

СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ

А.Б. Килимник, Е.С. Бакунин

Кафедра «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; chemistry@nnn.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: 2,2'-дибензтиазолилдисульфид; 2-меркаптобензтиазол; кислород; нитрит натрия; органические дисульфиды; пероксид водорода; переменный ток; хлор.

Аннотация: Рассмотрены основные химические и электрохимические способы получения органических дисульфидов. Выявлены преимущества и недостатки различных методов производства органических дисульфидов, в том числе 2,2'-дибензтиазолилдисульфида. Определено направление поиска новых технологических режимов получения органических дисульфидов на симметричном и асимметричном переменном токе.

Введение

Органические дисульфиды широко используются в промышленности. Они нашли применение в качестве ускорителей вулканизации, антиоксидантов и стабилизаторов в резиновых смесях, пластификаторов, промежуточных продуктов в процессах производства пигментов и инсектицидов, а также в качестве агентов для улучшения свойств топлив и смазочных масел. Промышленные способы получения органических дисульфидов включают окисление соответствующих меркаптанов различными химическими окислителями и отличаются друг от друга применяемыми окислителями и составом реакционной массы. Рассмотрим традиционные химические способы получения органических дисульфидов и электрохимические методы их синтеза на постоянном и переменном токе.

Синтез органических дисульфидов с использованием кислорода и кислородсодержащих окислителей

Рассмотрим некоторые примеры синтеза органических дисульфидов с использованием каталитических и некаталитических процессов окисления реагентов. Так, получение дитиазолилдисульфидов различного строения возможно каталитическим окислением 2-меркаптотиазолов кислородом или воздухом [1] при 333...353 К в этаноле, диметилформамиде, бензоле, толуоле и хлорбензоле в присутствии третичных аминов (0,1–20 % по весу от массы реакционной смеси) и солей тяжелых металлов. Димеризация 2-меркаптобензтиазола в водной среде с использованием чистого кислорода или кислорода воздуха, с высоким выходом по стадии окисления (97–98 %), может быть осуществлена также в присутствии дисульфоната фталоцианина кобальта при 333...358 К [2].

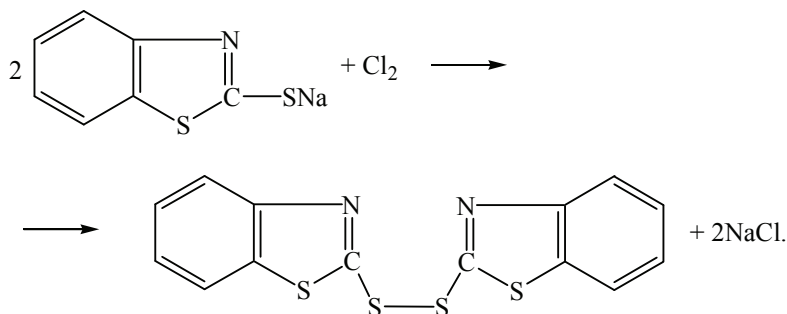
Предложен способ получения 2,2'-дитиазолилдисульфидов окислением 2-меркаптотиазолов, растворенных в алифатических спиртах (метанол, этанол, пропанол, бутанол и т.д. вплоть до C₁₀H₉OH), диметилформамиде и толуоле, ки-

слородом или газом, содержащим кислород при повышенном давлении кислорода 3...8 атм [3, 4] и температуре реакционного раствора 373...353 К. Лучшие результаты достигаются при использовании толуола и пропанола-2. Количество растворителя выбирают из расчета 200...1200 масс. % от массы взятого 2-меркаптотиазола. В качестве катализатора используют третичные амины: алифатические, циклоалифатические, ароматические или гетероциклические. Каталитическая активность аминов, как правило, возрастает с увеличением основности амина. Третичный амин вводят в количестве 0,1–20 % от массы реакционной смеси. Для повышения эффективности процесса применяют добавки органических соединений железа, например фталоцианин железа. Процесс осуществляют следующим образом. Кислород или кислородсодержащий газ пропускают через раствор, содержащий 2-меркаптотиазол, растворитель, органические соединения железа и третичный амин. Продукт реакции осаждают, а затем фильтруют или центрифугируют. Маточный раствор смешивают с дополнительной порцией 2-меркаптотиазола и удаляют образовавшуюся в ходе реакции воду, а затем возвращают в рецикл. После нескольких циклов реакции корректируют состав реакционной массы, в том числе и содержание органических соединений железа. Выход целевого продукта достигает 99 %.

Синтез 2,2'-дитиазолилдисульфидов различного строения осуществляют окислением исходного 2-меркаптотиазола кислородом или воздухом (парциальное давление кислорода может варьироваться в пределах 0,1...10 атм) при 293...373 К в среде алифатических спиртов CH_3OH , ..., CH_9OH [5]. В процессе применяется катализатор – хлорид железа (0,8...1,5 моль FeCl_3 на 1 моль 2-меркаптотиазола). Выход целевого продукта составляет 95 %.

Синтез органических дисульфидов с использованием галогенов в качестве окислителя

Сильнейшими окислителями, нашедшими применение в процессах синтеза дисульфидов, являются галогены. В ряде патентов описаны способы окисления меркаптанов газообразным хлором [6–10]. Исходный 2-меркаптобензтиазол поступает на окисление в виде водной суспензии, либо в виде раствора натриевой соли. В этом случае газообразный хлор пропускается через жидкую реакционную массу [6]. Например, синтез 2,2'-дибензтиазолилдисульфида протекает по уравнению



Раствор интенсивно перемешивают при комнатной температуре, при этом хлор подается в пространство над раствором и абсорбируется, а 2,2'-дибензтиазолилдисульфид получается в виде мелкого порошка. Выход составляет 91 %. Температура плавления полученного альтакса 444 К.

Известен способ получения 2,2'-добензтиазолилдисульфида путем окисления хлором кальциевой соли 2-меркаптобензтиазола [7]. Авторы работы отмечают, что использование кальциевой соли предпочтительнее по сравнению с натриевой, так как в гидроксиде кальция растворяется меньше примесей, чем в едком натре, поэтому после фильтрации раствор исходной соли чище. Процесс ведут при температуре 293 К. После окончания реакции реакцию массу нагревают или продувают воздухом для удаления лишнего хлора. Затем полученный продукт фильтруют. Таким способом можно получать и другие диарилентиазилдисульфиды.

