

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)

На правах рукописи

Корнеева Любовь Александровна

**Синтез олигоариленсульфидов
реакцией двухъядерных
ароматических углеводородов с
элементной серой**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
заслуженный деятель науки РФ
доктор химических наук профессор
Неделькин Владимир Иванович

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Сера в органическом синтезе.....	12
1.1 Сера, ее свойства и основные направления утилизации.....	12
«Материал будущего».....	12
Аллотропия серы.....	14
Основные направления утилизации серы.....	20
1.2 Реакции элементной серы с алифатическими углеводородами	29
Реакции замещения, присоединения, дегидрирования и конденсации.....	29
Тиилирование в основно-восстановительных системах.....	38
Электрофильное сульфенирование хлоридами серы и сульфенилхлоридами.....	42
Осернение высокомолекулярных соединений.....	43
Практическая значимость исследований в области сероорганических соединений.....	44
1.3 Реакции серы с ароматическими углеводородами.....	46
Фенилтиилирование по Фриделю-Крафтсу.....	46
Взаимодействие с серой замещенных аренов.....	48
сульфурирование аминов и нитросоединений ароматического ряда...	48
реакции фенолов и хинонов с S ₈	51
тиилирование алкил- и галогензамещенных ароматических углеводородов.....	54
карбонильные, карбоксильные и другие соединения.....	58
Современные тенденции в химии серы	61
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	69
2.1 Взаимодействие нафталина с серой в присутствии AlCl ₃	69
2.2 Взаимодействие неконденсированных двухъядерных аренов с серой.....	78
2.2.1 Особенности взаимодействия дифенилсульфида и дифенилдисульфида с серой.....	79
2.2.2 Олигоариленсульфиды на основе серы из дифенила и дифениламина	84
2.3 Высокотемпературные превращения циклических ароматических сульфидов в присутствии кислоты Льюиса (AlCl ₃).....	88

2.4	Взаимодействие гексахлор- <i>пара</i> -ксилола с серой.....	96
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....		101
3.1	Исходные мономеры и соединения.....	101
3.1.1	Характеристика реактивов.....	101
3.1.2	Способы очистки и основные константы растворителей.....	102
3.2	Синтез олигомеров.....	104
3.2.1	Синтез олигонафтиленсульфидов.....	104
3.2.2	Синтез олигоариленсульфидов из дифенилсульфида.....	115
3.2.3	Синтез олигоариленсульфидов из дифенилдисульфида.....	116
3.2.4	Синтез олигоариленсульфидов из дифенила	116
3.2.5	Синтез олигоариленсульфидов из дифениламина.....	117
3.2.6	Синтез олигоариленсульфидов из дибензотиофена.....	118
3.2.7	Синтез олигоариленсульфидов из феноксатиина.....	119
3.2.8	Синтез олигоариленсульфидов из тиантрена.....	120
3.2.9	Синтез олигоариленсульфидов из гексахлор- <i>пара</i> -ксилола.....	121
3.3	Физико-химические методы исследования олигомеров.....	124
ВЫВОДЫ.....		126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Доступность и высокая реакционная способность элементарной серы во многом определяют возможность ее использования в органическом и макромолекулярном синтезе [1].

Ш. Фриделем и Дж. Крафтсом при нагревании бензола с серой (80° С) в присутствии AlCl_3 были получены тиофенол, дифенилсульфид (ДФС), дифенилдисульфид (ДФДС) и тиантрен [2]. Взаимодействие элементарной серы с замещенными и незамещенными ароматическими углеводородами является перспективным методом синтеза гетероцепных олигомеров – олигоариленов с сульфидными связями [3].

Материалы на основе олигоариленисульфидов (ОАС) обладают высокой химстойкостью [4], термостойкостью [5], износостойкостью [6], другими ценными эксплуатационными свойствами [7]: уникальной огнестойкостью [4], нетоксичностью [5], супержесткостью (прочность при растяжении до 200 МПа, модуль упругости до 22 000 МПа) [6] в сочетании с ударопрочностью [8] и стабильностью размеров при длительных нагрузках [9]; композиции на их основе предназначены для работы в условиях повышенных температур [10], механических воздействий [11], агрессивных и влажных сред [12] и других неблагоприятных факторов, например, внутренней футеровки химических реакторов [13], изготовления мембран в химических источниках тока, работающих в ортофосфорной кислоте при температуре около 200°С [1]. Повышенная прочность этих олигомеров обусловлена сравнительно высоким значением энергии разрыва связи Ph-S (304 кДж/моль) и сильным межмолекулярным взаимодействием, а термоокислительная устойчивость и гибкость молекул – наличием атомов серы в цепи [14]. ОАС могут быть использованы как в качестве электроизоляционного материала (диэлектрики, их проводимость 10^{-12} - 10^{-14} Ом⁻¹·см⁻¹) [15], так и токопроводящих покрытий, экранов для защиты от электромагнитного излучения

при добавлении допирующих агентов, превращающих их в хороший проводник (при допировании AsF_5 , HClO_4 , SbF_5 и другими электроноакцепторами в зависимости от продолжительности и температуры проводимость возрастает до 10^{-4} - $2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [16, 17], а пленки на их основе обладают высокой адгезией к различным подложкам [18]. Широкое использование олигоариленов с сульфидными связями в машиностроении [2], авиастроении [10], химической промышленности [19] и в инновационных технологиях (композиционные материалы широкого применения [14, 20, 21], полупроводниковая техника [19, 22, 23]) объясняется возможностью переработки композиций ОАС с различными наполнителями в изделия литьем и прессованием под давлением, другими обычными методами [24]; изделия из них можно точить, фрезеровать, сверлить, сваривать ультразвуком, металлизировать, нарезать на них резьбу [8]. Благодаря уникальному комплексу свойств их относят к суперконструкционным материалам широкого назначения [6].

Большое внимание исследователей к серусодержащим олигомерам, обладающим комплексом ценных свойств [25], обусловлено простыми методами синтеза и, как подчеркивал академик В.В. Коршак [14], связано с доступной сырьевой базой: сера и сернистые соединения являются сопутствующими соединениями переработки нефти [26, 27], природного газа [28, 29] и процессов цветной металлургии [30]. Их объемы возрастают ежегодно в связи с ужесточением экологических требований к очистке отходящих газов [31], истощением природных ресурсов [32] и разработкой высокосернистой нефти [33-35] (нефть марки Urals содержит более 3% серы [26]). В настоящее время доля элементной серы, извлеченной из отходов и попутных продуктов, составляет 98 % ее мирового производства [36], к 2020 г. декларируется достигнуть более полной глубины переработки отходов (с 75 до 85 %) и тенденция превышения производства серы над ее сбытом сохранится [7, 37, 38].

В качестве мономеров для синтеза ОАС используют сульфиды металлов [39], галогениды [10] и оксогалогениды серы [2], тиолы [14] и другие производные серы. Традиционно ОАС получают конденсацией дихлорбензола с Na_2S [15, 39]. В этом случае уходящую группу надо сначала вводить в ароматическое ядро, затем

замещать при конденсации [40], и образующийся побочный продукт по массе превышает получаемый олигомер [25]. Поэтому представляет интерес олигомеризация ароматических углеводородов с серой [41], а не с ее производными [2]; в этом случае уходящая группа - атомы водорода в ароматическом ядре [42]; в результате образуется минимальное количество побочных низкомолекулярных продуктов [4] и открываются широкие возможности синтеза ОАС различного строения перспективным для практического использования методом [5].

Весомый вклад в оптимизацию способа получения серосодержащих олигомеров внесли экспериментальные разработки сотрудников ИНЭОС РАН [19]: В.А. Сергеевым с сотр. [15] впервые разработана и исследована прямая конденсация элементной серы и бензола при температурах выше 200° с образованием олиготиантrenoвых структур, а также замещенных ароматических углеводородов (анилина и фенола) с серой.

В настоящее время реакции с использования элементной серы и ее производных широко обсуждаются в научной литературе [22, 32, 36, 37, 43], не прекращается поиск рациональных путей применения серы для создания новых материалов и веществ [21, 44]. Не ослабевает и интерес к олигоариленам с сульфидными связями [45] благодаря уникальному комплексу механических [6], термических [46] и других свойств, но взаимодействию серы с полиядерными углеводородами и получению ОАС с функциональными группами не уделено достаточного внимания, примеров промышленного получения ариленсульфидов на основе серы в научно-технической литературе нами не обнаружено.

Актуальность исследования синтеза ОАС реакцией двухъядерных ароматических углеводородов с элементной серой определяется доступностью серы [47], возможностью регулирования строения и свойств олигомера за счет изменения структуры исходных мономеров [5, 48], востребованностью этих продуктов в различных областях народного хозяйства [21] и обусловлена решением экологических проблем, связанных с хранением [39, 49, 50] и вредным воздействием на окружающую среду избыточной в нашей стране элементной серы [25, 51].

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-*n*-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.

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 - 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 и исследован метод синтеза новых регулярных олигомеров с трихлорметильными группами, перспективных в качестве добавок в полимерные композиционные материалы (ПКМ) и стабилизаторов полимерной серы (поиск которых остается актуальной задачей).

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 *орто*-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 *орто*-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 скрининге литературных источников по теме диссертации, постановке целей и задач и проведении комплексных систематических исследований, анализе полученных результатов и написании научных 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 с элементами научной школы для молодежи «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), международной научно-практической конференции "Научные аспекты современных исследований" (Новосибирск, 2017), на конференции в рамках 14 специализированной выставки «Нефть. Газ. Энерго. 2017» (Оренбург, 2017), международной научно-практической конференции "Наследие И.М. Губкина: интеграция образования, науки и практики в нефтегазовой сфере» (Оренбург, 2018) и I научно-технической конференции «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (Москва, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 3 в научных журналах из перечня ВАК.

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.

Выражаю глубокую благодарность и признательность своему руководителю профессору Неделькину В.И и доценту кафедры химии и экотоксикологии Московского государственного университета пищевых производств Зачернюку Б.А. за помощь при выполнении научно-исследовательской работы и ценные замечания на всех этапах работы над диссертацией.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Сера в органическом синтезе

1.1. Сера, ее свойства и основные методы утилизации

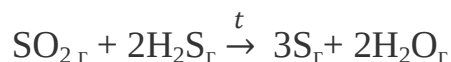
«Материал будущего». Сера – один из важнейших реагентов, «материал будущего» [52]; реакции с участием элементарной серой названы М.Г. Воронковым «одной из многообещающих реакций» [53]. Повышенный интерес к ним объясняется получением на основе серы технически ценных продуктов, которые нашли применение почти во всех областях жизни людей как лекарственные средства [54, 55], инсектициды и гербициды [38], кормовые добавки для животных [56], взрывчатые вещества [19], красители [57] и ингибиторы коррозии [58], смазки [59], одоранты природного газа – амилмеркаптаны [1, 60], сорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод [61] и демеркуризаторы [62, 63], ускорители вулканизации каучука [26, 64-67], конструкционные [6, 15] и композиционные материалы [22, 68-70], сырье для химической промышленности [34,38], строительной и дорожной индустрии [71-73].

Это определяет развитие в мировой практике новых научно-практических направлений, углубляющих представление о самой сере [44, 74], ее органических соединениях [2, 10, 19] и разрабатывающих принципиально новые масштабные пути ее применения [75, 76].

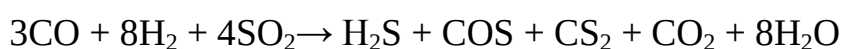
Интенсивные исследования реакций, основанных на использовании элементарной серы, стимулируются расширяющимися источниками этого дешевого и даже избыточного сырья [21, 36, 44].

Сера содержится в земной коре – 0,05 %, в воде океанов и морей – 0,09 % [77]; присутствует в углях (до 1,5 %) [78], нефти (от 3 до 7-9 % в растворенном состоянии) [28], природном газе [26], входит в состав живых организмов (около 0,05 % масс.) и растений [55]; в природе встречается в свободном виде и в составе

соединений [73, 78]. Самородная сера при вулканической активности образуется по реакции [78]:



Серу добывают скважинным методом из осадочных пород [36] (подземная выплавка самородной серы в установке Фраша [77]) или автоклавным нагревом породы по методу А.П. Волкова [21] (США, Мексика, Польша, Украина, Россия, Туркмения); извлекают из серных руд на сероплавильных заводах (в основном, Италия) [78]; используют запасы серы вулканического происхождения (Япония) [23] или извлекают из природного газа (Франция, Канада) [77]. В последние годы в связи с усилением требований к уровню сероочистки возросло производство газовой серы из отходов цветной металлургии [30] и нефтепереработки [28]; каталитическое восстановление SO_2 является наиболее эффективным методом десульфуризации отходящих газов [79]:

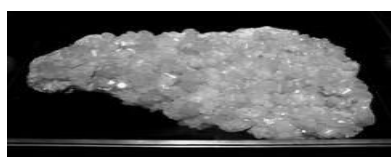


Выделяющийся при нефтепереработке H_2S составляет 0,0025-0,0035 % от мощности предприятия на 1 % S в нефти, SO_2 – 200 % от массы S в сжигаемом топливе [74]. ООО «Газпром добыча Астрахань» и ООО «Газпром добыча Оренбург» - основные производители серы в России (побочный продукт очистки газа) [77]. На Нижнекамском НПЗ серу получают в гранулированном виде, на Миннибаевском ГПЗ – в комовом (побочные продукты) [23]. В России перепроизводство серы составляет около 3 млн. т ежегодно [78]. С вводом в эксплуатацию объектов, производящих серу в Катаре и ОАЭ (2015-2016 гг., около 8 млн. т/год) сузился рынок сбыта российской серы [23]. Хранение и захоронение серы экономически и экологически невыгодно [37]. Эти причины вызывают необходимость расширения сфер применения серы [80, 81]. В настоящее время разработаны следующие направления утилизации серы [21]:

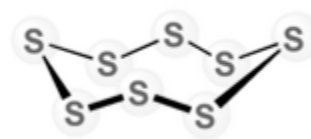
1. Строительные и дорожные материалы, герметики.
2. Вяжущее для вулканизации каучука, добавки к полимерам и маслам.
3. Серные катоды и матрицы электролитов в химических источниках питания.

4. Продукты органического синтеза и полимерные композиции.

Аллотропия серы. Наиболее устойчивые кристаллические модификации серы: ромбическая (α -форма, рис. 1) $t_{пл}=112,8$, $\rho=2,07$ и моноклинная (β -форма), $t_{пл}=119^\circ \text{ C}$, $\rho=1,96 \text{ г/см}^3$ [82]. α -Сера при медленном нагревании до температуры выше $95,6^\circ \text{ C}$ превращается в β -серу [73], устойчивую в интервале $T=95,6-119,3^\circ \text{ C}$ [83]. При температурах ниже $95,6^\circ$ устойчива α -форма; в этой форме существует и самородная сера [75].



а)



б)

Рис.1. α -сера: а) кристаллы; б) структура циклооктасеры S_8 (форма «короны»)

Химические и физические свойства серы зависят от ее молекулярной структуры, которая изменяется в зависимости от температуры [74]. Циклооктосера – хрупкий материал в отличие от термодинамически неустойчивой нерастворимой полимерной модификации [52]. Достаточно стабильны при нормальных условиях циклические молекулы S_n , в которых $n = 6, 7, 8, 10, 12, 18, 20$ и более [74]. Циклогексасера S_6 имеет форму кресла, при $50-60^\circ \text{ C}$ превращается в полимерные цепи и на свету переходит в S_8 [53]. Бирадикалы S_2-S_4 очень реакционноспособны и неустойчивы [84]. В точке плавления жидкая сера 8-атомна (смесь циклических и неразветвленных цепочечных молекул зигзагообразной формы) [23] и до 150° C расплав серы – легкоподвижная жидкость [85]. Сероорганические соединения на основе ароматических, полициклических углеводородов, олефинов, а также меркаптаны и полисульфиды снижают температурные переходы серы – пластифицируют ее [52].

Циклооктасера S_8 термодинамически стабильна до 159° C [53]. При более высоких температурах происходит термическая полимеризация S_8 (свободно-радикальный механизм [86]) – образование длинных зигзагообразных цепей, содержащих бирадикалы серы [78]. В результате полимеризации расплав становится

вязким и при 187° С достигается максимальная вязкость 937 Пз ($n \approx 10^6$ в молекуле полимерной серы) [74]:



Присутствие аминов облегчает полимеризацию: для анионного раскрытия кольца S_8 $E_a=109$, термического – 150,95 кДж/моль [85]. Механическая активация в центробежной мельнице (средний размер частиц 8 мкм) снижает теплоты плавления и полимеризации на 14 % вследствие накопления энергии в частицах порошка серы [87].

Молярная масса полимерной серы 18000—73000 г/моль ($n=70-285$) [88]. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрыву полимерных цепей и значительному снижению вязкости, верхняя предельная температура 300°С [73]. В парах ($t_{кип} 444,6^\circ \text{C}$) S_8 диссоциирует и при 800° С молекулы серы двухатомные [89], 1700° – одноатомные [36]:



Полимерная сера нерастворима в органических растворителях, эластична, обладает высокой адгезией к минеральным наполнителям [83] и как невыцветающий агент находит применение в промышленности резинотехнических изделий и в шинной промышленности [86]. Обратимый переход полимерной серы при температурах выше 300 и ниже 159° С в растворимые аллотропные формы, как правило, в α -форму – до 7 % в месяц [88], может быть замедлен введением различных химических добавок. Твердая сера, полученная из расплава, содержит около 7,3 % полимерной серы, 87,3 – циклооктасеры и 5,4 - кольцевой [85], эти соотношения определяются температурой расплава и режимом отверждения [73].

Запатентованы самые разные соединения с активными донорными группами, которые способствуют увеличению длины макромолекул и служат стабилизаторами полимерной серы [74]. Скорость деполимеризации снижают I_2 , красный Р, Se, тиокол [23], сосновое масло, деготь [88], облучение (при дозе радиации 0,07 МэВ содержание полимерной серы 42-56,3 % [26]) и освещение [90]. Описано получение стабилизированной полимерной серы методом быстрого охлаждения расплавов в присутствии гексахлор-*n*-ксилола (ГХПК), предотвращающего переход полимерной

серы при нагревании в ромбическую S_8 [91]. Процесс кристаллизации предотвращает и дициклопентадиен, который встраивается в полимерные цепочки серы и стабилизирует ее (схема 1) [83]:

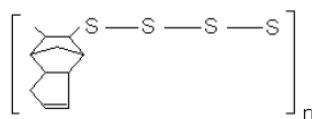


Схема 1

Напротив, галогены, щелочные металлы (одновалентные элементы) обрывают полимерную цепь серы, являясь концевыми группами линейных молекул $x-S_n-x$ [23]. Обнаружено также, что термическая полимеризация элементной серы не происходит в присутствии ионных жидкостей, преимущественно имидазольных, в бензоле при микроволновом излучении (160°C) [32].

Метод получения полимерной серы определяет ее состав [92]. При быстром охлаждении расплавов твердый продукт содержит нерастворимый полимер (около 50 %) [88], циклооктасеру и аллотропы, переходящие в более стабильные в течение нескольких лет - способ наиболее экономичный, но необходима стадия экстракции раствора [74]. Высокочистый полимерный продукт при значительных энергозатратах на испарение серы образуется методом быстрого охлаждения ее паров [30]. Восстановление SO_2 сероводородом в водной среде позволяет совместить получение 80-90%-ной полимерной серы с утилизацией сероводорода, содержащегося в природном, нефтяном, коксовом и других газах [90].

Наиболее известны торговые марки полимерной серы - «химического продукта 21 века» [74] - «Manox» (США) и «Krystex» (Германия) [90]. Отечественная сополимерная модифицированная сера, получаемая из жидкой серы и органической сополимеризующейся добавки (ГИНЦВЕТМЕТ, г. Москва), не уступает зарубежным по активности [30]. Сополимер серы с дициклопентадиеном, содержащий 80 % связанной S (завод синтетического каучука, Казань), являясь хорошим агентом вулканизации, также может заменить импортную полимерную серу [93].

Элементарная сера нетоксична в твердом состоянии, однако пыль серы раздражает органы дыхания (ПДК 2 мг/м^3 [82]) и при концентрации 20 г/м^3

взрывоопасна [37]. Сера – диэлектрик (один из лучших электроизоляционных материалов), по теплоизоляции сравнима с асбестом и слюдой [52], гидрофобна [94], обладает хорошей пропитывающей способностью и нерастворима в кислотах и предельных углеводородах [21]; при нагревании растворяется в концентрированной H_2SO_4 , CS_2 (29,5%) [75], S_2Cl_2 (до 66%) [60], безводном жидком NH_3 (под давлением) [21], бензине, толуоле, анилине, бензоле (1,7% масс.) [82]. Сера обладает высокой радиационной стойкостью благодаря переходу в полимерную модификацию под действием ионизирующего излучения [26]. Энергия связи S-S составляет 260 кДж/моль [15]. Сера - активный неметалл, реагирует с F_2 при комнатной температуре, с Cl_2 , Br_2 при нагревании:



При 100-150° С в спиртовом растворе в смеси с красным фосфором S_8 образует диалкил тиофосфорные $(\text{RO})_2\text{PSOH}$ (преимущественно) и диалкил дитиофосфорные $(\text{RO})_2\text{PS}_2\text{H}$ кислоты, обладающие высокой антикоррозионной активностью, а также применяющиеся для получения инсектицидов Terbufos (схема 2) [36]:

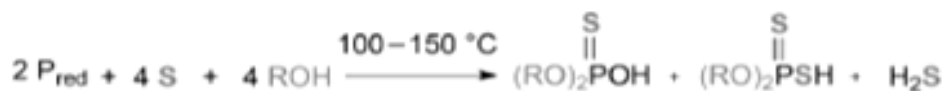


Схема 2: $\text{R} = n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m=2-5,7,8,12$), *i*-Bu, *i*-octyl

При микроволновом излучении в суперосновной системе KOH -диметилсульфоксид (водный) в присутствии стиролов сера с красным фосфором с количественным выходом образует три(арилэтил)фосфин сульфиды (схема 3)[36]:

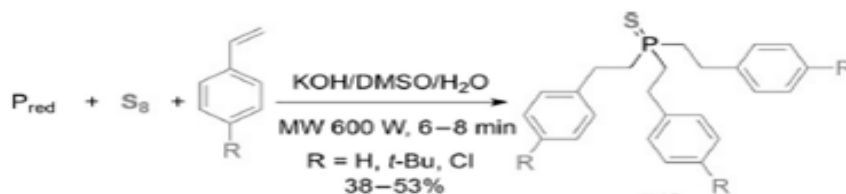
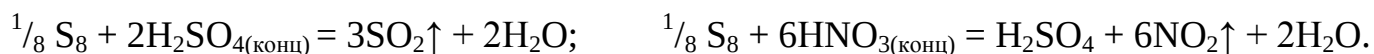


Схема 3

При повышенной температуре с металлами образует сульфиды и полисульфиды [95]. Взаимодействует с H_2 при 150-200° С, образуя сульфаны H_2S_n [21]; при механическом активировании (вибромельница, рабочие тела – кварцевые или стальные шары) восстанавливается водородом и даже водой до H_2S при 20° С

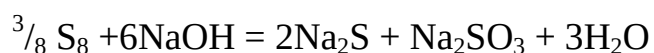
[96]. Сероводород относится к чрезвычайно-опасным веществам: ПДК в воздухе рабочей зоны 0,1, в атмосферном воздухе – 0,008 мг/м³ в России [97]. Для серы ПДК в воздухе составляет 0,07 мг/м³ [77]. При температурах выше 300° S₈ окисляется кислородом воздуха до SO₂ и SO₃ [21]. Для SO₂ ПДК в воздухе рабочей зоны 10.0, в атмосферном воздухе максимально-разовая 0.5, среднесуточная 0.05 мг/м³ [97]. Пары серы (800-900° С) с углеродом образуют CS₂ [82]. Многочисленны и органические соединения серы [21]. В их синтезе наиболее перспективно использовать элементную серу [1].

К минеральным кислотам и солям – акцепторам электронной пары – сера устойчива, ее окисляют только концентрированные H₂SO₄ (более 70 %) и HNO₃ (не менее 50 %) с выделением SO₂ и NO₂ [98]:



К.Ж. Жумашевым с сотр. [99] описано сульфидирование серой техногенных отходов медного производства, содержащих PbSO₄, PbO, PbCO₃, соединения Cu, Zn, As, Fe, Hg, Re (0,2-1,2 кг/т) и Os (4-50 кг/т). Взаимодействие начинается при температуре плавления серы и ускоряется с повышением температуры и переходом серы в газообразное состояние. Отличие физико-химических свойств сульфидов Re и Os от сульфидов Pb, Cu, Zn, As, Fe и Hg позволяет выделять эти ценные металлы из отходов.

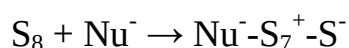
Сера становится реакционно-активной при нагревании и в щелочной среде в присутствии нуклеофильных и электрофильных реагентов [71]. Под действием щелочи – донора электронной пары – сера диспропорционирует:



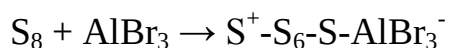
Доноры электронной пары могут не только принимать участие в реакции с серой, но и активировать ее (жидкий аммиак растворяет кристаллическую S₈) [98]. Исследования методом ЭПР показали наличие в сере при 180° С парамагнитных центров – свободных радикалов, обладающих высокой реакционной способностью [71], а масс-спектр нефтяной тенгизской (Казахстан) серы – высокую интенсивность (более 40 %) пика *m/z*=64, соответствующего наиболее активной форме серы S₂ [90]. Термическая активация приводит к образованию оксидов серы в воздушной среде и

возникновению «кислотных дождей» - проблеме глобального масштаба [31]. В органическом синтезе термическая активация, как правило, снижает селективность реакции; эффективнее применение высокоосновных катализаторов [100], основно-восстановительных систем [101]. Активация микроволновым излучением [102] и ультразвуком [103] значительно сокращает продолжительность реакции [104] и, во многих случаях, изменяет ее направление [32].

При нуклеофильной активации в результате раскрытия кольца образуются дипольные частицы и реакции протекают в мягких условиях [23]:



Электрофильная активация под действием протонных кислот (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) или кислот Льюиса (AlX₃ > FeX₃ > SnX₃ > ZnX₂ > CuX₂, где X=Cl, Br, I) приводит к ослаблению связей в циклооктасере и образованию реакционноспособных частиц [53]:



Р.Т. Ахметовой с сотр. [105] проведены квантово-химические исследования взаимодействия различных аллотропных форм серы с хлоридом железа и оценено его активирующее влияние на образование сульфидов. Энергия активации термического раскрытия кольца S₈ составляет 150,95 и S₆ - 105,4 кДж/моль [85]. Присутствие электрофильного компонента снижает температуру реакции до 160°, инициирует раскрытие циклических молекул S₄, S₆, S₈ и образование реакционно активных радикалов. В табл. 1 приведены значения тепловых эффектов и энергий активации реакций образования сульфидов железа [105]. Снижение энергии активации по сравнению с процессом при термическом инициировании указывает на катализ радикальных превращений серных молекул кислотой Льюиса.

Таблица 1

**Тепловые эффекты реакций и энергии активации
взаимодействия серы с хлоридом железа**

Модификация серы	ΔH _{реакции} , кДж/моль	E _а , кДж/моль
S ₁	-517,2	0
S ₂	-24,2	18,7
S ₄	15,6	58,1
S ₆	48,2	91,8
S ₈	77,4	112,46

Условная классификация элементарной серы отражает способ ее получения и применения (табл. 2) [44]. В настоящее время сера широко применяется для получения износостойчивых, коррозионностойких, термостойких материалов, обладающих механической прочностью и низкой газопроницаемостью [23].

Таблица 2

Условная классификация различных форм элементарной серы

Товарные формы	Специализированные формы	
	Препаративные формы	Препарированные формы
комовая	коллоидная	серноэнтмологические обратные эмульсии
гранулированная	коллоидная паста	
жидкая	смачивающийся порошок	
молотая порошковая	"известково-серный отвар"	серные мази
осажденная	полисульфид кальция и его модифицированные формы	
серный цвет	механо-активированная	
медицинская	ультра-сера	
чешуированная	серо-бентонит	композиции сера – полиэтилен
пластинчатая (плиточная)	сера для вулканизирующих систем	
в отливках (черенковая)	полимерная композиционная	композиции сера – серосодержащие полимеры
полимерная	сополимерная модифицированная	
особой чистоты	концентрат эмульсии	модифицированные связующие для серобетона
легированная	аэрозольная	

Основные направления утилизации серы. Сера перспективна для получения на ее основе сероцемента [21], серобетона [58, 106-108], сероасфальта [90], сероасфальтобетона [73,109], серного битума [84], различных композиционных материалов [110, 111] и герметиков на основе полисульфидных олигомеров [72, 112, 113] для строительной-дорожной индустрии, поставленной на первое место по потенциальной «сероемкости» [84, 114]. Роль вяжущего в обладающих повышенной прочностью серобетонах могут выполнять сера, модифицированная полимерной серой [80] или ненасыщенными тиоколами [115], и серосодержащие отходы производств [116, 117]. Строительные материалы на основе серы обладают быстрым набором прочности за счет лучшего сцепления вяжущего с поверхностью минерального наполнителя [114], а применение модификаторов (дорожного битума, полистирола и стирола, полиорганополисульфидов) снижает усадку при фазовых переходах серы и температуру размягчения серных композиций [117]. Отмечено

[118], что пластифицированию серных расплавов способствуют предельные соединения, а непредельные и ароматические – образованию полимерной серы, увеличению вязкости, снижению внутренних напряжений на границе раздела фаз «серное связующее – наполнитель».

Р.Т. Ахметовой с сотр. [119-122] исследован механизм взаимодействия S_8 с наполнителем (кремнеземом) в присутствии активаторов – $AlCl_3$ и $FeCl_3$, закрепленных на поверхности наполнителя и активирующих не только серу, но и минеральный наполнитель сульфидного материала, увеличивая в нем число парамагнитных центров и способствуя образованию силикатов железа или алюминия. Активация серы хлоридом железа благоприятствует раскрытию колец циклооктасеры с образованием полимерной серы, хлоридом алюминия – снижает вязкость и поддерживает подвижность серного расплава в широком интервале температур. Авторами предложен донорно-акцепторный механизм взаимодействия сульфидных бирадикалов (донора) и системы SiO_2 – металл (акцептора) по схеме 4. Полученные сульфиды силикатов железа и алюминия связывают фрагменты кремнезема посредством сшивки, которая приводит к созданию высокопрочного монолитного материала.

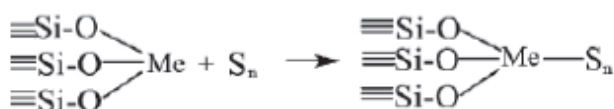


Схема 4

С использованием кремнеземсодержащих отходов, содержащих CaS (нуклеофильный активатор расщепления колец S_8), в системе CaS – расплав серы получены сульфиды и серные бетоны на их основе, характеризующиеся высокими механическими свойствами в широком интервале температур. Введение в состав сульфидов $BaCl_2$ снижает горючесть и рентгенопропускаемость [123].

Этими же авторами [124-128] проведены испытания прочностных свойств и установлены зависимости теплопроводящих свойств бетонов с заполнителем из золошлаковых отходов теплоэнергетики, пропитанных при 130-150° С серным расплавом. Состав золошлаковых отходов: SiO_2 (до 50 %), $Al_2O_3 + TiO_2$ (около 25 %),

Fe_2O_3 (5-6 %), $\text{CaO}+\text{MgO}$ (4 %) и $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ (2-15 %). При модификации серного расплава электрофильными реагентами (PCl_3 , TiCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , Na_2SiO - жидким стеклом) вязкость серного расплава в интервале температур 120-200° С не возрастала и глубина пропитки увеличивалась. Полученное методом пропитки защитное водостойкое и теплоизоляционное модифицированное серное покрытие существенно расширяет область применения бетонов, содержащих золошлаковые отходы. Использование в качестве модификатора FeCl_3 не обеспечивает достаточную глубину пропитки (хлорид железа инициирует полимеризацию серных радикалов) [129]. Пропитка серой, серосодержащими мономерами или олигомерами пористых конструкций с последующей полимеризацией в поровом пространстве бетона повышает его стойкость к агрессивным средам и морозостойкость [119-121], прочностные и водостойкие [119-127], а также теплоизоляционные [124-127] свойства, улучшает его долговечность [130], повышает качество и позволяет серным материалам быть конкурентноспособными по отношению к материалам на традиционных вяжущих веществах [26], а утилизация серы нефтегазового комплекса в серный бетон строительного назначения значительно снижает его стоимость [69].

В НИИЖБ [88] разработана методика получения химически стойких по отношению к кислотам (кроме HF и HNO_3) и растворам минеральных солей полимерсерных бетонов методом пропитки при 150-155 °С полимерной серой, содержащей 3-4 % масс. фосфора. Полученные бетоны превосходят по прочностным характеристиками материалы, пропитанные обычной серой (серные бетоны обладают большой хрупкостью [88]) и значительно дешевле полимербетонов на основе синтетических смол [23]. Они могут применяться для изготовления конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по прочности, морозо- и химстойкости: дорожных плит, труб, элементов морских причалов [88].

Сообщается об использовании серного пенопласта для шоссейных дорог и прокладки трубопроводов в условиях вечной мерзлоты (Канада) [77]; строительных блоков для зданий, содержащих 70 % песка и 30 % серы (Монреаль) [78]; асфальтовых покрытий для автострад из смеси 13,5 % S, 6 % асфальта и 80,5 %

песка, заменяющих трехкратное количество гравия [131]; контейнеров и капсул из серных бетонов для захоронения токсичных [33] и радиоактивных [132] отходов, обеспечивающих их надежную герметизацию; подводных и подземных конструкций с использованием серы и серного вяжущего, обладающих повышенной прочностью и низким водопоглощением [131]. Разработан модифицированный пиритом полисульфидный композиционный материал с высокими прочностными свойствами, который может быть использован в качестве плиток, тротуарных и бордюрных камней. По мнению авторов [71], сера, находящаяся при 180° С преимущественно в виде полимерной модификации, обеспечивающей механическую прочность, и циклогексасеры, образует с пиритом (нуклеофилом) ковалентные связи (рис. 2):

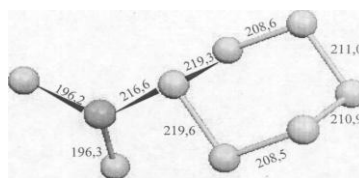


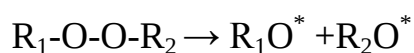
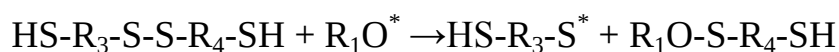
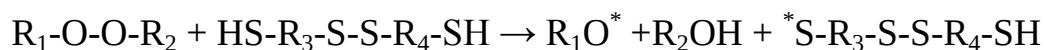
Рис.2. Схема присоединения FeS_2 к циклу S_6 с образованием FeS_8

Заявлен новый рецептурный состав герметиков [133], содержащих 70-75 % масс. полисульфидных олигомеров, которые обеспечивают жизнеспособность герметизирующих композиций в течение 2-3 ч с высокой адгезией и стабильными механическими свойствами при эксплуатации [110]. Кроме того, композиции на основе полисульфидных олигомеров, электросопротивление которых увеличивается с ростом температуры окружающей среды [134], могут найти применение в качестве матрицы в саморегулирующемся греющем кабеле для пола. А хемостойкие тиоколовые и тиоколоподобные олигомеры с фрагментом диэтилового эфира на основе бис(2-дигидроксиэтил)полисульфида перспективны в качестве герметизирующих составов [115]. Для создания стойких в воздействию агрессивных сред защитных покрытий с повышенным уровнем адгезионного взаимодействия с субстратами разработана композиция полисульфидный олигомер – глицидилметакрилат (схема 5), содержащая гидропероксид изопропилбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$.



