

КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОФЕНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ *n*-ОКТАН–ВОДА

© 2021 Т. В. Безбожная*, А. К. Любимова, В. Л. Лобачев

*Институт физико-органической химии и углекислоты имени Л. М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург 70, Донецк, 83114 Украина*

**e-mail: b.t.v@i.ua*

Поступило в Редакцию 15 сентября 2020 г.

После доработки 15 сентября 2020 г.

Принято к печати 27 сентября 2020 г.

Изучено влияние времени и температуры реакции, состава и концентрации окислительной смеси на степень превращения тиофена в двухфазной системе *n*-октан–водная фаза. Окислительная активность пероксикислот, генерируемых из пероксида водорода и кислот (трифторуксусной, муравьиной, азотистой), изменяется в ряду $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{HCOOH} > \text{HOONO}$. Добавки цетил(триметил)аммонийбромида замедляют окисление тиофена.

Ключевые слова: тиофен, окисление, пероксид водорода, муравьиная кислота, трифторуксусная кислота

DOI: 10.31857/S0044460X21010029

Строгая регламентация содержания серы в углеводородном сырье и продуктах его переработки, связанная с проблемами экологии и с эксплуатационными свойствами нефтепродуктов, делает актуальной задачу поиска экономически эффективных технологий снижения содержания общей серы в этих продуктах. Основными классами сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, являются тиолы, диалкил- и циклоалкилсульфиды, алкиларилсульфиды, а также гетероароматические соединения – производные тиофена [1].

Среди многочисленных методов снижения общего содержания серы в нефтепродуктах [1–4] большой интерес вызывает окислительное обессеривание в сочетании с последующей экстракцией образующихся в процессе окисления кислородсодержащих продуктов. Этот метод в отличие от гидроочистки [5] не требует больших количеств водорода, высоких температур и давления, отличается простотой аппаратного оформления и позволяет использовать более дешевые реагенты, такие как кислород воздуха, пероксид водорода в присутствии таких активаторов как муравьиная, уксусная, трифторуксусная кислоты, соли ко-

бальта, карбонат натрия, фосфорномолибденовая кислота и др. [1], образующих с H_2O_2 активные пероксосоединения и различные органические перекиси.

Известны работы как по окислительному обессериванию товарных нефтепродуктов, так и модельных смесей, в которых в качестве объектов окисления используют бензотиофен, дибензотиофен и их производные [5, 6]. Основной проблемой является окисление тиофена и его алкильных производных, скорость реакций которых с пероксидами значительно ниже, чем других органических серосодержащих соединений. Согласно работе [6], реакционная способность соединений серы в реакциях окисления растет с увеличением электронной плотности на атоме серы. Так, в системе H_2O_2 – HCOOH –декалин при 50°C окисляются только соединения, имеющие электронную плотность на атоме S выше 5.793 (бензотиофен, дибензотиофены, диарил- и алкиларилсульфиды). Тиофен и его алкилпроизводные (электронная плотность от 5.696 до 5.716) в этой системе (H_2O_2 /тиофен = 160 моль/моль) инертны.

В то же время установлено [5], что тиофен может быть эффективно окислен в системе *n*-гептан–H₂O₂–муравьиная кислота при непрерывной подаче воздуха в систему со скоростью барботирования 100 мл/мин. Константа скорости первого порядка расщедования тиофена в этой системе увеличивается от 0.004 до 0.02 мин⁻¹ при изменении температуры от 25 до 60°C. Показано также, что тиофен может быть окислен в системе H₂O₂–кислота в хлористом метиле при 20°C [7]. Скорость реакции уменьшается с увеличением рK_a кислоты в ряду CF₃CO₂H > CCl₃CO₂H > CHCl₂CO₂H > CH₂ClCO₂H > CH₃CO₂H.