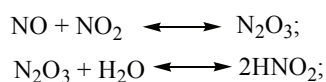
Предлагается окислять водный раствор натриевой соли 2-меркаптобензтиазола (8–50 масс. %) хлором или смесью хлора с воздухом [8]. При этом хлор и воздух берут в соотношении 1:20. Смесью газов пропускают через раствор натриевой соли 2-меркаптобензтиазола при $\text{pH} = 10$. Температура проведения синтеза может варьироваться в пределах 288...333 К. Процесс проводится периодически или непрерывно. Примеси в готовом продукте практически отсутствуют. Выход по веществу составляет 99 %, $T_{\text{пл}} = 447,9...450,8$ К.

Тетраэтилтиурамдисульфид синтезируют окислением диэтилдитиокарбамата натрия хлором [9]. При этом хлор берется в смеси с инертным газом: на 1 объем хлора берется 150...400 объемов инертного газа. Концентрация диэтилдитиокарбамата 5–20 %. Использование больших концентраций диэтилдитиокарбамата не желательно, так как образуется толстый слой дисульфида, который затрудняет дальнейшее ведение процесса. Температуру поддерживают в пределах 283...313 К, $\text{pH} = 5...11$. Процесс проводят в колонных аппаратах.

Получение 2,2'-добензтиазолилдисульфида осуществляют окислением натриевой соли 2-меркаптобензтиазола хлором при кислотности среды в пределах от 6 до 9 [10]. Процесс проводят при температуре 298...338 К и интенсивном перемешивании для преодоления диффузионного сопротивления между жидкой и газовой фазами. Концентрация натриевой соли 2-меркаптобензтиазола в растворе от 2 до 15 %. Окислительно-восстановительный потенциал реакции поддерживают вблизи оптимального значения в пределах от 50 до 100 мВ. Чистота получаемого продукта составляет 99 %. Выход целевого продукта равен 95...98 %.

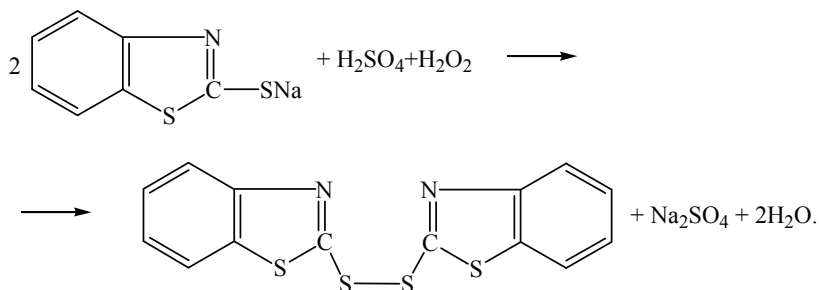
Синтез органических дисульфидов с использованием нитритов щелочных металлов в качестве окислителя

Известны процессы окисления органических меркаптанов с использованием нитритов щелочных металлов. Такой процесс ведется в нейтральной или слабощелочной среде. Даже лучшие реализации таких процессов имеют существенные недостатки: низкая скорость реакции окисления, недостаточная чистота готового продукта, выделение токсичных оксидов азота. Для разрешения ряда проблем этого синтеза предложен улучшенный способ получения тетраалкилтиурамдисульфидов [11]. Удалось добиться снижения времени реакции при сохранении чистоты продукта. Процесс осуществляют следующим образом: в зону реакции подают разбавленный раствор серной кислоты для поддержания pH ниже 4, диалкилдитиокарбамат натрия, а также оксид и диоксид азота. В начале реакции в реакционную массу вводится небольшое количество нитрита натрия, а затем его введение прекращается. Процесс протекает по схеме:



теля в зону реакции. В качестве растворителя используют водные растворы щелочей: гидроксиды натрия или калия. Реакционная масса содержит органический растворитель (спирты, эфиры и их смеси) и от 5 до 13 молей исходного меркаптана на 1 моль гидроксида щелочных или щелочноземельных металлов. Катализатором реакции окисления служат соли двухвалентных переходных металлов (например, сульфат меди), которые добавляют в аппарат в твердом виде, либо в виде раствора с концентрацией 50...1000 мг/дм³. Соли меди выгодно использовать из-за доступности и дешевизны. Температура реакции может варьироваться в пределах 303...323 К. Выход целевого продукта достигает 94 %. Концентрация катализатора влияет как на время окисления, так и на время очистки целевого продукта: чем выше концентрация катализатора, тем быстрее проходит окисление, но в то же время затрудняется стадия очистки продукта.

Способ, описанный в работе [16], относится к процессам окисления меркаптанов до соответствующих дисульфидов пероксидом водорода. Для окисления берется суспензия либо раствор натриевой соли меркаптана в этиловом спирте. Выход продукта достигает 98 %. Температура плавления получаемого 2,2'-дитиазолилдисульфида равна 438...440 К. Реакция образования 2,2'-добензтиазолилдисульфида в среде сильной минеральной кислоты протекает по следующей схеме



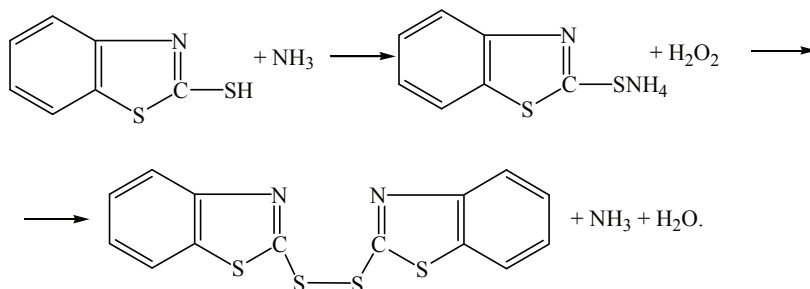
Описан способ получения дитиазолилдисульфидов различного строения на примере синтеза 2,2'-добензтиазолилдисульфида [17], который подразумевает приготовление натриевой соли 2-меркаптобензтиазола и окисление ее пероксидом водорода. Для осаждения различных примесей, содержащихся в сырье, раствор натриевой соли 2-меркаптобензтиазола нагревают до 313 К и перемешивают в течение часа. Затем раствор нагревают до 368 К. Серная кислота добавляется в количестве, необходимом для нейтрализации щелочного раствора натриевой соли. Реакционную массу тщательно перемешивают. По окончании реакции продукт фильтруют, промывают и сушат.