Схема 5. Глицидилметакрилат

Органическое перекисное соединение позволяет повысить скорость отверждения и модификации по дисульфидным связям, меркаптогруппам и функциональным группам глицидилметакрилата при комнатных и повышенных температурах. Ускорение отверждения под действием окислительно-восстановительных систем авторы объясняют образованием радикалов [135]:



Осернение нефтяных остатков для получения дорожных вяжущих снижает расход битума, повышает прочность и теплоустойчивость асфальтобетонных смесей [136]. По малоотходной технологии, позволяющей сократить количество сточных вод по сравнению с промышленным способом получения тиокола [137] синтезированы и исследованы полисульфидные олигомеры на основе серы, способные отверждаться обычными для тиоколов вулканизирующими агентами [138]; они имеют технологические преимущества [139] и неотъемлемые достоинства [140]. Как вариант расширения области использования серы предложена модификация элементной серы циклическими диеновыми углеводородами [83,141, 142], исследованы стабильность [49] и закономерности получения [143]. На ЗАО «Каустик» г. Стерлитамак испытана антиокислительная эффективность серы и рекомендовано ее использование в качестве промышленного антиоксиданта для материалов из поливинилхлорида [144]. Я.Д. Самуилов с сотр. [145] обосновали возможность замены в тиоколовых герметиках линейных полисульфидов на основе органического дигалогенида и Na_2S_2 олигомерами, полученными взаимодействием дициклопентадиена с S_8 (133-135° С, 4 ч.): модификация герметика позволяет снизить его стоимость за счет доступности серы и уменьшить количество сточных вод, образующихся при синтезе с использованием полисульфида натрия. Этими же

авторами [93] исследовано влияние олигомера серы и дициклопентадиена на свойства резин на основе полиизопренового каучука. Основной компонент вулканизирующих систем для ненасыщенных каучуков – полимерная сера [80]: она, в отличие от S_8 , исключает «выпотевание» серы на поверхности резин [74] и поддерживает их свойства в течение длительных сроков [89]. Она не растворяется в органических растворителях и каучуках [77], прочнее, чем сера [88], и обеспечивает более однородную вулканизацию по сравнению с α -S из-за отсутствия миграции в слоях резин [30]. Пластификаторами полимерной серы могут служить S_8 и тиоколы [44]. Использование для вулканизации полиолефиновых каучуков модифицированной полимерной серы, содержащей 17,9 % дициклопентадиена (ДЦПД), повышает их стабильность при хранении [65]. Модифицированные композиции полимерной серы эффективны не только как вулканизирующий и вяжущий агент, но и как основа мягких резин и эластомеров, пластификатор резиновых смесей [90].

В работе Ю.А. Сангалова [80] приведены характеристики, методы синтеза и области применения наиболее известных олигомерных органополисульфидов «с потенциально интересными практическими возможностями», в том числе полученных на основе элементной серы (табл.3).

Таблица 3

Характеристики органополисульфидов на основе серы

Структура олигомера	Содержание серы, получение и характеристика олигомера
$\left[\text{CH}_2\text{-S}_4 \right]_x$ $n = 3 \div 8$	(90-98% S) - сульфирование при $T=125\text{-}135^\circ \text{C}$ (катодный материал для литиевых источников тока)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-Si-O-Si-(CH}_2\text{)}_x\text{-S}_n \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_y$ $x = 2 \text{ или } 3; n = 3,5 \div 3,7$	(27-33 % S) – реакцией продуктов окисления 1,3-ди-(2-меркаптоэтил)-тетраметилдисолаксана и 1,3-ди-(тетраметилди-солаксана) с S_8 при 150°C ; хладостойкий олигомер
$\left[\left(\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_x \text{-S-} \left(\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_y \text{-S}_n \right]_z$	(59-67 % S) - олигомеризацией этилена с S_8 ($130\text{-}140^\circ \text{C}$, 7-10 атм); $n \geq 4$; содержит циклические структуры

Космические программы, автомобилестроение, компьютерная техника, средства управления и другие отрасли настоятельно требуют создания надежных, легких и экологически безопасных автономных источников тока [146]. Все большее

внимание привлекают Li-S аккумуляторы [147], удельная емкость которых (от 300 мА·ч/г) вдвое больше, чем у Li-ионных полимерных батарей, содержащих полимерный материал и электролитную соль. Собственная электронная проводимость серы незначительна; нанесение ее на пористый углеродный материал обеспечивает электропроводность серного катода в электрохимическом устройстве [148]. В Вероне (США) компания Romeo Power Technology начала выпуск Li-ионных аккумуляторов, не имеющих аналогов в мире по энергоемкости (1-1000 кВт·ч); возможная область применения: накопители энергии в энергоустановках на возобновляемых источниках энергии (в солнечных установках) и в электромобилях [149]. Компания Toyota Motor Corp планирует уже в 2020 г. запустить в промышленное производство энергоэффективные Li-S аккумуляторы с твердым электролитом для электромобилей [150].

Сообщается о конкурентоспособности полимерной серы в литий-серных батареях [146]: Джеффри Пьюн с сотр. (университет Аризоны, США) взаимодействием избытка S_8 с 1,3-диизопропенилбензолом получили олигомерный продукт, электрохимические свойства которого значительно превосходят свойства элементной серы, применяющейся в современных Li-S-аккумуляторах. Катодные материалы на его основе, содержащие до 90 % S, проявляют высокую начальную емкость и обеспечивают стабильную емкость 823 мА·ч/г в течение 100 циклов разрядки/зарядки. Простой и дешевый процесс получения S-катада, основанный на использовании серы, накапливающейся при очистке ископаемого топлива (300 г S на 100 л бензина), привлекает внимание компаний.

Взаимодействием S_8 с $HC\equiv CH$ синтезированы олигомерные высокосернистые органополисульфиды с электропроводностью $2,5 \cdot 10^{-15}$ - $6,8 \cdot 10^{-13}$ См/см (52-77 % S, $T_{пл}=120-200^\circ$ С, частично растворимы в органических растворителях) [149]. Нерастворимые в воде и органических растворителях олиговиниленполисульфиды (77-94 % S, $T_{пл}=100-190^\circ$ С) - перспективные катоды Li-элементов со стабильным значением разрядной емкости 447-880 мА·ч/г - получены по схеме 6 [151]:

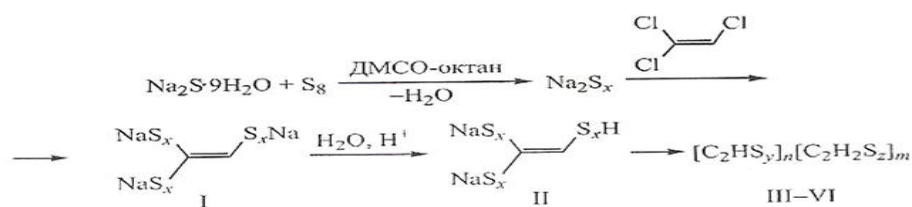


Схема 6. I – этентиолят натрия; II – этенполитиол; III-VI - олиговиниленполисульфиды

В публикации [16] описаны преимущества аккумулятора с электродом из допированного AsF_6 фениленсульфида: высокий потенциал при небольшом удельном весе, механическая, термическая и химическая стабильность. Допирование сопровождается химическим превращением: олигомер претерпевает внутримолекулярную циклизацию и сшивку цепей [152]. Специфическая роль серы заключается в образовании комплекса с допантами-электроноакцепторами. Наличие заместителей в орто-положениях ухудшает условия сопряжения в макромолекуле и снижает возможность получения проводящих материалов [17]. У линейного олигофениленсульфида после допирования (K , Na , I_2 , AsF_5 , SbF_5) резко меняется проводимость - от 10^{-15} до $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в зависимости от количества допанта; реакция сопровождается переходом в новое энергетическое состояние с проводимостью, близкой к металлической (увеличивается подвижность электронов в молекуле). Электропроводящие высокомолекулярные соединения, разрабатываемые фирмами Engineered Plastics Europe BV, Solvay Engineered Polymers, DSM N.Y., GE Plastics используются в молекулярных оптических и электронных изделиях и материалах [16]. Взаимодействием серы с 5-винилбицикло[2.2.1]гепта-2-ен или трицикло [5.2.1.0.2.6]дека-3,8-диен (отношение $\text{S}:\text{алкен} = 20:1$) при 170°C в массе или декалине получены органические полисульфиды, устойчивые до 200°C и показавшие электрохимическую активность в качестве катодного материала Li-батарей. Отмечается [153], что в условиях реакции происходит превращение S_8 в полимерную серу (схема 7):

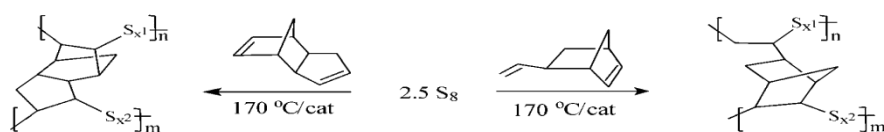


Схема 7. S_x^1 , S_x^2 – полисульфидные цепи ($X^1 + X^2 = 20$)

В качестве катодных композиций в Li-S источниках тока используются сшитые олигомеры (схема 8) бис[3-винилоксиэтокси-2-гидроксипропил] трисульфида с удлиненной тетрасульфидной цепью (до 33 % S), синтезируемые реакцией S_8 при 130°C катионным или термическим иницированием [154].

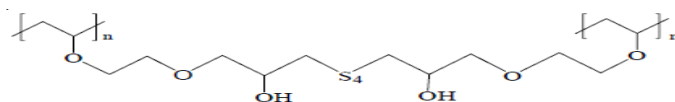
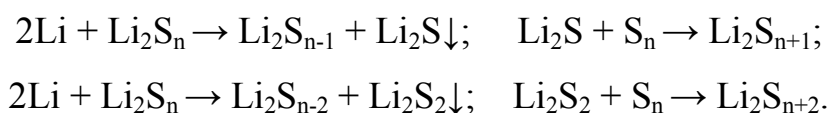


Схема 8

Сера оказывает противокоррозионное действие, превращая нерастворимые сульфиды лития в растворимые полисульфиды и предотвращая их оседание на поверхности металлического электрода в Li-S батареях [155]:



Пленки электропроводящих олигомеров используются в устройствах записи информации, светоизлучающих системах, источниках тока, электрохромных приборах. Стабильностью в водных, неводных растворах и на воздухе отличаются полученные в мягких условиях ($T=20^\circ \text{C}$, атмосферное давление) по схеме 9 олигомеры с дисульфидными связями, содержащие замещенные и незамещенные тиафеновые фрагменты [156]:

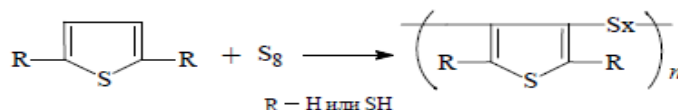


Схема 9

Сообщается и об использовании раствора S_8 в синтезе ($T=300^\circ \text{C}$) нанолюминофоров для источников света с яркой фотолюминисценцией и высоким квантовым выходом [157]. Ковалевским с сотр. [158] получены экспериментальные данные о снижении температуры иницирования применяющегося в солнечной энергетике разложения воды на H_2 и O_2 при использовании в качестве фотокатализатора твердого раствора TiSi_2 , синтезированного в присутствии серы как окислителя в среде аргона (соотношение $\text{Ti/Si/S}=0,86:1:0,005$ по массе).

Помимо масштабного применения в долговечных и агрессивно стойких композиционных материалах строительной-дорожной индустрии [8, 159], в производстве резинотехнических изделий [64] и в электрохимических системах [160-162], позволяющего утилизировать крупнотоннажные серосодержащие отходы и побочные продукты действующих производств, сохраняется мощный потенциал использования серы как реагента в органической химии [39, 163-165].

1.2. Реакции элементарной серы с алифатическими углеводородами

Элементарная сера способна реагировать с органическими соединениями различной природы с образованием «практически ценных продуктов» [53]. Синтезы с участием элементарной серы достаточно подробно описаны в ряде работ и монографий [1, 2, 15, 53, 163, 164]. В реакциях серы с органическими соединениями проявляется ее способность реагировать сразу в нескольких направлениях с выделением H_2S и протеканием побочных реакций (дегидрирования, присоединения, конденсации) [164]. Последние 10-15 лет исследуется взаимодействие элементарной серы с гетеро- и высокомолекулярными соединениями, оптимизируются условия синтеза и активирующие системы.

Реакции замещения, присоединения, дегидрирования и конденсации. В жестких условиях, при повышенных температуре и давлении в присутствии сульфидов и оксидов металлов, нанесенных на Al_2O_3 , $C_{(уголь)}$ и другие носители, пары серы реагируют с газообразными алканами C_1-C_4 с образованием смеси тиолов, сульфидов, дисульфидов и CS_2 . Реакция ускоряется введением HCl или HBr . Конверсия C_5H_{12} в серосодержащие соединения составляет 85-90 % [53]. Реакции серы с низшими алканами при температурах около $570^\circ C$ протекают с замещением атома H (по более полярным $C-H$ связям, несмотря на то, что энергия этой связи больше, чем связи $C-C$ – 420 и 320 кДж/моль, соответственно), выделением сероводорода и образованием производного тиофена (схема 10) [98]. При $240-280^\circ C$ в запаянной трубке сера взаимодействует с циклогексаном с образованием тиофенола и дибензотиофена (схема 11) [164].

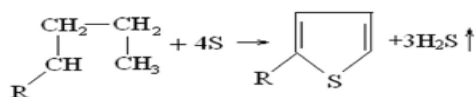


Схема 10

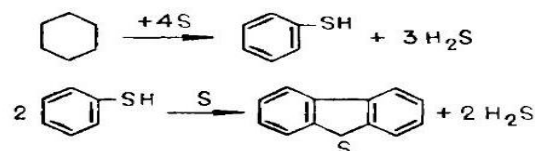


Схема 11

С небольшим выходом (41-50%) вследствие параллельного протекания дегидрирования циклогексана до бензола А.А. Дудиновым с сотр. [1] получен тиофенол из циклогексана и элементарной серы при 350-650°C:



Тиетан реагирует с метастабильной серой, полученной фотолизом газообразного оксосульфида углерода COS, с образованием 1,2-дитиолана по представленному на схеме 12 механизму [166]. При взаимодействии 2-замещенных тиетанов с S_8 образуются 1,2-дитиоланы - метод получения биологически важной липоевой кислоты (схема 13) [167]:

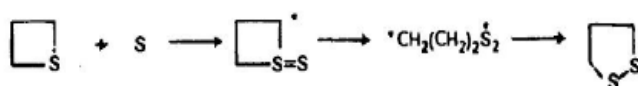


Схема 12

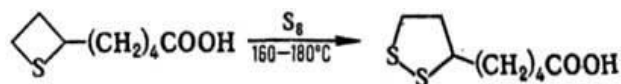


Схема 13

Под действием элементарной серы в бензоле (80° С, катализатор $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$) происходит раскрытие кольца тиранов и образуется линейный олигомер с высоким содержанием серы - до 85 % (схема 14) [80]. Полисульфидные олигомеры, содержащие до 85 % связанной S, получены реакцией S_8 с циклическими сульфидами (2-метил- или 2,2'-диметилтиираном) при анионном иницировании в присутствии краун-эфира (схема 15) [15]:

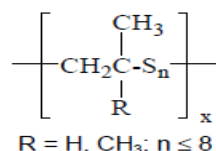


Схема 14

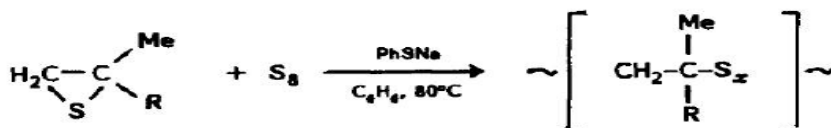
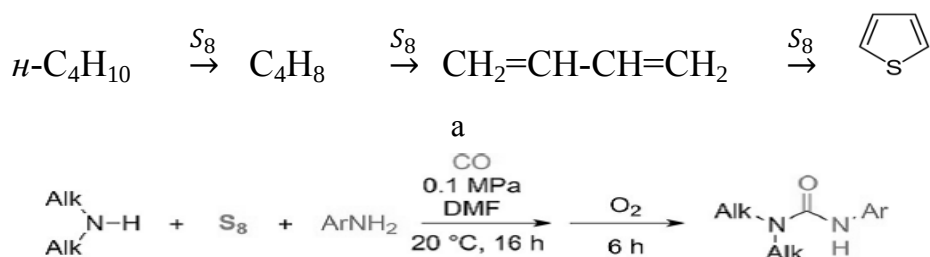


Схема 15. R=H, Me

Дегидрирующая способность S_8 проявляется в газофазной реакции с бутаном при $T=560^\circ\text{C}$ (схема 16a) [1] и в синтезе несимметричных производных мочевины из

первичного и вторичного аминов (схема 16б); алкилирование мочевины происходит при комнатной температуре и молярном соотношении $(\text{Alk})_2\text{NH}:\text{ArNH}_2:\text{S}=2:1:1$ [36].



б
Схема 16

2-циклогексилбутен-2 при 195-205° С под действием серы дегидрируется до 2-фенилбутана (схема 17а), тетралин при 200-320° С – нафталина (схема 17б). Присутствие органических сульфидов увеличивает выход нафталина [53].

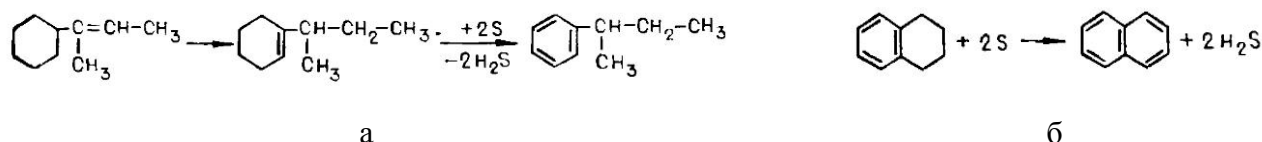


Схема 17

При более низкой температуре (150° С) из циклогексена и S_8 получены циклогексилмеркаптан и дициклогексилсульфид (схема 18) [163]. Присоединение S_8 по двойной связи норборнена приводит к трисульфиду, который восстанавливается металлическим Na в жидком аммиаке до дитиола (схема 19) [168]:

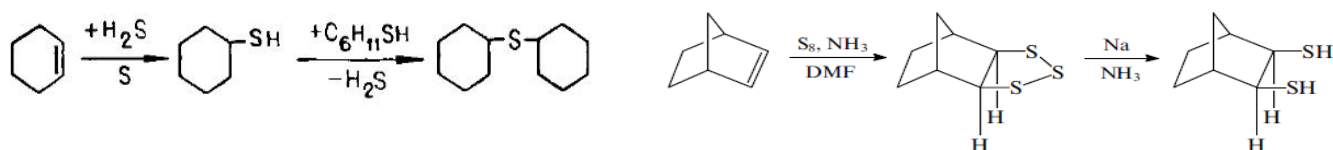


Схема 18

Схема 19

Другими авторами [169] в присутствии хлорида гексааминникеля (II) при избытке серы из норборнена и его производных получены три- и пентатиоланы (схема 20) – полифункциональные присадки к смазочным маслам:

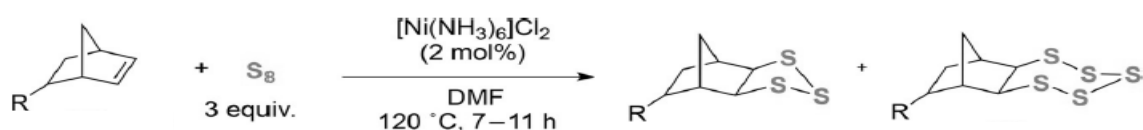
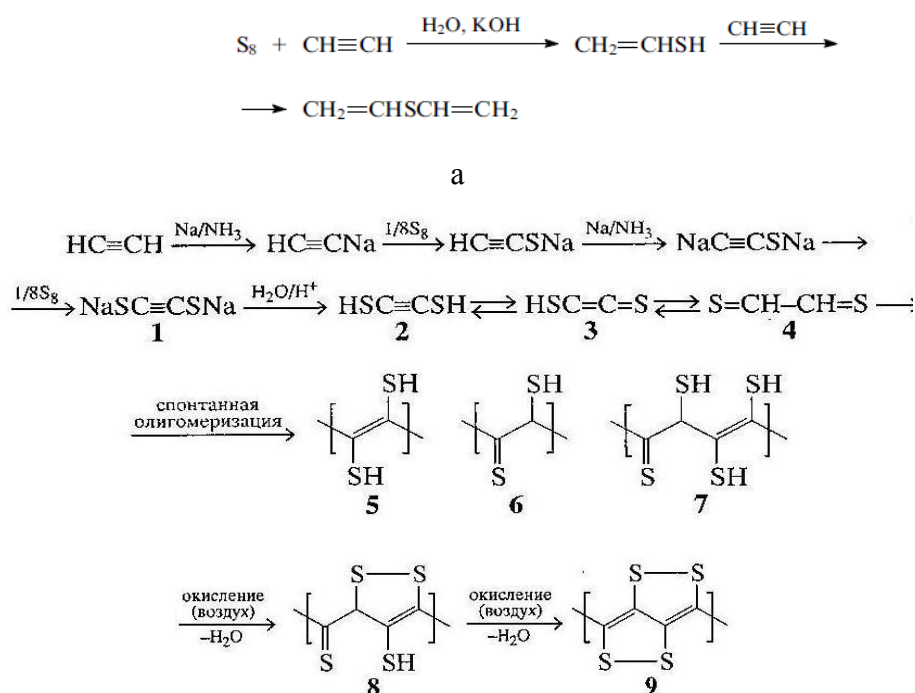


Схема 20: R=H, CH=CH₂, COCH₃

В щелочной среде (KOH) Б.А. Трофимов с сотр. [170] из ацетилен (избыток) и S₈ синтезировали винилтиол и дивинилсульфид (схема 21а), а в аммиаке - полиенолигосульфиды (5-7) и дитиолены (8-9) - схема 21б [36]:



б: 2-4 – таутомеры этиндитиола; 5-7 – олигомеры этиндитиола; 8-9 – олигодитиолены

Схема 21

При анионной олигомеризация серой (тетрагидрофуран, Na, -40°) эфиров 2-метилакриловой кислоты CH₂=C(CH₃)COOR (R=CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, t-C₄H₉) образуются олигомеры с молярными массами 2300-6000 (схема 22) [80]. Реакцией S₈ с олеиновой кислотой C₈H₁₇CH=CH(CH₂)₇COOH (основной промышленный отход производства моющих средств) получен олигомерный полисульфид; присоединение серы по двойным связям протекает без выделения H₂S – процесс экологически обоснован для получения битумполисульфидного связующего [171].

Взаимодействие бутентиола с элементарной серой при 50° С катализируется этаноламином (схема 23) [36]:

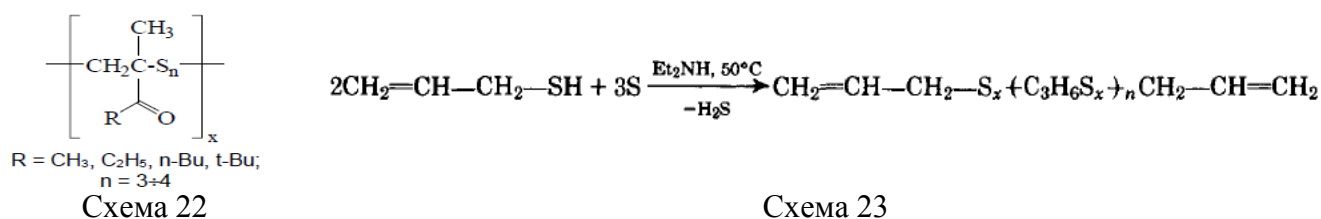
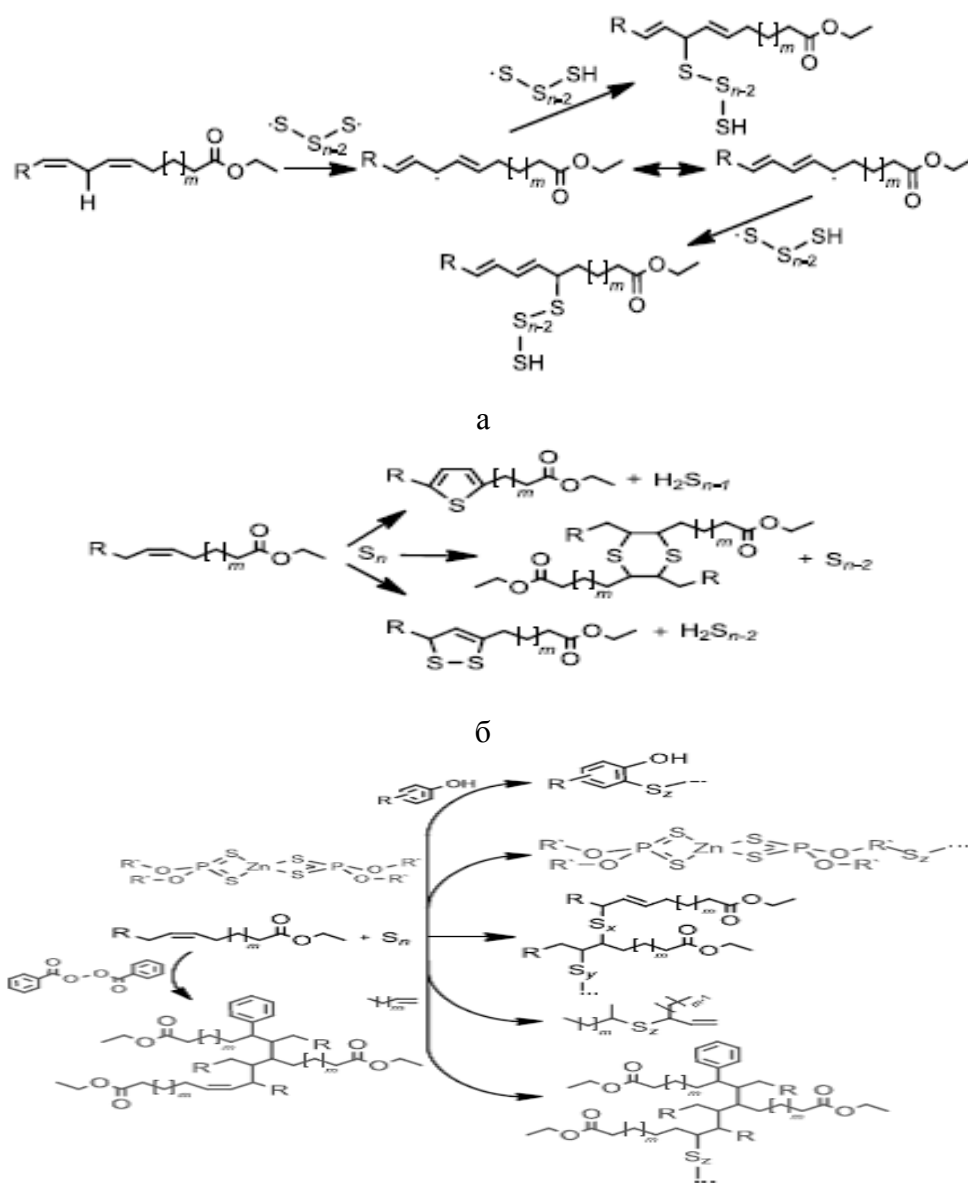


Схема 23

Разработан экобезопасный способ получения серосодержащих присадок к смазочным материалам сульфурованием этиловых эфиров высших жирных кислот рапсового масла элементарной серой. Отмечается, что присоединение S_8 по двойным связям сопровождается побочной реакцией замещения Н α -метиленовых групп с образованием сопряженных систем и хромофорных сульфопроизводных (схема 24а), а увеличение температуры реакции приводит к серосодержащим гетероциклическим соединениям вследствие элиминирования H_2S (схема 24б). Эффективные активаторы сульфурования - смесь ZnO с дибутилдитиокарбаматом цинка или стеариновой кислотой. Показаны синтетические возможности метода (схема 24в) [172]



в: $R=(C_9H_{19})Ph$

Схема 24

Сера легко присоединяется по двойной связи к непредельным соединениям с высокими электронодонорными свойствами (бутадиену, изопрену, стиролу, дициклопентадиену) [173]. Реакция с $C_{10}H_{12}$ протекает экзотермично с образованием олигомера - перспективного модификатора серных цементов и компонента вулканизаторов резин (схема 25а) [83]. Этот процесс промышленно освоен на Казанском заводе СК [93]. Полученные полисульфидные олигомеры наряду с норборненовыми (схема 25б) содержат цикlopентеновые фрагменты (схема 25в), параллельно образуются моносulфидные соединения (схема 25г) [174].

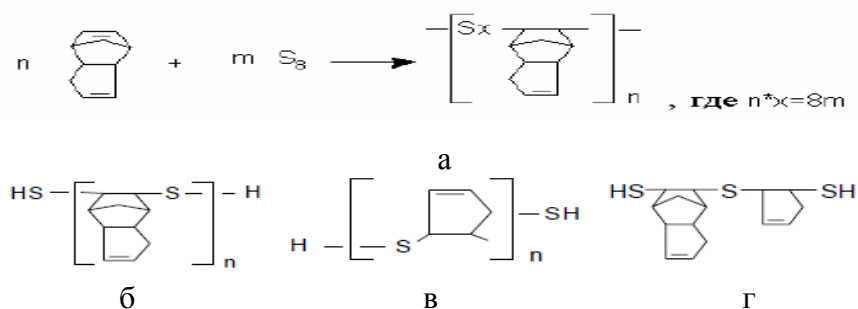


Схема 25: а) общая схема процесса; б,в,г) продукты синтеза

Анионной олигомеризацией S_8 с $CH_2=CHCH=CH_2$ и $CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$ (металлический Na, -40° , тетрагидрофуран) и радикальной с $CH_2=C(Cl)CH=CH_2$ ($20-100^\circ$) синтезированы олигомерные сульфиды [14]. Из алкадиенов с сопряженной двойной связью и элементарной серы получены циклосульфиды (присоединение по двойной связи) и гетероциклические соединения (замыкание цикла с отщеплением сероводорода) - схема 26 [98].

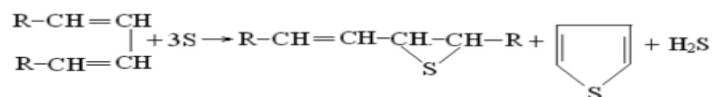


Схема 26: $R=H$

Предложен доступный метод синтеза полисульфидов и тиолов на основе S_8 в смеси с Na_2S из галогенпроизводных (схема 27) [168]. В присутствии каталитического количества $CuCl_2$ из бромпроизводных углеводородов и S_8 , активированной $SnCl_2$, получены симметричных три- и тетрасульфиды (схема 28) [36].



R = Alk, Ar, Het; x = 2 ÷ 4

Схема 27

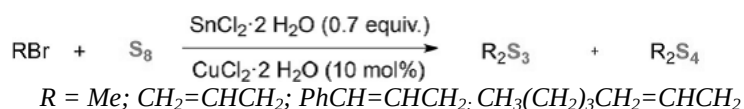


Схема 28

Р.Т. Ахметовой с сотр. [85] изучено влияние ZnCl₂ на активацию стабильных молекул серы – циклооктасеру («корона») и циклогексасеру («кресло»). Энергия активации раскрытия кольца S₈ в присутствии ZnCl₂ и тепловой эффект составляют 120,9 и 85,7 кДж/моль, соответственно. Под действием катализатора энергия активации снижается на 30 кДж/моль и упрощается механизм раскрытия кольца.

Для циклогексасеры выигрыш в энергии активации в присутствии электрофильного активатора ZnCl₂ по сравнению с термическим раскрытием кольца и тепловой эффект составляют 7 и 90,6 кДж/моль, соответственно. Механизм раскрытия кольца S₆ под действием ZnCl₂, ускоряющего образование реакционноспособных бирадикалов серы, представлен на рис. 3 [175].

