На правах рукописи

Корнеева Любовь Александровна

СИНТЕЗ ОЛИГОАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ РЕАКЦИЕЙ ДВУХЪЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО РГУ имени А.Н. Косыгина» **Неделькин Владимир Иванович**

Официальные оппоненты: **Анисимов Александр Владимирович,** доктор химических наук профессор, заведующий лабораторией гетероатомных соединений кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Блохин Игорь Васильевич, кандидат химических наук доцент, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва

Защита состоится «20» июня 2019 года в 13^{00} на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997 г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (156 ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета https://kosygin-rgu.ru

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.144.07
кандидат химических наук доцент Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Доступность и высокая реакционная способность элементной серы во многом предопределяют возможность ее использования в органическом и макромолекулярном синтезе.

Ш. Фриделем и Д. Крафтсом при нагревании бензола с серой (80^{o}C) в присутствии $AlCl_3$ были получены тиофенол, дифенилсульфид (ДФС), дифенилдисульфид (ДФДС) и тиантрен. Взаимодействие элементной серы с замещенными и незамещенными ароматическими углеводородами является перспективным методом синтеза гетероцепных олигомеров - олигоариленов с сульфидными связями.

Олигоариленсульфиды (ОАС) обладают высокой химстойкостью, термостойкостью, другими ценными эксплуатационными свойствами и композиции на их основе предназначены для работы в условиях повышенных температур, механических воздействий, агрессивных сред и других неблагоприятных факторов. Традиционно их получают конденсацией дихлорбензола с сульфидом натрия. В этом случае уходящую группу надо сначала вводить в ароматическое ядро, затем замещать при конденсации, и образующийся побочный продукт по массе превышает получаемый ОАС. Поэтому представляет интерес олигомеризация ароматических углеводородов с серой, а не с ее производными; в этом случае уходящая группа - атомы водорода в ароматическом ядре; в результате образуется минимальное количество побочных низкомолекулярных продуктов и открываются широкие возможности синтеза ОАС различного строения.

Такие методы синтеза олигомерных ариленсульфидов впервые разработаны и исследованы в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН Сергеевым В.А. с сотр.: прямая конденсация элементной серы с бензолом, анилином и фенолом. В настоящее время реакции с использованием элементной серы и ее производных широко обсуждаются в научной литературе, но взаимодействию серы с полиядерными углеводородами и получению ОАС с функциональными группами не уделено достаточного внимания.

Актуальность исследования обусловлена также решением экологических проблем, связанных с хранением и вредным воздействием на окружающую среду

избыточной в нашей стране элементной серы. Поэтому поиск путей утилизации серы в качестве сырья для органического синтеза является перспективной задачей.

Цель работы. Синтез новых ОАС на основе двухъядерных аренов и серы, а также поиск путей решения экологической проблемы - утилизации избыточной в России элементной серы в качестве сырья в органическом синтезе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие научные **задачи**: установить влияние условий взаимодействия нафталина с серой на строение и свойства образующихся олигонафтиленсульфидов; обосновать возможность синтеза ОАС из двухъядерных аренов и серы электрофильным замещением, позволяющим ввести в цепь олигомера иные, кроме сульфидных, мостиковые связи и тем самым регулировать их свойства; исследовать особенности высокотемпературных превращений циклических ароматических сульфидов в присутствии кислоты Льюиса ($AlCl_3$) и оценить возможность их использования в качестве мономеров для направленного синтеза ОАС; выбрать оптимальные условия олигомеризации серы с гексахлор-*п*-ксилолом (ГХПК) для получения серосодержащих олигоариленов, перспективных в качестве компонентов полимерных композиций.

В качестве объектов исследования были выбраны нафталин (конденсированный двухъядерный углеводород), ДФС, ДФДС, дифенил (ДФ), дифениламин (ДФА) – двухъядерные арены с неконденсированными бензольными ядрами, дибензотиофен, феноксатиин, тиантрен (циклические ароматические сульфиды) и дизамещенный одноядерный арен - ГХПК. Предмет исследования – установление закономерностей олигомеризации этих мономеров с серой, характеристик и структурных особенностей образующихся ариленсульфидов.

Научная новизна работы.

1. Впервые установлено, что при синтезе ароматических сульфидов на основе серы и нафталина протекают две конкурирующие реакции: реакция дегидроконденсации нафталина под действием $AlCl_3$ и реакция полисульфидирования нафтиленовых ядер серой с образованием олигонафтиленсульфидов не только линейной, но и разветвленной структуры.

2. Показано, что взаимодействие двухъядерных аренов с неконденсированными бензольными ядрами и серы в присутствии $AlCl_3$ протекает через промежуточное

образование соответствующих циклических ароматических сульфидов, последующая олигомеризация которых приводит к неизвестным ранее олигоариленсульфидам, содержащим преимущественно тиантреновые звенья в цепи при сульфидировании ДФС и ДФДС или *орто*-фениленовые фрагменты при сульфидировании ДФ и ДФА.

3. Найдено, что циклические ароматические сульфиды под действием $AlCl_3$ претерпевают разрыв сульфидных связей с образованием структур олигоариленсульфидного типа. Дибензотиофен образует продукты линейного строения в результате электрофильной олигомеризации. Феноксатиин и тиантрен подвергаются гомоконденсации с отщеплением бензола и образованием соответственно олигофеноксатииновых и олиготиантреновых структур циклоцепного строения.

4. Разработан метод синтеза новых олигоариленсульфидов с трихлорметильными группами взаимодействием серы с ГХПК и найдены условия получения олигомеров, перспективных в качестве компонентов полимерных композиций.