Другая реализация синтеза 2,2'-добензтиазолилдисульфида предложена авторами [18]. Окисление ведется пероксидами, а также их смесями при температуре синтеза 303...343 К. Пероксид используют в количестве 5–35 % от массы реакционной смеси. В качестве растворителя применяют воду и смеси ее с органическими растворителями (1–10 % от массы воды): спирты, кетоны, диметилформамид и др. Выход продукта составляет более 98 %.

Получение 2,2'-добензтиазолилдисульфида проводят также путем окисления растворов 2-меркаптобензтиазола в насыщенных алифатических спиртах CH₃OH, ..., C₄H₉OH пероксидами (предпочтительнее пероксидом водорода) [19]. Максимальная температура проведения синтеза лимитируется точкой кипения спирта. Оптимальная температура лежит в пределах 303...353 К. Мольное отношение пероксида к 2-меркаптобензтиазолу 1 : (0,3...0,7). Реакция может быть проведена при любом давлении, однако, целесообразнее использовать аутогенное

давление смеси. Получают продукт высокого качества: температура плавления 453 К. Выход составляет 98 %. Основным преимуществом такого процесса является отсутствие необходимости применения сильной минеральной кислоты. Впрочем, вопросом создания синтеза без использования минеральной кислоты занимались и другие авторы [20, 21]

Окисление пероксидами 2-меркаптобензтиазола в 2,2'-дибензтиазолилди-сульфид эффективно проводится в аммиачной среде при 338...353 К [20]. Так же возможно использование органических аминов различного строения. Процесс описывается следующей схемой

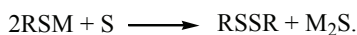
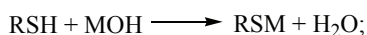


Синтез ведут в отсутствие сильной минеральной кислоты. Пероксид берется в количестве не менее половины от требуемого по стехиометрии реакции, по окончании процесса 2,2'-дибензтиазолилдисульфид легко извлекается в виде твердого вещества высокой чистоты с помощью обычных средств. Основными побочными продуктами являются вода и регенерируемые амины, вместо неорганических солей обычно получающихся при общепринятой схеме окисления. Амин может быть регенерирован путем дистилляции и вновь использован в синтезе.

Известен способ получения 2,2'-дибензтиазолилдисульфида окислением 10–20%-го 2-меркаптобензтиазола 10–30%-м раствором пероксида водорода в смеси алифатического и ациклического спирта с 1–30 % воды при 298...353 К и молекулярном соотношении 2-меркаптобензтиазол : пероксид водорода 2 : (1...1,6). Синтез ведут следующим образом: к нагретой до 313 К смеси реагентов (10 г 2-меркаптобензтиазола (99 %), 90 г изо-ROH с 10 г H₂O) при перемешивании прибавляют 12,4 г 10%-го пероксида водорода. Процесс протекает 1,5 ч при температуре 313 К. Получают 9,66 г 2,2'-дибензтиазолилдисульфида с содержанием основного вещества 98,2 % [22].

Синтез органических дисульфидов с использованием других окислителей

Существует способ получения органических дисульфидов, согласно которому меркаптан сначала преобразуется в меркаптид щелочного металла, а затем окисляется элементарной серой в дисульфид [23]:

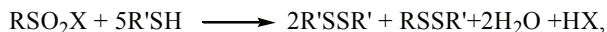


где М – щелочной металл (лучше использовать NaOH из-за дешевизны и доступности).

Реакцию проводят в смеси N-метилпирролидон + вода в соотношении один к одному, или в смеси 2-пропанол + вода в такой же пропорции. Температуру процесса поддерживают в пределах 311...377 К. По окончании синтеза реакцию массу охлаждают, фильтруют для удаления сульфида щелочного металла, а затем

подвергают дистилляции или экстракции для выделения дисульфида. Выход целевого продукта достигает 91,6 %.

Возможно получение органических дисульфидов взаимодействием сульфониалгалогенида с меркаптаном [24], при этом на 1 моль сульфониалгалогенида берут 5 моль меркаптана



где R, R' – органические радикалы; X – атом галогена.

Процесс ведут в среде полярного растворителя (тетрахлоруглерод, тетрагидроэтан, хлорбензол, ацетон и т.д.). Растворитель берут из расчета 1...5 моль на 1 моль сульфониалгалогенида. Температуру поддерживают в пределах 323...473 К. В качестве катализатора используют органические амины и аммиак, которые берутся в количестве 0,01...5 % от массы сульфониалгалогенида.

Тиолы RSH (R – этил; изопропил; бутил и др.) легко окисляются в соответствующие симметричные дисульфиды RSSR при кипячении в присутствии EtPCl₂ и Na₂CO₃. В интенсивно перемешиваемый раствор 0,02 молей безводного Na₂CO₃ в течение 10 мин добавляют 0,021 моль EtPCl₂; через 6 ч или по завершении реакции раствор охлаждают, фильтруют, упаривают. Органический концентрат растворяют в эфире. Раствор промывают водой, высушивают и получают дисульфид технической чистоты. Выход составляет 75...97 % [25].

Рассмотренные химические способы получения дисульфидов имеют существенные недостатки. Они требуют сравнительно дорогих окислителей, кислот, оснований, катализаторов вспомогательных веществ, и, зачастую, связаны с образованием большого количества побочных продуктов. Например, традиционные химические технологии синтеза альтакса требуют применения метанола, этанола, пропанола, пропанола-2, бутанола и т.д. вплоть до C₁₀H₉OH, диметилформамида, бензола, толуола, хлорбензола, третичных аминов, эфиров и их смесей со спиртами в значительных количествах от 200 до 1200 кг на 1 кг 2-меркаптотиазола, солей тяжелых металлов, дисульфоната фталоцианина кобальта, повышенного давления кислорода (3...8 атм) и температуры реакционной среды 333...353 К.