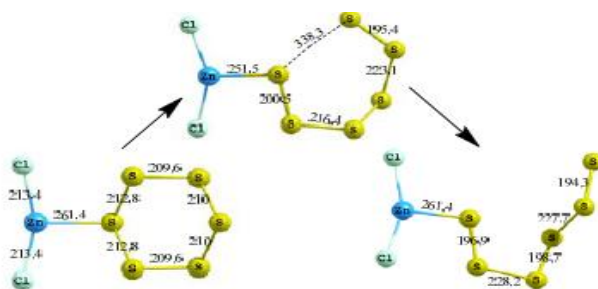


Рис. 3. Раскрытие кольца S₆ под действием ZnCl₂

Присоединение реакционноспособных одно- и двухатомных молекул серы к ZnCl₂ протекает экзотермично (–219,16 и –12,43 кДж/моль, соответственно), четырехатомных – эндотермично (20,84 кДж/моль); S₁ присоединяется безактивационно; энергии активации S₂ и S₄ практически одинаковы (27,24 и 26,82 кДж/моль) [175]

Для синтеза полисульфидных олигомеров по малоотходной технологии Я.Д. Самуиловым с сотр. [138] предложен эффективный реагент - дитиодиэтиленгликоль, полученный из этиленхлоргидрина в изопропанол (для предотвращения гидролиза продукта) по схеме 29:

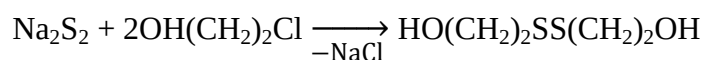
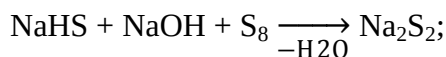


Схема 29

В обзоре [176] так же, как и в [138] отмечены негативные стороны промышленного метода синтеза полисульфидных олигомеров: недостаточная селективность поликонденсации водных растворов Na_2S_n с органическими галогенидами и последующего расщепления по S-S связям для получения жидких тиоколов с концевыми SH-группами; значительное количество сточных вод. Авторами проанализированы альтернативные методы: замещение атомов Cl на SH-группы, модификация на стадии синтеза и другие, позволяющие регулировать молекулярную массу и содержание функциональных групп. Роль серы при отверждении полисульфидных олигомеров $\sim\text{R-SH}$ заключается в окислении связей -металл-S- в случае использования в качестве вулканизирующего агента оксидов металла (схема 30а) и активации процесса вулканизации за счет образования дополнительных поперечных связей (схема 30б) [158]:

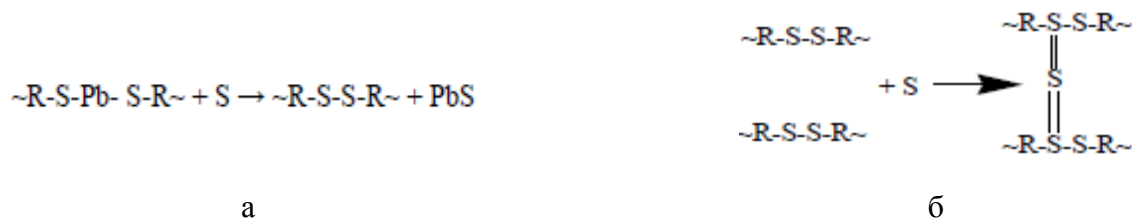


Схема 30

Исследована реакция S_8 с N,N-дихлорамидами и N,N-дихлораминами, катализируемая I_2 , AlCl_3 , Alk_4NBr (схема 31а) и с N-хлорамидами карбоновых кислот (схема 31б). Установлено, что с повышением электроноакцепторности заместителя при атоме N реакционная способность аминосоединений снижается. УФ-излучение и перекисные соединения (инициаторы радикальных процессов) не изменяют скорость образования дихлорангидридов имидосернистых кислот [167].

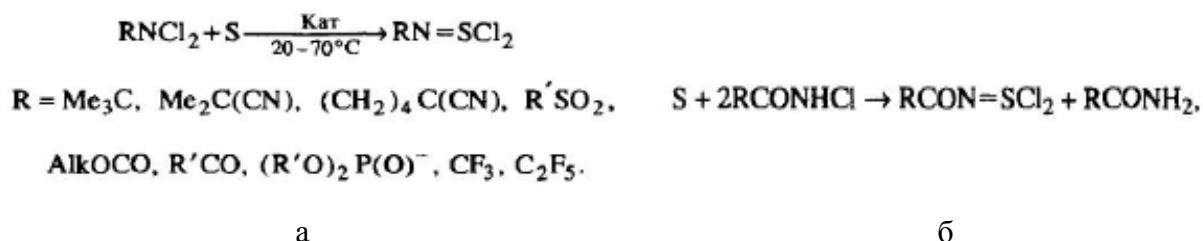


Схема 31

S_8 взаимодействует при 70° с триалкилаланами с образованием диалкилсульфидов (вследствие частичного дезалкилирования) [166]. Общее уравнение реакции:



Последующий гидролиз органического производного алюминия приводит к алкантиолам, выход не более 30 %. Пиролизом дисиланов осуществлено внедрение элементной серы в связь Si-Si алифатических силанов; синтез 2,2,4,4-тетраорганил-1,3-дитиа-2,4-дисилетанов протекает через стадию промежуточного образования силилена $[R_2Si=S]$ по схеме 32 [1].

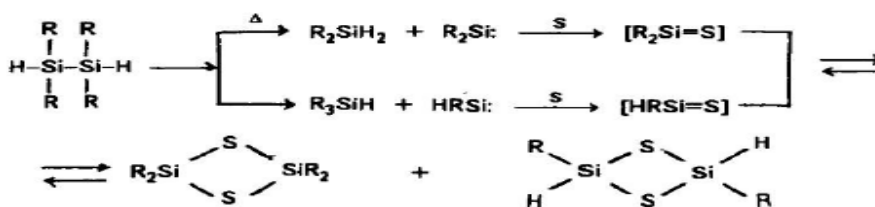


Схема 32. R=Me, изо-Pr, трет-Bu, цикло- C_6H_{12}

Взаимодействием 1,1,3,3-тетраметилциклодисилоксана с S_8 при 260° проведена замена силоксановой связи на силтиановую – получены структуры с эндоциклической связью (схема 33) [177]:

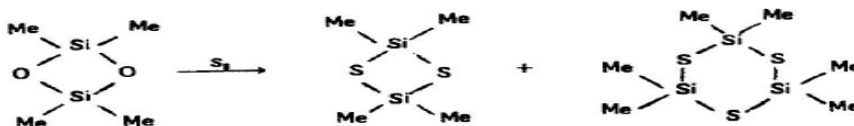


Схема 33

В качестве удобных осерняющих реагентов в синтезе сероорганических соединений предложены сульфиды фосфора различных степеней окисления, легко образующиеся при сплавлении в стехиометрических пропорциях белого или красного фосфора с серой [1]. Сообщается, что тиофосфатная группировка $P=S$ увеличивает огнестойкость (P) и термостабильность (S) олигомеров [178].

Б.Б. Кочетковым с сотр. [179] была обнаружена активация серой реакции β -дикарбонильных соединений и их металлохелатов с бидентатными нуклеофилами в системе нуклеофил-сера-основание при синтезе функционализированных гетероциклов: образующиеся при растворении серы анионы S^{2-} повышают нуклеофильность гидразина при сольватации аниона в этой системе (схема 34).

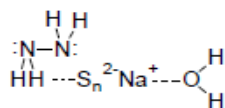


Схема 34

Тиилирование в основно-восстановительных системах. В высокоосновной системе гидразин гидрат – щелочь активированная сера алкилируется дихлорметаном (при 35-50° образуются олигометилendisulfиды, содержащие до 63 % S) [137], формальдегидом (60-70°, дисульфидные олигомеры с полиформальдегидными звеньями, около 50 % S) [180], уротропином (CH₂)₆N₄ (100°, олигометилendisulfиды с концевыми аминогруппами и содержанием связанной серы до 67 %) [181]. И.Б. Розенцвейг с сотр. [182] изучили тиилирование коммерчески доступного 1,3-дихлорпропена органическими сульфидами в системе гидразингидрат-КОН и получили разнообразные ненасыщенные органические сульфиды; синтетический потенциал сульфидов существенно возрастает при введении кратных связей. В мягких условиях с образованием 1,4-дитиина (схема 35) винилиденхлорид реагирует с элементарной серой, активированной в основно-восстановительной системе до S²⁻ (нуклеофильного реагента) [183]. Сообщается, что обнаружено образование гетероциклических соединений – тиетана (II) и 1,2-дитиолана (III) при синтезе олигомера (IV) реакцией 1-бром-3-хлорпропана (I) с S₈ в системе гидразин-гидрат-КОН. При добавлении воды их выход снижается; одновременно образуется 1,3-пропандитиол (V) – схема 36а. Высказано предположение об образовании в этой системе в отсутствие H₂O комплекса анионов S_x²⁻ (x=1-4) с диэлектрофилом (схема 36б) [184].

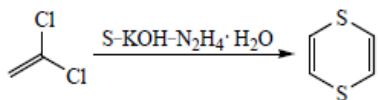
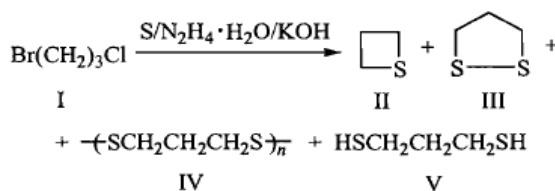
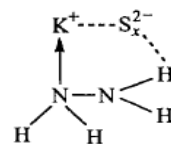


Схема 35



а

Схема 36



б

И.Б. Розенцвейгом и Н.А. Корчевиным с сотр. [137, 181] несимметричные и симметричные сульфиды – 2-хлор-проп-1-ен-3-илсульфиды (3а-г) – получены из изотиурониевых солей (1) в смеси с органическим галогенидом (2а-г) в растворе

КОН+гидразин-гидрат, препятствующего окислению тиолятов. На схеме 37 показаны синтетические возможности метода: использование 2-хлорэтанола (2b) и изотиуриониевой соли (1) позволяет заменить меркаптоэтанола в реакции с 2,3-дихлор-1-пропеном, бензилхлорида (2g) – дибензилдисульфид, $\text{CH}_2(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ (2d) – дисульфид калия, синтезируемый из S_8 и КОН в водном растворе:

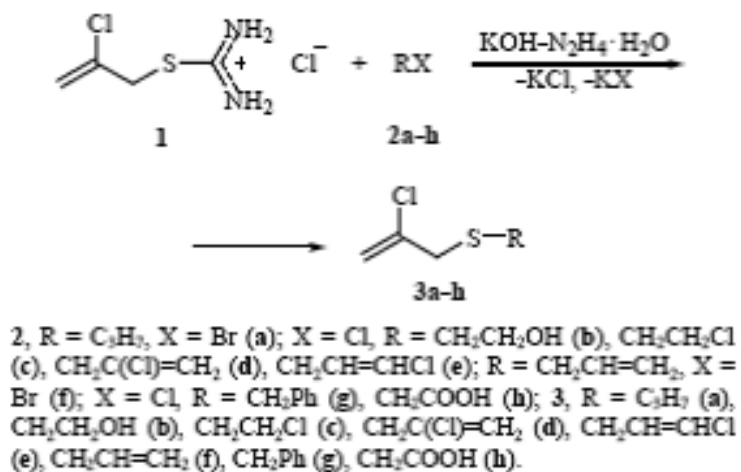


Схема 37

В мягких условиях (20-25° С) с участием 1,2-дихлорэтана (2c) в двукратном избытке (2-хлор-проп-2-ен-1-ил)изотиурионий хлорида образуется симметричный бисульфид (4) - схема 38 [181], который при 0° может быть получен из дихлорпропена и этандитиолята [180]. Способ имеет преимущества по температурным условиям и выходу целевых сульфидов и дисульфидов, содержащих легко расщепляемые S-S связи, - перспективных реагентов в органическом синтезе.

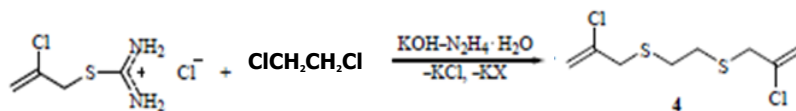


Схема 38

Олигомеры с халькогенидными мостиками – фотоактивные материалы для электрофотографии – получены при алкилировании дихлорметаном (или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) халькогениданионов, образующихся в смесях S-Se-Te в основно-восстановительной системе (гидразин-гидрат-щелочь) – схема 39 [185]:

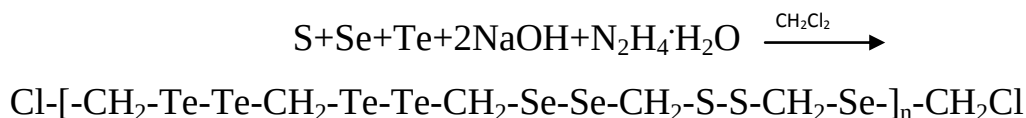
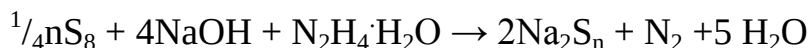


Схема 39

Из отходов производства эпихлоргидрина (основной компонент 1,2,3-трихлорпропан) конденсацией с полисульфидом натрия получен трисульфидный олигомер (схема 40а), проявляющий сорбционную активность по отношению к соединениям Zn, Cd, Hg, Cu в водных растворах. Na_2S_n получают в водном растворе в присутствии гидразингидрата по реакции:



Способность сероорганических соединений образовывать координационные соединения с ионами тяжелых металлов объясняется по принципу Пирсона, согласно которому атом серы (мягкое основание) координирует с мягкой кислотой (катион тяжелого металла) – схема 40б. Такой способностью обладают как низкомолекулярные органические соединения серы, так и серосодержащие олигомеры (олигоариленсульфиды из-за стерического экранирования атомов S не могут использоваться в качестве адсорбента) [186].

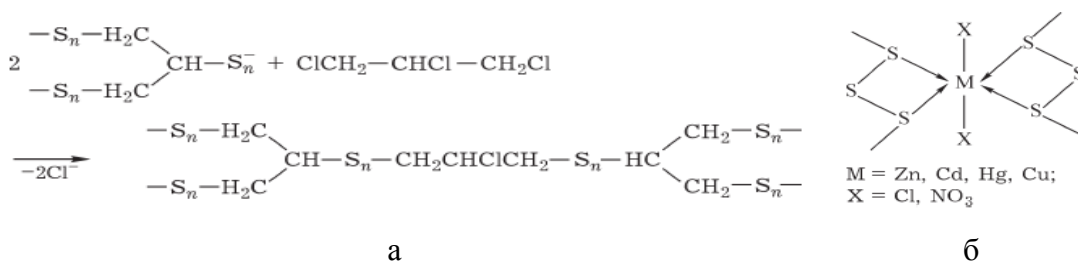


Схема 40

Н.А. Корчевиным с сотр. [137, 180] описано взаимодействие серы с дихлорпропеном (I), приводящее в системе гидразин-гидрат-КОН к бис(2-хлор-1-пропен-3-ил)сульфиду и в системе гидразин-гидрат - моноэтаноламин к бис(2-хлор-1-пропен-3-ил)дисульфиду (III) (схема 41). В этих системах S_8 восстанавливается до дисульфид-аниона S_2^{2-} :

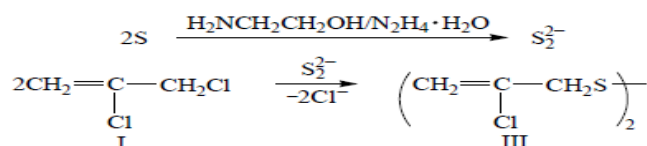


Схема 41

Е.П. Леванова [187] отмечает, что образование дисульфида реакциями 1,3-дихлор-1-пропена (и 2,3-дихлорпропена) с серой, активированной в системе гидразин гидрат-моноэтаноламин протекает без замещения атомов Cl (схема 42)[187].

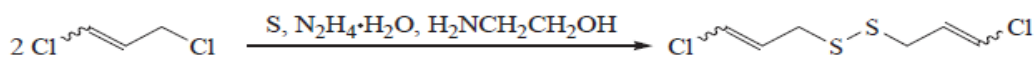


Схема 42

Тиилирование в системе гидразин гидрат – амин (моно- и триэтаноламин, триэтиламин) в 10-кратном молярном избытке гидразина к амину независимо от количества взятой S_8 протекает с преимущественным образованием дисульфидного олигомера. Дерягина с сотр. [188] объясняют этот факт раскрытием S_8 в системе с более мягким основанием, чем щелочь не под действием OH^- , а под действием N_2H_4 , стабилизирующего образующийся сульфид за счет аминного комплекса (схема 43).

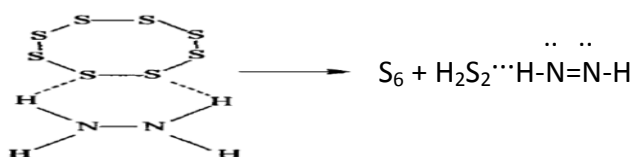
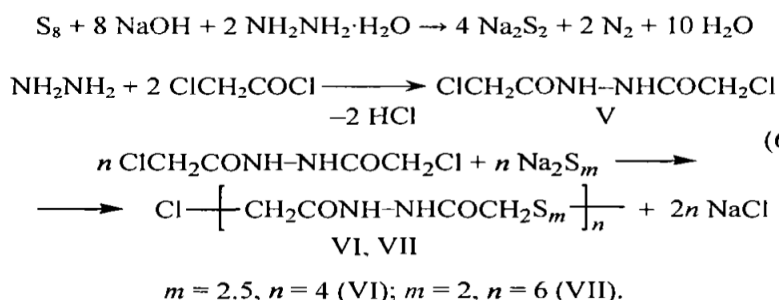


Схема 43

В реакцию с S_8 в системах гидразин-гидрат- NaOH и $\text{S}_8\text{-Na}_2\text{S-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ были вовлечены функционализированные электрофилы – хлорацетилхлорид и хлористый ацетил. ClCH_2COCl в первой системе образует S-N-O-содержащие олигомеры VI, VII (схема 44а), в водно-спиртовой – полисульфидный олигомер с карбонильными группами в цепи (схема 44б). Реакция протекает через образование комплекса - гидразин сольватирует образующиеся анионы S_n^{2-} (схема 44в). Атомы Cl входят в состав олигомеров только как концевые группы. Тиилирование CH_2COCl приводит к органическим полисульфидам [189].



а

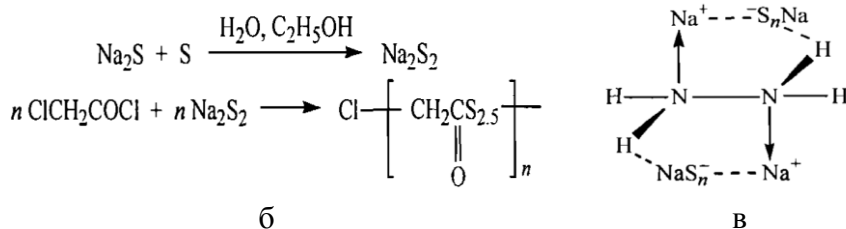


Схема 44

Электрофильное сульфенилирование хлоридами серы и сульфенилхлоридами. В обзоре Н.В. Зык, Е.К. Белоглазкиной и М.А. Беловой [190] рассмотрено электрофильное сульфенилирование гекс-3-ина в абсолютном эфире дихлоридом серы (схема 45) с образованием хлорзамещенного дивинилсульфида:

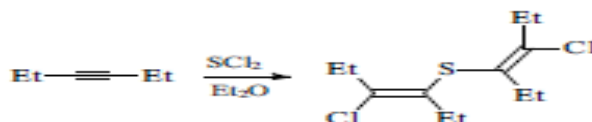
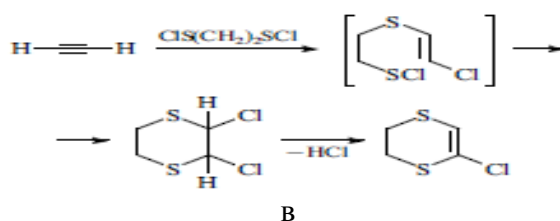
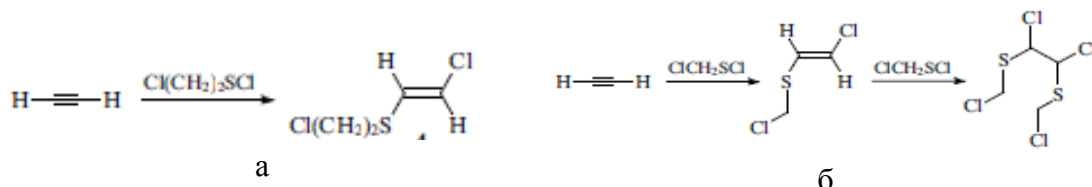


Схема 45

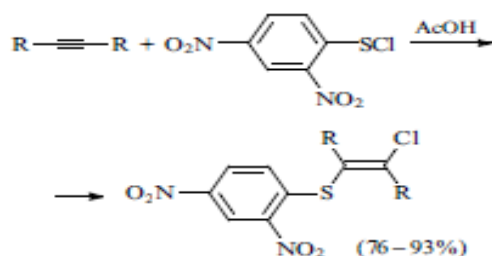
Аналогично присоединяются по кратным связям ацетилен и сульфенилхлориды: 2-хлорэтансульфенилхлорид и хлорметансульфенилхлорид образуют сульфиды (схемы 46а.б), этан-1,2-дисульфенилхлорид — гетероциклическое соединение (схема 46в) [190]:



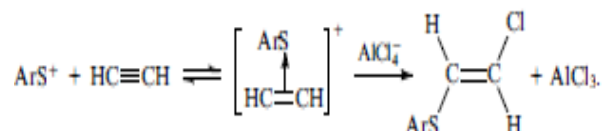
в

Схема 46

Взаимодействие 2,4-динитробензолсульфенилхлорида с симметричными ацетиленами протекает в ледяной уксусной кислоте в присутствии AlCl_3 (схема 47а); механизм реакции представлен на схеме 47б:



а



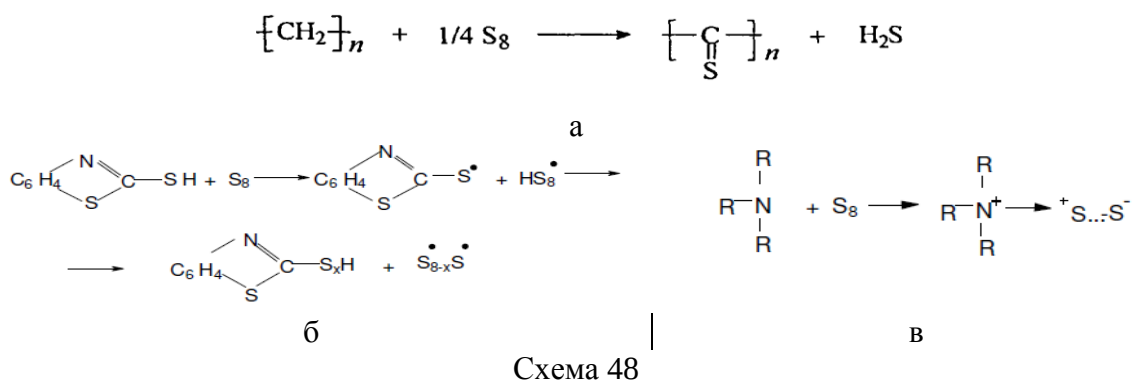
б

Схема 47: а) $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$; б) механизм реакции

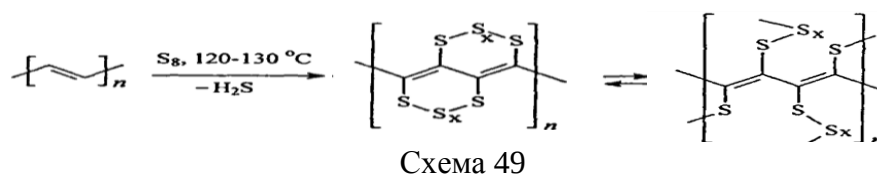
Отмечено, что высшие гомологи ацетилена реагируют с сульфенилхлоридами и в отсутствие катализатора, причем электронодонорные группы активируют

тройную связь по отношению к электрофильным реагентам. Реакции различных ненасыщенных соединений с SCl_2 являются удобными методами синтеза дихлорсульфидов и серосодержащих гетероциклических соединений [191].

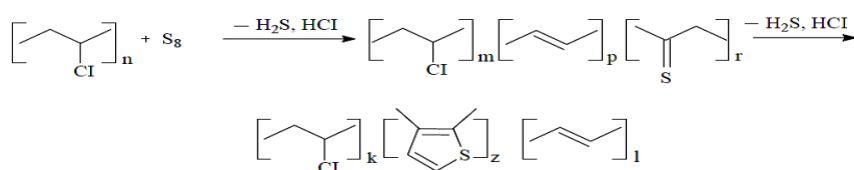
Осернение высокомолекулярных соединений. Б.А. Трофимовым с сотр. [192] разработан способ осернения высокомолекулярных соединений элементарной серой. Глубокой сульфуризацией полиэтилена ($160-365^\circ\text{C}$) получены низководородные олигомеры сульфида углерода, содержащие до 80% химически связанной S (схема 48а). Проведение процесса при $190-200^\circ$ катализируется 2-меркаптобензотиазолом по радикальному механизму (схема 48б), фенилгуанидином по ионному механизму (схема 48в), а также дисульфидом ванадила и хлоридом кобальта, раскрывающими серный цикл [193].



Полиацетилен реагирует в сверхосновной системе NaOH -ДМСО при $120-300^\circ\text{C}$ (схема 49) [194, 195]:



Осернение поливинилхлорида в зависимости от условий реакции позволяет получить олигомеры с содержанием серы от 2 до 57 % масс. при $210-230^\circ\text{C}$ (схема 50) [196,197]. Синтезированные олигомеры более термостойки, чем ПВХ (на $30-40^\circ$); их электропроводность порядка 10^{-9} См/см [198].



В более мягких условиях (125-135° C) в присутствии 1,4-диазо-бицикло[2.2.2]октана и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с S_8 взаимодействуют метиленди- и трисульфиды (схемы 51а,б) [199]:



Схема 51

Получены Se-содержащие олигомерные полисульфиды из метилendisеленидов (при 145-148° C) и диэтилсилоксана (при 300-320° C) – схемы 52а,б [200]:

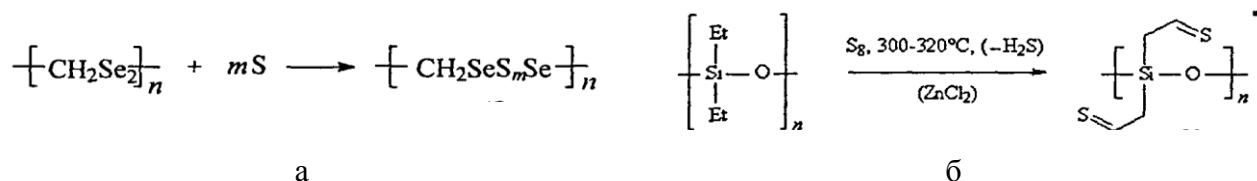


Схема 52

Введением серы в макромолекулы полимеров получены термо- и химически стойкие олигомеры, обладающие окислительно-восстановительными свойствами, которые перспективны для оптоэлектроники и электрохимической энергетики [148].

Практическая значимость исследований в области сероорганических соединений. Предложены пути утилизации отработанных сорбентов, позволяющие восстановительным расщеплением полисульфидного олигомера получить эффективный лиганд для комплексообразования, флотореагент и экстрагент металлов 1,2,3-трис(метилсульфанил)пропан (схема 53а) и термическим расщеплением – 1,2-дитио-3-тион, антикоррозионную и противоизносную присадку к маслам (схема 53б) [201]:

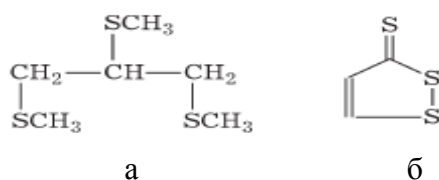


Схема 53

В работах [29,202] сообщается о препаративно удобном методе получения циклоалкантиолов в мягких условиях взаимодействием циклоалканов $\text{C}_5\text{-C}_7$ с H_2S и S_8 при электрохимической активации сероводорода на Pt-аноде (катоде) в CH_2Cl_2 (схема 54). Отмечается биологическая активность полученных дициклоалкилди- и трисульфидов, а также бóльшая эффективность анодной активация H_2S при избытке

S₈ по сравнению с катодной [29]. Утилизация H₂S в органические производные S осуществлена на Астраханском газоконденсатном месторождении (АГКМ), содержащем более 24 % H₂S и значительное количество циклоалканов [203].

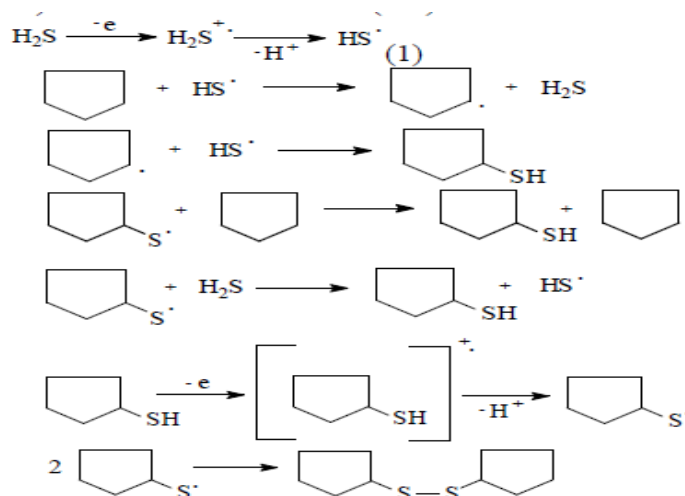


Схема 54

Анализируя ресурсы АГКМ [204] и обосновывая целесообразность создания новых синтетических методов SH-функционализации циклоалканов (трудоемкость электрохимического способа и жесткость традиционных промышленных способов тиолирования циклоалканов: 400° С, повышенное давление, облучение, катализаторы) Е.В. Шинкарь с сотр. [205] исследовали микроволновую активацию (схема 55). Микроволновое облучение (МВО) H₂S генерирует радикал HS^{*}; радикальные превращения C₅-C₈ с образованием циклоалкантиолов, сульфидов, ди- и трисульфидов протекают при 45° С, атмосферном давлении, мощности МВО 700 Вт в течение 5 мин. [204] по последовательно-параллельным стадиям [205].

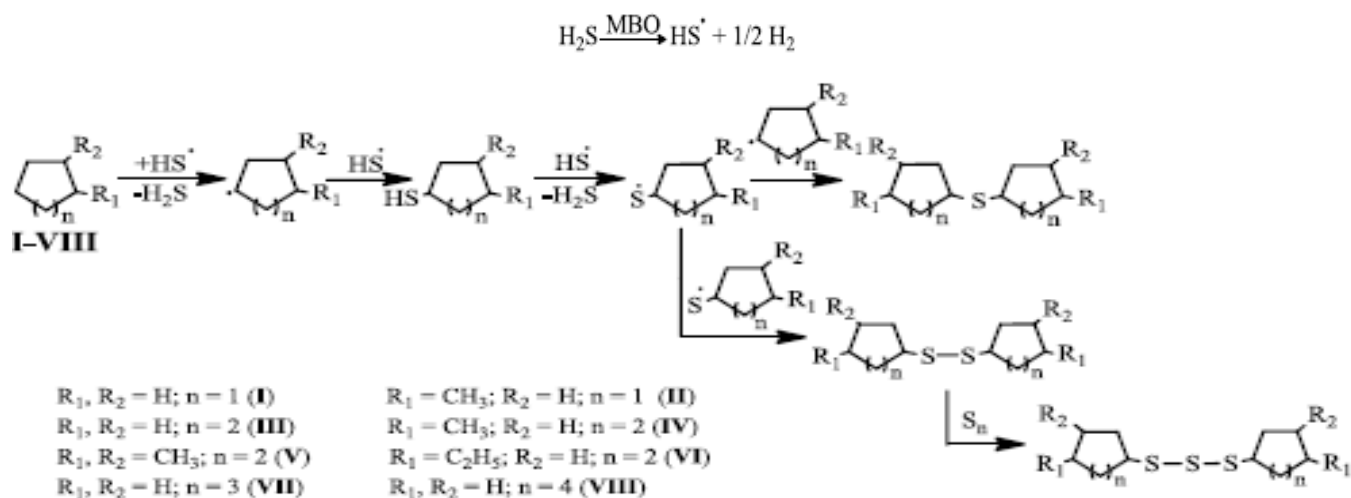


Схема 55

Синтез SH-функциональных производных углеводородов [202] удобными и доступными методами на основе элементарной серы, открывающими широкие возможности получения большого числа ценных серосодержащих продуктов, является важным направлением в современной органической химии (рис. 4)[154, 206-208].



Рис 4. Применение меркаптанов (RSH) и дисульфидов (RSSR)

1.3. Реакции серы с ароматическими углеводородами

Фенилтиилирование по Фриделю-Крафтсу. Реакцию элементарной серы с незамещенным ароматическим углеводородом – бензолом – впервые провели Ш.Фридель и Д. Крафтс [2]. В избытке бензола при 80°C в присутствии AlCl_3 были получены индивидуальные органические соединения серы (тиофенол, дифенилсульфид, дифенилдисульфид и тиантрен) по схеме 56:

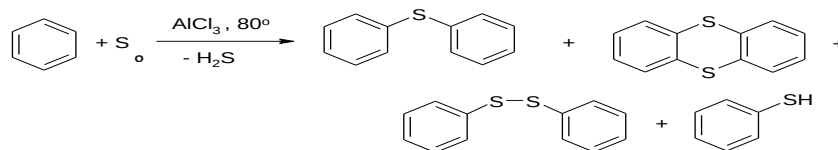


Схема 56

В более жестких условиях по этой реакции М.Р. Genvresse синтезировал тиантрен (выход 85%) и обнаружил небольшое количество его изомера с $T_{пл} \approx 295^\circ\text{C}$ (тиантрен $T_{пл} = 60,5^\circ\text{C}$) [1]. Высокомолекулярные продукты по реакции Фриделя-Крафтса впервые были получены В.А. Сергеевым и В.И. Неделькиным с сотр. (1983г) – схема 57 [15]. Полученные продукты химически устойчивы, термостойки, электропроводны и обладают хорошими механическими свойствами [10].