Теоретическая значимость работы. Установление факта образования олигомера из нафталина в отсутствие серы и большей устойчивости (по энтальпии образования) разветвленных структур олигонафтиленсульфидов свидетельствует о том, что рост олигомерных цепей происходит преимущественно за счет гомоконденсации нафталина под действием $AlCl_3$, а сера сульфидирует образовавшиеся нафтиленовые цепи. Факт получения из ДФС, ДФДС и тиантрена ОАС с преимущественным содержанием тиантреновых звеньев позволяет утверждать, что в образование тиантреновых структур основной вклад вносит сульфидирование ДФС и ДФДС серой, а образование олигомера происходит в результате реакции тиантрена с $AlCl_3$. На основании постоянства соотношения интенсивностей пиков ионов *m/z* = 354, 322 и 290 при различных температурах испытаний обосновано образование дибензотиофеновых структур в масс-спектрометре за счет десульфидирования гомологов тиантрена в результате ионного удара и фрагментации молекулярных ионов, а не в процессе взаимодействия ДФС и ДФДС с серой. Образование олигомеров линейного строения с *о*-замещенными фрагментами в цепи при синтезе ОАС из двухъядерных аренов с устойчивыми мостиковыми связями $C_{ар}$–$C_{ар}$ и $C_{ар}$–NH (ДФ и ДФА) и серы указывает на то, что в

присутствии $AlCl_3$ сульфидирование происходит в *о*-положение ароматических ядер с последующим раскрытием циклов промежуточно образующихся дибензотиофена и фенотиазина, соответственно. В пользу этого факта свидетельствует и идентичность строения и свойств (хорошая растворимость, низкие температуры размягчения) олигомерных продуктов взаимодействия ДФ с серой и высокотемпературного превращения дибензотиофена под действием $AlCl_3$. Наличие характерной фиолетовой окраски реакционной массы позволяет предположить, что высокотемпературные превращения циклических ароматических сульфидов в присутствии $AlCl_3$ протекают через стадию образования интермедиата – комплекса циклического сульфида с хлоридом алюминия; реакция сопровождается разрывом сульфидных связей и образованием структур олигоариленсульфидного типа.

Практическая значимость работы. Найдены пути утилизации элементной серы в качестве реагента в синтезе ароматических сульфидов. Получены новые растворимые олигонафтиленсульфиды, которые существенно превосходят по термоокислительной устойчивости линейный фениленсульфид; их возможные направления использования: микроэлектроника, водородная энергетика и другие отрасли народного хозяйства. Синтезированы растворимые олиго-(2,2′-дифениламин)сульфиды и олиго-2,2’-дифениленсульфиды, перспективные для получения на их основе органических полупроводников и фотопреобразователей. Найдены условия получения новых ОАС, в которых фрагменты ГХПК связаны сульфидными связями; эти олигомеры представляют интерес в качестве компонентов композиционных материалов.

Личный вклад автора состоял в поиске и анализе литературных источников по теме диссертации, постановке целей и задач исследования, проведении комплексных систематических исследований, анализе полученных результатов и написании публикаций. Основные результаты диссертации получены автором лично.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием современных взаимодополняющих методов физико-химического анализа. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), XIV, XVIII и XIX Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем»

(Яльчик 2007, 2011, 2012), XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2012» (Тула, 2012), 17 Международной научно-практической конференции «Техника и технология: новые перспективы развития» (Москва, 2015), International Scientific Forum “Butlerov Heritage-2015” (Kazan, 2015) и Мини-Симпозиуме «Бутлеровское наследие - 17-18» (Казань, 2018), VI Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки XXI века» (Москва, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), на конференциях «Научные аспекты современных исследований» (Новосибирск, 2017), «Нефть. Газ. Энерго. 2017» (Оренбург, 2017), «Наследие И.М. Губкина: интеграция образования, науки и практики в нефтегазовой сфере» (Оренбург, 2018), «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (Москва, 2018).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в **19** работах, в том числе **3** статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, **4** статьи в прочих научных журналах и **12** работ, опубликованных в материалах различных научных конференций различного уровня.

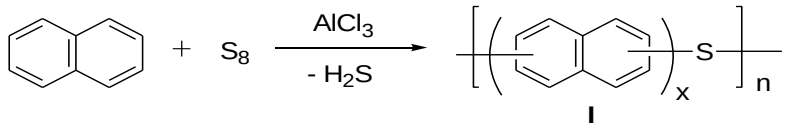
Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 19 рисунков, 118 схем и состоит из введения, 3 глав (обзор литературы, обсуждение результатов, методическая часть), заключения, списка цитируемой литературы из 263 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Взаимодействие нафталина с серой в присутствии $AlCl_3$

Методы получения ОАС конденсацией с серой бензола, анилина и фенола впервые разработаны в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (В.А. Сергеев и В.И. Неделькин с сотр.). Для изучения синтетического потенциала данной реакции нами исследована олигомеризация конденсированного двухъядерного углеводорода – нафталина с серой под действием $AlCl_3$.

Сущность процесса заключается в том, что на первой стадии при температуре 80^o образуются нелетучие продукты сульфидирования, позволяющие проводить следующую стадию при атмосферном давлении и температурах свыше 200^o, которые существенно превышают температуры плавления и кипения (218^o) исходного нафталина.