Большие проблемы возникают из-за использования таких катализаторов как третичные алифатические, циклоалифатические, ароматические или гетероциклические амины в количестве 0,1–20 % от массы реакционной смеси и добавок органических соединений тяжелых металлов, например фталоцианина железа, сульфата меди – 50...1000 мг/дм³. Высокие концентрации катализатора затрудняют стадию очистки продукта. Химическим технологиям синтеза органических соединений свойственно образование отходов, загрязненных трудноутилизуемыми побочными продуктами.

Так, применение в некоторых описанных выше процессах органических растворителей удорожает целевой продукт. Кроме того, повышается взрыво- и пожароопасность производства. Использование солей тяжелых металлов приводит к их накоплению в производимом дисульфиде и требует дополнительных стадий очистки. К тому же, остатки токсичных катализаторов в целевом продукте вызывают серьезные экологические проблемы. Окисление хлором часто приводит к образованию продуктов переокисления и большому расходу щелочи. Процесс окисления нитритом натрия в кислой среде связан со значительным расходом кислоты и приводит к образованию больших количеств токсичных оксидов азота. Методы окисления хлором и нитритом натрия, кроме того, связаны с образованием загрязненных побочных органическими веществами солей, утилизация которых затруднительна. Пероксиды – дорогие окислительные агенты, разлагающиеся при длительном хранении. Поэтому экономическая эффективность процессов с их использованием сомнительна.

Синтез органических дисульфидов с использованием электрохимических способов

Альтернативой химическим методам могут стать электрохимические способы получения дисульфидов, тем более, что многие из химических окислителей (хлор, гипохлориты, пероксиды и т.д.) получают электрохимическим путем.

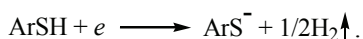
Известен способ получения органических дисульфидов анодным окислением моносульфидов



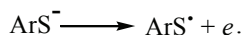
Побочными продуктами синтеза являются псевдодимерные сульфониевые соли [26]. Нежелательным побочным процессом также является дальнейшее окисление дисульфидов. Так, диэтилдисульфид в этансульфокислоте окисляется с образованием сульфокислоты, а дибензилдисульфид окисляется в тиосульфат.

Выход дисульфида образующегося в безводном ацетонитриле при окислении веществ, содержащих две и более арилтиогруппы, достигает 70...90 %. В присутствии 10 % воды с таким же выходом получается ArSSO_2Ar .

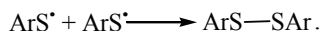
В водных и неводных растворах возможен синтез 2,2'-добензтиазолил-дисульфида на постоянном и переменном токе [27]. В неводных растворах на катоде образуется анион ArS^-



На аноде ArS^- окисляется в радикал ArS^\bullet



Затем радикалы ArS^\bullet димеризуются



Приведенная последовательность реакций объясняет возможность получения альтакса как на переменном, так и на постоянном токе.

Электрический ток в качестве окислителя был применен в процессе получения дисульфидов тиурамного ряда [28–30].

Авторы патента [28] предлагают способ получения тетраалкилтиурамдисульфидов. Процесс ведут в диафрагменном электролизере с платиновым анодом. Катод может быть выполнен из нержавеющей стали. Хотя драгоценные металлы также подходят в качестве катодного материала их использование не выгодно, ввиду высокой стоимости. Температура анолита поддерживается около 333 К, а температура католита может быть выше или не ниже. Рекомендуемая концентрация диалкилдитиокарбамата, подаваемого на электролиз, – 30 %. Анодная плотность тока – 0,2...0,3 А/см².

Возможно получение тетраалкилтиурамдисульфидов с использованием растворителей, нерастворимых друг в друге [29]. В таком случае образующийся дисульфид экстрагируется органической гидрофобной фазой, из которой извлекается на стадии выделения продукта. Синтез тетраметилтиурамдисульфида осуществляют следующим образом. В стакан объемом 50 см³ помещают 500 мг диметилдитиокарбамата натрия и 20 см³ воды. К полученному раствору добавляют 5 см³ хлористого метилена и 1 см³ сероуглерода. В верхний водный слой погружают платиновые электроды 1,5 × 2 см. Синтез ведут при перемешивании и поддержании заданной температуры 288...293 К. Напряжение на клеммах электролизера составляет 2 В, плотность тока 5...10 мА/см². По окончании процесса нижний слой реакционной массы отделяют и промывают водой, затем обезвоживают и

концентрируют. Тетраметилтиурамдисульфид получается с высоким выходом (98...100 %) и температурой плавления 419 К. Подобным образом получены тетраэтил- и тетрабутилтиурамдисульфиды.

В статье [30] рассмотрен электросинтез тетраалкилтиурамдисульфидов в эмульсиях на постоянном токе. Электролиз проводили на пластинчатых электродах $Ti/TiO_2 + RuO_2$ размерами 5×5 см, в бездиафрагменной ячейке, при постоянной плотности тока и комнатной температуре. Расстояние между электродами 4...10 мм. Ячейка заполнена эмульсией, состоящей из водной фазы и органического растворителя: бензола, хлористого метилена, хлороформа. Водная фаза представляет собой насыщенный раствор NaCl и содержит различные концентрации дитиокарбамата натрия. Electroды погружены в эмульсию, которая сформирована быстро вращающейся магнитной мешалкой. Авторами установлены зависимости выхода по току и напряжения на электродах от концентрации дитиокарбамата натрия, органического растворителя и плотности тока. Исследование влияния плотности тока проводилось при концентрации диалкилдитиокарбамата натрия 1 кмоль/м^3 , в присутствии $CHCl_3$. При увеличении плотности тока от 4 до 20 А/дм^2 выход по току снижается от 93 до 77 % соответственно. Установлено наличие влияния типа органического растворителя на выход по току. Показано, что при концентрации диалкилдитиокарбамата натрия $0,763 \text{ кмоль/м}^3$ и плотности тока 8 А/дм^2 выход по току увеличивается от 56 до 91 % в ряду бензол–хлористый метилен–хлороформ.