Целью настоящей работы является поиск окислительной системы, изучение влияния природы окислителя (смеси пероксида водорода с муравьиной кислотой, трифторуксусной кислотой, и нитритом натрия) и условий окисления [время, температура реакции, концентрация окислителя, добавок цетил(триметил)аммонийбромида] на степень трансформации тиофена в модельной смеси *n*-октан–окислитель.

Среди карбоновых кислот RCOOH муравьиная и трифторуксусная кислоты наиболее часто используются как активаторы пероксида водорода в процессах окислительной десульфуризации. Реакции с их участием включают стадию образования из пероксида водорода и кислоты соответствующей пероксокислоты, которая затем реагирует с серосодержащим соединением [7–9].

В таблице приведены данные о степени превращения тиофена при 50°C в системе *n*-октан–H₂O₂–RCOOH. Найдены условия (опыты № 4, 5, 7–9), в которых удалось полностью окислить тиофен в течение 1.5–2 ч, при этом в системе с трифторуксусной кислотой этот эффект достигается при меньшей концентрации окислительной смеси по сравнению с муравьиной кислотой, что может быть объяснено более высокой кислотностью CF₃COOH (рK_a 3.75 и 0.23 соответственно [10]). Уменьшение температуры реакции от 50 до 30°C приводит к почти 5-кратному снижению эффективности окисления (ср. опыты № 9 и 11).

На рисунке приведены типичные результаты по кинетике расщедования тиофена в системе *n*-октан–H₂O₂–RCOOH. В условиях опыта № 10 константа скорости первого порядка равна (2.8±0.7)×10⁻³ мин⁻¹, в условиях опыта № 11 – (1.98±0.4)×10⁻³ мин⁻¹.

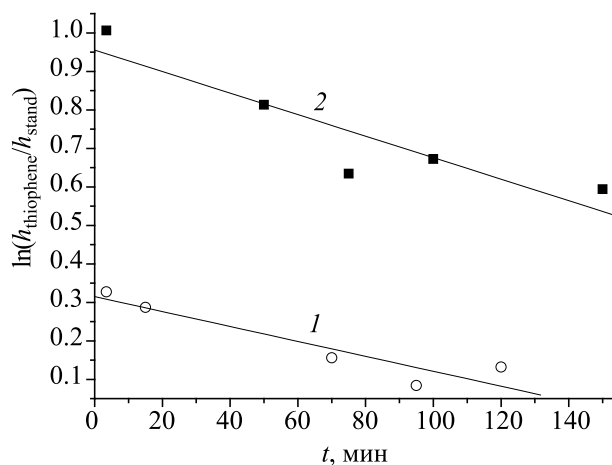
Степень превращения тиофена в системе *n*-октан–H₂O₂–RCOOH при 50°C

№ опыта	[тиофен]:[H ₂ O ₂]:[RCOOH], моль	Время, ч	η, %
Тиофен–H ₂ O ₂ –НСООН			
1	1:3.4:7.9	1.0	37
2	1:3.4:7.9	5.0	80
3	1:7:16.2	2.0	76
4	1:14:32.3	2.0	100
5	1:14:19	2.0	100
6	1:3.4:7.9	2.0	15 ^a
Тиофен–H ₂ O ₂ –CF ₃ COOH			
7	1:14:18.6	2.0	100
8	1:7:9.3	2.0	100
9	1:3.5:4.7	1.5	100
10	1:1.8:2.4	2.5	34
11	1:3.5:4.7	2.0	18 ^b

^a В присутствии 0.02 г СТАВ.

^b 30°C.

В процессе окислительной десульфуризации возникает проблема, связанная с низкой растворимостью тиофена в полярной водной фазе (окислительной смеси). Для повышения растворимости тиофена в водной фазе в систему вводили цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ). Реакция в присутствии СТАВ сопровождается повышенным пенообразованием и снижением степени превращения тиофена. По аналогии с данными работы [11] можно предположить, что для реакций окисления, протекающих одновременно в воде и мицеллярной фазе, снижение скорости окисления тиофена образующейся пероксокислотой связано с тем, что плохо растворимый в воде тиофен



Выполнение уравнения (1) для реакции окисления тиофена в условиях, приведенных в таблице. 1 – опыт № 11, 2 – опыт № 10.