I

Первая стадия - конденсация нафталина и серы в массе: $C_{10}H_8$:$AlCl_3$:S = 15:(0.01-1.5):1 мольн., 80^o С, 6 ч; вторая - высокотемпературная олигомеризация продуктов сульфидирования: 210-270^{o}С, 2-8 ч. Полученные олигонафтиленсульфиды по данным элементного анализа и ИК-спектров содержат 1 атом серы на несколько нафтиленовых фрагментов (в зависимости от условий реакции), т.е. одновременно протекают две конкурирующие реакции: реакция дегидроконденсации нафталина и реакция сульфидирования нафтиленовых ядер серой. Образующиеся твердые порошкообразные продукты серого цвета растворимы в диметилформамиде (ДМФА) и других амидных растворителях, содержат 6-12% масс. S и по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) аморфны. Приведенные вязкости растворов олигомеров и температуры размягчения приведены в табл. 1, 2.

С повышением температуры содержание серы снижается – при высоких температурах преобладает реакция дегидроконденсации нафталина (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на выход и свойства олигомера
($C_{10}H_8$:$AlCl_3$:S=15:0,1:1 мольн.; 6 ч)

№ опыта	Температура, °С	Выход от загрузки нафталина, % масс.	Содержание S,% масс.	Значение *x* в структуре I	Приведенная вязкость раствора*, дл/г	Температура размягчения, °С
1	210	18	11,3	2,0	0,08	135
2	230	51	7,8	3,0	0,15	240
3	250	49	7,6	3,1	0,10	220
4	270	42	6,8	3,5	0,11	230

* в N-метиллпирролидоне

С увеличением количества $AlCl_3$ повышается выход олигонафтиленсульфидов и одновременно снижается в них содержание серы, что объясняется участием взятого в избытке нафталина в дегидроконденсации под действием $AlCl_3$ (табл. 2). При более высоком соотношении $AlCl_3$:S = (0,5-1,5):1 хлорид алюминия практически не влияет на суммарный выход, но возрастает выход теплостойких, не размягчающихся до 400^o продуктов и незначительно уменьшается содержание серы. Важно, что олигонафтилен образуется с высоким выходом и без серы (табл. 2, опыт 6). Это свидетельствует о преимущественном протекании дегидроконденсации нафталина с

образованием не содержащих серу олигонафтиленовых структур, а сера, по всей вероятности, сульфидирует нафтиленовые цепи с образованием разветвленных структур. Сера, которая является в ряде случаев эффективным дегидрирующим агентом, в данных условиях вызывает не дегидроконденсацию (при содержании $AlCl_3$ 1% мольн. и менее реакция не идет - табл. 2, опыт 1), а сульфидирование.

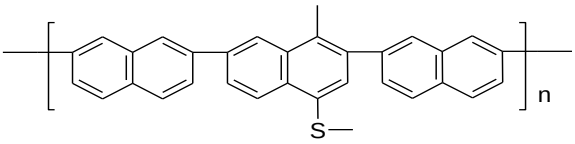
Таблица 2

Влияние количества $AlCl_3$ на выход и свойства олигомера (T=230°С, 6 ч)

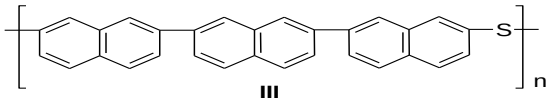
№ опыта	Мольное соотношение $AlCl_3$: S	Общий выход от загрузки нафталина, % масс.	Фракция, растворимая в ДМФА					Фракция, растворимая в N-метилпирролидоне				
			выход, % масс.	**S, %** масс.	значение x в структуре I	приведенная вязкость раствора, дл/г	температура размягчения, °С	выход, % масс.	**S, %** масс.	значение x в структуре I	приведенная вязкость раствора, дл/г	температура размягчения, °С
1	0,01:1	0	Олигомер не образуется									
2	0,1:1	51	51	7,8	3,0	0,15	240	0	-	-	-	-
3	0,5:1	87	17	2,5	10,0	0,06	120	70	1,9	13,0	0,13	>400
4	1:1	89	38	1,7	15,0	0,03	>400	51	1,6	15,1	0,11	>400
5	1,5:1	94	2	0,8	32,0	0,03	110	92	0,8	33,0	0,10	>400
6	15:0*	92	37	0		0,12	90	55	0		0,08	130

* Холостой опыт без серы (15 моль $C_{10}H_8$ и 15 моль $AlCl_3$)

В пользу этого факта говорит расчет относительной устойчивости (по энтальпии образования) образующихся структур:



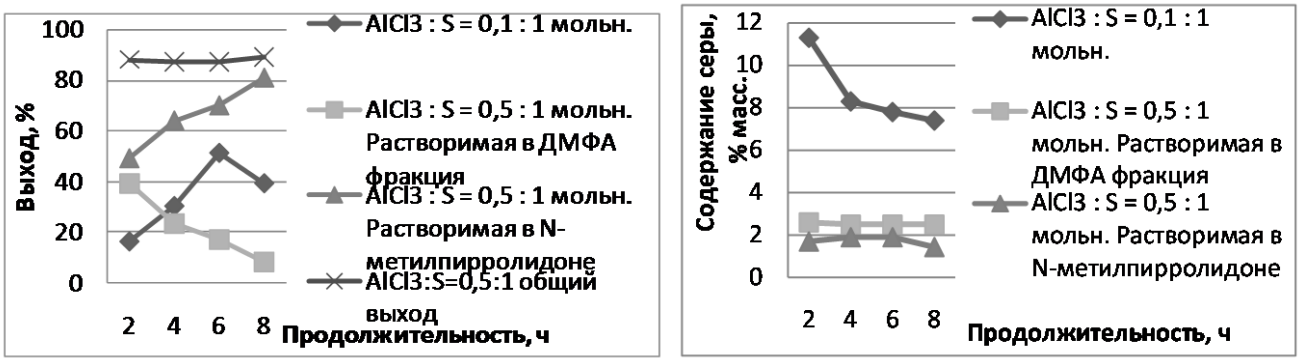
II



III

Разветвленные структуры олигонафтиленсульфидов **II** ($\Delta_f H$= -311,0) более устойчивы, чем линейные цепи олигонафтиленсульфидов структуры **III** ($\Delta_f H$= -167,9 кДж/моль). Образование олигонафтиленсульфидов не только линейной, но и разветвленной структуры, содержащей атомы серы в боковых цепях объясняется параллельным протеканием реакций гомоконденсации нафталина под действием $AlCl_3$ и полисульфидирования.

В синтезах с количеством хлорида алюминия 10% мольн. от S при увеличении продолжительности реакции содержание серы снижается на $^1/_3$ (от 11,3 до 7,4 %). При более высоком содержании $AlCl_3$ продолжительность существенно не влияет на выход продуктов, а содержание S несколько снижается (рис. 1а,б).



а б

Рис. 1. Влияние продолжительности реакции (T=230° С) при разном мольном соотношении $AlCl_3$:S: а - на выход полинафтиленсульфидов; б - на содержание в них серы

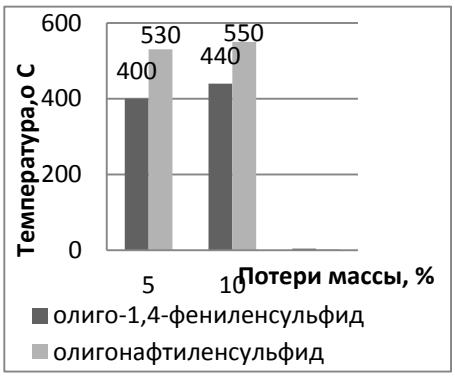


Рис.2. Термоокислительная устойчивость олиго-1,4- фенилен-сульфида и олигонафтиленсульфида

Полученные при 230° С (6 ч, $AlCl_3$:S = 0,1:1, мольн.) новые олигонафтиленсульфиды обладают значительно большей термической устойчивостью, чем промышленные линейные олигофениленсульфиды: по данным термогравиметрического анализа (ТГА) потери в массе начинаются при 500 °С и составляют 5 % при 530° (рис. 2).

2. Взаимодействие неконденсированных двухъядерных аренов с серой

Характеристики продуктов, полученных при взаимодействии неконденсированных двухъядерных аренов с серой и $AlCl_3$ в аналогичных условиях, представлены в табл. 3. При этом по механизму образования, строению и свойствам олигомеры, полученные из ДФС и ДФДС, существенно отличаются от продуктов на основе ДФ и ДФА.

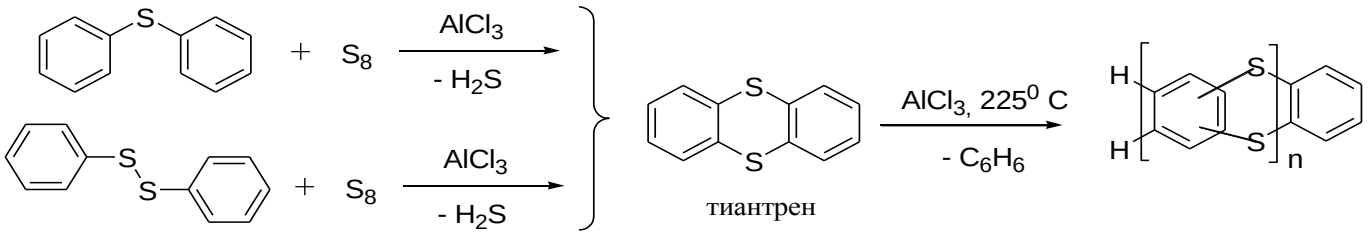
Таблица 3

Характеристики олигоариленсульфидов (ОАС) на основе неконденсированных двухъядерных аренов и элементной серы (арен:S:$AlCl_3$=1:2:1 мольн., 225 °С, 4 ч)

Двухъядерный арен	Выход ОАС, % масс.	Температура размягчения, °С (из термомеханических кривых)	Растворимость в бензоле, % масс.	Содержание S, % масс.
Дифенилсульфид	65	430–450	27.3	39.51
Дифенилдисульфид	86	410-430	36.2	38.59
Дифенил	43	110	100.0	15.51
Дифениламин	60	> 450 (с разл.)	не раств.*	7.86

* Растворимы в N-метилпирролидоне

2.1 Особенности взаимодействия дифенилсульфида и дифенилдисульфида с серой

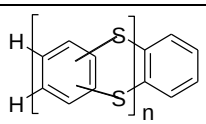
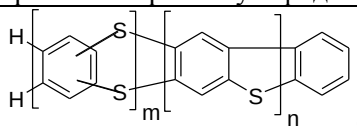


Олигомеры, полученные из ДФС и ДФДС, образуются с выходом 65 и 86 %, соответственно, и частично растворяются в органических растворителях. Они не размягчаются до $T \geq 400^{o}$ С и содержат серы больше, чем в исходных соединениях (17,2 и 29,4 % в ДФС и ДФДС, соответственно). Реакция протекает через промежуточное образование тиантрена, его последующую олигомеризацию с разрывом сульфидных связей, выделением бензола и образованием олиготиантреновых структур циклоцепного строения.