Описан способ электрохимического окисления меркаптидов до дисульфидов в водном растворе [31]. Процесс ведут на постоянном токе в каскаде электролизеров. Температура может варьироваться в пределах 293...333 К. Анодная плотность тока $0,1 \text{ А/см}^2$. Авторы описывают интересную конструкцию электролизера: катодом служит корпус аппарата, а анод выполнен в виде вращающегося цилиндра. Такая конструкция позволяет предотвращать налипание готового дисульфида на анод.

В немецком патенте [32] предложен электрохимический способ получения 2,2'-дибензтиазолилдисульфида на постоянном токе. Реакция может быть проведена как в среде апротонного, так и в среде протонного растворителя. В случае применения органического апротонного растворителя требуется введение в реакционную массу вспомогательных электролитов. В этой роли могут выступать, например, соли щелочных металлов. В случае использования раствора натриевой соли 2-меркаптобензтиазола в воде дополнительный электролит не требуется.

Температура синтеза 288...303 К. Напряжение варьируется от 1 до 50 В. Плотность тока составляет $1...200 \text{ мА/см}^2$, однако, предпочтительнее вести процесс при плотности тока $5...25 \text{ мА/см}^2$. В работе рассмотрены примеры синтеза на платиновых, графитовых и стальных электродах. Во всех случаях получаемый продукт имеет высокое качество: белый цвет и температуру плавления $447,3...447,4 \text{ К}$. К сожалению, авторами не освещена проблема налипания продукта на анод при синтезе на постоянном токе.

Для решения технологических проблем, связанных с организацией непрерывного процесса электросинтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида, был использован переменный ток промышленной частоты [33]. Электролизер, описанный в работе, представляет собой стакан со стержневыми электродами. Рассмотрен синтез на платиновых и графитовых электродах. Рекомендуются плотность тока $0,64...0,74 \text{ А/см}^2$. При больших плотностях тока ($1,25...1,75 \text{ А/см}^2$) образуются сульфонаты, которые при концентрации более 10 % препятствуют образованию дисульфида. Процесс следует вести с периодической подачей в раствор израсходованного 2-меркаптобензтиазола для достижения максимального выхода по току. Если корректировку раствора не производить, то выход целевого продукта на графите снижается до 13,4 %.

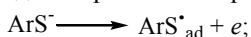
Как известно, при синтезе на переменном токе 2,2'-дибензтиазолил-дисульфид образуется в мелкодисперсной форме. Это приводит к осложнениям на стадии фильтрации. Получаемая после фильтрации паста имеет влажность порядка 80 %, что требует значительных затрат электроэнергии на сушку продукта. Для решения технологических задач, связанных с организацией непрерывного процесса электросинтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида, с замкнутым циклом водопользования, авторами [34] был проведен поиск состава реакционной массы, обеспечивающего хорошую фильтруемость осадка, были установлены оптимальные режимы массо- и теплообмена, а также найдена плотность тока для эффективного осуществления процесса с минимальными затратами электроэнергии. Показано, что лучшие результаты достигаются при применении насыщенного раствора 2-меркаптобензтиазола натрия при объемной скорости прокачки раствора через электролизер 6 дм³/ч. Влияние плотности тока исследовалось в интервале 0,7...1,35 А/см² (платиновые электроды). Максимальный выход по току достигается при плотности тока 1 А/см²: при использовании технического 2-меркаптобензтиазола 78 %, при использовании более чистого 2-меркаптобензтиазола (97 %) выход достигает 88 %. Выход по веществу во всех случаях составлял 97–99 %. Добавка спиртов от 10 до 40 см³/дм³ улучшает фильтруемость суспензии 2,2'-дибензтиазолилдисульфида и снижает влажность получающейся пасты.

Разработана малоотходная электрохимическая технология получения 2,2'-дибензтиазолилдисульфида [35]. Исходный 2-меркаптобензтиазол растворяют в воде, окисляют примеси пероксидом водорода, отделяют смолы декантацией и выделяют очищенный 2-меркаптобензтиазол отгонкой водного аммиака с последующей фильтрацией. Фильтрат вместе с погоном аммиака возвращают на стадию растворения 2-меркаптобензтиазола, а пасту 2-меркаптобензтиазола отправляют на приготовление раствора его натриевой соли. Полученный раствор используется на стадии электрохимической димеризации 2-меркаптобензтиазола. Процесс ведут в бездиафрагменном электролизере на переменном токе (50 Гц). Образовавшийся продукт отфильтровывают, а фильтрат, после отделения из него примесей, направляют на стадию приготовления раствора натриевой соли, что предотвращает образование сточных вод [36]. Электрохимическая технология производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида обеспечивает многократное сокращение отходов. Выход продукта достигает 82–84 % в пересчете на исходный 2-меркаптобензтиазол. Температура плавления получаемого 2,2'-дибензтиазолилдисульфида выше 441 К. Расход электроэнергии – 2,5 кВт·ч/кг.

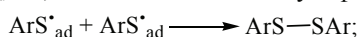
Авторами [37–39] продолжено исследование влияния алифатических спиртов (5-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола) на технологические характеристики процесса электрохимического синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида на переменном токе промышленной частоты. Установлено, что в присутствии 2-метил-2-гексанола выход по току достигает максимальных значений при плотности тока 0,3...0,4 А/см². Удалось уменьшить объем добавляемого спирта до 0,5 см³/дм³. Введение 2-метил-2-гексанола в раствор приводит к подавлению пика на предволне, отвечающей окислению аниона 2-меркаптобензтиазола. Это, по-видимому, свидетельствует об адсорбционной природе влияния 2-метил-2-гексанола на электродный процесс. Одинаковый характер зависимости высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе циклической вольтамперной кривой в отсутствие и в присутствии 2-метил-2-гексанола позволил сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта анодной реакции окисления аниона 2-меркаптобензтиазола, осложненному наличием на поверхности электрода трудно растворимой пленки 2,2'-дибензтиазолилдисульфида. Приведена инженерная методика расчета электродного блока электролизера, позволяющая осуществлять масштабный переход к промышленному аппаратурно-технологическому оформлению синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида на переменном токе [40].