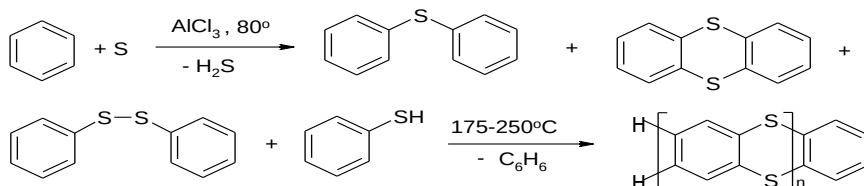


Схема 57

Конденсацией бензола с элементарной серой под действием AlCl_3 в инертном растворителе 1,2,4-трихлорбензоле G.M. Cleary получил олиготиантрены с молярной массой 2900-4300 ($n=27-40$), размягчающиеся при температурах выше 300°C [2]. В.А. Сергеевым и В.И. Неделькиным с сотр. [15] обнаружена реакция фенилтиилирования бензола при перемешивании суспензии олигофениленсульфида с AlCl_3 в бензоле при 20°C , в результате которой образуется дифенилсульфид (выход 90 %) – схема 58. AlCl_3 выполняет роль катализатора в реакциях с S_8 и одновременно влияет на строение образующихся продуктов: происходит деструкция с образованием тиантренов или при более высокой температуре – внутримолекулярная циклоконденсация (схема 59) [1]:

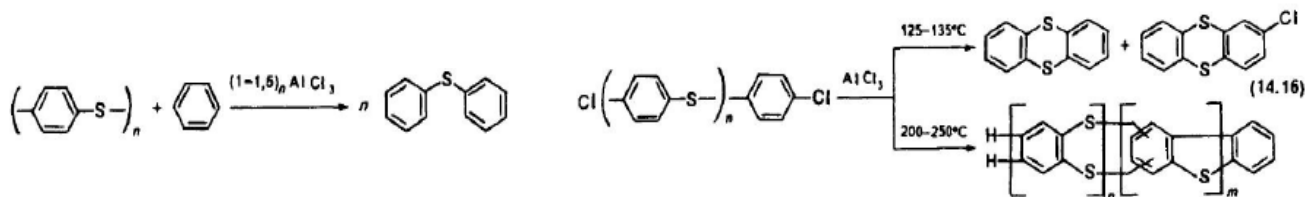


Схема 58

Схема 59

В отсутствие катализатора незамещенные арены реагируют с S_8 только в жестких условиях: антрацен при $T \approx 300^\circ\text{C}$ образует парамагнитные олигомеры с $M=400-900$, обладающие полупроводниковыми свойствами [117]; хризен и пирен при 350°C – моносulфиды ($M \approx 1200$) с одной-двумя мостиковыми связями между ароматическими кольцами (схема 60), которые разрываются при температурах

свыше 800°C [68]. Полупроводниковыми свойствами обладают и аморфные, неплавкие продукты конденсации акридина и карбазола с серой при 400°C [2]

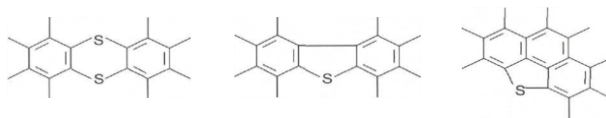


Схема 60

Взаимодействие с серой замещенных аренов. Замещенные ароматические углеводороды более активны в реакциях с S_8 [207]. Реакцией 1,3-диизопропилбензола с элементарной серой при 130°C J.J. Griebel [209] синтезировал полисульфидный олигомер, который проявляет электрохимическую активность и перспективен в Li-S батареях (схема 61). Без химической активации протекает синтез тиранов нагреванием дибензонорборненилидена с S_8 в *o*-дихлорбензоле (схема 62) [36]:

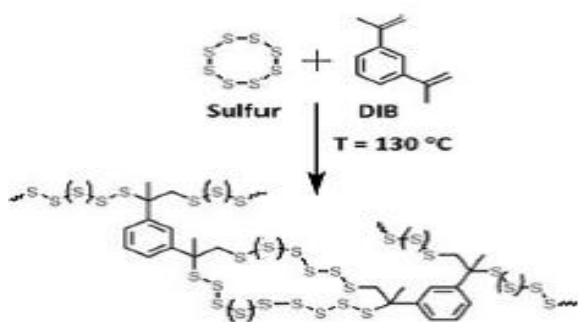


Схема 61

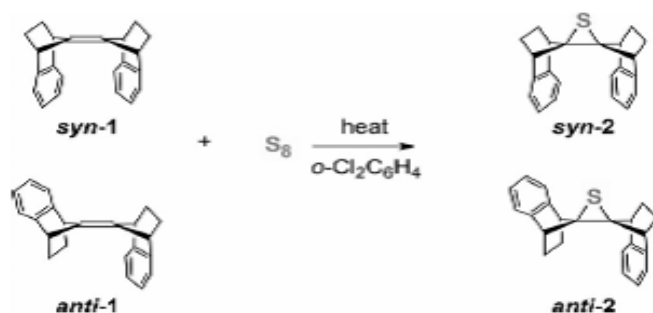


Схема 62

Сульфирование аминов и нитросоединений ароматического ряда. В.А. Сергеевым и В.И. Неделкиным с сотр. [15] исследована реакция анилина с серой в отсутствие катализатора и растворителя при атмосферном давлении в две стадии: 1 - при кипении анилина до его исчерпания, 2 - при температуре выше 200°C (схема 63).

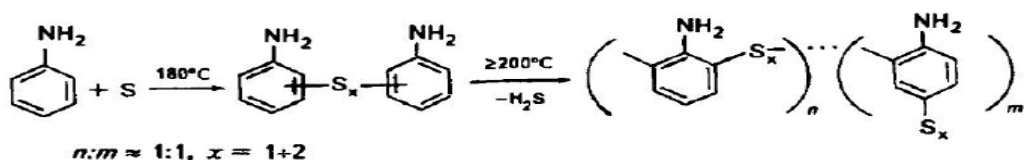


Схема 63

При увеличении температуры до 300°C и снижении количества серы образуется более высокоплавкий олигомер с моносulfидными мостиковыми связями, содержащий 9-11 % первичных NH_2 -групп. Полученные аминифениленсульфиды (2,4- и 2,6-замещение, $M=2000-9000$) размягчаются при $T=60-90^{\circ}\text{C}$, перспективны в

качестве отвердителей эпоксидных олигомеров, ненасыщенных олигоимидов, компонентов клеев с повышенной адгезией к различным материалам [41], а наличие реакционноспособных функциональных аминогрупп предоставляет возможность их дальнейшей модификации [210-212]. Добавление в реакцию оксидов Pd, Cd, Hg, Zn и Fe (катализаторов сульфидирования), связывающих выделяющийся H_2S в сульфиды металлов, сокращает продолжительность синтеза; мелкодисперсные порошки минеральных сульфидов и оксидов могут служить наполнителями для композиционных материалов - решается задача утилизации отходов, повышается общий выход полезного продукта [40]. Установлено промежуточное образование бис(аминофенилтио)свинца, содержащего металлосульфидные группировки $-\text{Ar}-\text{S}-\text{Pb}-\text{S}-\text{Ar}-$, которые термически распадаются при повышенной температуре с выделением PbS по схеме 64 [206], а также обнаружено образование при катализе оксидом цинка химической связи олигомер- ZnS или олигомер- ZnO [40].

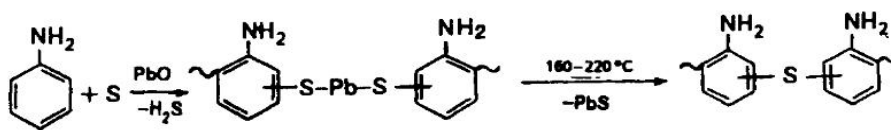


Схема 64

Введение арилнитросоединений ускоряет реакцию анилина с S_8 за счет окисления выделяющегося H_2S до серы и возвращения ее в реакцию [1]. Максимальная конверсия группы $-\text{NO}_2$ в $-\text{NH}_2$ наблюдается при использовании нитробензола [212]. В.А. Сергеевым и В.И. Неделькиным с сотр. [15] изучены и реакции с серой 1,3-фенилендиамина ($70-220^\circ$, продукт с 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетразамещенными ароматическими кольцами - олигодиаминофениленсульфид с первичными аминогруппами и моносulfидными связями с $M=1920-3000$ и $T_{\text{разм}}=110-140^\circ\text{C}$) и 4,4'-диаминодифенилсульфида (220°C , происходит его перегруппировка в 2,4- или 2,2-изомер; продукт с моносulfидными связями идентичен олигомеру, полученному из $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и S_8). Синтезированные замещенные олигофениленсульфиды перспективны для разработки термореактивных связующих на их основе [50]. Т.В. Nguyen [36] отмечает катализ элементной серой восстановительного превращения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в реакции с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и CO при 150°C в системе S_8 -триэтиламин-ионная жидкость, приводящего к

карбанилиду (N,N'-дифенилмочевине) с выходом до 96 % (схема 65а) и селективного восстановления нитробензолов в щелочной среде (NaHCO₃, диметилформамид, 130°): выход для 3-хлорнитробензола - 96, для 2-нитробифенила и 3-нитробензонитрила - 87-88, для 3-этилнитробензоата - 72 %, соответственно; хлор-, циано- и сложноэфирная группы в этих условиях не проявляют активности (схема 65б). Этот же автор [36] сообщает о синтезе при комнатной температуре из *o*-аминотиофенола и S₈ трисульфида, дальнейшие превращения которого приводят к 2-фенилбензотиазолу (схема 65в)

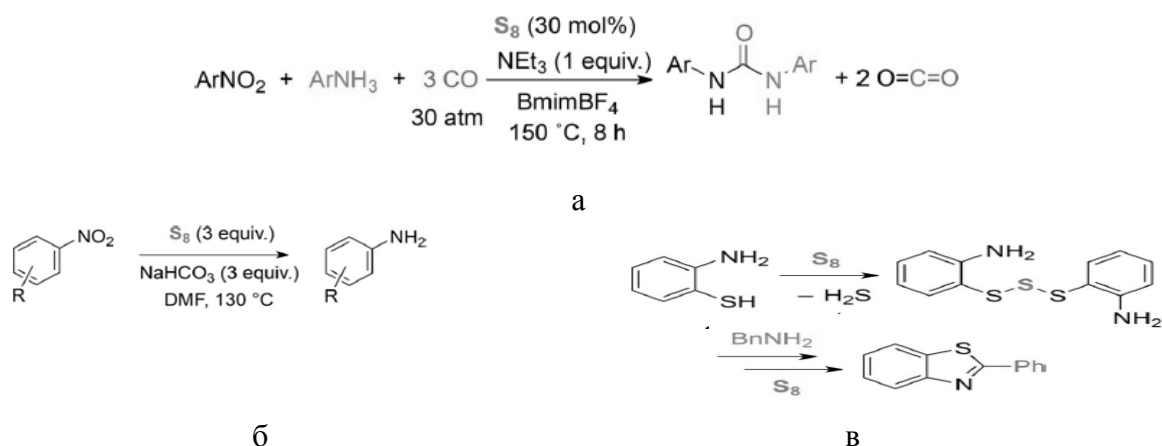


Схема 65

Исследовано взаимодействие 1,4-фенилендиамин с серой при 200° С: в растворе N-метил-2-пирролидона получены олигомерные продукты, содержащие первичные NH₂-группы и тиазиновые группировки (S₈ атакует бензольные кольца); в тетралине образуются NH-S-связи за счет атаки серой аминогрупп [190]. Из N,N'-диэтиланилина реакцией с S₈ в диметилсульфоксиде на воздухе при 90° синтезирован симметричный сульфид с N(C₂H₅)₂-группами в *p*-положении к моносульфидной связи по схеме 66а (катализатор - соль тиофенкарбоксилата, схема 66б); в случае диметиланилина в этих условиях образуется смесь *o*- и *p*-замещенного дифенилсульфида [36].

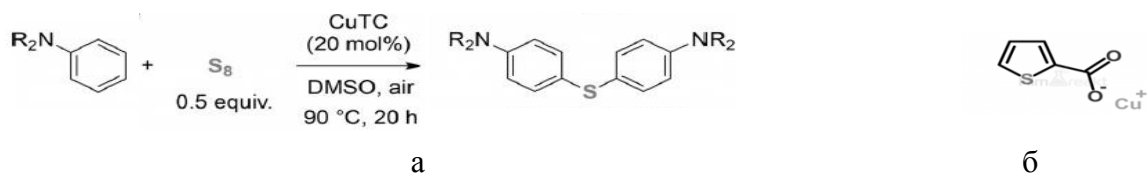
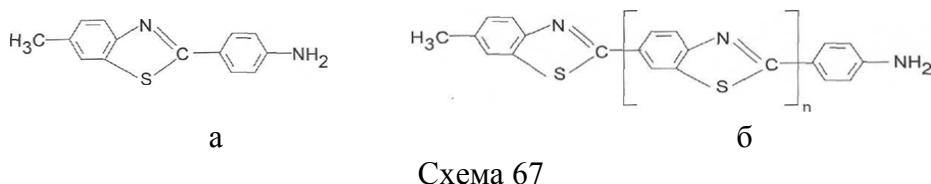


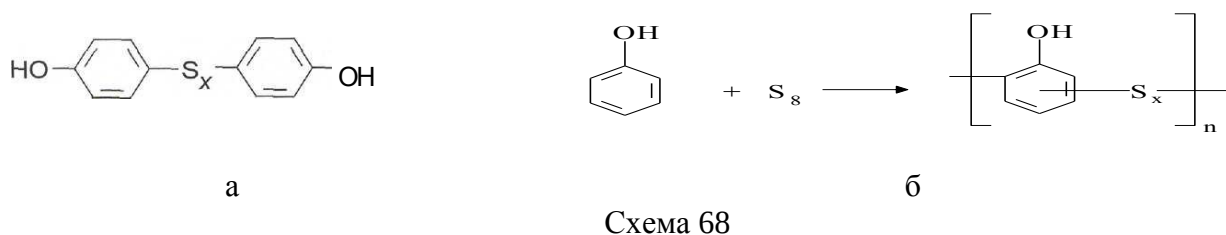
Схема 66: а) схема реакции, R=Et; б) CuTC - медь (I) тиофен-2-карбоксилат

С метилзамещенными аминами элементарная сера реагирует без катализатора: 4-толуидин взаимодействует с S_8 при 180-220°C, реакция протекает через промежуточное образование дегидротолуидина (схема 67а), трансформирующегося в олигомер с бензотиазольными циклами (схема 67б). Реакция находит применение в синтезе серных красителей [2].



Из *орто*-, *мета*-, *пара*-толуидинов и аминокфталымидов в расплаве с серой при 140-210 °C получены устойчивые к действию кислорода при повышенных температурах олигомеры политиазольного типа. Они используются для приготовления прочных стеклопластиков [14]. Взаимодействием S_8 и ароматических аминоэфиров формулы $NH_2-Ar-O-Ar-CH_3$ (100-450°) синтезированы перспективные для изготовления термостойких литьевых изделий и адгезивов олигомерные бензотиазолы [40]. W. Li с сотр. [213] на основе элементарной серы, *п*-ксилилендиамина и 1,4-диэтинилбензола в отсутствие катализатора получили олигомерный тиоамид с регулярной структурой, обладающий флуоресценцией вследствие наличия большого числа неподеленных электронных пар (у N, S).

Реакции фенолов и хинонов с S_8 . Фенол реагирует с элементарной серой только в щелочной среде. Установлено [15], что при 140-180° C в щелочной среде образуется трифункциональный феноксид-ион, который вступает в конденсацию с серой с образованием растворимых олиго(окси)фениленсульфидов ($M=400-700$). Реакция протекает через промежуточное образование ди- и тритиобисфенолов (схема 68а), перегруппировывающихся в присутствии фенола и щелочи в димерные оксифениленсульфиды. Общая схема реакции (схема 68б) [1]:



При соотношении $C_6H_5OH:S = 1:(1-1,5)$ образуются низкоплавкие аморфные фенолсульфидные олигомеры с молекулярной массой до 435; при увеличении количества серы в исходной смеси температура размягчения и выход олигомеров возрастают [15]. В.И. Неделькин с сотр. [214] исследовали характеристики олиго(окси)фениленсульфидов (ММР, характер замещения в ароматических фрагментах, природу сульфидных связей) и установили, что по строению и основным свойствам фенолсульфидные олигомеры являются ближайшими аналогами фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа и могут применяться в качестве эффективных стабилизаторов каучуков, смазочных масел, а также сшивающих агентов, ионитов и основы конструкционных пластиков. Этими же авторами [2, 214] в качестве инициатора реакции C_6H_5OH с S_8 вместо гидроксидов щелочных металлов был использован $C_6H_5NH_2$. При 180-220 °С получен олигоокси(амино)фениленсульфид с моносulfидными связями, содержащий 1,2,4-трехзамещенные цепи с первичными амино- и оксигруппами примерно в равном соотношении и с $M=2600-4800$. Продукт растворим в амидных растворителях, $T_{разм} = 130-150^\circ$. Показано, что регулированием соотношения $C_6H_5OH:C_6H_5NH_2:S$ возможно получение продуктов с различным набором реакционноспособных окси- и аминогрупп [212].

Из диалкилфенолов реакцией с серой в щелочной среде получены дисульфиды, восстанавливающиеся до тиофенолов (схема 69) [168]. Олигомерный продукт взаимодействия 8-гидроксихинолина и S_8 в этилацетате (схема 70) перспективен как модификатор для резин, снижающий тепловыделение [2].

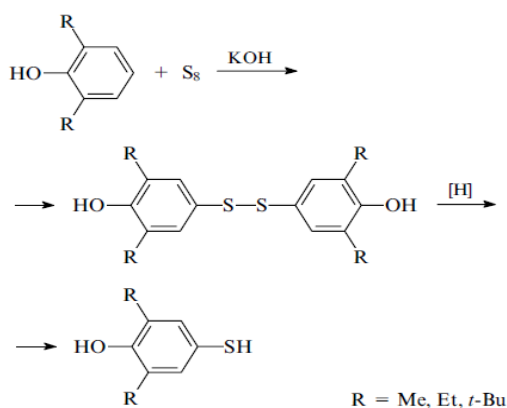


Схема 69

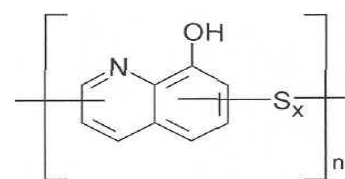


Схема 70

Е.Н. Черезовой и Я.Д. Самуиловым с сотр. [215] синтезирован бис(2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)полисульфид (диметилформамид; 140-145°, катализатор 4-диметиламинометил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол, избыток S₈) по схеме 71а. Авторами [215, 216] разработана методика получения комплексных добавок в резины совместной олигомеризацией полисульфидов 2,6-замещенного фенола и дициклопентадиена с S₈ (130-134°, 3-3,5 ч) [174]. Смолообразный при комнатной температуре продукт (схема 71б) способен выполнять функции стабилизатора [217], модификатора [218], вулканизирующего агента [219] и может частично заменить серу в рецептуре резиновой смеси [93, 174, 215].

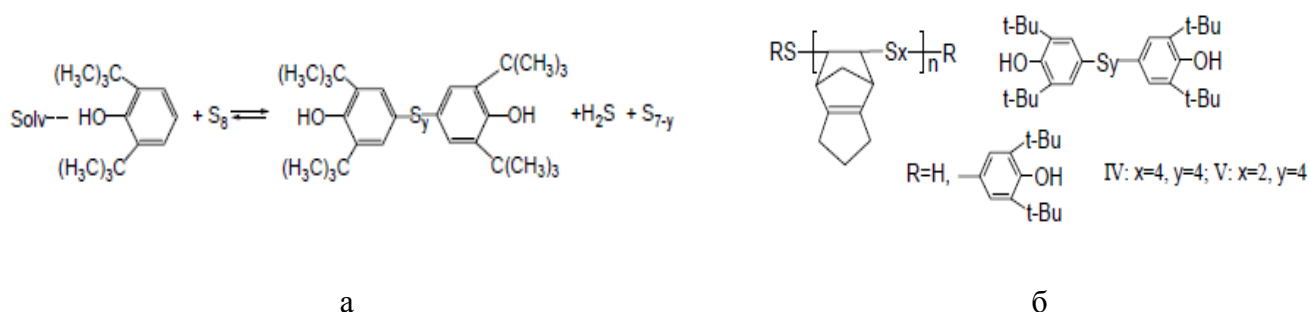


Схема 71

По реакции 4-12-мольного избытка S₈ с 1,5-дигидроантрохином, хлоранилом, антрахином и 1,4-нафтохином при 280-400 °С получены неплавкие и нерастворимые олигомеры, обладающие повышенной электропроводностью и электроннообменными свойствами. Ариленсульфиды содержат тиантреновые группировки, связанные боковыми полисульфидными мостиками [1]. В [2] сообщается о синтезе олигооксифениленсульфидов с полным или частичным замещением хлора с *M* до 2000 взаимодействием хлорированных 4- или 2,4-замещенных фенолов и S₈ при 285° С в отсутствие катализатора (схема 72)

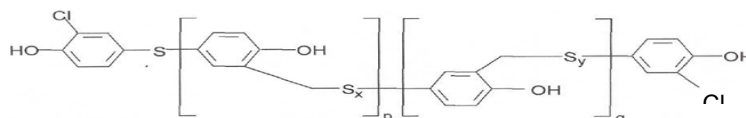


Схема 72: p=g=5; x,y=1-2

Реакция фенола, *орто*-метоксифенола и 2-крезола с элементарной серой (220-250°, активация Cl₂ или Br₂), включающая галогенирование фенолов и промежуточных продуктов, протекает по схеме 73 [53].

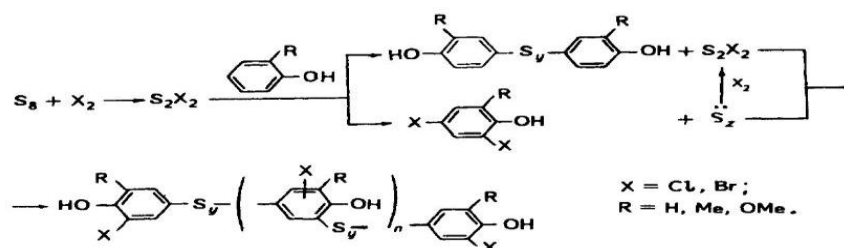


Схема 73

Ароматические сульфенилхлориды играют роль инициатора реакции с S_8 ; они образуются при расщеплении галогеном полисульфидных связей в промежуточных продуктах [164]:



Тиолирование алкил- и галогензамещенных ароматических углеводородов.

Полисульфидирование *м*-ксилола элементарной серой при 80-90° под действием AlCl_3 протекает в 4,6-положения ароматического ядра с образованием олигоариленсульфида регулярной структуры преимущественно с дисульфидными связями ($T_{\text{разм}} \approx 40^\circ$, $M \approx 1000$, 8-11 % S) - схема 74а; в реакции с *п*-ксилолом в отсутствие катализатора (300-350°C, 2000 атм) S_8 выступает дегидрирующим агентом - схема 74б [15]

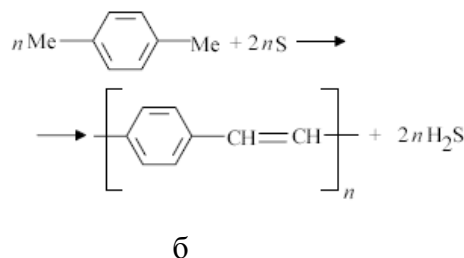
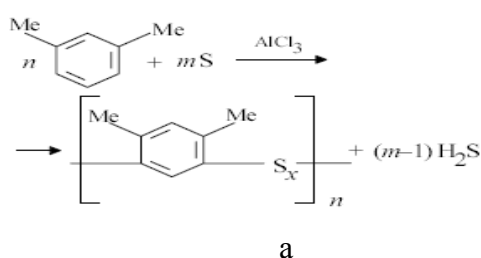


Схема 74

Дегидрирование под действием серы происходит и в реакции с дифенилметаном (250-290° C) – образуется тетрафенилэтилен [163]:



В присутствии AlCl_3 при 115-130° взаимодействием серы с толуолом получены производные тиантрена (схема 75а) [98]. Без катализатора реакция протекает при 400° – образуется 1,2-дитиол-3-тион (схема 75б). Алкилбензолы более реакционноспособны по отношению к сере, чем алканы [63].



Схема 75

Радикальной олигомеризацией S_8 со стиролом получен каучукоподобный полисульфидный олигомер с высокими адгезионными свойствами, перспективный в строительной индустрии; сера реагирует с винильной группой стирола (схема 76) [14]. При термической (130-140), радикальной (20-155) или анионной (тетрагидрофуран, металлический Na, -40°C) олигомеризации стирола с S_8 образуются олигомерные полисульфиды (схема 77 а); при сополимеризации стирола с 2-метилакриловой кислотой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ и S_8 - структуры, приведенные на схеме 77б (преимущественно трисульфиды), которые обладают адгезионными свойствами и применяются в качестве комплексной присадки к маслам и компонентов вулканизирующих систем. [80]

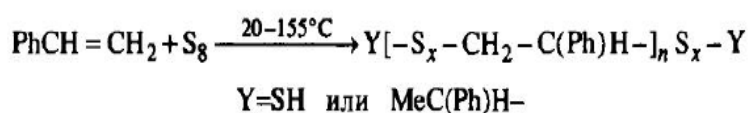


Схема 76

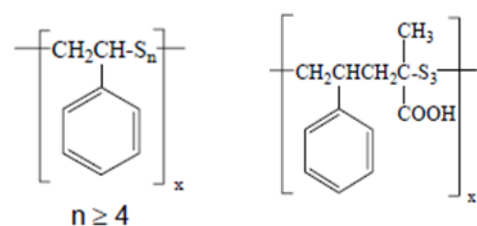


Схема 77

Из этилбензола и S_8 при 240°C синтезирован 2,4-дифенилтиофен (схема 78) [164]. Реакцию арилиодида с S_8 в присутствии карбоната калия при 90°C катализирует CuI (схема 79) [36].

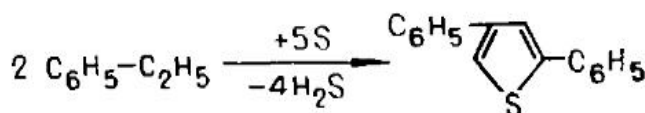


Схема 78

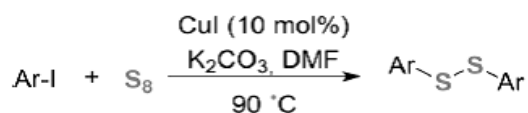


Схема 79

Моно- и дихлорбензолы при $250-350^\circ \text{C}$ (40-50 атм) с серой реагируют с выделением галогенводорода; образующиеся олигомеры общей формулы 80а с дисульфидными связями состоят из *орто*- *мета*- и пара-замещенных фениленовых

фрагментов (схема 80б), содержат 40-80 % масс. S и размягчаются около 100° С [80].

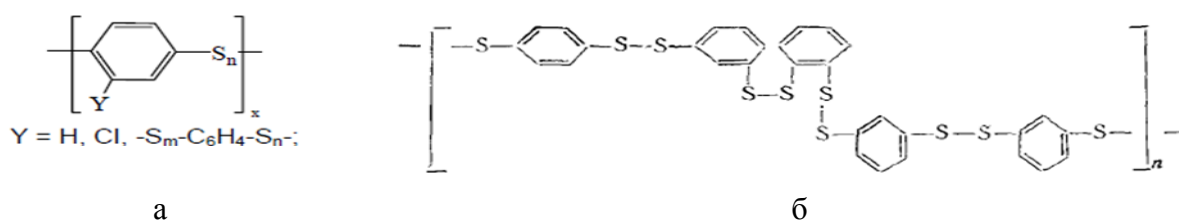


Схема 80

Полученный из 1,4-дихлорбензола и серы в массе под давлением при 275-380° в присутствии Na_2CO_3 линейный олиго-1,4-фениленсульфид с моносulfидными связями может быть использован для химической модификации за счет введения в цепь реакционных концевых групп [206, 207, 220]. R.W. Lens и W.K. Garrington [2] предложили радикальный механизм реакции: продукт термического распада S_8 – бирадикал серы $\text{S}^{\bullet}_2$, взаимодействуя с галогенароматическим соединением (схема 81а), инициирует образование полисульфидного радикала (схема 81б); под действием CO_3^{2-} происходит гетеролитический распад полисульфидной цепочки и формируется тиофеноксидный анион, содержащий атомы галогена (схема 81в); тиофеноксидный анион реакцией нуклеофильного замещения образует с арилендигалогенидами олигомерные фениленсульфиды (схема 81г). В результате внутримолекулярной циклизации происходит образование нерастворимых циклических соединений с повышенным содержанием серы, размягчающихся при 250-300° С [220].

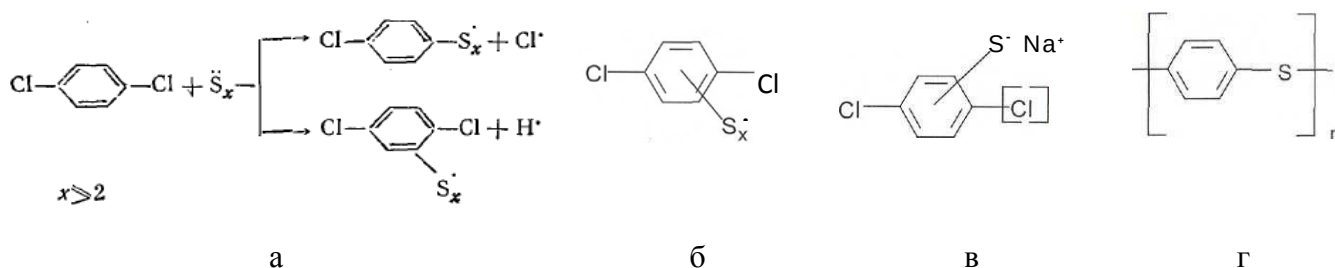


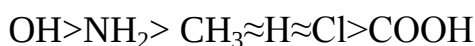
Схема 81

Исследовано взаимодействие *n*-хлорбензойной кислоты, *n*-хлоранилина, *n*-хлорфенола и *n*-хлортолуола с серой в присутствии Na_2CO_3 в запаянных ампулах в атмосфере азота (160-340 °С; 18 ч, соотношение арен:S: Na_2CO_3 =1:1,73:1,73 мольн.)

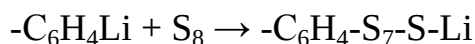
[1]. Полученные олигомеры ($T_{\text{разм}} = 90\text{--}263\text{ }^{\circ}\text{C}$) растворимы в диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Олигофениленсульфиды на основе $n\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $n\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ содержат гидроксильную и аминогруппы, соответственно; карбоксильные группы $n\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{COOH}$ полностью восстанавливаются, метильные группы $n\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ претерпевают частичное превращение. В. Hortling и I. Lindberg установили влияние заместителей на реакционную способность ароматических n -хлорзамещенных углеводородов при взаимодействии с S_8 в массе; в зависимости от полярных эффектов групп она убывает в ряду [2]:



Активация фенольного ядра в результате образования феноксид-иона при проведении реакции в участии Na_2CO_3 изменяет ряд убывания активности 4-хлорзамещенных аренов [1]:



В мягких условиях протекает реакция галогенбензолов в смеси серы с щелочными, щелочноземельными металлами, их боратами, карбонатами, оксидами; каталитическое действие оказывают и N -галогенпроизводные соединения (N -бромсукцинимид, N -бромацетамид и др.) [15]. При комнатной температуре синтезированы олигоариленсульфиды с полисульфидными связями из 1,4-дихлорбензола в смеси S_8 , металлического Li (или Na) с промежуточным образованием биметаллического производного бензола $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$, вступающего во взаимодействие с S_8 [14]:



С использованием реактива Гриньяра из галогенаренов получены ароматические тиолы (схема 82) [189] и из 5-замещенного 2-хлортиофена в растворе тетрагидрофурана синтезирован 5-замещенный 2-тиофентиол (схема 83) [166].

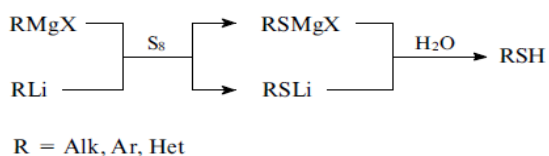


Схема 82

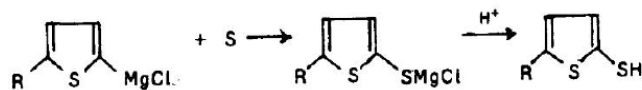


Схема 83

В смеси S_8 с гидроксидами щелочных, щелочноземельных металлов в растворе N-метилпирролидона 1,4-дихлорбензол реагирует при 100-130° с образованием теплостойких олигомеров (по-видимому, происходит образование сульфида щелочного или щелочноземельного металла за счет реакции серы с гидроксидом) [10]. Практически ценный линейный кристаллический олиго-1,4-фениленсульфид синтезирован при 230-240° С в высококипящем растворителе из *n*-дихлорбензола и серы в присутствии 0,05-0,5 % мольн. аминсоединений при пропускании воздуха [2]. Из 2,3,5,6-тетрабром-*пара*-ксилола и 1,4-диэтилтетрабромбензола реакциями с S_8 в основной среде (NH_3) получены соединения с 3- и 5-членными гетероциклами (схема 84а), в то время как 4-этилтетрабромфенол в этих условиях преимущественно образует только один продукт (схема 84б) [36]:

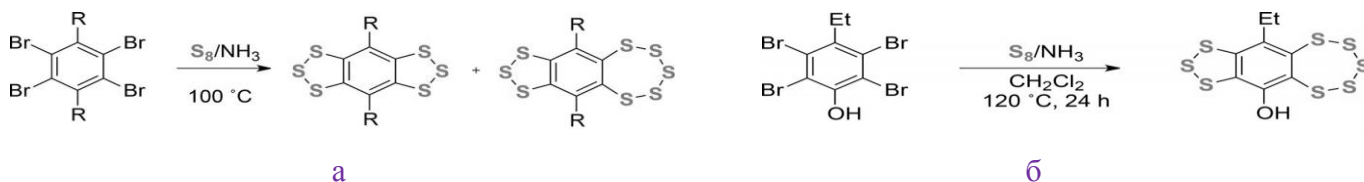
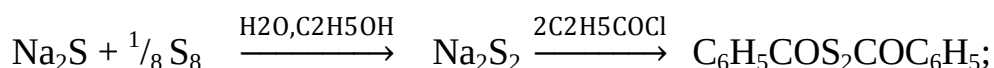
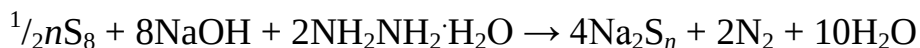


Схема 84

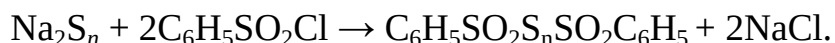
Карбонильные, карбоксильные и другие соединения. Е.Н. Дерягина с сотр. [189] тиолированием хлористого бензоила элементарной серой в водно-спиртовой среде получили дибензоилдисульфид:



в системе гидразингидрат–щелочь синтезировали дибензоилполисульфиды (преимущественно три- и тетрасульфиды) из хлористого бензоила:



и бис(бензолсульфанил)полисульфиды ($n=5-6$) из бензолсульфохлорида:



А.Г. Хабибулиной с сотр. [221] разработан эффективный способ получения в условиях межфазного катализа или в ДМФА 1,1'-[дисульфандиилбис (метилен)]-бис(3,4,5-триметоксибензола) из 3,4,5-триметоксибензилхлорида и S_8 , восстановленной до дисульфид-аниона гидразингидратом в присутствии КОН.

Способ удобен для получения 3,4,5-триметоксибензиловых сульфидов и эфиров, содержащих винильную, аллильную и пропаргильную группы.

Нерастворимые термостойкие олигомеры циклоцепного строения, содержащие 40-75% S, образуются при конденсации в расплаве S_8 и продуктов окисления медноаммиачным комплексом 4,4'-изопропилидентиобис(бензтиола) и 4,4'-тиобис(бензтиола) [80]. В работе [36] описано диарилрование серы с использованием арилборной кислоты в присутствии NH_4BF_4 (схема 85) и синтез симметричных дибензилсульфидов из бензойной кислоты, бензальдегида или бензинового спирта, катализируемый InI_3 в присутствии 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана как восстановителя (схема 86).