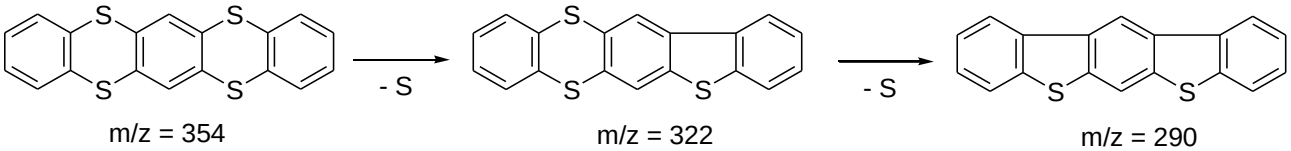
ИК-спектры продуктов ν, $см^{-1}$: 740, 880 (*орто*-и полизамещенные бензольные кольца); 1100 (Ph-S). Основные пики в масс-спектрах (табл. 4) - олигомерные гомологи тиантренов (**1**) с n = 1-4 и пики ионов, содержащих дибензотиофеновые фрагменты в сочетании с тиантреновыми циклами или без них (**2**) - $n+m$ = 1-4. За 100% принята интенсивность пика тиантрена (*m/z*=216) .

Таблица 4

Интенсивность пиков ионов в масс-спектрах олигоариленсульфидов, % (T=275 °C)

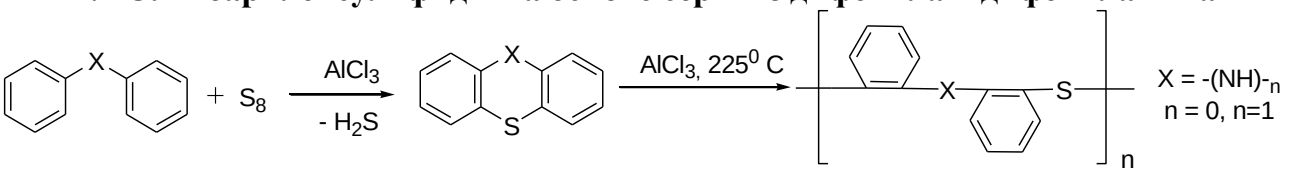
 **(1)**			 **(2)**					
m/z	ДФС	ДФДС	*m/z*	ДФС	ДФДС	*m/z*	ДФС	ДФДС
216 (n=1)	100	100	184 (n=1)	100	нет	428 (n=2,m=1)	23.3	207
354 (n=2)	166	38.4	290 (n=2)	133.3	нет	460 (n=1,m=2)	нет	115
492(n=3)	57.8	531	322 (n=1,m=1)	89	46.2	534 (n=3,m=1)	15.2	108
630 (n=4)	нет	9.2	396 (n=3)	16.7	338.5	598 (n=1,m=3)	9.5	82

Исследование температурной зависимости соотношения интенсивностей пиков ионов *m/z*= 354, 322 и 290, показавшее их постоянство при различных температурах испытаний, свидетельствует об образовании дибензотиофенов не в процессе синтеза олигомера, а в результате ионного удара и фрагментации молекулярных ионов тиантренов непосредственно в масс-спектрометре:



Данные элементного анализа, ИК- и масс-спектров показывают, что ОАС, полученные из ДФС и ДФДС, содержат преимущественно тиантреновые звенья, причем тиантреновые структуры образуются за счет сульфидирования мономеров серой, а образование олигомеров происходит в результате реакции тиантрена с $AlCl_3$.

2.2 Олигоариленсульфиды на основе серы из дифенила и дифениламина



Взаимодействие с серой ДФ и ДФА также протекает через промежуточное образование внутримолекулярных циклических сульфидов (дибензотиофена и фенотиазина). Однако из-за устойчивости в условиях реакции С-С и С-NH связей их последующая олигомеризация с раскрытием циклов приводит к образованию аморфных *о*-замещенных олигомерных ариленсульфидов. Олигомеры на основе ДФ растворимы при комнатной температуре в бензоле, хлороформе и других органических растворителях, на основе ДФА - в амидных растворителях. Их строение подтверждено ИК-, ЯМР ^{13}C- и масс-спектрами. Сигналы в ЯМР ^{13}C-спектре олигомера на основе ДФА (рис. 3), характерные для неравноценных атомов углерода в продуктах с *о*-замещенными фрагментами, удовлетворительно совпадают с рассчитанными по инкриментной схеме для модели с 2,2’-замещенными дифениламиносульфидными фрагментами (табл. 5).

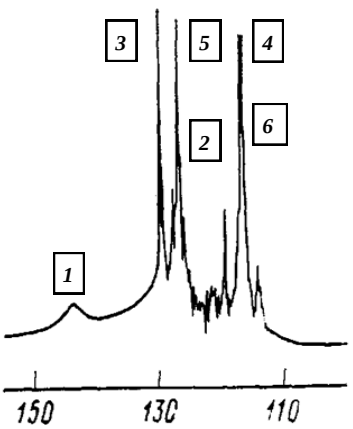
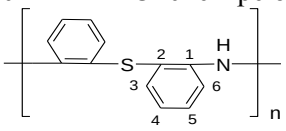


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C олиго-(2,2’-дифениламин)сульфида