частично связывается мицеллами, при этом его концентрация и, как следствие, скорость в водной фазе снижается. Пероксикислота в мицеллярную фазу практически не переходит, а вклад маршрута окисления тиофена в мицеллярной фазе намного меньше, чем в воде.

Ранее было показано, что нитрит-анионы являются эффективными активаторами пероксида водорода в реакциях окисления органических сульфидов, а также тиофена [9]. Пероксиазотистую кислоту генерировали *in situ* в системе $H_2O_2-HNO_2$ при pH 4.08. Установлено, что в системе *n*-октан–тиофен– $NaNO_2-H_2O_2$ –фосфатный буфер степень превращения тиофена за 2 ч составила 22% (тиофен: $NaNO_2:H_2O_2 = 1:1:1.1$), т. е. эффективность этой системы ниже, чем в случае пероксимуравьиной или перокситрифторуксусной кислоты.

После экстрагирования продуктов окисления из реакционной массы водой, а затем хлороформом из воды и его удаления при пониженном давлении было получено светло-желтое прозрачное масло, установить структуру которого по данным ЯМР не представлялось возможным, так как в нем содержалась смесь продуктов. Известно, что в отличие от замещенных тиофенов, бензотиофена, дибензотиофена, тиофен-1-оксид – первичный продукт окисления тиофена – является высокореакционноспособным соединением и легко вступает в реакцию дальнейшего окисления и реакцию Дильса–Альдера с образованием диастереомерных димеров S-оксида, которые также могут окисляться [7]. Остановить реакцию в условиях эксперимента на стадии образования тиофен-1-оксида нельзя. Ранее жидкие продукты при окислении тиофена в системе окисления $H_2O_2-HCOOH$ были получены в работе [12], которые, по данным масс-спектрометрии, были отнесены к тиофенсульфонам.

Таким образом, найдены окислительные системы на основе пероксида водорода и трифторуксусной или муравьиной кислот, позволяющие эффективно окислять тиофен в двухфазной системе *n*-октан–водная фаза при 50°C. Степень окисления тиофена зависит от природы окислителя, его концентрации и температуры реакции. Перокситрифторуксусная кислота обладает большей окислительной способностью, чем пероксимуравьиная кислота. Добавки СТАВ снижают скорость окисления тиофена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, 30%-ный раствор H_2O_2 , муравьиную кислоту, трифторуксусную кислоту, $NaNO_2$ марки Ч без дополнительной очистки. Цетилтриметиламмонийбромид (Merck) многократно перекристаллизовывали из смеси этанол–диэтиловый эфир (1:10), *n*-октан марки ХЧ, тиофен марки Ч очищали перегонкой, степень чистоты контролировали хроматографически. Для приготовления буферного раствора (pH 4.08) использовали водные растворы H_3PO_4 (0.002 М.) и KH_2PO_4 (0.064 М.), pH раствора контролировали с помощью pH-метра Radelkis OP-211/1.

Реакцию проводили в термостатируемом стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании. Первоначально в реактор вводили 5 мл *n*-октана, расчетное количество кислоты и тиофена. После термостатирования и энергичного перемешивания добавляли H_2O_2 и начинали отсчет времени. За изменением концентрации тиофена следили с помощью ГЖХ (хроматограф ЛХМ-80, детектор пламенно-ионизационный, колонка 2 м, неподвижная фаза 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW). В качестве внутреннего стандарта использовали *n*-октан. При проведении кинетических измерений через определенные промежутки времени после остановки перемешивания и расслоения системы из водной и органической фаз отбирали пропорциональные объемы проб и добавляли к ним 10 мл воды. Органическую фазу анализировали методом ГЖХ. Константу скорости первого порядка расщедования тиофена рассчитывали по формуле (1).

$$k = -\ln(h_{\text{тиофен}}/h_{\text{станд}})/t. \quad (1)$$

Здесь $h_{\text{тиофен}}$ – высота пика тиофена, $h_{\text{станд}}$ – высота пика *n*-октана. Обработку данных проводили по методу наименьших квадратов.