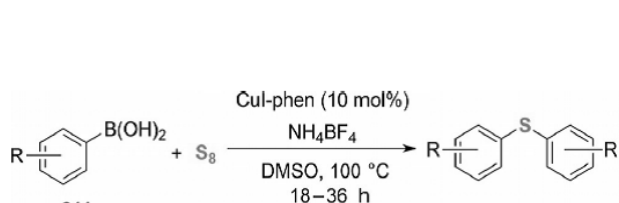


Схема 85

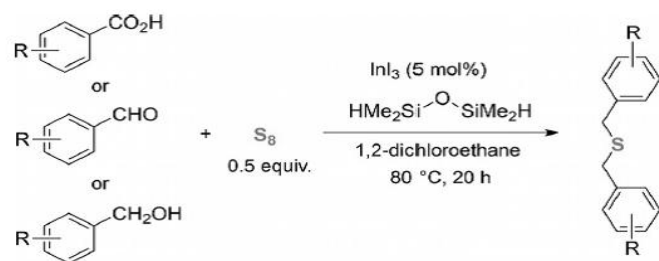
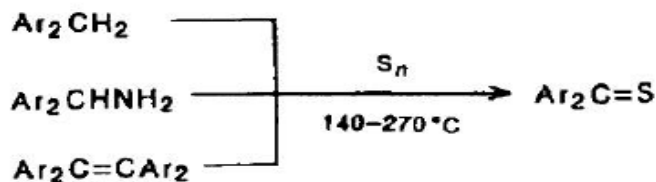
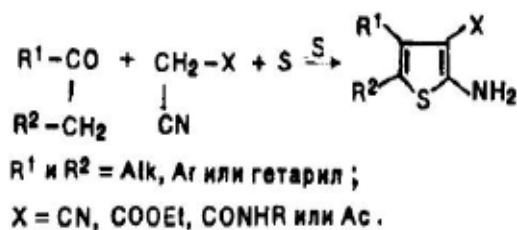


Схема 86

Взаимодействием S_8 с диазопроизводными и илидами фосфония ($RHC=PPh_3$) с хорошим результатом получены тиоальдегиды и тиокетоны; из диарилметанов, диариламинометанов и тетраарилэтенев тиокетоны образуются при нагревании (схема 87а) [53]. Синтез биологически активных производных фурана (2-аминотиофенов) осуществлен реакцией серы с нитрилами, имеющими α -метиленовую группу, дополнительно активированную электроноакцепторным заместителем, и карбонильными соединениями (схема 87б) [166].



а



б

Схема 87

М. Arslan, В. Kiskan и Y. Yagci [222] изучили реакцию аллилового производного бензоксазина с серой при нагревании: олигомеризация протекает с раскрытием оксазинового кольца, присоединением серы по двойной связи аллильной группы и образованием растворимых полисульфидов (схема 88):

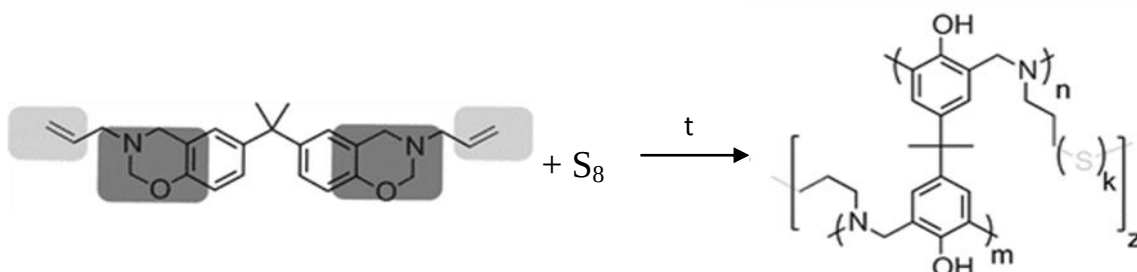
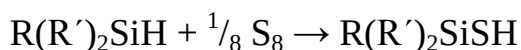


Схема 88. Взаимодействие S_8 с аллиловым производным бензоксазина

Внедрение элементов серы в связь Si-H арилсиланов $R(R')_2SiH$ (R и $R' = Ph, XC_6H_4-, -CH_2Ph$) приводит к образованию соответствующих силантиолов, использующихся в качестве синтонов в тонком органическом и элементоорганическом синтезе; реакция протекает по уравнению [1]:



Скорость процесса увеличивается при наличии электронодонных заместителей в кольцах арильных групп R и R' и снижается при переходе от R и $R' = Ph$ к $-CH_2Ph$; третичные амины, пероксиды, кислоты Льюиса и Уф-облучение не активируют процесс. Предложен механизм электрофильного присоединения с образованием промежуточного комплекса $[R(R')_2Si \cdots H \cdots S_n]$, где $n=3,4$ и предварительной термической деструкцией S_8 при $180-200^\circ$. Аналогично протекает синтез полициклических соединений с дисилтиановой связью (схема 89) [14]. Высокореакционное соединение с силатионовой связью $Si=S$ получено реакцией внедрения S_8 по связи Si-H при комнатной температуре из арена с пентакоординированным Si (схема 90): [170]

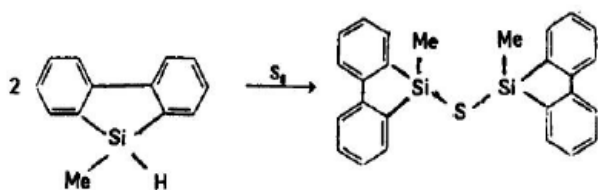


Схема 89

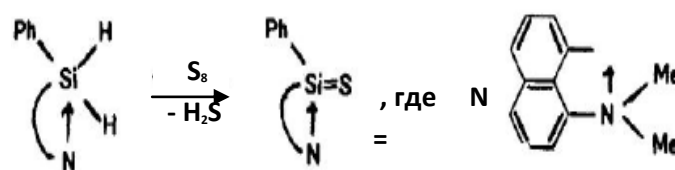


Схема 90

Современные тенденции в химии серы. Современные тенденции в области органической химии: применение редокс-медиаторов для «непрямого» электроокисления в более мягких условиях в присутствии каталитических количеств медиатора при более низких потенциалах окисления, чем стандартные [223, 224], использование микроволнового излучения [204, 225], механической активации [96, 158] и ионных жидкостей [226, 227].

Н.Т. Берберовой и Е.Н. Шинкарь с сотр. [228] описан легкий способ введения SH-группы в ароматическое ядро электрохимическим окислением молекулярного H_2S , позволяющий повысить скорость реакции, выход продукта, экологичность процесса и снизить затраты на его получение. Традиционный синтез тиолов замещением атома галогена в ароматическом ядре меркаптогруппой протекает в жёстких условиях на угольном катализаторе с выходом, не превышающим 5 % [168], электрохимический синтез - при комнатной температуре [223]. Электрохимической активацией 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и сероводорода синтезирован 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилмеркаптан (в качестве окислителя платиновый анод) [228]. Из бензола при электроокислении H_2S в присутствии медиатора N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамин получены тиофенолы. Электроокисление системы H_2S -*пара*-фенилендиамин завершается образованием 3,7-диаминофенотиазина (схема 91) [229]

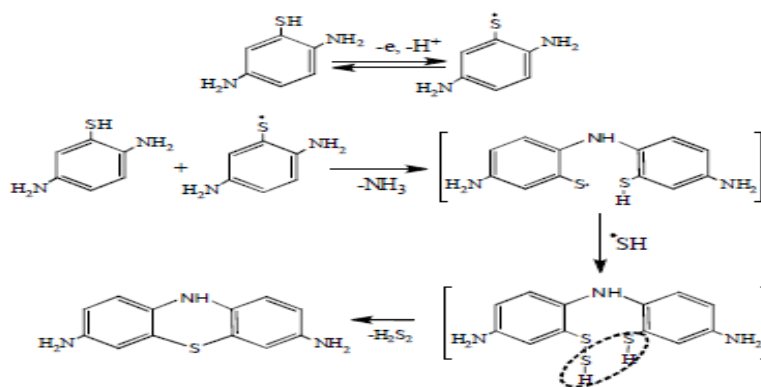


Схема 91

Электролизом фенотиазина в присутствии гексилмеркаптана получен дигексилдисульфид; олигомеризация тиофенола (медиаторы феноксазин - схема 92а или трис-4-бромфениламин - схема 92б) протекает через промежуточную стадию образования дифенилдисульфида по схеме 92в; высокая чистота полученного

олигофениленсульфида ($M \approx 1000$ допускает его использование в электронной промышленности и для получения электропроводящих материалов [230].

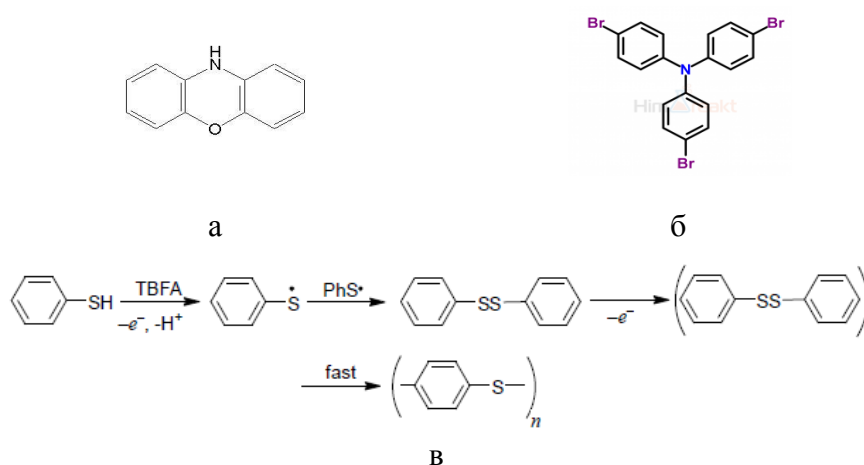


Схема 92: а) феноксазин; б) трис-4-бромфениламин (TBFA); в) электрохимическая олигомеризация тиофенола

При использовании электрохимически активированной формы H_2S осуществлено анодно инициируемое введение S в пятичленные гетероциклы ($25^\circ C$). Рециклизация фурана протекает по схеме 93а, выход тиофена по току 34 %. Аналогично протекает превращение пиррола в тиофен. Взаимодействие тиофена с тиильным радикалом приводит к образованию 2-меркаптофена, 2,5-димеркаптофена (схема 93б) и небольшого количества фурантиола (схема 93в); при увеличении продолжительности электролиза происходит димеризация - получен бис(2-тиенил)дисульфид (схема 93г) [231]:

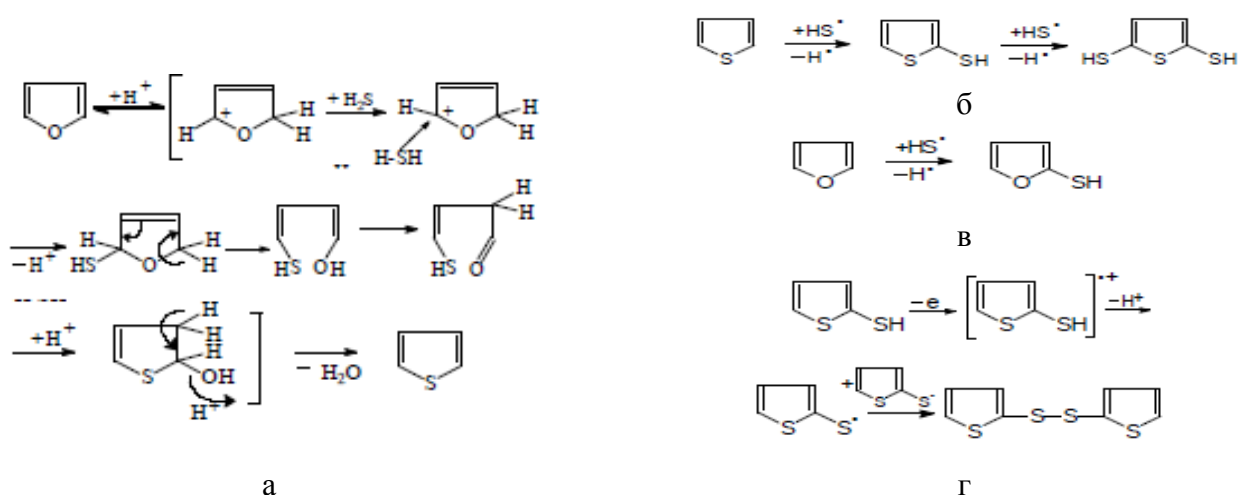


Схема 93

К. Shimizu [232] проводил электросинтез олигофениленсульфидов из диазониевой соли дифенилдисульфида (рис. 5).

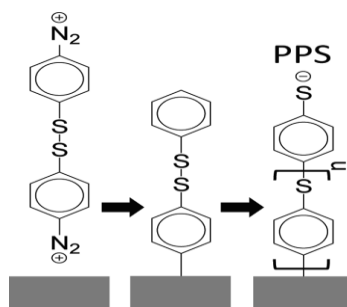


Рис.5. Электрохимический синтез олигофениленсульфидов

Реакцией ароматических альдегидов с элементарной серой и гидразингидратом (альдегид: $S:N_2H_4:H_2O=1:1,5:4$) под действием микроволнового излучения с хорошим выходом (76-97 %) получены 2,5-диарил-1,3,4-тиадиазолы (схема 94), обладающие антибактериальной и противовоспалительной активностью [36].

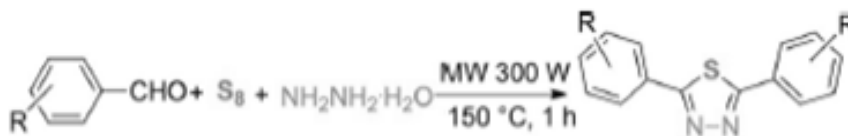


Схема 94: R=H, OH, Cl, Me, OMe

В статьях С.Н. Ноyle [233], М.Л. Кадe [234] и К.А. Gunay [235] представлен эффективный метод синтеза олигомеров с необычными физическими и механическими свойствами фотоолигомеризацией мультифункциональных тиолов.

А.А. Заниным с сотр. [32] получены данные о трансформации S_8 в присутствии ионных жидкостей в растворе C_6H_6 при инициировании реакции ультразвуком ($T=160^\circ C$) в тиофенолы и другие серосодержащие соединения, а не в полимерную серу. Ими исследованы растворы в бензоле ионных жидкостей: трифторметансульфоната, тетрафторбората и гексафторфосфата 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия; бис(трифторметилсульфонил)имидов триэтилоктилфосфония и триэтилдодecilфосфония; бис(трифторметилсульфонил)имида и тетрафторбората три-*n*-бутилоктилфосфония; тетрафторбората 1-*n*-бутил-2,3-диметилимидазолия. Рассчитаны степени превращения элементарной серы (максимальные значения для систем с имидазолиевыми ионными жидкостями).

Одним из важнейших направлений остается синтез фармакологически активных соединений и ценных сероорганических гетероциклов [236].

А.В. Аксеновым с сотр. [237] разработан эффективный метод, позволяющий получить производные тиофена, обладающие высокой биологической активностью: противораковой, противовоспалительной и анальгетической. Реакцией элементарной серы в щелочной среде с карбонильными соединениями (альдегидами и неенолизирующимися кетонами) ими синтезированы (схема 95): из 6(7)-бензоилперимидинов (1a–с) и 2-фенилперимидин-6(7)-карбальдегида (1d) 1-тиа-5,7-дiazациклопента[cd]феналены (2a–d); из 6(7)-бензоил-1,2,3-триазафеналена (3) 1-тиа-5,6,7-триазациклопента[cd]фенален (4). В этих же условиях, сообщают авторы, было проведено тиолирование производных 2,3'-бихинолила [237].

В промышленном синтезе фенотиазинов гетероциклизацию диариламинов проводят их нагреванием (180° С, 10 мин) с S₈ и каталитическим количеством I₂ (схемы 96, 97). Последующее введение различных заместителей при атоме N генерирует различного вида активность этих нейролептиков в лечении психических расстройств и аллергических заболеваний, оказывает противорвотное и антигельминтное действие [54].

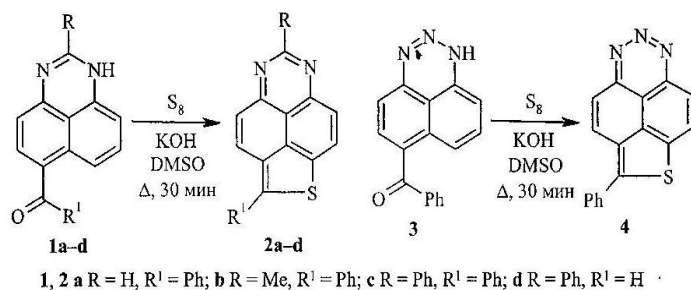


Схема 95

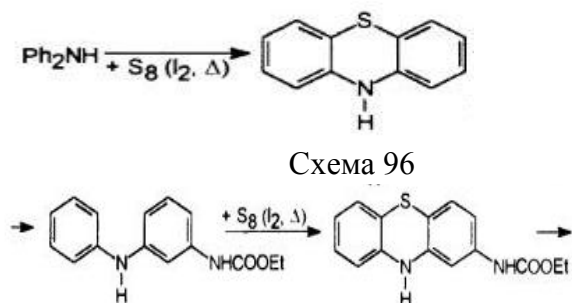


Схема 97

Реакцией элементарной серы с N-хлорацетилпиразолом в присутствии ароматических аминов синтезированы андростано[17,16-d]пиразолы, содержащие монотиооксамидный фрагмент при атоме азота пиразольного цикла, проявляющие высокую противопаразитарную активность [238].

А.Д. Акбасовой и У. Шерияздановой [239] из 1-метил-4-аминопиперидина, β-пиколина и S₈ (соотношение 1:1:3) синтезирован обладающий антибактериальной активностью 1-метил-4-(2-тиопиколинамино)-пиперидин (схема 98).

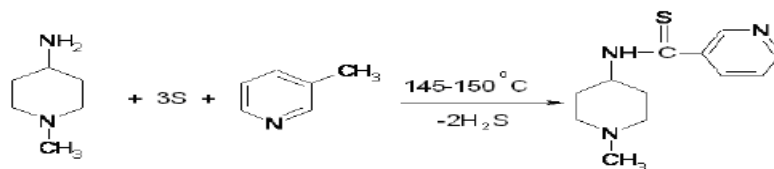


Схема 98

Разработаны новые методы, позволяющие получать гетероциклические соединения - тиогидразиды оксаминовых кислот и монотиооксамиды - реакцией S₈ (раствор в аминах или гидразинах) с α-хлорацетамидами по схеме 99 [240] и 5-нитро-2-диалкиламинодензо[b]тиофен реакцией Вильгеродта-Киндлера из 2-хлор-5-нитроацетофенона и вторичного амина в диметилформамиде с избытком серы по схеме 100 [241]

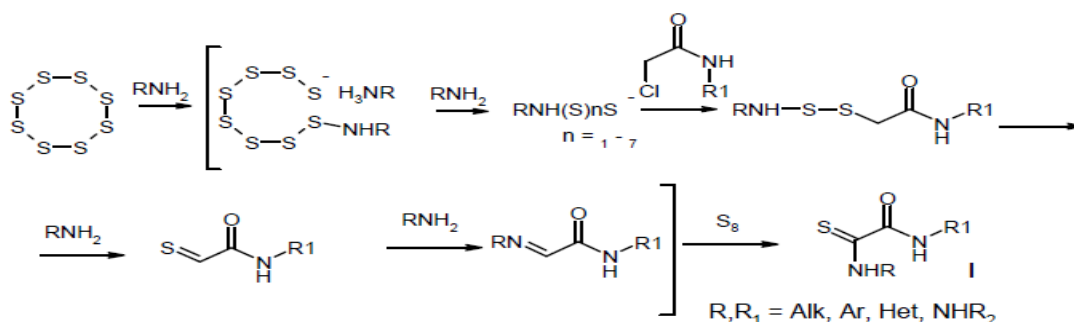


Схема 99

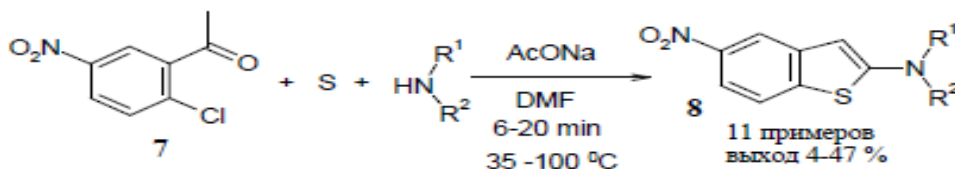


Схема 100

Х.С. Шихалиев с сотр. [242] сообщает о синтезе на основе элементарной серы по реакции Вильгеродта-Киндлера из 1-алкилгидрохинолин-6-карбальдегидов и аминов новых карбоксамидов, содержащих до 10% S (схема 101). Полученные гидрохинолинтиоамиды проявляют биологическую активность в лечении онкологических заболеваний и как противовоспалительные средства.

Остаются актуальными исследования для альтернативной энергетики и создания эффективных материалов для Li-S аккумуляторов. Б.А. Трофимовым с сотр. [243] разработана методика получения перспективных катодных материалов глубоким осернением полистирола (190-370° С, 1-4 ч). Синтез протекает многостадийно (схема 102): осернение главной цепи (продукт I); ее последующее дегидрирование и замыкание с образованием полибензотифена (II); замещение в

ароматическом ядре, приводящее к олиго(4,5,6,7-тетратионо-4,5,6,7,-тетрагидробензотиофен-2,3-диилу) - сшитому (III) и несшитому (IV), которые содержат 59,5-66,7 % S и обладают электрохимической активностью. Введение 2-меркаптобензотиазола и дифенилгуанидина (1 % масс.) снижает температуру реакции до 250° С.

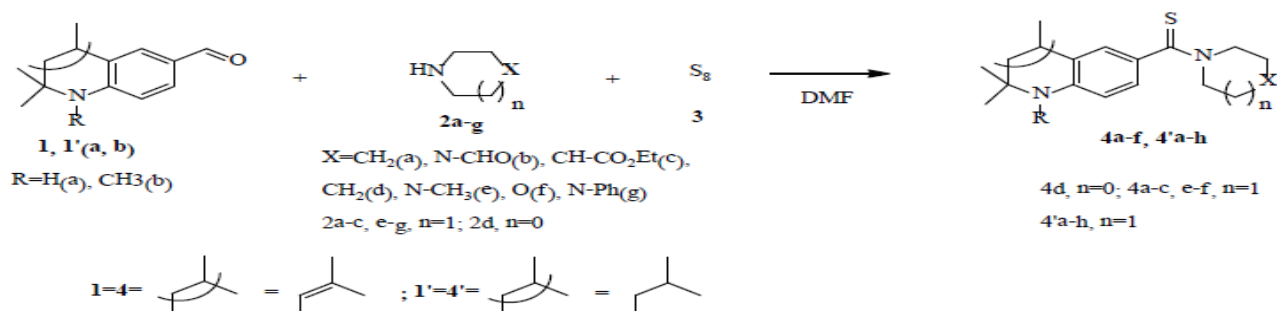


Схема 101

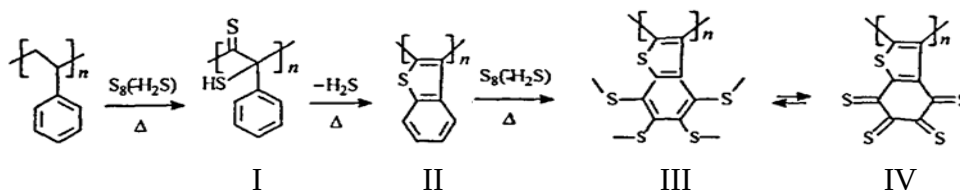


Схема 102

Сульфуризация поли-(5-винил-2-метилпиридина) протекает по схема 103: S₈ дегидрирует полиэтиленовую цепь с образованием замещенного меркаптотиона (I), выделение H₂S приводит к метилтиенопиридинам (структурные изомеры IIa и IIb). Полное осернение пиридинового кольца (до 45 % S) с образованием таутомерных форм дитиола (IIIa, IIIb, IIIc) возможно только при дополнительном сульфировании. Электропроводность полученных продуктов 6,4·10⁻¹¹ - 1,6·10⁻⁷ См/см [244].

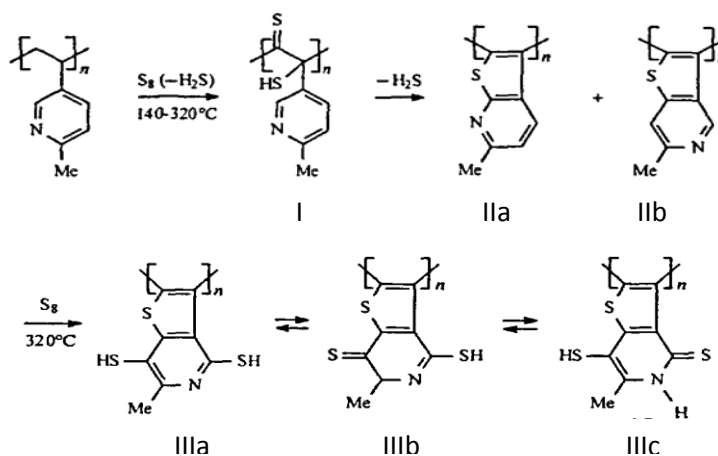


Схема 103

Перспективным направлением в реализации инновационных проектов является разработка методов синтеза комплексов серосодержащих соединений с переходными металлами [236]. Получены железонанополненные олигоариленсульфиды, содержащие 12,4% Fe, 5,0% N, 13,8% S (схема 104) взаимодействием олигоаминоариленсульфида с диацетилферроценом (схема 105) при 170°; химическая связь образуется между NH₂- и ацетильными группами [212]. Устойчивые на воздухе до 380-440° и размягчающиеся при 110-150° Pb- и Cd-содержащие олиго(фениленсульфид)металлосульфиды со связью металл-сера в основной цепи образуются по схеме 106 [245].

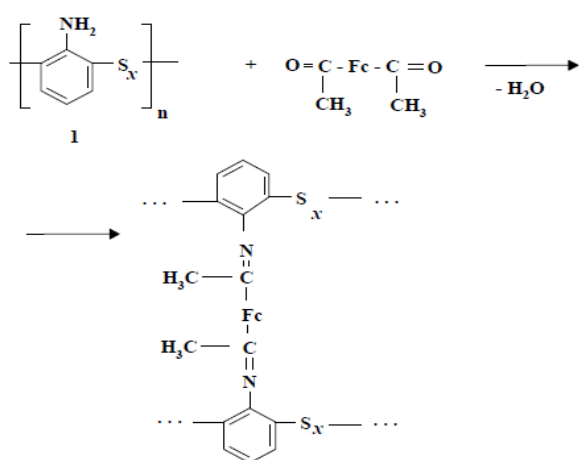


Схема 104

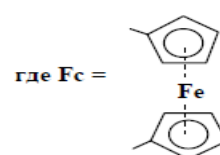


Схема 105. Диацетилферроцен

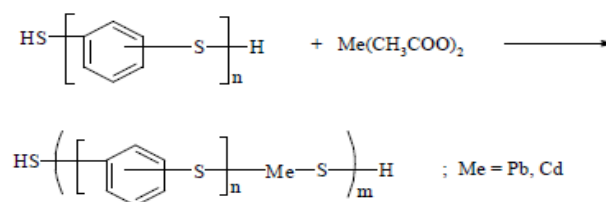


Схема 106

Развиваются новые направления утилизации техногенной серы с привлечением металлокомплексного катализа для получения ценных реагентов, сорбентов и биологически активных веществ (рис. 6) [246, 247].

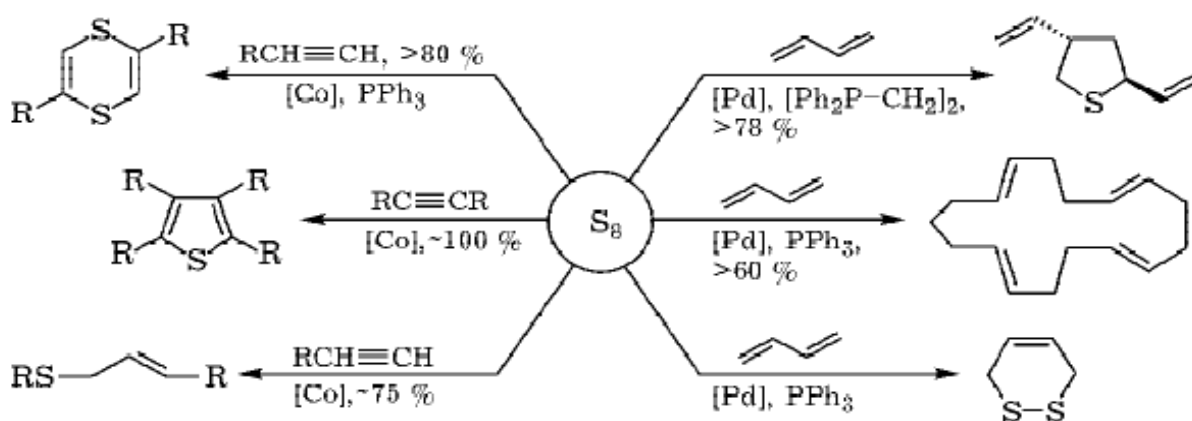


Рис. 6. Металлокомплексный катализ в химии элементарной серы

Наблюдаемый в последние десятилетия стремительный рост публикаций, посвященных разработке синтетических методов использования элементной серы в органической химии, свидетельствует о большом интересе к ним [223], и обзор научных работ выявляет основную тенденцию в развитии химии серы – расширение ассортимента реагентов, вовлекаемых в реакцию с серой и поиск методов, перспективных для практического применения [1]. Благодаря основным преимуществам: достаточно высокой селективности превращения исходных субстратов в целевые продукты и снижения негативного влияния процесса на окружающую среду за счет уменьшения количества побочных продуктов и утилизации невостребованной серы [248, 249], синтезы на основе S_8 имеют высокие предпосылки для использования в промышленном масштабе. А доступность серы позволяет ожидать дальнейших успехов в разработке новых химических реакций с ее участием.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Взаимодействие нафталина с серой в присутствии AlCl_3

Обзор научных публикаций, касающихся реакций элементарной серы с насыщенными, ненасыщенными и ароматическими углеводородами, показал, что прогресс, достигнутый в химии серы с начала ее развития (50-е годы 20 века) до настоящих дней связан с созданием новых веществ с уникальными свойствами [236] и совершенствованием методов синтеза уже известных соединений [2].

Описано использование S_8 в качестве осерняющих [178, 198] и дегидрирующих [36, 53] агентов, в синтезе тиолов [59, 168], фенотиазинов [54], политиофенов [68], моно- ди- и полисульфидных олигомеров [176], гетеросоединений [170, 237, 240-241]. Обнаружена активация серой реакций в среде гидразина [179]. Заявлена конкурентоспособность серы в получении износоустойчивых термостойких [23, 10], фармакологически активных [237, 238] и электропроводящих материалов для альтернативной энергетики [17, 153].

Исследованы термическая [154, 173, 222], электрохимическая [23], ультразвуковая [102], микроволновая [101,103] и механическая [158] активация серы, фотоинициирование [233-235] и трансформация серы под действием ионных жидкостей [32]. Изучены реакции S_8 в основно-восстановительных системах [180-181], в присутствии гидроксидов щелочных, щелочноземельных металлов [10] и их карбонатов [2], аммиака и аминов [242]. Сообщается о катализе реакций с участием S_8 галогенами [54], аминами [242], иодидом меди [36], кислотами Льюиса [104, 175].

Обосновывая перспективность исследований на основе элементарной серы [41], авторы отмечают негативные стороны как традиционных методов синтеза органических соединений серы (жесткость условий), так и электрохимической активации (трудоемкость) [176, 204].

Как уже отмечалось выше, впервые сульфидирование бензола элементарной серой в присутствии AlCl_3 в мягких условиях (80°C) осуществили Ш. Фридель и Д. Крафтс; они выделили дифенилсульфид (ДФС), дифенилдисульфид (ДФДС), тиофенол (ТФ) и тиантрен (Т) [2]. Открытая ими реакция, катализируемая кислотой Льюиса, легла в основу получения олигомерных ариленсульфидов. Первые высокомолекулярные продукты по реакции Фриделя-Крафтса получены В.А. Сергеевым и В.И. Неделькиным с сотр. [15] из бензола, анилина и фенола – олиготиантрены, олигоаминофениленсульфиды и фенолсульфидные олигомеры, соответственно [48]. Под действием хлорида алюминия на основе серы синтезированы олигомерные ариленсульфиды из *m*-ксилола ($80\text{-}90^\circ$) и из толуола ($115\text{-}130^\circ$) [98]. Особенность катализа хлоридом алюминия заключается в его влиянии на строение образующихся продуктов [1].

Как видно из литературного обзора, несмотря на разнообразие проводимых исследований, методов и средств активации серы, реакциям полициклических соединений с серой, инициируемых AlCl_3 , не уделено достаточно внимания. Вместе с тем, наличие у олигоариленилсульфидов высокой химической и термической стойкости, других ценных свойств [4] требует разработки удобных, технологически доступных и простых методов их синтеза [250].

Для расширения ассортимента ароматических углеводородов в синтезе олигомерных ароматических сульфидов на основе элементарной серы, изучения синтетического потенциала данной реакции и разработки новых олигоариленилсульфидов мы исследовали олигомеризацию конденсированного углеводорода – нафталина с серой под действием AlCl_3 , сведения о взаимодействии которого с серой в условиях реакции Фриделя-Крафтса в научной литературе отсутствуют.

Синтез олигонафталиленсульфидов на основе серы проводили по разработанной В.А. Сергеевым и В.И. Неделькиным методике [15], реализуемой при взаимодействии бензола с серой и хлоридом алюминия [251] – двухстадийный процесс при атмосферном давлении в массе.

Сущность процесса заключается в том, что на первой стадии при температуре 80° С образуются нелетучие продукты сульфидирования, позволяющие проводить следующую стадию при атмосферном давлении и температурах свыше 200°, которые существенно превышают температуры плавления и кипения (218° С) исходного нафталина. Вторую стадию реакции проводили после удаления непрореагировавшего нафталина [13].

Процесс взаимодействия нафталина с серой в присутствии AlCl_3 , протекает в массе по схеме 107.

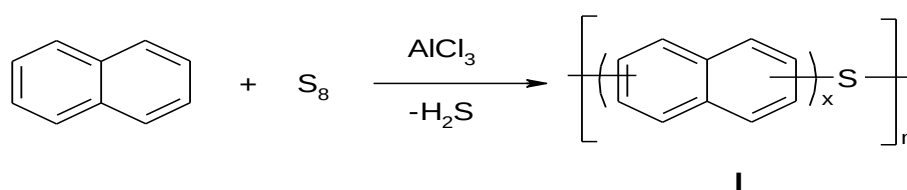


Схема 107

Условия синтеза [13]:

1 стадия - сульфидирование нафталина серой в течение 6 ч, мольное соотношение $\text{C}_{10}\text{H}_8:\text{S} = 15:1$, количество хлорида алюминия изменяли от 1 до 150 % мольн. к сере;

2 стадия – высокотемпературная олигомеризация продуктов сульфидирования (210-270 °С; 2-8 ч).