Таблица 5

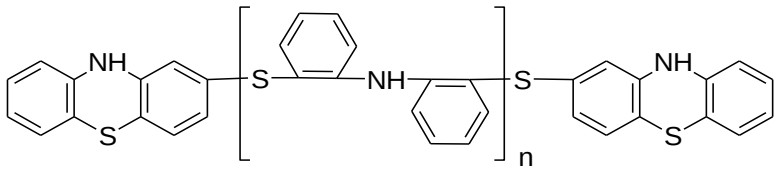
Отнесение полос в ЯМР ^{13}C- спектре олигомера



Атом С	Расчет по инкрементной схеме для модели, м.д.	Наблюдаемые полосы в олигомере, м.д.
1	146,10	143,23
2	125,70	125,72
3	132,30	129,12
4	119,10	117,13
5	128,30	126,45
6	119,00	116,75

Масс-спектр продукта на основе ДФ, *m/z*: 184, 290, 317 (комплекс дибензотиофена с $AlCl_3$, через образование которого, по-видимому, и протекает данная реакция), пики продуктов фрагментации три- и тетрамеров; на основе ДФА,

m/z:128, 160, 170, 192, 242, 244, 277, 281, 283, 310, 344 (продукты фрагментации); спектр не содержит пиков, отвечающих молекулярным ионам олигомеров, из-за их неустойчивости. Высокотемпературные масс-спектры олигомера на основе ДФА и серы свидетельствуют в пользу присутствия в продукте взаимодействия концевых фенотиазиновых групп:

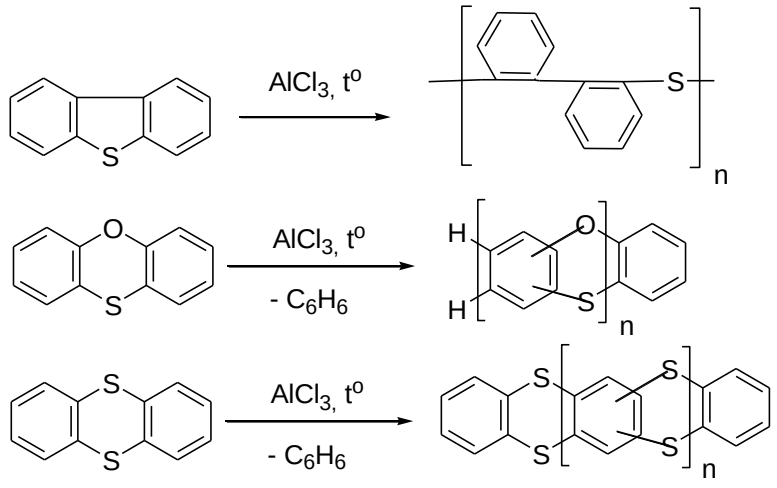


Сульфидирование ДФ и ДФА в *орто*-положение ароматических ядер не сопровождается разрывом связей C_{ap}-C_{ap} и C_{ap}-NH с выделением бензола, как в случае ДФС и ДФДС; образуются линейные ариленсульфиды, содержащие *орто*-замещенные дифениленовые фрагменты в цепи.

Таким образом, электрофильное тиилирование ароматических ядер двухъядерных аренов серой в присутствии хлорида алюминия сопровождается внутримолекулярной циклизацией фениленсульфидных звеньев и циклические ароматические сульфиды являются промежуточными продуктами.

3. Высокотемпературные превращения циклических ароматических сульфидов в присутствии кислоты Льюиса ($AlCl_3$)

Поскольку циклические ароматические сульфиды являются промежуточными продуктами взаимодействия неконденсированных двухъядерных аренов с серой, то представляло интерес исследовать их превращения без добавления серы только под действием $AlCl_3$ в условиях высокотемпературного синтеза.



Было установлено, что и без добавления серы циклические ароматические сульфиды под действием хлорида алюминия образуют олигомеры такого же строения, что и их двухъядерные ациклические аналоги под действием серы и $AlCl_3$.

Продукты взаимодействия дибензотиофена, феноксатиина и тиантрена с $AlCl_3$ (циклический сульфид:$AlCl_3$ = 1:0.1, мольн., 230 °С, 4 ч) представляют собой аморфные окрашенные порошки (коричневого, серого и светло-серого цвета, соответственно) с различной растворимостью (табл. 6).

Таблица 6

Характеристики продуктов взаимодействия циклических ариленсульфидов с $AlCl_3$ (циклический сульфид : $AlCl_3$=1 : 0,1 мольн., 230 °С, 4 ч)

Исходный циклический ариленсульфид		Продукт превращения					
Мономер	Содержание S, % масс.	Выход, % масс.	M_n (эбулиоскопия в хлороформе)	$T_{разм}$, °С	Элементный анализ, найдено, % масс.		
					C	H	S
дибензотиофен	17.4	69.3	980	110	76.7	3.6	15.0
феноксатиин	16.0	65.0	830	85–88	65.1	3.2	24.5
тиантрен	29.6	67.2	1380*	>400	55.3	2.2	41.4

* в CH_2Cl_2

Из дибензотиофена образуются такие же по свойствам олигомерные продукты, как из ДФ и серы - полностью растворимые в большинстве органических растворителей олиго-2,2’-дифениленсульфиды. Хорошая растворимость, низкая температура размягчения этого термопластичного олигомера позволяют получать из него как связующего композиционные материалы как по растворной технологии, так и из расплава.

В случае тиантрена и феноксатиина происходит образование олиготиантреновых и олигофеноксатииновых структур циклоцепного строения вследствие разрыва обеих мостиковых связей и выделения бензола. В этих олигомерах, так же как и в продуктах взаимодействия ДФС и ДФДС с серой, содержание S значительно выше, чем в исходных мономерах. Олигомер на основе феноксатиина лучше растворим и размягчается при более низких температурах, чем продукт превращения тиантрена.

