Соотношение 2-хлортиофен : H₂S 1:2.5, время контакта реагентов 60–70 с.

** В опытах 2 и 3 образуется 2.4 и 11.4% дитиенотиофена соответственно.

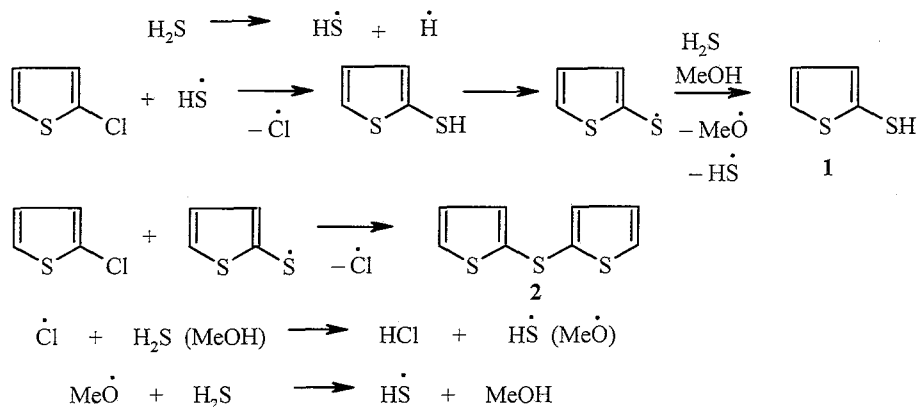
Реакция осуществлялась в пустотелой кварцевой трубке при скорости подачи 2-хлортиофена в смеси со спиртами 10 мл/ч и сероводорода 6 л/ч. Метанол добавляли в количестве 5, 10, 25 и 50 мол.%, этанол — 10 и 25 мол.%. Метанол в количестве 5 мол.% практически не влияет на протекание реакции 2-хлортиофена с сероводородом при 490–530 °С, в результате которой преимущественно образуется бис(2-тиенил)сульфид (**2**) при низкой конверсии 2-хлортиофена. Однако при 550–570 °С резко возрастает конверсия хлорпроизводного (до 98%), и 2-тиофентиол **1** при 570 °С становится основным продуктом реакции (выход тиола **1** 34%, сульфида **2** 26%). Одновременно образуются побочные продукты реакции, среди которых преобладает тиофен (24%).

В присутствии 10 мол.% метанола заметная конверсия 2-хлортиофена (25%) наблюдается уже при 490 °С, однако при этой температуре образуется только сульфид **2**. С повышением температуры до 590 °С конверсия 2-хлортиофена возрастает до 100%, увеличивается выход основных продуктов реакции — тиола **1** и сульфида **2**; при этом выход тиола превышает выход сульфида при 570–590 °С. Лучшие условия в присутствии 10 мол.% метанола достигнуты при 570 °С: конверсия 2-хлортиофена в реакции с сероводородом достигает 98%, а выход тиола **1** составляет 43% и превышает выход сульфида **2** (31%). При температуре выше 550 °С существенно ускоряется превращение 2-хлортиофена в тиофен (выход 15% при 570 °С и 22.6% при 590 °С). Появляются в незначительных количествах и такие побочные продукты реакции, как 3-тиофентиол, 2,3'-дителиенилсульфид, изомерные битиофены и дителиенотиофены. Их общий выход 7–12%.

В присутствии 25 мол.% метанола реакция по схеме 1 при 490 °С протекает также с селективным образованием только одного сульфида **2**. При этом конверсия 2-хлортиофена (19.6%) и выход сульфида **2** (16.0%) несколько ниже, чем в присутствии 10 мол.% метанола. Однако при 570 °С выходы тиола **1** и сульфида **2** становятся примерно равными (38.9 и 40.7% соответственно) при высокой конверсии 2-хлортиофена (96.0%). Положительным эффектом использования в реакции 25 мол.% метанола является снижение при 570 °С выхода тиофена до 7% и других побочных продуктов — до 5%. Использование 50 мол.% метанола ингибирует реакцию по схеме 1 при 570–610 °С, так как снижается выход основных продуктов тиолирования, а при 570 °С уменьшается конверсия исходного хлорида. При более высоких температурах появляются значительные количества побочных продуктов, вследствие чего выход основных продуктов тиолирования **1** и **2** снижается до 26.7 и 18.8% соответственно (табл. 1).

Присутствие этанола (10 или 25 мол.%, 550–590 °С) повышает конверсию 2-хлортиофена в реакции по схеме 1 до 100%, но снижает ее селективность, так как ускоряет побочные процессы разложения исходных соединений и конечных продуктов реакции. Выход же тиола **1** и сульфида **2** при 570 °С лишь 28 и 39% соответственно (табл. 2). Высокая селективность реакции по 2-тиофентиолу в присутствии метанола (схема 1) обусловлена, по-видимому, тем, что метанол, являющийся более сильным Н-донором, чем сероводород, препятствует образованию 2-тиенилтиольных радикалов из тиола **1** и замедляет тем самым вторую стадию реакции — образование сульфида **2** согласно схеме 2:

Схема 2



С участием 2- и 3-тиенилтиильных радикалов по схемам 3 и 4 формируются такие побочные продукты реакции, как изомерные бис(тиенил)-сульфиды:

Схема 3

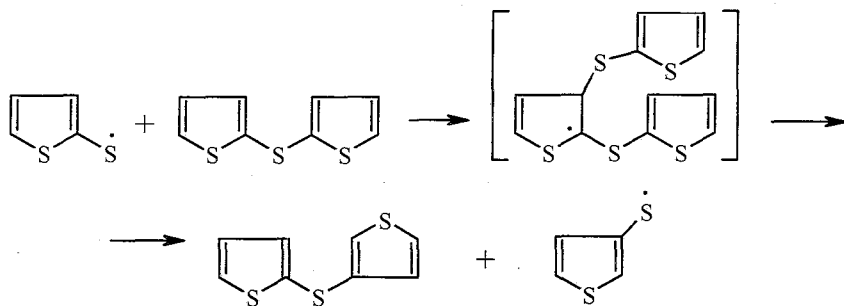
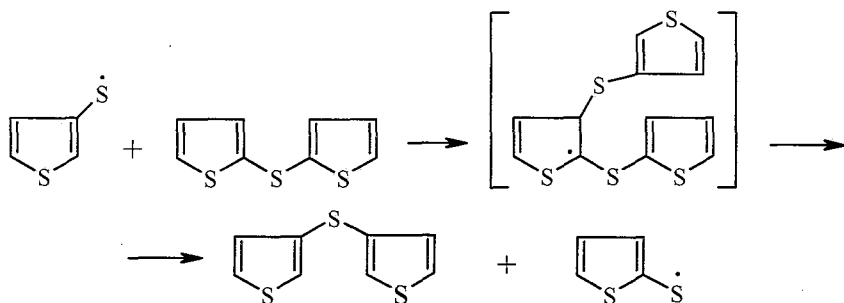


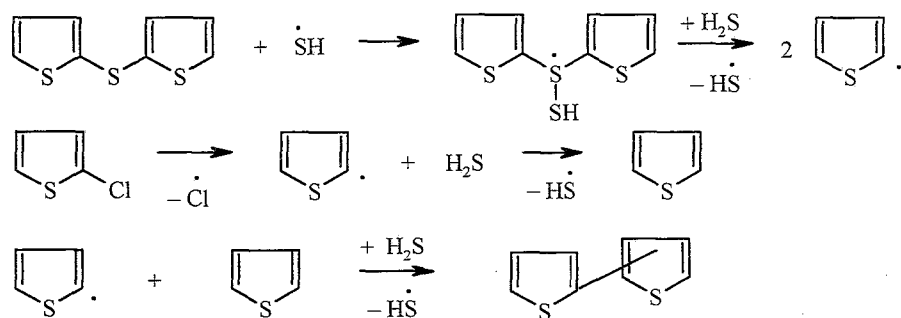
Схема 4



Поэтому выведение тиенилтиильных радикалов из реакций по схемам 3 и 4 с помощью метанола (схема 2) препятствует образованию побочных продуктов реакции на схеме 1. Тиофен в этих условиях образуется за счет частичной термической деструкции сульфида **2** с участием сульфгидрильных радикалов. Образующийся тиенильный радикал легко восстанавливается сероводородом в тиофен, а также участвует в формировании молекул дитиенилов по схеме 5:

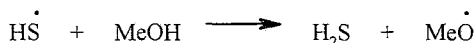
Кроме того, тиофен может быть продуктом термоллиза 2-хлортиофена за счет диссоциации связи C-Cl. При увеличении количества метанола в реакции 2-хлортиофена с сероводородом с 10 до 25 мол.% превращения по схеме 5 подавляются примерно в 2 раза.

Схема 5



Это может быть обусловлено выведением с помощью метанола по схеме 6 из реакции сульфгидрильных радикалов, разлагающих сульфид 2:

Схема 6



Менее селективным инициатором реакции по схеме 1 является этанол, который в условиях реакции, по-видимому, разлагается за счет разрыва связей C-C; он лишь частично выполняет роль донора атомов водорода, поэтому его не следует использовать с целью повышения эффективности и селективности реакции.

Результаты исследования влияния метанола на направление газофазной реакции 2-хлортиофена с сероводородом позволяют разработать технологию прямого эффективного синтеза 2-тиофентиола. Работа в этом направлении продолжается, так как она связана с производством катализатора осветления канифоли. Кроме того, найденный эффект целесообразно распространить на многие другие термические реакции с участием тиольных радикалов и их аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционные смеси анализировали хроматографическим сравнением с заведомыми образцами. Хроматограф ЛХМ-80-1 (колонка 3 × 2000 мм, жидкая фаза силикон ХЕ-60 и DC 550 на носителе Chromaton N-AW-HMDS, 5%), линейное программирование температуры колонки (12 град/мин). Газ-носитель гелий.

Реакции осуществляют в проточной системе, в помещенной в электропечь пустотелой кварцевой трубке (30 × 650 мм). При заданной температуре в реактор автоматическим дозатором подаются исходные реагенты со скоростью 10 мл/ч в потоке сероводорода (6 л/ч). Соотношение 2-хлортиофен:сероводород 1:2.5. Условия реакций и выходы продуктов реакций приведены в табл. 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Г. Воронков, Э. Н. Дерягина, А. С. Нахманович, Л. Г. Клочкова, *ХГС*, 712 (1974).
2. М. Г. Воронков, Э. Н. Дерягина, Л. Г. Клочкова, А. С. Нахманович, *ЖОрХ*, 12, 1515 (1976).
3. М. Г. Воронков, Э. Н. Дерягина, *Успехи химии*, 59, 1338 (1990).

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

Поступило в редакцию 30.01.2001