Продукты реакции по данным элементного анализа и ИК-спектров содержали 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. Вследствие этого образующиеся олигомеры представляли собой олигонафтиленсульфиды с нафтиленовыми фрагментами, число которых в элементарном звене полимера, содержащем один атом серы (значение x в звене полимера), регулируется условиями синтеза: температурой и временем проведения высокотемпературной стадии, количеством вводимого в реакцию AlCl_3 на моль серы.

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.4, 5, 6.

Строение полученных продуктов подтверждено спектрально: в ИК-спектре олигомеров I присутствуют полосы поглощения в области 740 и 810 см^{-1} (связи C–H) и 1570 см^{-1} , характерные для колебаний ароматических колец замещенных нафтиленовых фрагментов [13].

Олигомер, синтезированный при температуре 210°C , количестве AlCl_3 , составляющем 10 % мольн. от серы и продолжительности второй стадии 6 ч, по данным элементного анализа содержит 11,3 % S, что соответствует $x = 2$ в структуре I (один атом серы приходится на два нафтиленовых фрагмента). С повышением температуры (до $230\text{--}270^{\circ}\text{C}$) содержание серы снижается до 6,8-7,8 % масс. ($x = 3\text{--}3,5$ в структуре I) – при высоких температурах преобладает реакция дегидроконденсации нафталина (табл. 4).

Таблица 4

Влияние температуры на выход и свойства олигомера
($\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{AlCl}_3 : \text{S} = 15 : 0,1 : 1$ мольн.; 6 ч)

№ опыта	№ нафтиленсульфида	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Выход от загрузки нафталина, % масс.	Содержание серы S, % масс.	Значение x в структуре I	Приведенная вязкость раствора, дл/г	Температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$
1	1	210	18	11,3	2,0	0,08	135
2	2	230	51	7,8	3,0	0,15	240
3	3	250	49	7,6	3,1	0,10	220
4	4	270	42	6,8	3,5	0,11	230

При повышении температуры синтеза возрастают температура размягчения и вязкость растворов олигонафтиленсульфидов, достигая максимального значения при температуре реакции 230°C (рис. 7).

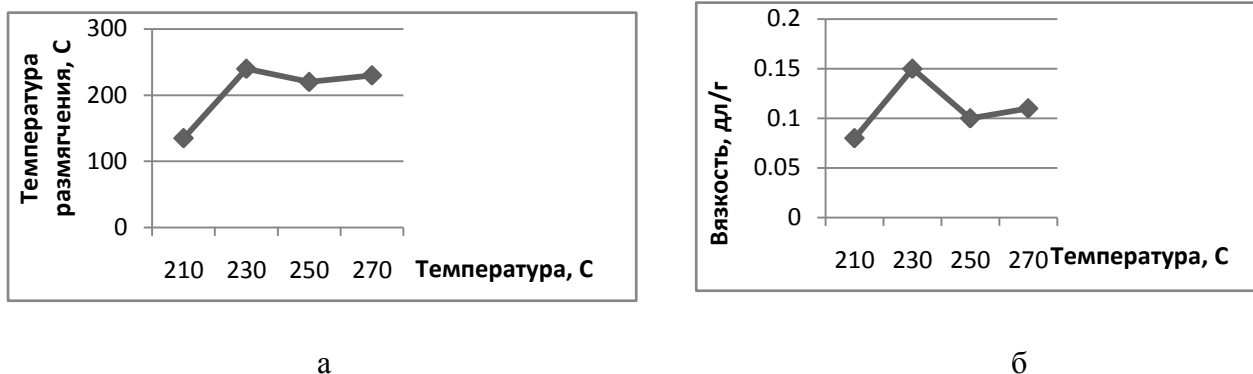


Рис. 7. Зависимость а) температуры размягчения олигонафтиленсульфидов и б) вязкости их растворов от температуры синтеза ($C_{10}H_8:AlCl_3:S = 15:0,1:1$ мольн.; $\tau = 6$ ч)

При изучении влияния количества хлорида алюминия (табл. 5) найдено, что с увеличением соотношения $AlCl_3:S$ повышается выход олигонафтиленсульфидов и одновременно снижается в них содержание серы.

Увеличение содержания $AlCl_3$ с 10 до 50 % мольн. ($T=230^\circ$, 6 ч) сопровождается образованием преимущественно нерастворимой в ДМФА, но растворимой в N-метилпирролидоне фракции олигомера (70 % при общем выходе 87 % масс.), содержащей 1,9% масс. S. Содержание серы в растворимой в ДМФА фракции снижается с 7,8 до 2,5%.

Увеличение выхода продукта при возрастании количества $AlCl_3$ свидетельствует об участии взятого в избытке (по отношению к расчетному для $x \approx 1$ в структуре I) нафталина в дегидроконденсации под действием хлорида алюминия, что приводит к росту числа нафтиленовых фрагментов в звене полимера, содержащего один атом серы.

Однако при более высоком мольном соотношении $AlCl_3:S = (0,5-1,5):1$ хлорид алюминия практически не влияет на общий выход, но возрастает до 70-92 % выход теплостойких, не размягчающихся до 400° продуктов и незначительно уменьшается содержание серы (табл. 5, нафтиленсульфиды 5-7): при $AlCl_3:S = 1:1$ оно составляет 1,6–1,7 (15 нафтиленовых фрагментов на 1 атом серы в элементарном звене), при $AlCl_3:S = 1,5:1$ - 0,8 % масс. S (32-33 нафтиленовых фрагмента) в обеих фракциях.

Таблица 5

Влияние количества AlCl_3 на выход и свойства олигомера
($T=230^\circ\text{C}$; $\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{S} = 15 : 1$ мольн.; 6 ч)

№ опыта	№ нафтиленсульфида	Мольное отношение $\text{AlCl}_3 : \text{S}$	Общий выход от загрузки нафталина, % масс.	Фракция, растворимая в ДМФА					Фракция, растворимая в N-метилпирролидоне				
				выход, % масс.	содержание серы S, % масс.	значение χ в структуре I	приведенная вязкость раствора, дл/г	температура размягчения, $^\circ\text{C}$	выход, % масс.	содержание серы S, % масс.	значение χ в структуре I	приведенная вязкость раствора, дл/г	температура размягчения, $^\circ\text{C}$
1	-	0,01:1	0	Олигомер не образуется									
2	2	0,1:1	51	51	7,8	3,0	0,15	240	0	-	-	-	-
3	5	0,5:1	87	17	2,5	10,0	0,06	120	70	1,9	13,0	0,13	>400
4	6	1:1	89	38	1,7	15,0	0,03	>400	51	1,6	15,1	0,11	>400
5	7	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

* синтез олигонафтилена

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

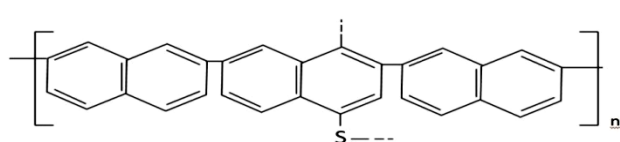
Важно, что олигонафтилен образуется с высоким выходом и без серы. Для проверки предположения, что реакция будет протекать и без серы (только дегидроконденсация) был поставлен «холостой» опыт без серы при соотношении $\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{AlCl}_3 = 15:15$ (опыт 6 табл. 5).

Образование с высоким выходом растворимых олигонафтиленов под действием хлорида алюминия в отсутствие серы 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.

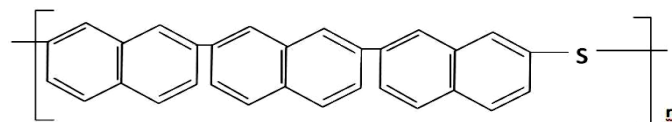
Сера, которая является в ряде случаев эффективным дегидрирующим агентом, в данных условиях вызывает не дегидроконденсацию (при содержании

AlCl_3 1% мольн. и менее олигомеризация нафталина не протекает - опыт 1 табл. 5), а сульфидирование.

В пользу этого факта говорит расчет относительной устойчивости (по энтальпии образования) образующихся структур (схема 108):



а - разветвленные структуры
олигонафтиленсульфидов II
 $\Delta_f H = -311,0$ кДж/моль



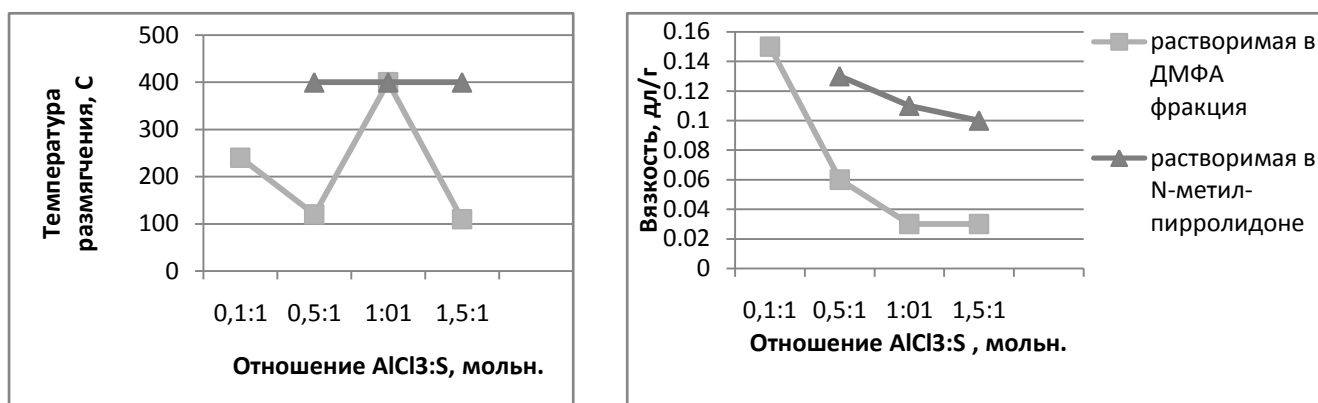
б - линейные цепи олигонафтиленсульфидов
структуры III
 $\Delta_f H = -167,9$ кДж/моль

Схема 108

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 при синтезе ароматических сульфидов на основе серы и нафталина объясняется параллельным протеканием реакций гомоконденсации нафталина под действием AlCl_3 и полисульфидирования.

Соотношение реакций дегидроконденсации и сульфидирования в значительной мере зависит от содержания AlCl_3 и определяет температуру размягчения олигомеров: в отсутствие серы (табл. 5 опыт 6 – олигонафтилен) она минимальная ($90-130^\circ$), а при количестве катализатора 50, 100 и 150 % мольн. к сере (табл. 5 нафтиленсульфиды 5, 6 и 7, соответственно) происходит образование преимущественно теплостойкой, не размягчающейся до температуры 400°C фракции олигомера растворимой в N-метилпирролидоне при одновременном снижении вязкости растворов образцов (рис. 8).



а

б

Рис. 8. Зависимость а) температуры размягчения олигонафтиленсульфидов и б) вязкости их растворов от количества AlCl_3 ($\text{C}_{10}\text{H}_8:\text{S}=15:1$ мольн.; 6 ч; $T=230^\circ$)

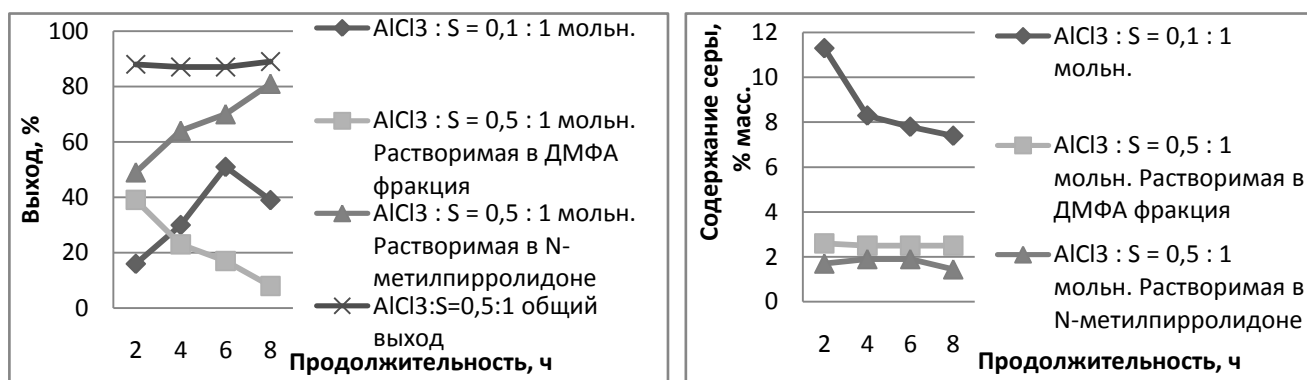
Изменение продолжительности высокотемпературной стадии (табл. 6) существенное влияние на выход олигомера и содержание в нем серы оказывает в синтезах с невысоким содержанием AlCl_3 (10% мольн. от серы) – рис. 9.

Таблица 6

Влияние продолжительности реакции на выход и свойства олигомера
($T = 230^\circ \text{C}$)

№ опыта	№ нафтиленсульфида	Продолжительность второй стадии, ч	Общий выход от загрузки нафталина, % масс.	Фракция, растворимая в ДМФА					Фракция, растворимая в N-метилпирролидоне				
				выход, % масс.	содержание серы S, % масс.	значение χ в структуре I.	приведенная вязкость раствора, дл/г	температура размягчения, °C	выход, % масс.	содержание серы S, % масс.	значение χ в структуре I	приведенная вязкость раствора, дл/г	температура размягчения, °C
мольное соотношение C ₁₀ H ₈ : AlCl ₃ : S = 15 : 0,1 : 1													
1	8	2	16	16	11,3	2,0	0,08	136	0	-	-	-	-
2	9	4	30	30	8,3	2,8	0,14	240	0	-	-	-	-
3	2	6	51	51	7,8	3,0	0,15	240	0	-	-	-	-
4	10	8	39	39	7,4	3,2	0,11	231	0	-	-	-	-
мольное соотношение C ₁₀ H ₈ : AlCl ₃ : S = 15 : 0,5 : 1													
5	11	2	88	39	2,6	9,7	0,05	120	49	1,7	14,5	0,11	>400
6	12	4	87	23	2,5	9,8	0,06	120	64	1,9	13,3	0,13	>400
7	5	6	87	17	2,5	10,0	0,06	120	70	1,9	13,0	0,13	>400
8	13	8	89	8	2,5	9,8	0,07	130	81	1,4	15,0	0,11	>400

Так, при $T=230^{\circ}\text{C}$ и $\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{AlCl}_3 : \text{S} = 15:0,1:1$ мольн. увеличение продолжительности второй стадии с 2 до 6 ч вызывает рост выхода олигомера почти в 3 раза - с 16 до 51% - и содержание серы в олигонафтиленсульфидах снижается на $\frac{1}{3}$ - от 11,3 до 7,8 % (нафтиленсульфиды 8 и 2 табл. 6). При более высоком содержании хлорида алюминия ($\text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{AlCl}_3 : \text{S} = 15:0,5:1$ мольн.) продолжительность существенно не влияет на общий выход продуктов (он остается в пределах 87-89 %, рис. 9а), а содержание серы несколько снижается: в растворимой фракции от 2,6 до 2,5 % (при 2- и 8-часовом синтезе, соответственно, нафтиленсульфиды 11 и 13, табл. 6) и от 1,7 (при $\tau=2$ ч – нафтиленсульфид 11) до 1,4% ($\tau=8$ ч – нафтиленсульфид 13) в нерастворимой фракции (рис. 9б).



а

б

Рис.9. Влияние продолжительности реакции ($T=230^{\circ}\text{C}$) при разном мольном отношении $\text{AlCl}_3:\text{S}$: а) на выход олигонафтиленсульфидов; б) на содержание в них серы

При исследовании методом термogrавиметрического анализа (ТГА) термической устойчивости синтезированных новых олигонафтиленсульфидов обнаружена их высокая термостабильность, значительно большая, чем у промышленных фениленсульфидов линейной структуры. Так, для нафтиленсульфида № 2, содержащего 7,8 % масс. S (температура размягчения 240° , приведенная вязкость раствора в N-метилпирролидоне $\eta_{\text{пр}} = 0,15$ дл/г), полученного при температуре синтеза 230° , соотношении $\text{AlCl}_3:\text{S}=0,1:1$ мольн. и продолжительности реакции 6 ч., потеря в массе начинается при 500° и составляет 5% при 530°C (рис. 10) [13].

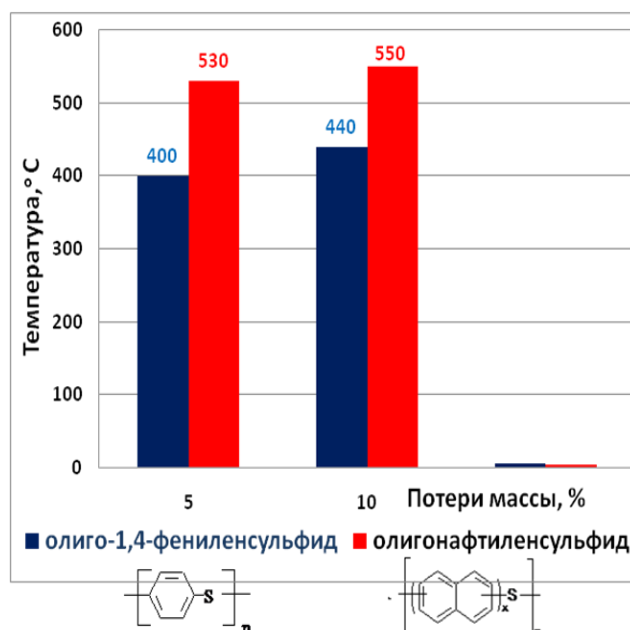


Рис.10. Термоокислительная устойчивость олиго-1,4- фениленсульфида и олигонафтиленсульфида

Таким образом, результаты исследований взаимодействия нафталина с серой в присутствии хлорида алюминия свидетельствуют о том, что олигонафтиленсульфиды образуются преимущественно за счет дегидроконденсации, инициируемой AlCl_3 , и их свойства определяются условиями проведения процесса: количеством кислоты Льюиса, температурой синтеза и продолжительностью высокотемпературной стадии.

2.2. Взаимодействие неконденсированных двухъядерных аренов с серой

Изучение реакции серы с конденсированным двухъядерным углеводородом – нафталином подтвердило протекание двух конкурирующих реакций под действием хлорида алюминия и элементной серы с образованием линейных и разветвленных структур [13]. Представлялось целесообразным наряду с нафталином исследовать взаимодействие неконденсированных двухъядерных ароматических углеводородов с серой в аналогичных условиях. Учитывая определяющее влияние природы мостиковых групп на формирование структуры олигомера [25], ожидали, что использование двухъядерных мостиковых аренов позволит ввести в цепь олигомера

иные, кроме сульфидных, мостиковые связи и тем самым регулировать его свойства [4].

В качестве двухъядерных аренов с неконденсированными бензольными ядрами нами были взяты дифенил (ДФ) и арены с мостиковыми группами: дифенилсульфид (ДФС), дифенилдисульфид (ДФДС), дифениламин (ДФА).

Было установлено [42], что по механизму образования, строению и свойствам олигомеры, полученные из ДФС и ДФДС, существенно отличаются от продуктов на основе ДФ и ДФА.

Так, при взаимодействии аренов с серой и AlCl_3 в массе при 225° в течение 4 ч в случае тиолирования двухъядерных аренов, уже имеющих сульфидный Ar-S-Ar или дисульфидный Ar-SS-Ar мостики, образуются олигомеры циклоцепного строения с тиантреновыми группами (их образование под действием кислоты Льюиса может протекать и в отсутствие серы [15]), а тиолирование аренов, не содержащих сульфидные мостики, приводит к продуктам с преимущественным содержанием *орто*-фениленовых фрагментов в цепи.

2.2.1. Особенности взаимодействия дифенилсульфида и дифенилдисульфида с серой

Образование олигомеров при взаимодействии дифенилсульфида и дифенилдисульфида с серой в условиях реакции Фриделя-Крафтса протекает по схеме 109:

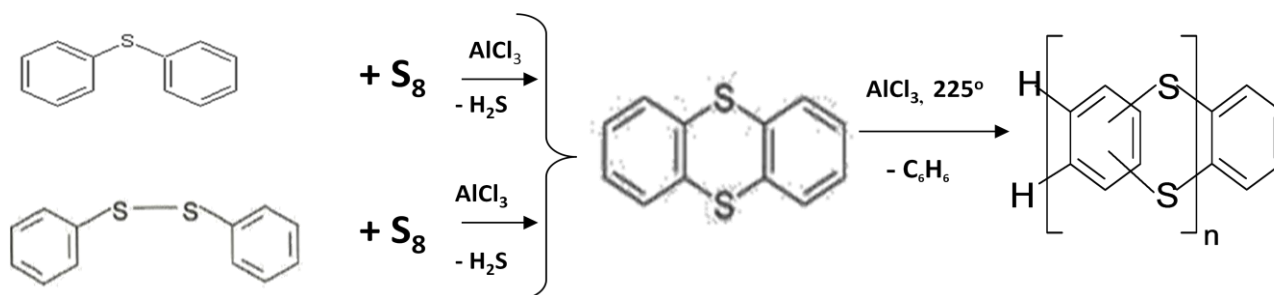
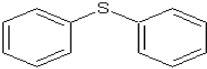
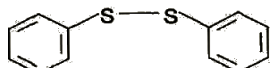


Схема 109

Реакция протекает через промежуточное образование тиантрена, его последующую олигомеризацию с разрывом сульфидных связей, выделением бензола и образованием олиготиантреновых структур циклоцепного строения. Некоторые характеристики продуктов реакции приведены в табл. 7.

Таблица 7

**Характеристики олигоариленсульфидов на основе дифенилсульфида, дифенилдисульфида и серы
(арен:S:AlCl₃=1:2:1 мольн., T=225 °C, 4 ч)**

Исходный двухъядерный сульфид	Выход ОАС, %	Температура размягчения, °C (из термомеханических кривых)	Растворимость в бензоле, %	Содержание S, %
 Дифенилсульфид	65	430–450	27.3	39.51
 Дифенилдисульфид	86	410–430	36.2	38.59

Олигоариленсульфиды, полученные из дифенилсульфида и дифенилдисульфида, образуются с выходом 65 и 86 %, соответственно, частично растворяются в органических растворителях (27.3 и 36.2% в C₆H₆). Они размягчаются при температурах свыше 400 °C и содержат 38–40 % серы, что превышает расчетное для элементарного звена олигомера, в котором один атом серы приходится на каждый бензольный фрагмент (29.6 %) [42]. Более высокое, чем в исходном двухъядерном сульфиде (17,2 в дифенилсульфиде и 29,3% масс. в дифенилдисульфиде) содержание серы в олигомерах объясняется выделением бензола в процессе синтеза и образованием олиготиантреновых структур циклоцепного строения. Наличие таких структур подтверждено методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии [252].

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия этих двухъядерных аренов с элементарной серой и AlCl₃ имеются полосы поглощения, характерные для колебаний *орто*-замещенных бензольных колец (740 см⁻¹), полизамещенных бензольных колец (880 см⁻¹), а также связей фенил-сера (1100 см⁻¹).

Основными пиками в масс-спектрах обоих образцов являются пики $m/z = 216$, 354, 492, а в спектре олигомера на основе дифенилдисульфида дополнительно

имеется пик $m/z = 630$; это пики ионов олигомерных гомологов тиантрена формулы (схема 110):

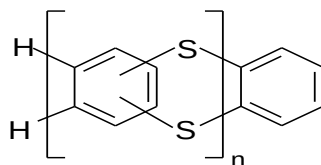


Схема 110: $n = 1 - 4$

Второй группой пиков в масс-спектрах каждого из продуктов являются пики с $m/z = 598, 566, 534, 460, 428, 396, 322, 290, 184$, отличающиеся друг от друга на величину, кратную 32, т.е. атомную массу S. Это пики ионов, содержащих дибензотиофеновые фрагменты в сочетании с тиантреновыми циклами или без них, общей формулы (схема 111):

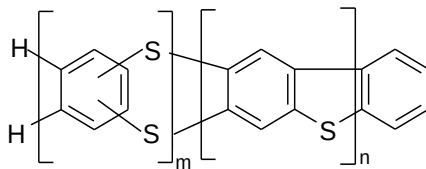


Схема 111: $m = 0 - 3; n = 1 - 3$

В табл. 8 приведена интерпретация масс-спектров исследованных образцов олигоариленсульфидов на основе дифенилсульфида, дифенилдисульфида и элементной серы, синтезированных в присутствии хлорида алюминия (сняты при температуре 275°C) [252].

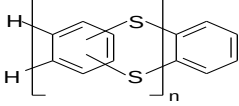
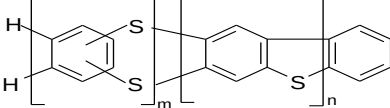
Расчет относительной интенсивности ионов проводили от тиантрена, интенсивность пика которого ($m/z=216$) принята за 100 %.

Масс-спектр олигомера на основе дифенилсульфида, снятый при 275°C , показал наличие как гомологов тиантрена и дибензотиофена ($m/z = 354, 492$ и $290, 396$, соответственно), ионов, содержащих дибензотиофеновые фрагменты в сочетании с тиантреновыми циклами ($m/z = 322, 428, 534, 598$), так и не указанных в табл. 8 ионов с различным сочетанием ди- и моносulfидных связей ($m/z = 462$ и 432 интенсивность 42.1 и 15.8 %, соответственно). Относительная интенсивность пика иона с одним дибензотиофеновым фрагментом и тремя связями Ar-Ar ($m/z = 412$) составляет 44.7 %. Наиболее интенсивны пики ионов димеров с чисто тиантреновыми ($m/z = 354$) и дибензотиофеновыми фрагментами ($m/z = 290$), а также

их сочетание ($m/z=322$). Обнаружены пики, принадлежащие тиантрону и дибензотиофену ($m/z=216$ и 184). Интенсивность пиков с максимальным значением $m/z=534$ и 598 , принадлежащих ионам с 4 различными звеньями (тиантреновыми и дибензотиофеновыми) значительно ниже и составляет 9,5-15,2%.

Таблица 8

Интенсивность пиков ионов в масс-спектрах олигариленсульфидов, % ($T=275^\circ\text{C}$)

								
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

Масс-спектр этого олигомера, снятый при 20°C , содержит пики $m/z=290$, 322 и 354 значительно меньшей интенсивности: 8,7, 4,3 и 8,7 %, соответственно. Присутствуют пики ионов фрагментации: PhS_3 ($m/z=171$ – 31,2 %), PhS_2 ($m/z=139$ – 23,2 %) и другие фрагменты от $m/z=152$ (дифенилен) – 14,5 % до $m/z=78$ (бензол) – 47,8 %.

В масс-спектре образца олигомера на основе дифенилдисульфида и серы, снятом при температуре 275° , пиков дибензотиофена и его гомолога ($n=2$) не обнаружено. Интенсивность пика димера тиантрена ($m/z=354$) значительно ниже, чем у олигомера на основе дифенилсульфида и серы, а пики ионов с общей суммой $n+m=3-4$, напротив, более интенсивны (82-207%); появляется пик тетрамера тиантрена ($m/z=630$) малой интенсивности, отсутствовавший в масс-спектре образца на основе дифенилсульфида. Дополнительно к указанным в табл. 8, масс-спектр этого образца показал наличие пиков $m/z=198$ ($1/2$ 396), 246 ($1/2$ 492) – 115,5, 42,3 %, соответственно.

По данным масс-спектрометрии полученные ОАС представляют собой олигомеры циклоцепного строения, которые, вероятно, под действием ионного удара перестраивают свою структуру за счет десульфидирования с образованием первоначально дибензотиофеновых фрагментов, а затем и дифениленовых циклов.

Предположение, что образование дибензотиофеновых структур происходит не в процессе синтеза олигомера, а за счет десульфидирования тиантенов непосредственно в масс-спектрометре, подтверждается исследованием температурной зависимости соотношения интенсивности пиков ионов $m/z = 354$, 322 и 290, которое показало их постоянство при различных температурах испытаний и свидетельствует в пользу образования дибензотиофенов из соответствующих тиантенов в результате ионного удара и фрагментации их молекулярных ионов (схема 112) [42].

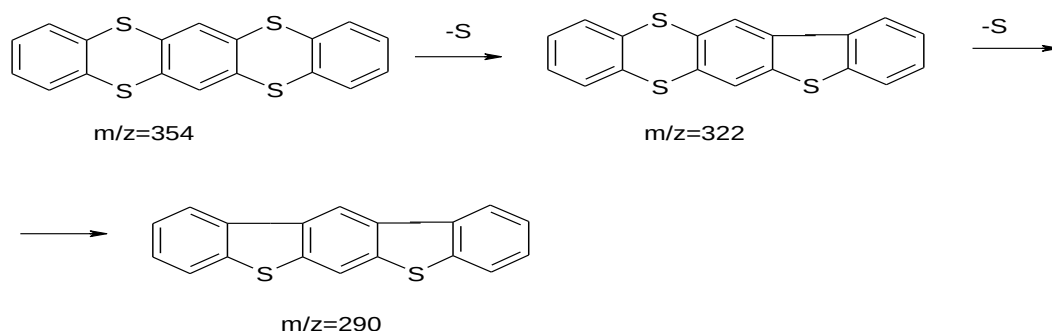


Схема 112

Таким образом, данные элементного анализа, ИК- и масс-спектров показывают, что олигоариленсульфиды, полученные из ДФС и ДФДС содержат преимущественно тиантеновые звенья, причем в образование тиантеновых структур основной вклад вносит сульфидирование ДФС и ДФДС серой, а образование олигоариленсульфидов происходит в результате реакции тиантрена с $AlCl_3$. По этой причине образование олигоариленсульфидов взаимодействием серосодержащих двухъядерных аренов возможно под действием $AlCl_3$ и в отсутствие серы [15]. Промежуточное образование тиантрена (схема 109) и элиминирование бензола в результате разрыва в нем Ar-S связи, которая становится активной под влиянием $AlCl_3$, приводит к увеличению содержания серы в олигомере по сравнению с исходным двухъядерным ароматическим моно- и дисульфидом.

2.2.2. Олигоариленсульфы на основе серы из дифенила и дифениламина

Олигоариленсульфиды из дифенила и дифениламина реакцией с S_8 в присутствии $AlCl_3$ образуются по общей схеме 113, где $x = -(NH)_n-$, $n=0$ для дифенила и $n=1$ – для дифениламина.

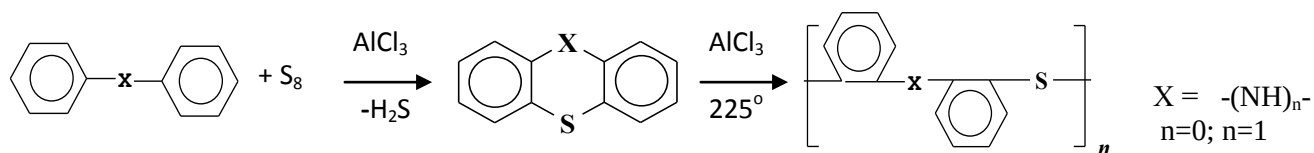


Схема 113

Взаимодействие с серой дифенила и дифениламина, катализируемое хлоридом алюминия, как и дифенилсульфида и дифенилдисульфида, протекает через промежуточное образование соответствующих внутримолекулярных циклических сульфидов (дибензотиофена и фенотиазина, соответственно). Однако из-за устойчивости в условиях реакции C-C- и C-NH-связей последующая олигомеризация с раскрытием циклов этих ароматических сульфидов приводит к образованию *o*-замещенных олигомерных ариленсульфидов.

В табл. 9 представлены характеристики полученных продуктов [42].

Таблица 9

Характеристики олигоариленсульфидов на основе дифенила, дифениламина и серы
(арен:S:AlCl₃=1:2:1 мольн., $T=225^\circ\text{C}$, 4 ч)

Исходный двухъядерный арен	Выход ОАС, %	Температура размягчения, °C (из термомеханических кривых)	Растворимость в бензоле, %	Содержание S, %
 Дифенил	43	110	100.0	15.51
 Дифениламин	60	> 450 (с разл.)	не раств.*	7.86

* Растворяется в амидных растворителях

Эти олигомеры по данным рентгеноструктурного анализа аморфны и хорошо растворимы. Олигодифениленсульфид - порошок темно-коричневого цвета, полностью растворимый при комнатной температуре в бензоле, хлороформе, других органических растворителях и размягчающийся при 110°C (табл. 9) [253].

Олиго(дифениламин)сульфид растворим в N-метилпирролидоне, ГМФА, ДМФА и других амидных растворителях, но, в отличие от олигомера на основе дифенила, не растворяется в ароматических и галогенированных углеводородах и по данным термомеханических испытаний не размягчается до температуры разложения (табл. 9). Приведенная вязкость раствора олиго(дифениламин)сульфида в N-метилпирролидоне при 25°C составляет $\eta_{\text{пр}}=0,14-0,16$ дл/г, а его деформация при 450°C - 15–20%. Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА) полученный на основе дифениламина и серы олигомер термостоек на воздухе до 350°C [253].

В отличие от дифенилсульфида и дифенилдисульфида, содержащих активные в условиях реакции -S- и -S-S- мостики между бензольными ядрами, дифенил и дифениламин имеют устойчивые мостиковые связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ и $\text{C}_{\text{ар}}-\text{NH}-$, и их взаимодействие с серой в присутствии AlCl_3 в тех же условиях (температура реакции $T=225^\circ\text{C}$, продолжительность 4 ч, соотношение двухъядерный углеводород:S: $\text{AlCl}_3 = 1:2:1$) протекает иным образом. Полученные в ходе реакции с участием AlCl_3 олигомеры на основе дифенила, дифениламина и серы содержат в цепи преимущественно 2,2'-дифениленовые фрагменты, связанные атомами серы (схема 113)

Их строение подтверждено спектрально [42].

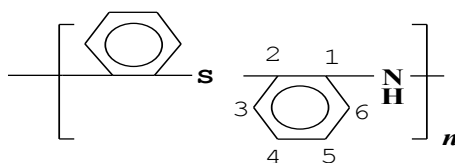
Продукт на основе дифенила и серы. ИК-спектр ν , см^{-1} : 740 и 820 - сочетание характерно для *орто*- замещенных бензольных колец; 1090-1100 – колебания связей фенил–сера, 1470 и 1570 (колебания ароматических ядер).