Строение олигомеров подтверждено ИК- и ЯМР ^{13}С-спектроскопией и масс-спектрометрией. Так, масс-спектр олигомера на основе дибензотиофена содержит пики с *m/z*: 184 (*n*=1), 368 (*n*=2); пики продуктов фрагментации три- и тетрамеров.

Масс-спектр продукта на основе тиантрена содержит пики не только гомологов тиантрена, но и дибензотиофеновые фрагменты, образующиеся при

десульфидировании в масс-спектрометре. Это пики, *m/z*: 184 (интенсивностью 55,6%), 216 (100 %), 290 (277 %), 322 (200 %), 354 (422 %), 396 (8,3 %), 428 (4,4 %), 460 (7,8 %), 492 (11,1 %). Сравнение масс-спектров продуктов на основе тиантрена, ДФС и ДФДС показывает их качественную идентичность, основное различие относится к интенсивности пиков ионов, т.е. носит количественный характер.

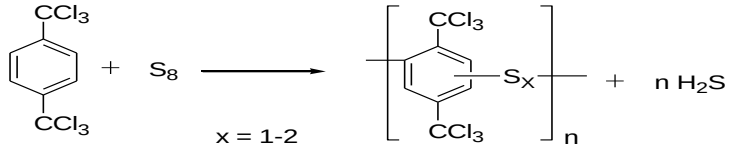
Возможность высокотемпературной гомоолигомеризации циклических ароматических сульфидов под действием $AlCl_3$ обусловлена прежде всего их способностью образовывать устойчивые комплексные соединения с $AlCl_3$ за счет его координации со свободной электронной парой атома S. В результате сульфидная связь C_{ap}-S проявляет подвижность, при термическом разложении комплекса происходит ее разрыв и дальнейшее направление реакции определяется строением исходного циклического сульфида. Образование интермедиата (комплекса циклического сульфида с хлоридом алюминия) при взаимодействии циклических ароматических сульфидов с $AlCl_3$ подтверждается характерной фиолетовой окраской.

Дибензотиофен претерпевает раскрытие цикла, образуя линейные олигомеры; феноксатиин и тиантрен вступают в гомоконденсацию с элиминированием бензола и образованием структур циклоцепного строения.

4. Взаимодействие гексахлор-*пара*-ксилола с серой

Для исследования взаимодействия замещенных ароматических углеводородов с элементной серой в отсутствие $AlCl_3$ был выбран гексахлор-*пара*-ксилол. ГХПК представляет практический интерес как компонент резиновых смесей и стабилизатор полимерной серы. Для лучшей совместимости с резиновыми смесями представлялось обоснованным получить олигомер ГХПК, связанный атомами серы.

Взаимодействие ГХПК с серой проводили в массе в отсутствие катализатора:



Полученные новые олигоариленсульфиды содержат в цепи серу преимущественно в виде моно- и дисульфидных связей, имеют низкие температуры размягчения, приведенную вязкость в хлороформе 0,16 дл/г и растворимы в большинстве органических растворителей. ИК- спектр ν, $см^{-1}$: 750 и 820 (связи С–Н полизамещенных бензольных колец); 1100 (Ph-S); 700–800 (С–Cl в CCl_3-группах);

410–520 (S-S). Масс-спектр, *m/z*: 118, 160, 170, 192, 242, 244, 277, 281, 283, 310, 344 (продукты фрагментации). Установлено, что свойства образующихся продуктов зависят от условий реакции (табл. 7). При 206 °С образуются аморфные олигоариленсульфиды светло-коричневого цвета, содержащие 7-12 % масс. S и размягчающиеся в интервале 80-96 °С.

Таблица 7

Влияние условий реакции гексахлор-*п*-ксилола с серой на характер образующихся продуктов

Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Выход, % масс.	Температура размягчения, °С	Содержание серы, % масс.
206*	4	69	80	7,2
206*	8	72	86	6,8
230*	4	88	не размягчается	9,2
206**	4	81	93	12,0
206**	8	80	96	11,2

* - соотношение ГХПК : S = 1 : 2 мольн.; ** - соотношение ГХПК : S = 1 : 3 мольн.

Олигомеры с трихлорметильными группами в ароматическом ядре могут быть перспективны в качестве стабилизаторов полимерной серы (поиск которых остается актуальной задачей) и добавок в ПКМ.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности конденсации двухъядерных ароматических углеводородов с серой и найдены условия получения ряда новых олигоариленсульфидов.
2. Установлено, что при взаимодействии нафталина с серой в присутствии $AlCl_3$ образование олигомеров протекает за счет двух конкурирующих реакций: дегидроконденсации нафталина под действием $AlCl_3$, а также и за счет полисульфидирования серой образующихся олигонафтиленов.
3. Установлена высокая термическая устойчивость олигомерных нафтиленсульфидов разветвленной структуры, содержащих атомы серы в боковых цепях, и получен олигомер из нафталина и серы, устойчивый на воздухе до 530°С, что более чем на 100° превышает термостойкость промышленного линейного олигофениленсульфида.
4. Впервые показано, что реакция двухъядернах аренов с неконденсированными бензольными ярами и серы под действием хлорида алюминия протекает через промежуточное образование внутримолекулярных циклических сульфидов и приводит в случае ДФ и ДФА к олигосульфидам с *орто*-фениленовыми фрагментами в цепи, а в случае ДФС и ДФДС – к олигомерам тиантрена.