Описана установка на базе модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» и персонального компьютера для изучения механизма электродных процессов методом осциллографической вольтамперометрии на платиновом микроэлектроде, позволяющая получать необходимые исследователю зависимости $E-t$; $dE/dt-t$ и $dE/dt-E$ [41]. Исследования, проведенные с ее использованием позволили уточнить схему процесса получения суспензии 2,2'-добензтиазолилдисульфида, эффективно отделяющегося на стадии фильтрации:

– разряд аниона 2-меркаптобензтиазола (ArS^-) в адсорбционном слое 2-метил-2-гексанола на электроде с образованием радикала (ArS^{\bullet}_{ad}):



– димеризация ArS^{\bullet}_{ad} в 2,2'-добензтиазолилдисульфид ($ArSSAr$):



– группирование молекул 2,2'-добензтиазолилдисульфида в крупные частицы:



– выход крупных частиц $ArSSAr$ в водный раствор реакционной массы с образованием суспензии.

Добавление в реакционную массу 2-метил-2-гексанола $0,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ привело к увеличению выхода по току 2,2'-добензтиазолилдисульфида до 92,8 %. Производительность лабораторного электролизера составила 200 кг/год при затратах электроэнергии 1,4 кВт·ч/кг. На основе проведенных исследований был разработан следующий режим проведения процесса: 642,24 г/ч 2-меркаптобензтиазола (в виде суспензии натриевой соли в воде с добавкой алифатического спирта) поступает в электролизер; за время прохождения через зону электродов потока реакционной массы с объемной скоростью $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ при площади поверхности каждого электрода 10 см^2 и плотности тока 4000 А/м^2 с учетом выхода по току (93 %) образуется 23,06 г/ч 2,2'-добензтиазолилдисульфида. Расход 2-меркаптобензтиазола равен 23,78 г/ч при среднем выходе по веществу 97 %. Три процента расхода 2-меркаптобензтиазола можно отнести на механические потери на стадиях фильтрации, промывки и сушки. Так как объем межэлектродной зоны составляет $0,0098125 \text{ дм}^3$, время пребывания реакционной суспензии в межэлектродной зоне составляет 5,89 с. За это время превращается в 2,2'-добензтиазолилдисульфид $0,0377 \text{ г}$ 2-меркаптобензтиазола. Из электролизера на первую стадию фильтрации поступает суспензия, содержащая $3,84 \text{ г/дм}^3$ 2,2'-добензтиазолилдисульфида и $103,56 \text{ г/дм}^3$ 2-меркаптобензтиазола. Степень конверсии 2-меркаптобензтиазола в 2,2'-добензтиазолилдисульфид за время прохода зоны электродов реакционной массой составляет 3,58 % [42].

Недостатком этого технологического процесса, несмотря на все его преимущества перед ранее разработанными способами, является использование алифатических спиртов с токсичными и неприятными органолептическими свойствами. Кроме того, уменьшается сьем целевого продукта с единицы площади поверхности электрода в 2,5 раза по сравнению с технологическим процессом, осуществляемым без добавок 5-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола или 2-метил-3-гексанола.

Заключение

Таким образом, несмотря на большое количество работ по проблемам разработки способов получения дисульфидов, остается открытым вопрос создания экологически чистых и дешевых методов. Отсутствуют сведения о возможности синтеза органических дисульфидов на асимметричном переменном токе.

Анализ рассмотренных литературных источников позволяет определить направление совершенствования процесса получения 2,2'-дибензтиазолилдисульфида: поиск режимов синтеза на переменном токе различной формы без использования в реакционной суспензии добавок алифатических спиртов, а также эффективных способов непрерывной корректировки состава реакционной массы в зоне электродов. Перспективной областью дальнейших исследовательских работ является изучение возможности использования нестационарных режимов электролиза, влияния частоты переменного тока и его асимметрии на выход, затраты электроэнергии и качество целевого продукта. Полученные в результате этих исследований сведения позволяют осуществить оптимизацию электрохимических технологий синтеза органических дисульфидов по следующим критериям: минимальные расходные коэффициенты реагентов, минимальные затраты электроэнергии, максимальный выход по току при высоком качестве целевого продукта.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Список литературы

1. Pat. 4307236 USA, IPC C 07 D 277/20. Process for the Preparation of Dithiazole-Disulfides / Zengel Hans, Bergfeld Manfred, Eisenhuth Ludwig ; applicant and patent holder is Akzona Incorporated. – № 196897 ; appl. 14.10.1980 ; publ. 22.12.1981. – 6 p.
2. Коваленко, И.П. Синтез 2,2'-дибензтиазолилдисульфида каталитическим окислением 2-меркаптобензтиазола / И.П. Коваленко, Л.Г. Саркисян, В.Г. Савилова // IX Всесоюз. науч.-техн. конф. : тез. докл. / Филиал НИИхимполимер, г. Безрезники. – Тамбов, 1990. – С. 91–92.
3. Pat. 6124467 USA, IPC C 07 D 277/20. Process for the Preparation of Dithiazolyl Disulfides / Nolte Wilfried, Konigshofen Heinrich, Sicheneder Adolf ; applicant and patent holder is Bayer Aktiengesellschaft. – № 453971 ; appl. 03.12.1999 ; publ. 26.09.2000. – 6 p.
4. Pat. 6248896 USA, IPC C 07 D 277/78. Process for the preparation of Dithiazolyl Disulfides / Nolte Wilfried, Konigshofen Heinrich, Sicheneder Adolf ; applicant and patent holder is Bayer Aktiengesellschaft. – № 627271 ; appl. 28.07.2000 ; publ. 19.06.2001. – 5 p.
5. Pat. 3925401 USA, IPC 07 D 277/22. Process for the Preparation of Dibenzothiazolyl Disulfide / Raymond Janin. ; applicant and patent holder is Rhone-Poulenc S.A. – № 413574 ; appl. 07.11.1973 ; publ. 09.12.1975. – 4 p.
6. Pat. 2265347 USA, IPC C 07 D 277/78. Method of Preparing Dithiazyl Disulphides / Carr Edward L. ; applicant and patent holder is Firestone Tire & Rubber Co. – № 273519 ; appl. 13.05.1939 ; publ. 09.12.1941. – 2 p.
7. Pat. 2349599 USA, IPC C 07 D 277/78. Production of Diarylenethiazyl Disulphides / Moorhouse Robert W. ; applicant and patent holder is Wingfoot corp. – № 474230 ; appl. 30.01.1943 ; publ. 23.05.1944. – 2 p.
8. Pat. 4591647 USA, IPC C 07 D 277/78. Process for the Production of 2,2'-dibenzothiazolyl Disulphide / Wust Alfredo. ; applicant and patent holder is Bayer Aktiengesellschaft. – № 641528 ; appl. 16.08.1984 ; publ. 27.05.1986. – 3 p.
9. Pat. 2777878 USA, IPC C 07 C 333/32. Preparation of Tetraethylthiuramdisulfide / Counts James C., Nelson Robert T., Trutna William R. ; applicant and patent holder is Pont de Nemous and Company. – № 433544 ; appl. 01.06.1954 ; publ. 15.01.1957. – 5 p.