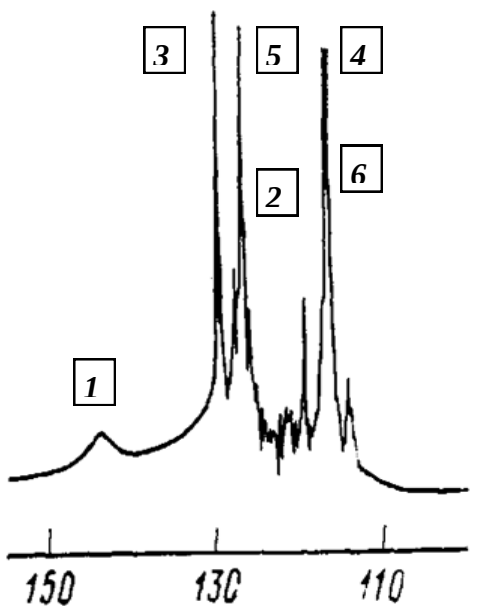
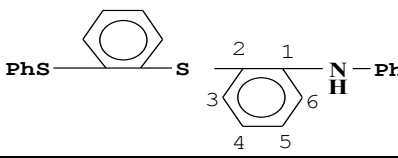
В масс-спектре олигодифениленсульфида имеются пики молекулярных ионов с m/z : 184 и 290, относящиеся к дибензотиофену и его димеру; пики продуктов фрагментации три- и тетрамеров; 317 - комплекс дибензотиофена с AlCl_3 , через образование которого, по-видимому, и протекает данная реакция.

Продукт на основе дифениламина и серы. ИК-спектр ν , см^{-1} : 740 и 820 (*орто*-замещенные бензольные кольца); 1090-1100 (Ph-S); 1470 и 1570 (колебания ароматических ядер); 3200–3400 см^{-1} (–NH–).

Спектры ЯМР ^{13}C олиго(дифениламин)сульфида содержат четкие сигналы, характерные для неравноценных атомов углерода в продуктах с *орто*-замещенными фрагментами (рис. 11). Эти сигналы удовлетворительно совпадают с рассчитанными по инкрементной схеме для модели с 2,2'-дизамещенными дифениламиносульфидными фрагментами, но сдвинуты приблизительно на 2 м.д. в более сильное поле по отношению к расчетным (табл.10) [253].

Таблица 10

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	
	2	125,70	
	3	132,30	
	4	119,10	
	5	128,30	
Рис. 11. Спектр ЯМР ^{13}C олиго(дифениламин)сульфида	6	119,00	116,75

Кроме того, ЯМР- ^{13}C спектр олиго(дифениламин)сульфида содержит сигналы малой интенсивности с $\delta = 114.76; 119.61; 127.32; 128.78; 142.07$ м.д., очень близкие к сигналам нераскрытого фенотиазинового цикла, которые относятся, вероятно, к концевым фенотиазиновым группам (схема 114).

Масс-спектр олигомера на основе дифениламина и серы не содержит пиков, отвечающих молекулярным ионам олигомеров, вероятно, из-за их неустойчивости, m/z : 128, 160, 170, 192, 242, 244, 277, 281, 283, 310, 344 (продукты фрагментации);

при $T \geq 325^\circ\text{C}$ в летучих продуктах деструкции присутствуют пики ионов с m/z : 321, 396 и 412 (фрагменты, содержащие концевой фенотиазиновый цикл); 275, 307, 351, 366 (раскрытые фенотиазиновые циклы) - табл. 11. Высокотемпературные масс-спектры олигомера на основе дифениламина и серы свидетельствуют в пользу присутствия в продукте взаимодействия концевых фенотиазиновых групп (схема 114) [253].

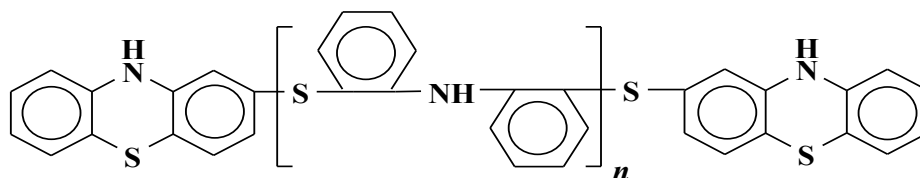
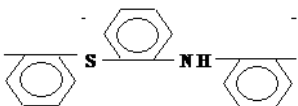
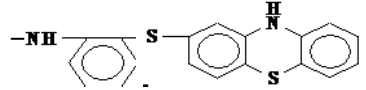
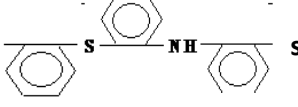
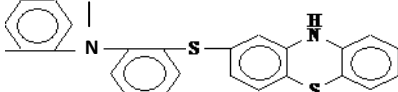
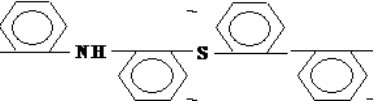
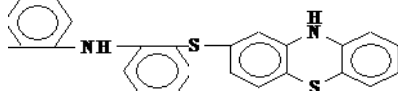
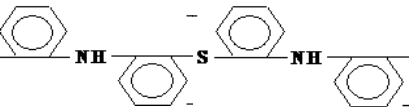
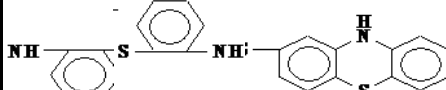


Схема 114

Таблица 11

Интенсивность пиков ионов в масс-спектрах ОАС на основе ДФА, % ($T=325^\circ\text{C}$)

m/z	Раскрытые фенотиазиновые циклы	m/z	Концевой фенотиазиновый цикл
275	 14,5	321	 39,8
307	 10,2	396	 24,9
351	 35,6	397	 100,0
366	 95,2	412	 11,5

Исходя из анализа ИК-, масс- и ЯМР ^{13}C -спектров можно предположить, что оба олигомера содержат в цепи преимущественно 2,2'-дифениленовые фрагменты, связанные атомами серы и образование этих фрагментов происходит за счет сульфидирования дифенила и дифениламина в *орто*- положение ароматических ядер, не сопровождающегося разрывом связей $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ и $\text{C}-\text{NH}-$ и выделением бензола, как в случае ДФС и ДФДС [42].

Полученные олиго(2,2'-дифениламин)сульфиды ($\text{X}=\text{NH}$), как олигомеры фенотиазинового типа с фоточувствительными дифениламиносульфидными

группировками, могут быть перспективны для получения на их основе органических полупроводников и фотопреобразователей [253].

Таким образом, исследование взаимодействия с серой дифенилсульфида, дифенилдисульфида, дифениламина и дифенила показало, что в присутствии AlCl_3 сульфидирование углеводородов с изолированными бензольными ядрами сопровождается внутримолекулярной циклизацией фениленсульфиновых звеньев и приводит к продуктам с тиантреновыми фрагментами в цепи в случае двухъядерных углеводородов с сульфидными мостиками между бензольными ядрами (дифенилсульфида и дифенилдисульфида) и, напротив, к олигоариленсульфидам с преимущественным содержанием *o*-фениленовых фрагментов в цепи в случае дифенила и дифениламина. Промежуточными продуктами сульфидирования элементной серой неконденсированных двухъядерных аренов в присутствии хлорида алюминия являются циклические ароматические сульфиды [24].

Для проверки этого предположения было проведено высокотемпературное взаимодействие серосодержащих циклических ароматических углеводородов, катализируемое кислотой Льюиса в отсутствие серы в тех же экспериментальных условиях и установлено образование продуктов, аналогичных по элементному составу, спектрам, фазовому состоянию, термомеханическим характеристикам олигомерам, полученным из соответствующих двухъядерных аренов и серы в присутствии AlCl_3 [252].

2.3. 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.

С этой целью исследованы особенности высокотемпературного взаимодействия дибензотиофена (I), феноксатиина (IIa) и тиантрена (IIb) с AlCl_3

(схема 115) и оценена возможность их использования в качестве мономеров для направленного синтеза олигоариленсульфидов [24].

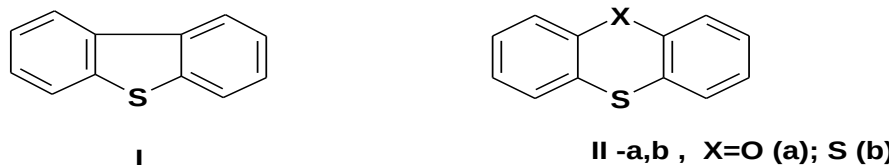


Схема 115. Циклические ароматические сульфиды: дибензотиофен I, феноксатиин IIa, тиантрен IIb

Оказалось, 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 .

Из дибензотиофена образуются олигомерные продукты с *орто*-фениленовыми фрагментами в цепи – олиго-2,2'-дифениленсульфиды, как из дифенила и серы (схема 116а). Хорошая растворимость, низкая температура размягчения этого термопластичного олигомера позволяет перерабатывать его в изделия формованием, его можно сваривать и переплавлять.

В случае феноксатиина и тиантрена 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: в олигоариленсульфиде на основе феноксатиина на каждое ароматическое ядро приходится один атом серы, на основе тиантрена – два; в исходных соединениях (феноксатиине или тиантрене) это количество атомов серы приходится на два ароматических ядра (схема 116б,в). Олигомер на основе феноксатиина лучше растворим и размягчается при более низких температурах, чем продукт превращения тиантрена.

Взаимодействие циклических ароматических сульфидов – дибензотиофена, феноксатиина и тиантрена – с AlCl_3 (10 % мольн. от загрузки сульфида) проводили в массе при 230°C в течение 4 ч.

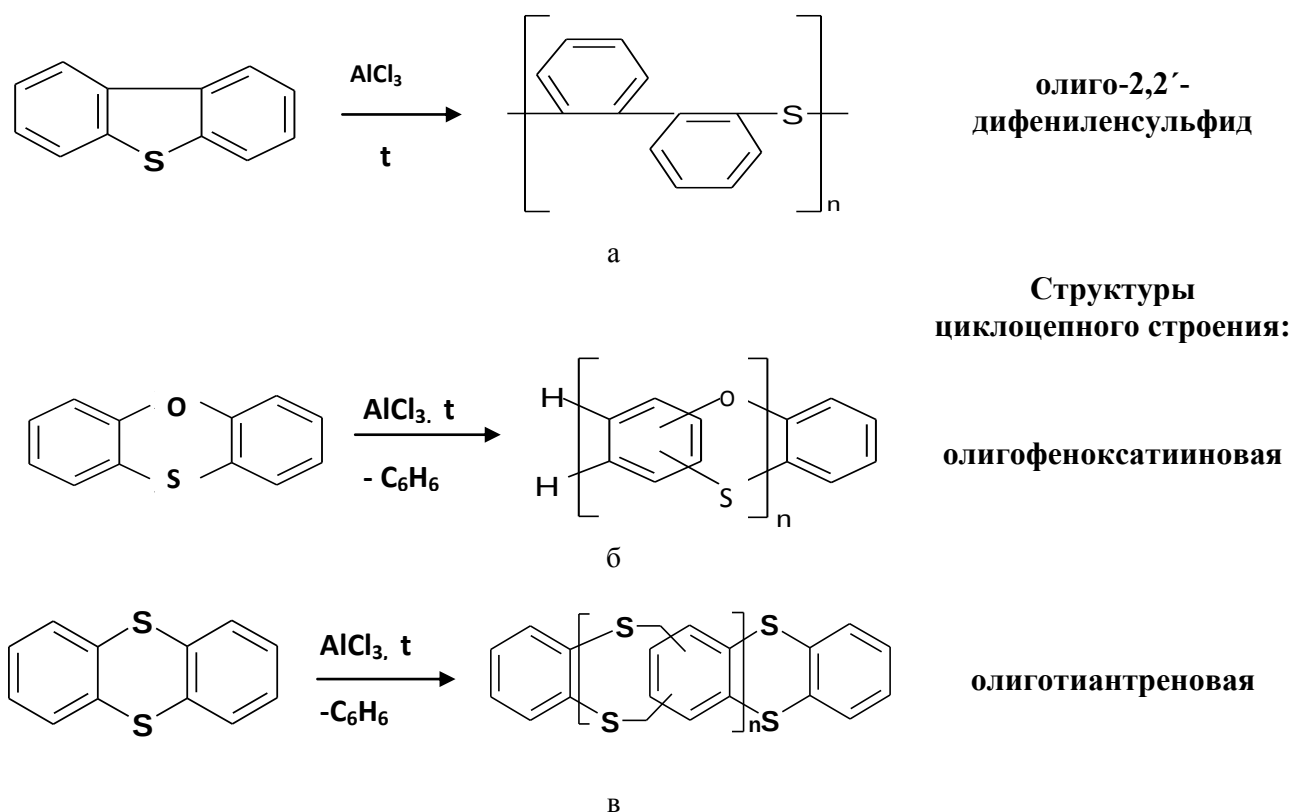


Схема 116. Высокотемпературное взаимодействие с AlCl_3 а) дибензотиофена; б) феноксатиина; в) тиантрена

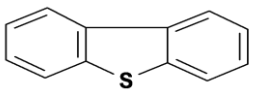
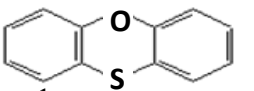
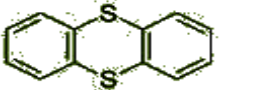
Характеристики полученных олигоариленсульфидов представлены в табл. 12 [24].

Установлено [24], что продукты взаимодействия циклических ароматических сульфидов с AlCl_3 представляют собой аморфные (по данным рентгеноструктурного анализа) окрашенные порошки (на основе дибензотиофена – коричневого, феноксатиина – серого, тиантрена – светло-серого цвета) с различной растворимостью.

При взаимодействии феноксатиина и дибензотиофена с AlCl_3 наблюдается образование полностью растворимых в большинстве органических растворителей (бензоле, хлороформе, диметилсульфоксиде и других) олигомерных продуктов с молекулярными массами до 1000, размягчающихся по данным термомеханических испытаний в диапазоне $85-110^\circ$ (рис. 12) и устойчивых на воздухе до 400° (по данным динамического ТГА).

Таблица 12

Характеристики продуктов взаимодействия циклических ариленсульфидов с AlCl_3
(циклический сульфид: AlCl_3 =1:0.1 мольн., $T=230^\circ\text{C}$, 4 ч)

Исходный циклический ариленсульфид		Продукт превращения					
Структурная формула	Содержание S, % масс.	Выход, %	M_n (эбулиоскопия в хлороформе)	$T_{\text{разм}},$ $^\circ\text{C}$	Элементный анализ, найдено %		
					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

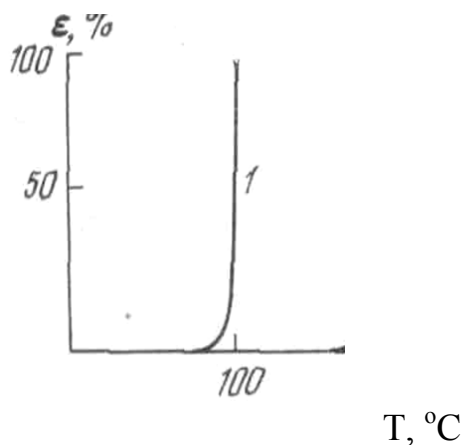


Рис. 12. Термомеханическая кривая олигомера на основе дибензотиофена

В отличие от дибензотиофена и феноксатиина, взаимодействие тиантрена с AlCl_3 в тех же условиях приводит к образованию нерастворимого в хлороформе продукта, который не размягчается по данным термомеханических испытаний до $T > 400^\circ\text{C}$ (табл. 12). По данным динамического ТГА этот олигомер устойчив на воздухе до 400°C : 5 % потерь в массе при этой температуре.

Строение олигомеров подтверждено ИК- и ЯМР¹³-спектроскопией и масс-спектрометрией [24].

Олигомер на основе дибензотиофена. В ИК-спектре имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний 1,2-замещенных бензольных ядер (740 и 820 см⁻¹) и связей фенил-сера (1090 см⁻¹). Так как в ИК-спектре продукта превращения дибензотиофена полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для трехзамещенных бензольных колец, то, вероятнее всего, происходит образование олигоариленсульфидов, содержащих 2,2'-дифениленовые группировки, связанные между собой сульфидными мостиками.

В масс-спектрах этих олигомеров имеются пики молекулярных ионов с массовыми числами $m/z = 184$ и 368 , относящиеся, соответственно к мономеру (C₁₂H₈S) и димеру, а также пики продуктов фрагментации три- и тетрамеров.

В спектре ЯМР ¹³C продукта превращения дибензотиофена имеется шесть четких сигналов, указывающих на наличие шести неравноценных атомов углерода в фениленовых фрагментах олигомера. ЯМР-, масс-спектры и отсутствие в его ИК-спектре полос, характерных для трехзамещенных бензольных колец, указывают на образование линейного олиго-2,2'-дифениленсульфида в результате разрыва сульфидных связей при электрофильной олигомеризации дибензотиофена [24].

Олигомер на основе феноксатиина. ИК-спектр ν , см⁻¹: 740 и 820 (1,2-замещенные бензольные ядра); 1090-1100 (Ph-S); 880 см⁻¹ (1,2,4-трехзамещенные бензольные кольца); 1230 (колебания связей C_{ар}-O).

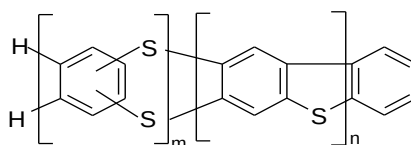
Олигомер на основе тиантрена. ИК-спектр ν , см⁻¹: 740 (*орто*-замещенные бензольные ядра); 1100 (Ph-S); 880 (полизамещенные бензольные кольца).

Масс-спектр олигомера на основе тиантрена m/z : 184, 216, 290, 322, 354, 396, 428, 460, 492 (тиантрены и продукты их фрагментации)

Масс-спектр образца олигомера на основе тиантрена, снятый при 300 °C пиков более высокомолекулярных ионов, чем $m/z=492$, не содержит (табл. 13) [252]. В нерастворимой в CH₂Cl₂ фракции отсутствует пик с $m/z=290$, а интенсивность пиков $m/z=322$ и 354 почти в 10 раз меньше, чем в растворимой [252].

Анализ масс-спектров ОАС на основе тиантрена также показал его качественную аналогичность продукту взаимодействия дифенилсульфида с серой и, как указывалось выше, под действием ионного удара тиантеновая структура исследованного олигомера десульфидируется в масс-спектрометре с образованием дибензотиофеновых фрагментов (схемы 111, 112). Масс-спектры олиготиантрэнсульфидов содержат пики с числом звеньев $n+m \leq 3$ [252].

Таблица 13.
Интенсивность пиков ионов в масс-спектрах ПАС на основе тиантрена, %



m/z	n	m	Растворимая в CH_2Cl_2 фракция	Нерастворимая в CH_2Cl_2 фракция
184	1	0	55.6	81.8
216	0	1	100	100
290	2	0	277	нет
322	1	1	200	25.5
354	0	2	422	45.5
396	3	0	8.3	9.1
428	2	1	4.4	10.9
460	1	2	7.8	5.5
492	0	3	11.1	15.5

Сравнение масс-спектров продуктов на основе тиантрена,ДФС иДФДС показывает их качественную идентичность, основное различие относится к интенсивности пиков ионов, т.е. носит количественный характер.

Аналогичные тиантеновые структуры были получены В.А. Сергеевым и В. И. Неделькиным с сотр. [15] при тиилировании бензола в условиях реакции Фриделя Крафтса (схема 57), поскольку тиантен, дифенилсульфид и дифенилдисульфид –

промежуточные продукты тиолирования бензола элементарной серой в присутствии AlCl_3 [251].

Идентичность ИК- и масс-спектров и термических свойств олигоариленсульфидов, полученных из тиантрена и дифенилсульфида, позволяет предположить их одинаковый механизм образования. Обе реакции протекают через стадию промежуточного комплекса тиантрена с хлоридом алюминия. В образовавшемся комплексе, по-видимому, активированы в равной мере обе сульфидные связи тиантрена, и термическое разложение такого комплекса сопровождается последовательным разрывом двух сульфидных группировок тиантрена, что и является причиной элиминирования бензола и образования неплавких и нерастворимых продуктов [4].

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 $\text{C}_{\text{ар}}\text{-S}$ проявляет подвижность, при термическом разложении комплекса (при температурах выше 200°) 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 раствора [24].

Дибензотиофен претерпевает раскрытие цикла, образуя линейные олигомеры; феноксатиин и тиантрен вступают в гомоконденсацию с элиминированием бензола и образованием структур циклоцепного строения [24].

Хорошая растворимость, низкие температуры размягчения олиго-2,2'-дифениленсульфидов предоставляют возможность перерабатывать их в изделия обычными методами.

На основе продукта взаимодействия дибензотиофена с хлоридом алюминия В.И. Неделькиным и Б.А. Зачернюком с сотр. [208] синтезирован металлополимерный комплекс с хромтрикарбонильной группой (схема 117) общей

формулы $(C_{12}H_8S[Cr(CO)_3])_m-(C_{12}H_8S)_k$, содержащий 2,4% Cr ($m:k \approx 1:6$); по мнению авторов, карбонил переходного металла образует макромолекулярный π -комплекс с бензольными ядрами. Химическая модификация полученных нами новых олигоариленсульфидов с образованием π -аренметаллтрикарбонильных комплексов серы с переходными металлами [208], является перспективным направлением в разработке инновационных проектов [236]: металлосодержащие ароматические олигомеры обладают каталитической активностью, высокой адгезией к металлам, фоточувствительностью с изменением цвета, хорошими механическими свойствами и другими ценными свойствами.

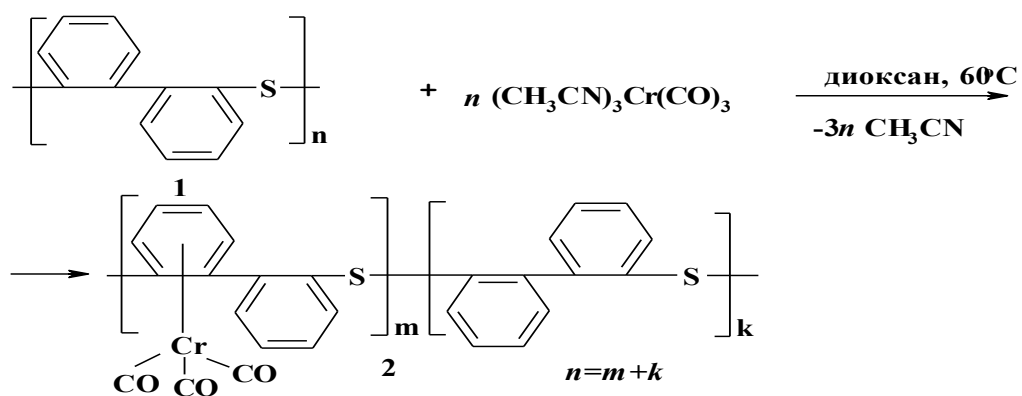


Схема 117: 1- олиго-2,2'-дифениленсульфид; 2- металлополимерный комплекс с хромтрикарбонильной группой

Как показало исследование реакции циклических ароматических сульфидов, катализируемой $AlCl_3$, рост цепей происходит не в результате сульфидирования внутримолекулярных циклических сульфидов серой, а в результате их высокотемпературных превращений под действием хлорида алюминия. Доказательство этого факта объясняет структуру и свойства продуктов взаимодействия двухъядерных аренов с серой в присутствии $AlCl_3$, которое представляет собой не только электрофильное замещение водорода ароматических колец сульфидными группами, а целый комплекс реакций олигомеризации продуктов сульфидирования, сопровождающихся внутримолекулярной циклизацией фениленсульфидных звеньев [4].

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

Для исследования взаимодействия замещенных ароматических углеводородов с элементарной серой в отсутствие AlCl_3 был выбран гексахлор-*пара*-ксилол.

Гексахлор-*пара*-ксилол (синонимы: гетол, АГ-Ф-801, хлоксил) представляет промышленный интерес как компонент резиновых смесей и стабилизатор полимерной серы: оказывает благоприятное воздействие на поведение вулканизаторов при старении, уменьшает потери при истирании резин и ускоряет вулканизацию резиновых смесей, обеспечивая заметное улучшение механических свойств вулканизаторов [78]. На оптимизированных гексахлор-*пара*-ксилолом каталитических системах неодаканоат неодима $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{13})$ /диизобутилалюминийгидрид $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ – ДИБАГ созданы промышленные процессы получения стереорегулярного полибутадиена в Ефремове, Воронеже, Нижнекамске и полиизопрена в Стерлитамаке [254]. Основной потребитель стереорегулярных полидиенов – производство автомобильных шин [254]. Продуктивность лантанидсодержащей системы определяется соотношением Cl/Nd [255]; использование в качестве галоидирующего агента более доступного гексахлор-*пара*-ксилола вместо диизобутилалюминийхлорида повышает активность применяемых в промышленности синтетического каучука неодимсодержащих каталитических систем, снижает их себестоимость и улучшает технологичность [256]. Гексахлор-*пара*-ксилол в этих условиях действует не только как хлорирующий, но и разветвляющий агент [257]. Этот реагент используется в качестве стабилизирующей добавки серных композитов для строительства [88]: как ароматическое соединение, гексахлор-*пара*-ксилол способствует образованию полимерной модификации серы с увеличением вязкости расплава и за счет снижения внутренних напряжений на границе раздела фаз «серное связующее – наполнитель» оказывает упрочняющий эффект [118]. Гексахлор-*пара*-ксилол входит в состав комплексных стабилизирующих систем при получении стабилизированной полимерной серы методом быстрого охлаждения серных расплавов [91] (повышает ее выход вследствие насыщения свободных валентностей концевых атомов S при их

взаимодействии с молекулами стабилизатора [86]). Скрининг литературных данных показал, что введение полисульфидов приводит к увеличению условной прочности вулканизата и относительного удлинения при разрыве [215].

Для лучшей совместимости с резиновыми смесями представлялось целесообразным изучить возможность прямого взаимодействия элементарной серы с дизамещенным ароматом – гексахлор-*п*-ксилолом (ГХПК) и получить олигомер ГХПК, связанный атомами серы [258].

Введение заместителей в ароматическое ядро несколько повышает его активность по отношению к сере [2]. Если бензол с S_8 реагирует в присутствии $AlCl_3$ в две стадии – первоначально при 80° с образованием индивидуальных ароматических сульфидов, а затем при $175-250^\circ$ образуются олигомерные продукты [4], то при введении аминогруппы в бензольное кольцо взаимодействие анилина с серой протекает в отсутствие катализатора при атмосферном давлении и $200-220^\circ$ с сохранением первичной аминогруппы [48]. Фенол реагирует с серой при более низкой температуре ($140-180^\circ$), но в щелочной среде (в растворе $NaOH$); образующиеся фенолсульфидные олигомеры содержат незамещенные OH -группы [46]. Выделение сероводорода при реакции гексахлор-*пара*-ксилола с S_8 в массе в отсутствие катализатора начинается при $200^\circ C$ [45].

Синтез олигомера из *para*- $C_6H_4(CCl_3)_2$ и S_8 осуществляли по схеме 118 [47]:

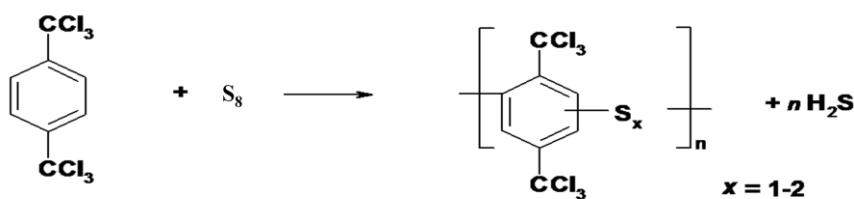


Схема 118

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. Свойства образующихся продуктов значительно зависят от условий реакции: температуры и продолжительности синтеза, соотношения гексахлор-*пара*-ксилол:элементарная сера [48].

Результаты экспериментов представлены в табл. 14 [47].

Таблица 14

Влияние условий реакции на характер образующихся продуктов

№ олигоарилен-сульфида	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Выход, %	Температура размягчения, °С	Содержание серы, %
1	206*	4	69	80	7,2
2	206*	8	72	86	6,8
3	230*	4	88	не размягчается	9,2
4	206**	8	80	96	11,2
5	206**	12	76	не размягчается	10,2

* соотношение ГХПК : S = 1 : 2, моль

** соотношение ГХПК : S = 1 : 3, моль

При проведении реакции при температуре 206° С и соотношении *para*-C₆H₄(CCl₃)₂:S₈ = 1:2 с выходом 69-72 % образуется аморфный (по данным рентгено-структурного анализа) порошок светло-коричневого цвета с приведенной вязкостью $\eta_{\text{пр}}=0,16$ дл/г, растворимый в ацетоне, диоксане, хлорированных углеводородах, но нерастворимый в воде и предельных углеводородах; продукт размягчается в интервале температур 80-86 °С (по данным термомеханических испытаний) [45]. Образующиеся олигомеры устойчивы на воздухе до 209–212 °С (динамический термогравиметрический анализ) [251]. При увеличении количества элементарной серы (соотношение *para*-C₆H₄(CCl₃)₂:S₈ = 1:3) возрастет выход олигомера (до 80 %), повышаются температура размягчения (до 96°) и содержание серы в продукте (до 11,2 % масс.). Строение и состав полученных олигофениленсульфидов подтверждены данными ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

По результатам элементного анализа элементарное звено олигомера содержит 1-2 атома серы (содержание серы в олигомерах 6-11 %) [258].

В ИК-спектре олигомера имеются полосы поглощения сильной интенсивности 750 и 820 см⁻¹, сочетание которых характерно для внеплоскостных деформационных колебаний связей С–Н полизамещенных бензольных колец; полоса слабой

интенсивности 1100 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связей фенил-сера; в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ имеется полоса, относящаяся к колебаниям связей C–Cl в CCl_3 -группе. Наличие широкой полосы средней интенсивности в области $410\text{--}520\text{ см}^{-1}$ характеризует, возможно, валентные колебания дисульфидных связей [47].

В масс-спектре низкомолекулярной фракции продукта взаимодействия гексахлор-*пара*-ксилола с S_8 , выделенной кристаллизацией из этилацетата, присутствуют пики ионов с $m/z = 118, 160, 170, 192, 242, 244, 277, 281, 283, 310, 344$, относящиеся к продуктам фрагментации. В то же время спектр не содержит пиков, отвечающих молекулярным ионам олигомеров (димеров, тримеров.), вероятно, из-за их неустойчивости [45].

При повышении температуры реакции до $230\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование неплавких и нерастворимых продуктов (табл. 14). По-видимому, при повышенных температурах наблюдается структурирование олигомеров, возможно, за счет дальнейших реакций по функциональным группам. В то же время при увеличении продолжительности синтеза при 206° до 12 ч также образуются неплавкие и нерастворимые олигомеры трехмерного строения за счет дальнейших реакций по CCl_3 -группам.

Сравнение реакций взаимодействия гексахлор-*пара*-ксилола, фенола и анилина с элементной серой показало, что наиболее легко с серой реагирует фенол (при $140\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$). Реакция анилина и S_8 протекает при более высокой температуре ($200\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$), но в отсутствие катализатора. При этом в обоих случаях образуется смесь изомеров олигоариленсульфидов, содержащих функциональные окси- и аминогруппы, по замещению в ароматическое ядро. Взаимодействие гексахлор-*пара*-ксилола с серой также протекает при повышенной температуре, но в отличие от монозамещенных аренов при синтезе сульфида из дизамещенного арена, содержащего одинаковые трихлорметильные группы в *пара*-положении, образования изомеров по замещению в ароматическое ядро не происходит. Однако реакция осложняется побочным осмолением при температурах выше 210°C и продолжительности синтеза более 8ч [46].

Таким образом, исследование взаимодействия гексахлор-*пара*-ксилола с

элементной серой показало, что введение заместителей в ароматическое кольцо несколько повышает его активность по отношению к сере и является удобным методом синтеза ценных практически олигомеров, а доступность исходных компонентов, отсутствие побочных реакций, оптимальные условия получения олигомеров с высокими выходами и простота аппаратного оформления процесса являются достоинствами этого метода синтеза [258].

Полученные новые серосодержащие олигоарилены – аморфные олигофениленсульфиды с трихлорметильными группами в отличие от исходного галогенопроизводного нелетучи и могут быть перспективны в качестве компонентов резиновых смесей и стабилизаторов полимерной серы.

Обобщая результаты исследований диссертационной работы, следует отметить, что разработанные серосодержащие олигомеры могут найти практическое применение в качестве термостойких компонентов полимерных композиций [5] и резиновых смесей [174], пресервов для получения герметиков, связующих, вулканизирующих и стабилизирующих систем для резинотехнических изделий, например, шинных резин [5].

Синтез структур ариленсульфидного типа на основе элементной серы, имеющей доступную сырьевую базу [48], не сопровождается образованием отходов [174], загрязняющих среду обитания человека [24], и, на наш взгляд, актуален для решения экологических проблем: он способствует решению существующей в настоящее время в России проблемы хранения и утилизации элементной серы [174, 259-260], реального снижения экологической нагрузки в регионах добычи и переработки углеводородного сырья [7]. Необходимость использования попутной (техногенной) серы стимулирует в последние десятилетия ее масштабные исследования и применение в органической химии [236], а разработка новых методов синтеза ароматических сульфидов и возможность регулирования условий реакции [4] позволяют получать ценные серосодержащие соединения с широким диапазоном свойств, что значительно расширяет область их практического применения [24] в электрохимической технологии, строительстве, авиационной, электронной, шинной, химической промышленности и в других отраслях [46, 261].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исходные мономеры и соединения

3.1.1. Характеристика реактивов

В работе были использованы:

элементная сера квалификации «осч»;

безводный хлорид алюминия квалификации «хч»;

дифенил квалификации «ч» с $T_{пл} = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 70.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262])

дифениламин квалификации «чда» использовали с $T_{пл} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262])

дибензотиофен квалификации «ч» с $T_{пл} = 98.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 98.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262])

феноксатин квалификации «ч» с $T_{пл} = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 57.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262])

тиантрен квалификации «ч» $T_{пл} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 60.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262])

В работе использован нафталин квалификации «тех.». Температура плавления после перегонки с водяным паром $T_{пл} = 80.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 80\text{--}81\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262])

В работе использован дифенилсульфид квалификации «ч». Температура кипения после перегонки в вакууме при 132°/10 Торр. $T_{кип} = 296\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{кип} = 296\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262]).

В работе использован дифенилдисульфид квалификации «ч». Температура плавления после перекристаллизации из этанола $T_{пл} = 61\text{ }^{\circ}\text{C}$ (литературные данные $T_{пл} = 61\text{ }^{\circ}\text{C}$ [262]).

В работе использован гексахлор-*пара*-ксилол квалификации «тех.». Температура плавления после перекристаллизации из диэтилового эфира $T_{пл} = 110$ °С (литературные данные $T_{пл} = 110$ °С [262]).