Степень превращения тиофена (η , %) рассчитывали по формуле (2).

$$\eta = ([\text{тиофен}]_0 - [\text{тиофен}])/[\text{тиофен}]_0 \times 100. \quad (2)$$

Здесь $[\text{тиофен}]_0$ и $[\text{тиофен}]$ – исходная и текущая концентрации тиофена.

В опытах со 100 %-ной конверсией тиофена с целью выделения продуктов окисления реакционную массу экстрагировали водой (3×5 мл), затем водный слой насыщали NaCl и экстрагировали хлороформом (3×5 мл). Объединенный экстракт

сушили сульфатом натрия. Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции записывали на приборе Bruker Avance 400 МГц в ДМСО- d_6 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов А.В., Тараканова А.В. // Рос. хим. ж. 2008. Т. 52. № 4. С. 32.
2. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C., Perez-Presas P., Fierro J.L.G. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. Vol. 85. N 7. P. 879. doi 10.1002/jctb.2371
3. Mjalli F.S., Ahmed O.U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al Nashef I.M. // Rev. Chem. Eng. 2014. Vol. 30. N 4. P. 337. doi 10.1515/revce-2014-0001
4. Jiang Z., Lu H., Zhangy Y., Li C. // Chinese J. Catal. 2011. Vol. 32. N 5. P. 707. doi 10.1016/S1872-2067(10)60246-X
5. Hussain F., Ahmad W., Ahmad I., Guo Sh. // Envir. Eng. Sci. 2019. Vol. 36. N 11. P. 1404. doi 10.1089/ees.2019.0204
6. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T. // Energy & Fuels. 2000. Vol. 14. N 6. P. 1232. doi 10.1021/ef000096i
7. Treiber A. // J. Org. Chem. 2002. Vol. 67. N 21. P. 7261. doi 10.1021/jo0202177
8. Sun X., Zhao X., Du W., Liu D. // Chinese J. Chem. Eng. 2011. Vol. 19. N 6. P. 964. doi 10.1016/s1004-9541(11)60078-5
9. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Рудаков Е.С. // Укр. хим. ж. 2013. Т. 79. № 5. С. 56.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.; Gordon A.J., Ford R.A. The Chemists Companion. New Yor; London; Sydney; Toronto: Wiley-Intersci. Publ., 1972.
11. Сигаева А.К., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В. // Вестн. Донецк. нац. унив. Сер. А Естественные науки. 2018. № 2. С. 89.
12. Ahmad W., Ahmad I., Yaseen M. // Korean J. Chem. Eng. 2016. Vol. 33. N 9. P. 2530. doi 10.1007/s11814-016-0099-1

Acid-Catalytic Oxidation of Thiophene by Hydrogen Peroxide in *n*-Octane–Water System

T. V. Bezbozhnaya*, A. K. Lyubimova, V. L. Lobachev

Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine

**e-mail: b.t.v@i.ua*

Received September 15, 2020; revised September 15, 2020; accepted September 27, 2020

The effect of the reaction time and temperature, composition and concentration of the oxidizing mixture on the degree of thiophene conversion in the *n*-octane–aqueous phase two-phase system was studied. The oxidative activity of peroxyacids generated from hydrogen peroxide and acids (trifluoroacetic, formic, nitrous) changes in the series $\text{CF}_3\text{COOOH} > \text{HCOOOH} > \text{HOONO}$. The addition of cetyl(trimethyl)ammonium bromide inhibit the oxidation of thiophene.

Keywords: thiophene, oxidation, hydrogen peroxide, formic acid, trifluoroacetic acid