10. Pat. 4482720 USA, IPC C 07 D 277/78. Continuous Process for Preparing Benzothiazyl Disulfide / Kaplan Joel H., Kinstler, Robert C. ; applicant and patent holder is American Cyanamid Company. – № 342318 ; appl. 25.01.1982 ; publ. 13.11.1984. – 7 p.
11. Pat. 3255250 USA, IPC C 07 C 333/32. Process for Preparing Tetraalkyl Thiuramdisulfides / William Budd Kinstler, Katt Ewald M. ; applicant and patent holder is Good Year & Rubber. – № 346402 ; appl. 21.02.1964 ; publ. 07.06.1966. – 3 p.
12. Pat. 2119131 USA, IPC C 07 D 277/78. Method of Preparing Dithiazyl Disulphides / Gracia Albert J. ; applicant and patent holder is Wingfoot corp. – № 137369 ; appl. 16.04.1937 ; publ. 31.05.1938. – 4 p.
13. Шаветов, В.А. Получение тиурамов Д и Е в спиртовой среде / В.А. Шаветов, А.Н. Зотов, В.Б. Алексеева // IX Всесоюз. науч.-техн. конф. : тез. докл. / Филиал НИИхимполимер, г. Березники. – Тамбов, 1990. – С. 97.
14. Пат. 2233270 Российская Федерация, МПК С 07 С 333/32. Способ получения тиурамдисульфидов / Блуменкамп Р.Х.Й., Ван Хенгстум А.Й. ; заявитель и патентообладатель Флексис Б.В. – № 2001125917/04 ; заявл. 15.02.2000 ; опубл. 27.02.2004, Бюл. № 6. – 7 с.
15. Pat. 4868336 USA, IPC C 07 C 319/20. Manufacture of Disulfides / Presnall Stewart H. ; applicant and patent holder is Phillips Petroleum Company. – № 123089 ; appl. 20.11.1987 ; publ. 19.09.1989. – 6 p.
16. Pat. 2024567 USA, IPC C 07 D 277/78. Preparation of Organic Disulphides / Clifford Albert M. ; applicant and patent holder is Wingfoot corp. – № 699403 ; appl. 23.11.1933 ; publ. 17.12.1935. – 2 p.
17. Pat. 2024575 USA, IPC C 07 D 277/78. Method of Preparing Dithiazyl Disulphides / Gracia Albert J. ; applicant and patent holder is Wingfoot corp. – № 699410 ; appl. 23.11.1933 ; publ. 17.12.1935. – 3 p.
18. Pat. 6610857 USA, IPC C07 D 277/20. Process for the Production of Dithiazolyl Disulfides / Wolber Wolfgang, Oberthur Markus. ; applicant and patent holder is Bayer Aktiengesellschaft. – № 011453 ; appl. 06.11.2001 ; publ. 26.08.2003. – 5 p.
19. Pat. 4143045 USA, IPC C07 D 277/78. Method of Preparing Dibenzothiazolyl Disulfides / Tazuma James J., Bergomi Angelo. ; applicant and patent holder is The Goodyear Tire & Rubber Company. – № 852400 ; appl. 17.11.1977 ; publ. 06.03.1979. – 3 p.
20. Pat. 5659086 USA, IPC C07 C 319/24. Production of Organic Disulfides / Pauwels Alex, Stinn Dean E. ; applicant and patent holder is Phillips Petroleum Company. – № 467502 ; appl. 06.06.1995 ; publ. 19.08.1997. – 5 p.
21. Pat. 4463178 USA, IPC C07 B 61/00. Method of Preparing Dibenzothiazolyl Disulfides / Tazuma James J. ; applicant and patent holder is The Goodyear Tire & Rubber Company. – № 453323 ; appl. 27.12.1982 ; publ. 31.07.1984. – 5 p.
22. А.с. 254947 ЧССР, МКИ С 07 Д 277/78. Способ получения 2,2'-добензотиазолилдисульфида / Kukucka Zubonur, Muntagova Zubica, Holcik Jan, Kubecka Tomas, Koudelka Zdislav. – № 3933-869 ; заявл. 29.05.1986 ; опубл. 15.11.1988. – 4 p.
23. Pat. 3994979 USA, IPC C 07 C 149/12. Disulfide Process / Warner Paul F. ; applicant and patent holder is Phillips Petroleum Company. – № 573489 ; appl. 01.05.1975 ; publ. 30.11.1976. – 5 p.
24. Pat. 4069259 USA, IPC C 07 B 45/06. Process for Preparing Organic Disulfides / Cipris Divna, Pouli Dirk. ; applicant and patent holder is Allied Chemical Corporation. – № 733727 ; appl. 19.10.1976 ; publ. 17.01.1978. – 7 p.