5. Найдено, что превращение циклических ароматических сульфидов с $AlCl_3$ сопровождается разрывом сульфидных связей и образованием структур олигоариленсульфидного типа. Дибензотиофен подвергается электрофильной реакции с раскрытием цикла под действием $AlCl_3$ и образованием линейных олигомеров, в то время как феноксатиин и тиантрен в этих условиях претерпевают разрыв обеих связей ($C_{ар}$–S и $C_{ар}$-O) в циклах с образованием олигофеноксатииновых и олиготиантреновых структур циклоцепного строения и элиминированием бензола в качестве побочного продукта.
6. Разработан метод синтеза новых олигоариленсульфидов с трихлорметильными группами взаимодействием серы с ГХПК и найдены условия получения олигомеров, перспективных в качестве компонентов полимерных композиций.
7. Предложены пути утилизации избыточной в РФ элементной серы в качестве реагента в синтезе ароматических сульфидов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Корнеева, Л.А. Высокотемпературные превращения циклических ароматических сульфидов в присутствии кислот Льюиса / Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.42. №4. С. 96-99.
2. Корнеева, Л.А. Синтез ароматических полисульфидов на основе серы и нафталина / Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. // Журнал прикладной химии. 2015. Т.88. №12. С.119-123.
3. Корнеева, Л.А. Электрофильное сульфидирование в синтезе олигоариленсульфидов / Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н. // Бутлеровские сообщения. 2018. Т.53. №1. С.148-152.

Публикации в других изданиях:

4. Корнеева, Л.А. Синтез и свойства олигофениленсульфидов - продуктов поликонденсации замещенных аренов с элементной серой / Корнеева Л.А., Зачернюк Б.А., Неделькин В.И. // Естественные и технические науки. 2011. № 2. С.58-60.
5. Корнеева, Л.А. Полиариленсульфиды на основе двухъядерных аренов и серы / Корнеева Л.А., Зачернюк Б.А., Неделькин В.И. // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 9. С.45-49.
6. Корнеева, Л.А. Функциональные полиариленсульфиды на основе элементной серы и замещенных аренов / Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н., Родловская Е.Н., Неделькин В.И. // Наука о полимерах 21-му веку: Тез. докл. IV Всеросс. Каргинской конф. М., 2007. Т.2. С.129.
7. Корнеева, Л.А. Серосодержащие полиарилены на основе элементной серы / Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н., Родловская Е.Н., Васильков А.Ю., Неделькин В.И. // Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. XIV Всеросс. конф. Казань, 2007. С.92.

8. Корнеева, Л.А. Серосодержащие полиарилены на основе элементной серы / Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н., Родловская Е.Н., Васильков А.Ю., Неделькин В.И. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Казань, 2007. Вып. XIV. С.122-124.
9. Корнеева, Л.А. Полиариленсульфиды на основе элементной серы и многоядерных ароматических углеводородов / Неделькин В.И, Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н., Чернова Н.С. // Структ. и динам. молекулярных систем: Тез. докл. XVIII Всеросс. конф. Казань,2011. С.56.
10. Корнеева, Л.А. Элементная сера в полимерообразовании / Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н., Кудряшова И.Н., Зачернюк А.Б. // Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. XIX Всеросс. конф. Казань, 2012. С.72.
11. Корнеева, Л.А. Поликонденсация элементной серы с гексахлор-*п*-ксилолом / Неделькин В.И., Корнеева Л.А., Силкина Т.А., Соловьева Е.Н., Зачернюк Б.А. // Наукоемкие технологии-2012: Тез. докл. XIV Междунар. н.-техн. конф. М., 2012. С.470.
12. Корнеева, Л.А. Поликонденсация элементной серы с замещенными аренами / Корнеева Л.А. // Техника и технология: новые перспективы развития: Мат. 17 Междунар. н.-практ. конф. М., 2015. С.115-124.
13. Корнеева, Л.А. Реакция электрофильного сульфидирования в синтезе полиариленсульфидов на основе элементной серы / Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2015. N 7-8 (4). P. 51-55.
14. Корнеева, Л.А. Масс-спектрометрические исследования продуктов поликонденсации аренов в присутствии кислот Льюиса / Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. // Актуальные проблемы науки XXI века: Мат. VI Междунар. н.-практ. конф. СПб., 2016. 4 ч. С.31-36.
15. Корнеева, Л.А. Элементная сера как мономер для синтеза полиариленсульфидов / Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. в 5 томах Екатеринбург, 2016. Т. 2b. С.343.
16. Корнеева, Л.А. Экологические аспекты получения полиариленсульфидов на основе серы / Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. // Научные аспекты современных исследований: Сб. стат. междунар. н.-практ. конф. Новосибирск, 2017. С.23-26.
17. Корнеева, Л.А. Новые подходы к утилизации серы и сернистых соединений / Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Корнеева Л.А., Безрядин С.Г. // Экологическая ответственность нефтегазовых предприятий: Мат. конф.Оренбург, 2017. С.161-163.
18. Корнеева, Л.А. О перспективных направлениях утилизации элементной серы / Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Корнеева Л.А., Безрядин С.Г., Клюквина Е.Ю. // Наследие И.М. Губкина: интеграция образования, науки и практики в нефтегазовой сфере: Мат. междунар. н.-практ. конф. Оренбург, 2018. С.198-201.
19. Корнеева, Л.А. Реакции серы с ароматическими углеводородами / Неделькин В.И., Васильев Ю.Э., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н. // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: Сб. мат. I н.-техн. конф. Москва, 2018. С.25.