25. Khan Rahat H., A Simple Procedure for the Oxidation of Thiols to Disulphides / H. Khan Rahat, C. Rastogi Ramesh // Chem. and Ind. – 1989. – No. 9. – P. 282–283.
26. Бейзер, М. Органическая электрохимия : в 2-х кн. / под. ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – М. : Химия, 1988. – Кн. 2. – 469 с.
27. Электрохимический синтез азот-, кислород- и серосодержащих химикатов для полимерных материалов / Б.Н. Горбунов [и др.] // Химикаты для полимер. мат. : обзор. информ. / НИИТЭХИМ. – М., 1986. – С. 12–14.
28. Pat. 4032416 USA, IPC C 25 B 3/02. Electrolytic Oxidation Process / Cutler Leonard Harry. ; applicant and patent holder is Du Pont de Nemours and Company. – № 665550 ; appl. 10.03.1976 ; publ. 28.06.1977. – 5 p.
29. Pat. 4148697 USA, IPC C 25 B 3/10. Preparation of Tetraalkylthiuram Disulfides / Torii Sigeru, Tanaka Hideo, Mishima Kiyoshi. ; applicant and patent holder is Ouchi shinko kagaku kogyo kabushiki kaisha. – № 874177 ; appl. 01.02.1978 ; publ. 10.04.1979. – 5 p.
30. Electrochemical Synthesis of Tetra-Alkylthiuram Disulphides in Emulsions / Z. Ibrisagic [and others] // Journal of Applied Electrochemistry. – 1986. – Vol. 16. – P. 907–912.
31. Pat. 2140194 USA, IPC C10 G 19/08. Process for the Oxidation of Mercaptides / Louis Yabroff David, Wilkinson Givens John. ; applicant and patent holder is Shell Development Company. – № 96708 ; appl. 19.08.1936 ; publ. 13.09.1938. – 5 p.
32. Pat. 2743629 German, МПК C 07 D 277/78. Verfahren zur herstellung von dibenzothiazyldisulfid / Torii Sigeru, Tanaka Hideo, Ukida Masashi. ; applicant and patent holder is Ouchi shinko kagaku kogyo kabushiki kaisha. – № 809813/1084 ; appl. 28.09.1976 ; publ. 8.10.1976. – 23 s.
33. Pat. 2385410 USA, IPC C25 B 3/10. Production of Organic Disulphides / Albert Gardner John. ; applicant and patent holder is Monsanto chemicals. – № 451738 ; appl. 21.07.1942 ; publ. 25.09.1945. – 3 p.
34. Технология электрохимического синтеза альтакса и вопросы получения легкофильтрующейся и пожаробезопасной формы целевого продукта. / А.Б. Бояршинов [и др.] // Тез. докл на XIII совещ. по электрохимии орг. соед. Тамбов / Тамб. гос. техн. ун-та. – Тамбов, 1994. – С. 159–160.
35. Малоотходные технологии органических соединений для производства полимеров на основе электрохимических реакций / Ю.М. Рапопорт [и др.] // Хим. пром-сть. – 1996. – № 4 (231). – С. 19–21.
36. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимеров / Б.Н. Горбунов [и др.] // Тез. докл. на IX Всесоюз. науч.-техн. конф. / Филиал НИИхимполимер, г. Березнеки. – Тамбов, 1990. – С. 92.
37. Килимник, А.Б. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе : монография / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.
38. Килимник, А.Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 1. – С. 92–105.
39. Дегтярева, Е.Э. Анодное окисление аниона 2-меркаптобензотиазолатата натрия в присутствии 5-метил-2-гексанола / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник, И.А. Анкудимова // Электрохимия. – 2007 – Т. 43, № 10. – С. 1268–1271.
40. Дегтярева, Е.Э. Инженерная методика расчета электродного блока электролизера для получения альтакса на переменном токе / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник // Всерос. шк.-семинар «Иннов. менеджмент в сфере высоких технологий» / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2007 – С. 261–263.

41. Дегтярева, Е.Э. Установка для изучения механизма электродных процессов методом осциллографической вольтамперометрии / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008 – Т. 13, № 4. – С. 886–890.

42. Дегтярева, Е.Э. Кинетика и аппаратурно-технологическое оформление процесса синтеза альтакса на переменном токе : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08, 02.00.05 : защищена 24.10.2008 : утв. 29.01.2009 / Дегтярева Елена Эдуардовна. – Тамбов, 2008. – 156 с.

Synthesis of Organic Disulfides

A.B. Kilimnik, E.S. Bakunin

Department "Chemistry", TSTU; chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: 2,2'-dibenzthiazolildisulfide organic disulfides; 2-mercaptobenzthiazole; alternative current; chlorine; hydrogen peroxide; organic disulfides; oxygen; sodium nitrite.

Abstract: The main chemical and electrochemical methods of preparation of organic disulfides are considered. The advantages and disadvantages of different methods of organic disulfides production, including 2,2'-dibenzthiazolildisulfide are identified. The direction to search for new technological regimes preparation of organic disulfides to symmetrical and asymmetric alternating current is set.

Synthese der organischen Disulfide

Zusammenfassung: Es sind die wesentlichen chemischen und elektrochemischen Weisen des Erhaltens der organischen Disulfide betrachtet. Es sind die Vorteile und die Nachteile der verschiedenen Methoden der Erzeugung der organischen Disulfide, einschließlich das 2,2'-Dibenzthiazolildisulfid, festgestellt. Es ist die Sucherichtung der neuen technologischen Regimen des Erhaltens der organischen Disulfide am symmetrischen und asymmetrischen Wechselstrom bestimmt.

Synthèse des bisulfures organiques

Résumé: Sont examinés les moyens essentiels chimiques et électrochimiques de l'obtention des bisulfures organiques. Sont montrés les avantages et les inconvénients de différentes méthodes de la production des bisulfures organiques y compris 2,2'-dibenzthiazolildisulfide. Est définie une orientation de la recherche de nouveaux régimes technologiques pour l'obtention des bisulfures organiques sur un courant alternatif symétrique et asymétrique.

Авторы: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия»; *Бакунин Евгений Сергеевич* – аспирант кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».