На рис. 13-16 представлены схемы установок для проведения перегонки с паром нафталина (рис. 13) и вакуумной перегонки дифенилсульфида (рис. 14), перекристаллизации дифенилдисульфида с последующим фильтрованием (рис. 15) и высушивания кристаллических веществ (рис. 16) после перекристаллизации [263].

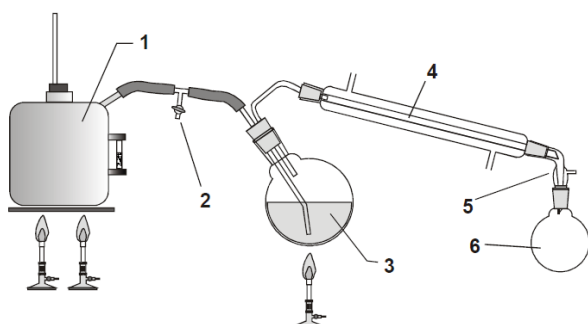


Рис. 13. Прибор для перегонки с паром:
1 - паровобразователь; 2 - тройник с краном;
3 - перегонная колба; 4 - холодильник;
5 - аллонж; 6 - приемная колба

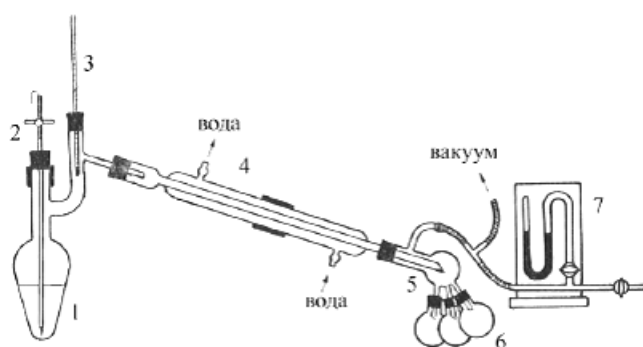


Рис. 14. Прибор для вакуумной перегонки:
1 - колба Кляйзена; 2 - капилляр; 3 - термометр;
4 - холодильник; 5 - аллонж «паук»;
6 - приемники дистиллята; 7 - манометр

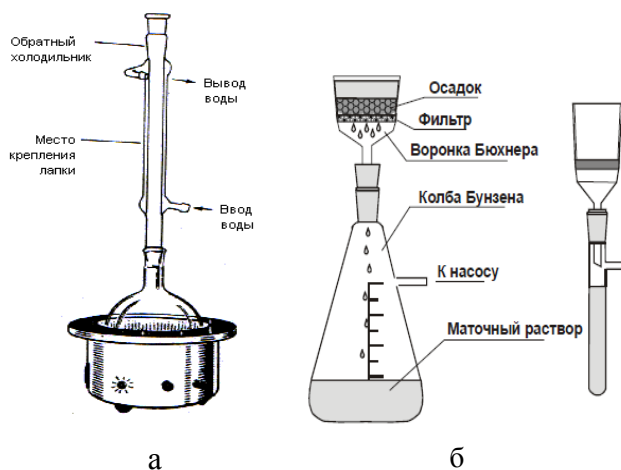


Рис. 15. а) Прибор для перекристаллизации;
б) Приборы для фильтрования под вакуумом

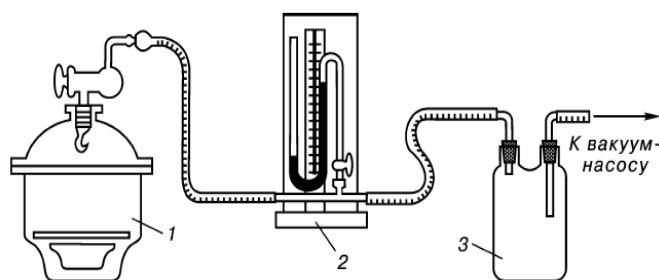


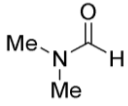
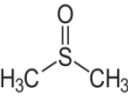
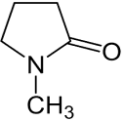
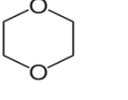
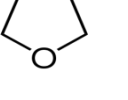
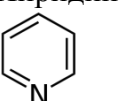
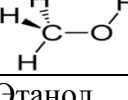
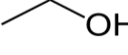
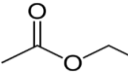
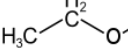
Рис. 16 Высушивание кристаллических веществ: 1 - вакуум-эксикатор; 2 - манометр;
3 - склянка Тищенко

3.1.2. Способы очистки и основные константы растворителей

Способы очистки и основные константы растворителей, использованных в работе, приведены в таблице 15.

Таблица 15

Растворители, применяемые для очистки олигоариленсульфидов, исходных реагентов, для экстракции и проведения химического анализа

Растворитель	Способ очистки	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	
		экспериментальная	по лит. данным [262]
Диметилформамид (ДМФА)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	Сушка над KOH, перегонка над CaO или BaO (рис. 17).	152,8	153
Диметилсульфоксид (ДМСО)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	Сушка над CaO или BaO, перегонка при 2-3 мм рт. ст. ($T_{\text{кип.}} 50^\circ\text{C}$) над NaOH. Хранение над молекулярным ситом 4A	188,8	189 (с разл.)
N-метил-2-пирролидон (NMP)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$	Сушка над молекулярными ситами 4A и перегонка	202-204	202-204
1,4-диоксан $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 	Кипячение с HCl, нейтрализация и сушка над KOH (в гранулах), перегонка над металлическим Na	101-102	101
Тетрагидрофуран (ТГФ)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Кипячение с HCl, нейтрализация и сушка над KOH (в гранулах), перегонка над металлическим Na	65,4	65,4
Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 	Сушка и кипячение над KOH, перегонка над CaO	115,0-115,6	115,6
Метанол CH_4O 	Сушка над молекулярными ситами 3A (4A) и перегонка	64,3-64,5	64,5
Этанол $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 	Кипячение с обратным холодильником над CaO, азеотропная перегонка бензол-этанол ($T_{\text{кип.}} 68,2^\circ$). Хранение абсолютированного этанола над молекулярным ситом 3A	78,3-78,5	78,3
Этилацетат $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 	Сушка над безводным K_2CO_3 , перегонка над P_2O_5	77,0-77,1	77,1
Диэтиловый эфир $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 	Сушка и перегонка над металлическим Na	34,0-34,5	34,5

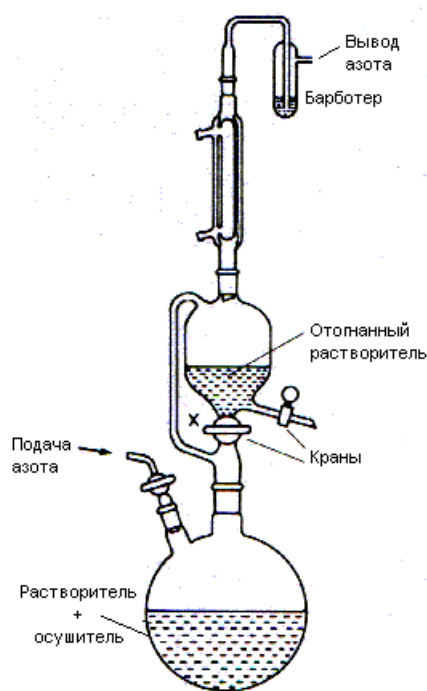
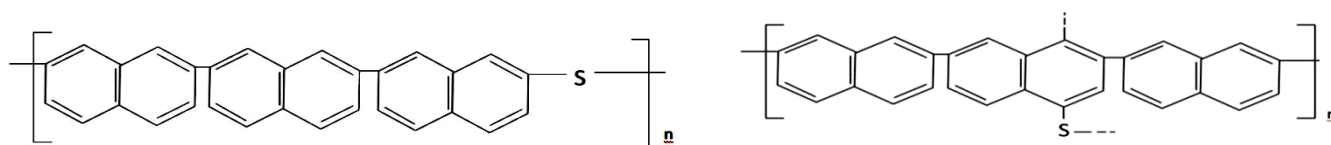


Рис.17. Прибор для сушки и отгонки растворителя

3.2. Синтез олигомеров

3.2.1. Синтез олигонафтиленсульфидов

Общая методика синтеза линейных (I) и разветвленных (II) олигонафтиленсульфидов



I

II

В колбу на 100 мл, снабженную мешалкой, обогреваемым обратным холодильником, термометром, вводом аргона и газоотводной трубкой (рис. 18) загружали 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.02-4.0 г (0.0002-0.03 моль) безводного хлорида алюминия. Содержимое нагревали в токе аргона при перемешивании и 80 °С до полного расходования свободной серы в течение 6 ч, поглощая выделяющийся сероводород концентрированным водным раствором гидроксида натрия. Затем переключали обратный холодильник на прямой и удаляли непрореагировавший нафталин отгонкой при 210–220 °С. Далее

при перемешивании нагревали реакционную массу при 210-270° С в течение 2-8 ч. После окончания реакции смесь охлаждали до 100 °С и кипятили с 400 мл раствора соляной кислоты (3 М) в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали (рис. 15б [263]), промывали водой (отсутствие анионов Cl^- определяли по пробе с AgNO_3), экстрагировали этанолом от следов нафталина в аппарате Сокслета (рис. 19 [263]) в течение 3 ч и сушили до постоянной массы при 100°С.

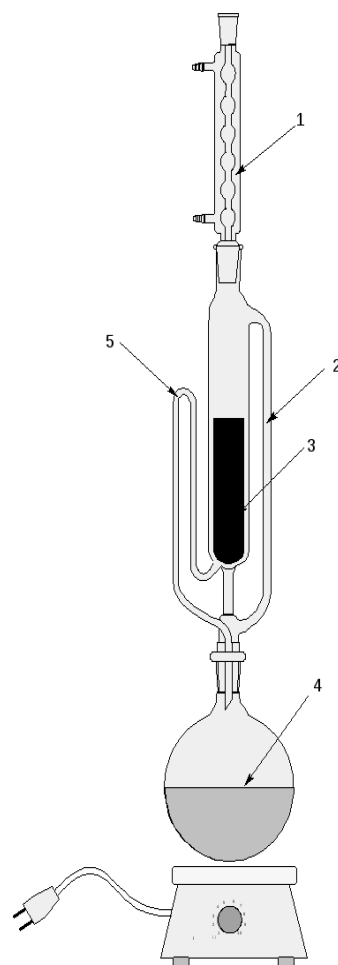
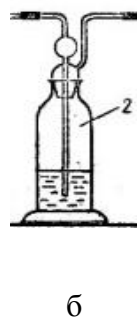
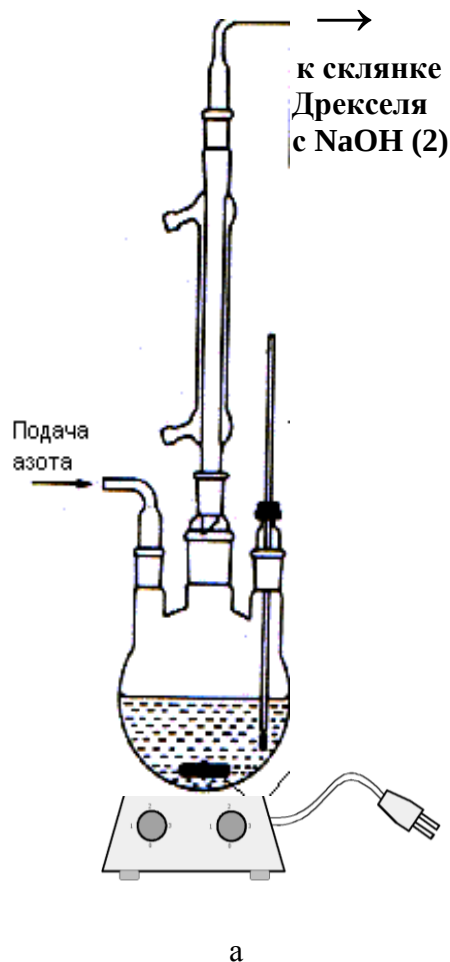


Рис. 18. Схема установки: а) трехгорлая колба с термометром (1), вводом азота, холодильником и магнитная мешалка с электроподогревом; б) склянка Дрекслея (2)

Рис. 19. Экстрактор Сокслета: 1 - обратный холодильник; 2 - трубка для паров растворителя; 3 - патрон с веществом; 4 - колба с растворителем; 5- трубка-сифон

Олигонафтиленсульфид 1. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.2 г (0.002 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 210°, продолжительность 6 ч. Получено 6.8 г (18 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета,

растворимого в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и других). Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,08$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 135° С. Термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5 % потери массы при 520 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 735 и 805 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1565 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): С, 84.5; Н, 4.2; S, 11.3. Вычислено (%): С, 84.47; Н, 4.26; S, 11.27.

Олигонафтиленсульфид 2. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.2 г (0.002 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 6 ч. Получено 19.3 г (51 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и других). Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,15$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 240° С. Термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5 % потери массы при 530 и 10 % при 550°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 810 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1570 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): С, 87.8; Н, 4.4; S, 7.8. Вычислено (%): С, 87.77; Н, 4.42; S, 7.81.

Олигонафтиленсульфид 3. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.2 г (0.002 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура

второй стадии 250°, продолжительность 6 ч. Получено 18.5 г (49 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и других). Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,10$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 220° С. Термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5 % потери массы при 530 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 815 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1575 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): С, 88.0; Н, 4.4; S, 7.6. Вычислено (%): С, 88.01; Н, 4.43; S, 7.56.

Олигонафтиленсульфид 4. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.2 г (0.002 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 270°, продолжительность 6 ч. Получено 15.9 г (42 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и других). Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,11$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 230° С. Термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5 % потери массы при 525 и 10 % при 550°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 815 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1575 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): С, 88.8; Н, 4.4; S, 6.8. Вычислено (%): С, 88.76; Н, 4.47; S, 6.77.

Олигонафтиленсульфид 5. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 1.3 г (0.01 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 6 ч. Получено 32.9 г (87 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях: 6.4 г (17 %) растворилось в диметилформамиде и 26.5 г (70 %) - в N-метилпирролидоне.

Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) образца, растворимого в диметилформамиде $\eta_{\text{пр}}=0,06$ дл/г; его температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 120 °С; термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5% потери массы при 525 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 755 и 825 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1585 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): С, 92.8; Н, 4.7; S, 2.5. Вычислено (%): С, 92.85; Н, 4.67; S, 2.48.

Образец, растворимый в N-метилпирролидоне: $\eta_{\text{пр}}=0,13$ дл/г; температура размягчения 420 °С; 5 % потери массы при 530 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 750 и 825 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1580 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): С, 93.4; Н, 4.7; S, 1.9. Вычислено (%): С, 93.38; Н, 4.70; S, 1.92.

Олигонафтиленсульфид 6. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 2.7 г (0.02 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 6 ч. Получено 33.6 г (89 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях: 14.4 г (38 %) растворилось в диметилформамиде и 19.2 г (51 %) - в N-метилпирролидоне.

Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) образца, растворимого в диметилформамиде $\eta_{\text{пр}}=0,03$ дл/г; его температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 410 °С; термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5% потери массы при 535 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 750 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1580 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 93.6; H, 4.7; S, 1.7. Вычислено (%): C, 93.65; H, 4.68; S, 1.67.

Образец, растворимый в N-метилпирролидоне: $\eta_{\text{пр}}=0,11$ дл/г; температура размягчения 450 °С; 5 % потери массы при 530 и 10 % при 550°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 825 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1575 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 93.7; H, 4.7; S, 1.6. Вычислено (%): C, 93.69; H, 4.68; S, 1.63.

Олигонафтиленсульфид 7. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 4.0 г (0.03 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 6 ч. Получено 35.5 г (94 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях: 0.7 г (2 %) растворилось в диметилформамиде и 34.8 г (92 %) - в N-метилпирролидоне.

Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) образца, растворимого в диметилформамиде $\eta_{\text{пр}}=0,03$ дл/г; его температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 110 °С; термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5% потери массы при 520 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 810 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1570 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 94.5; H, 4.7; S, 0.8. Вычислено (%): C, 94.46; H, 4.75; S, 0.79.

Образец, растворимый в N-метилпирролидоне: $\eta_{\text{пр}}=0,10$ дл/г; температура размягчения 440 °C; 5 % потери массы при 530 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 755 и 835 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1585 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 94.5; H, 4.7; S, 0.8. Вычислено (%): C, 94.48; H, 4.76; S, 0.76.

Олигонафтиленсульфид 8. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.2 г (0.002 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 2 ч. Получено 6.0 г (16 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и других). Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,08$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 136 °C. Термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5 % потери массы при 520 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 735 и 805 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1565 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 84.5; H, 4.2; S, 11.3. Вычислено (%): C, 84.47; H, 4.26; S, 11.27.

Олигонафтиленсульфид 9. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.2 г (0.002 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 4 ч. Получено 11.3 г (30 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде,

N-метилпирролидоне и других). Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,14$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 240 °С. Термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5 % потери массы при 525 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 815 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1570 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%):C, 87.3; H, 4.4; S, 8.3. Вычислено (%): C, 87.32; H, 4.36; S, 8.32.

Олигонафтиленсульфид 10. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 0.2 г (0.002 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 8 ч. Получено 14.7 г (39 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и других). Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,11$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 231 °С. Термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5 % потери массы при 520 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 815 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1575 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%):C, 88.2; H, 4.4; S, 7.4. Вычислено (%): C, 88.22; H, 4.42; S, 7.36.

Олигонафтиленсульфид 11. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 1.3 г (0.01 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 2 ч. Получено 33.3 г (88 %) продукта в виде

аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях: 14.8 г (39 %) растворилось в диметилформамиде и 18.5 г (49 %) - в N-метилпирролидоне.

Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) образца, растворимого в диметилформамиде $\eta_{\text{пр}}=0,05$ дл/г; его температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 120 °С; термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5% потери массы при 520 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 815 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1575 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 92.8; H, 4.6; S, 2.6. Вычислено (%): C, 92.79; H, 4.66; S, 2.55.

Образец, растворимый в N-метилпирролидоне: $\eta_{\text{пр}}=0,11$ дл/г; температура размягчения 430 °С; 5 % потери массы при 525 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 755 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1590 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 93.6; H, 4.7; S, 1.7. Вычислено (%): C, 93.61; H, 4.67; S, 1.72.

Олигонафтиленсульфид 12. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 1.3 г (0.01 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 4 ч. Получено 32.9 г (87 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях: 8.7 г (23 %) растворилось в диметилформамиде и 24.2 г (64 %) - в N-метилпирролидоне.

Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) образца, растворимого в диметилформамиде $\eta_{\text{пр}}=0,06$ дл/г; его температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 120 °С; термоокислительная

устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5% потери массы при 520 и 10 % при 540°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 815 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1575 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 92.8; H, 4.7; S, 2.5. Вычислено (%): C, 92.79; H, 4.68; S, 2.53.

Образец, растворимый в N-метилпирролидоне: $\eta_{\text{пр}}=0,13$ дл/г; температура размягчения 420 °C; 5 % потери массы при 530 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1590 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 93.4; H, 4.7; S, 1.9. Вычислено (%): C, 93.42; H, 4.71; S, 1.87.

Олигонафтиленсульфид 13. Загружено: 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 0.6 г (0.02 моль) мелкоизмельченной серы и 1.3 г (0.01 моль) безводного хлорида алюминия. Температура первой стадии 80°, продолжительность 6 ч. Температура второй стадии 230°, продолжительность 8 ч. Получено 33.6 г (89 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях: 3.0 г (8 %) растворилось в диметилформамиде и 30.6 г (81 %) - в N-метилпирролидоне.

Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) образца, растворимого в диметилформамиде $\eta_{\text{пр}}=0,07$ дл/г; его температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 130° C; термоокислительная устойчивость по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА): 5% потери массы при 525 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 810 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 1580 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

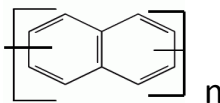
Найдено (%): C, 92.8; H, 4.6; S, 2.5. Вычислено (%): C, 92.79; H, 4.68; S, 2.53.

Образец, растворимый в N-метилпирролидоне: $\eta_{\text{пр}}=0,11$ дл/г; температура размягчения 430 °C; 5 % потери массы при 525 и 10 % при 545°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 755 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1590 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 93.9; H, 4.7; S, 1.4. Вычислено (%): C, 93.91; H, 4.65; S, 1.44.

Синтез олигонафтилена



В колбу на 100 мл, снабженную мешалкой, обогреваемым обратным холодильником, термометром, вводом аргона и газоотводной трубкой (рис. 18) загружали 37.8 г (0.3 моль) нафталина, 40.0 г (0.3 моль) безводного хлорида алюминия и нагревали в токе аргона, перемешивая, сначала при 80° в течение 6 ч, а затем при 230 °С 6 ч. После окончания реакции смесь охлаждали до 100 ° и кипятили с 400 мл 3М раствора соляной кислоты в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали (рис. 15б [263]), промывали водой, экстрагировали этанолом от следов нафталина в аппарате Сокслета (рис. 19 [263]) 3 ч и сушили до постоянной массы при 100°С.

Получено 34.8 г (92%) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка серого цвета, растворимого в амидных растворителях: 14.0 г (37 %) растворилось в диметилформамиде и 20.8 г (55 %) - в N-метилпирролидоне.

Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) образца, растворимого в диметилформамиде $\eta_{\text{пр}}=0,12$ дл/г; его температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 90 °С.

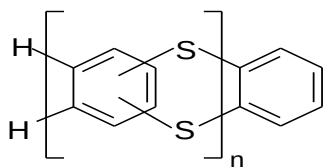
ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1570 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 95.2; H, 4.8. Вычислено (%): C, 95.25; H, 4.75.

Образец, растворимый в N-метилпирролидоне: $\eta_{\text{пр}}=0,08$ дл/г; температура размягчения 130 °С. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 745 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1575 (замещенные нафтиленовые фрагменты).

Найдено (%): C, 95.3; H, 4.7. Вычислено (%): C, 95.25; H, 4.75.

3.2.2. Синтез олигоариленсульфида из дифенилсульфида



В прибор, описанный в 3.2.1 (рис. 18), загружали смесь 18.6 г (0.1 моль) перегнанного дифенилсульфида, 6.4 г (0.2 моль) мелкоизмельченной серы и 13.4 г (0.1 моль) безводного AlCl_3 . Реакционную массу нагревали в токе аргона при 225 °С в течение 4 ч, поглощая выделяющийся сероводород раствором гидроксида натрия. Полученный олигомер кипятили 1.5 ч с 500 мл 3М раствора HCl для удаления AlCl_3 и промывали дистиллированной водой на фильтре Шотта (рис. 15б) до отсутствия анионов Cl^- (проба с AgNO_3). Продукт экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом 24 ч (рис. 19) и сушили на воздухе.

Получено 12.1 г (65 %) кристаллического (по данным рентгеноструктурного анализа) порошка светло-серого цвета; растворимость в бензоле (30°) 27,3 % масс.; температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 430° С.

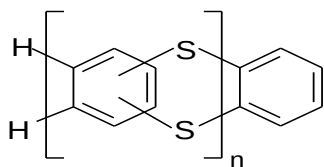
ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 880 (*орто*- и полизамещенные бензольные кольца), 1100 (Ph-S).

Масс-спектр (275 °С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 216 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2]^+$ (100), 184 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]^+$ (100), 290 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2]^+$ (133,3), 322 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_3]^+$ (89), 354 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_4]^+$ (166), 428 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_4]^+$ (23,3), 492 $[\text{M}=\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_6]^+$ (57,8).

Масс-спектр (20 °С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 78 [бензол (ион фрагментации) $\text{C}_6\text{H}_6]^+$ (47,8), 139 $[\text{PhS}_2 \text{ (ион фрагментации)}=\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2]^+$ (23,2), 152 [дифенилен (ион фрагментации)= $\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$ (14,5), 171 $[\text{PhS}_3 \text{ (ион фрагментации)}=\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_3]^+$ (31,2), 290 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2]^+$ (8,7), 322 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_3]^+$ (4,3), 354 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_4]^+$ (8,7).

Найдено (%): С, 58.07; Н, 2.42; S, 39.51. Вычислено (%): С, 58.51; Н, 2.44; S, 39.05.

3.2.3. Синтез олигоариленсульфа из дифенилдисульфида



18.6 г (0.1 моль) перекристаллизованного дифенилдисульфида, 6.4 г (0.2 моль) мелкоизмельченной серы и 13.4 г (0.1 моль) безводного AlCl_3 загружали в прибор, описанный в 3.2.1 (рис. 18) и проводили реакцию в течение 4 ч при 225°C в токе аргона. Выделяющийся H_2S поглощали в склянке Дрекслея раствором NaOH . Полученный олигомер кипятили 1.5 ч с 500 мл 3М раствора HCl для удаления AlCl_3 , промывали дистиллированной водой (проба с AgNO_3 на отсутствие Cl^-), экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом (рис. 19) и сушили на воздухе.

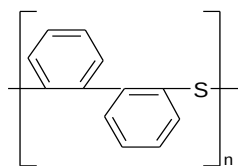
Получено 18.7 г (86 %) кристаллического (по данным рентгеноструктурного анализа) порошка светло-серого цвета; растворимость в бензоле (30°) 36,2 % масс.; температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 410°C .

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 880 (*орто*- и полизамещенные бензольные кольца), 1100 (Ph-S).

Масс-спектр (275°C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 216 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2]^+$ (100), 246 $[\frac{1}{2}\text{M}=\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_3]^+$ (42,3), 322 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_3]^+$ (46,2), 354 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_4]^+$ (38,4), 428 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_4]^+$ (207), 396 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_3]^+$ (338,5), 460 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_5]^+$ (115), 492 $[\text{M}=\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_6]^+$ (531).

Найдено (%): C, 58.97; H, 2.44; S, 38,59. Вычислено (%): C, 58.51; H, 2.44; S, 39.05.

3.2.4. Синтез олигоариленсульфида из дифенила



Смесь 15.4 г (0.1 моль) дифенила, использованного без предварительной очистки, 6.4 г (0.2 моль) серы и 13.4 г (0.1 моль) безводного хлорида алюминия

нагревали в токе аргона при 225 °С в течение 4 ч в приборе, описанном в 3.2.1 (рис. 18). Выделяющийся сероводород поглощали раствором NaOH и после окончания реакции реакцию массу кипятили с 500 мл 3М раствора HCl для удаления AlCl₃ в течение 1.5 ч, затем промывали дистиллированной водой до отсутствия анионов Cl⁻ (проба с AgNO₃). Полученный олиго-2,2'-дифениленсульфид экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом (рис. 19) 24 ч, сушили на воздухе.

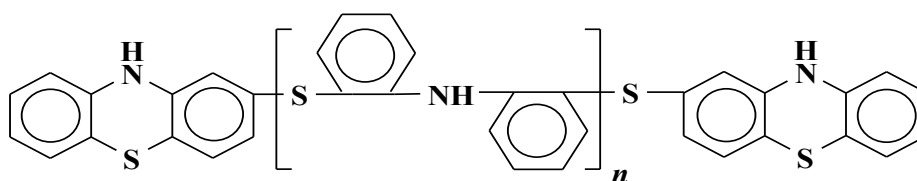
Получено 8.0 г (43 %) аморфного (по данным рентгеноструктурного анализа) порошка темно-коричневого цвета; растворимость в бензоле (30°) 100 % масс.; температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 110° С.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 820 (*орто*-замещенные бензольные кольца), 1090 (Ph-S); 1470 и 1570 (колебания C_{Ar}).

Масс-спектр (175° С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 184 [C₁₂H₈S]⁺ (95), 251 [¹/₂502=C₁₅H₇S₂]⁺ (48,5), 290 [C₁₈H₁₀S₂]⁺ (143), 317 [C₁₂H₈S·AlCl₃]⁺ (42).

Найдено (%): С, 79.97; Н, 4.52; S, 15.51. Вычислено (%): С, 79.94; Н, 4.50; S, 15.56.

3.2.5. Синтез олигоариленсульфида из дифениламина



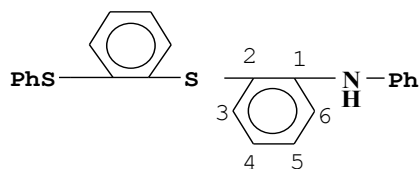
В приборе, описанный в 3.2.1 (рис. 18), в токе аргона при 225 °С в течение 4 ч нагревали смесь 16.9 г (0.1 моль) дифениламина, 6.4 г (0.2 моль) мелкоизмельченной серы и 13.4 г (0.1 моль) безводного AlCl₃, поглощая выделяющийся H₂S в склянке Дрекслера раствором NaOH. Полученную массу кипятили 1.5 ч с 500 мл 3М раствора HCl и промывали дистиллированной водой до отсутствия анионов Cl⁻ (проба с AgNO₃). Синтезированный олиго(2,2'-дифениламин)сульфид экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом 24 ч (рис. 19) и сушили на воздухе.

Получено 12.1 г (60 %) аморфного (по данным рентгеноструктурного анализа) порошка черного цвета; продукт растворим в амидных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и других), но не растворяется в ароматических и галогенированных углеводородах).

Приведенная вязкость раствора олиго(2,2'-дифениламин)сульфида (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) при 25° $\eta_{\text{пр}}=0,14-0,16$ дл/г. Согласно термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., продукт не размягчается до температуры разложения (450° С). По данным термогравиметрического анализа (ТГА) олигомер термостоек на воздухе до 350° С, потери в массе при 450° составляют 20 %.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 820 (*орто*-замещенные бензольные кольца), 860 (1,2,4- трехзамещенные концевые бензольные кольца), 1090 (Ph-S); 1470 и 1570 (колебания C_{Ar}), 3200–3400 см^{-1} (–NH–).

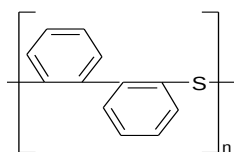
ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 116,75 (6); 126,45 (5); 117,13 (4); 129,12 (3); 125,72 (2); 143,23 (1) и сигналы малой интенсивности 114.76; 119.61; 127.32; 128.78; 142.07 (нераскрытый фенотиазиновый цикл).



Масс-спектр (325° С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): раскрытые фенотиазиновые циклы 275 $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NS}]^+$ (14,5), 307 $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NS}_2]^+$ (10,2), 351 $[\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NS}]^+$ (35,6), 366 $[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}]^+$ (95,2); концевые фенотиазиновые циклы 321 $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2]^+$ (39,8), 396 $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2]^+$ (24,9), 397 $[\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_2]^+$ (100), 412 $[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}_2]^+$ (11,5).

Найдено (%): С, 79.18.; Н, 5.04; N, 7.92; S, 7.86. Вычислено (%):С, 79.20; Н, 5.18; N 7.63; S, 7.99.

3.2.6. Синтез олигоариленсульфида из дибензотиофена



В прибор, описанный в 3.2.1 (рис. 18), загружали 18.4 г (0.1 моль) дибензотиофена и 1.34 г (0.01 моль) безводного хлорида алюминия; перемешивали в токе аргона при 230 °С в течение 4 ч. По окончании реакции реакционную массу растворяли в 20 мл *N*-метилпирролидона и высаживали в 100 мл этанола. Осадок промывали водой, подкисленной HCl до pH = 5 (рис. 15б) и сушили при 80 °С.

Получено 12.7 г (69,3 %) аморфного (по данным рентгеноструктурного анализа) порошка коричневого цвета; M_n (эбуллиоскопия в хлороформе) 980; растворимость в бензоле, хлороформе, диметилсульфоксиде (30°) 100 % масс.; температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 110 °С. По данным термогравиметрического анализа (ТГА) олиго-2,2'-дифениленсульфид устойчив на воздухе до 400 °С.

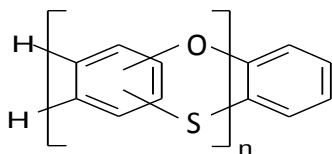
ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 820 (1,2-замещенные бензольные ядра), 1090 (Ph-S); 1470 и 1570 (колебания C_{Ar}).

ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 122,63; 124,02; 126,15; 129,68; 135,08; 139,27.

Масс-спектр (175° С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 184 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]^+$ (87), 290 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2]^+$ (168), 368 $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{S}_2]^+$ (153), 444 $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{S}_2]^+$ (95) и другие пики продуктов фрагментации.

Найдено (%): С, 76.7; Н, 3.6; S, 15.0. Вычислено (%): С, 79.94; Н, 4.50; S, 15.56

3.2.7. Синтез олигоариленсульфида из феноксатиина



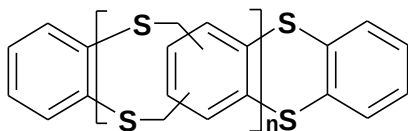
20.0 г (0.1 моль) феноксатиина и 1.34 г (0.01 моль) безводного AlCl_3 перемешивали в токе аргона при 230 °С в течение 4 ч в приборе, описанном в 3.2.1 (рис. 18). Полученную реакционную массу растворяли в 20 мл *N*-метилпирролидона и высаживали в 100 мл этанола. Образовавшийся осадок отфильтровывали и на фильтре промывали водой, подкисленной HCl до pH = 5 (рис. 15б); сушили при 80 °.

Получено 13.0 г (65 %) аморфного (по данным рентгеноструктурного анализа) порошка серого цвета; M_n (эбуллиоскопия в хлороформе) 830; растворимость в бензоле, хлороформе, диметилсульфоксиде (30°) 100 % масс.; температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 85° С.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 и 820 (1,2-замещенные бензольные ядра); 880 (полизамещенные бензольные кольца); 1090-1100 (Ph-S); 1230 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$).

Найдено (%): С, 65.1; Н, 3.2; S, 24.5. Вычислено (%): С, 65.22; Н, 3.04.50; S, 24.49.

3.2.8. Синтез олигоариленсульфида из тиантрена



Синтез олигомера из тиантрена и безводного AlCl_3 проводили в приборе, описанный в 3.2.1 (рис. 18) при 230 °С. Загрузка тиантрена составила 21.6 г (0.1 моль), хлорида алюминия - 1.34 г (0.01 моль). После перемешивания в токе аргона в течение 4 ч. реакционную массу растворяли в 20 мл *N*-метилпирролидона и высаживали в 100 мл этанола. Осадок отфильтровывали и промывали водой, подкисленной HCl до $\text{pH} = 5$ (рис. 15б), затем сушили при 80 °С.

Получено 14.5 г (67.2 %) аморфного (по данным рентгеноструктурного анализа) порошка светло-серого цвета, который не растворяется в хлороформе; M_n (эбуллиоскопия в CH_2Cl_2) 1380; температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., более 400° С (с разложением). По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) олиготиантрен устойчив на воздухе до 400 °С: 5 % потерь в массе при $T=400^\circ$.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 740 (*орто*-замещенные бензольные кольца); 880 (полизамещенные бензольные кольца); 1100 (Ph-S).

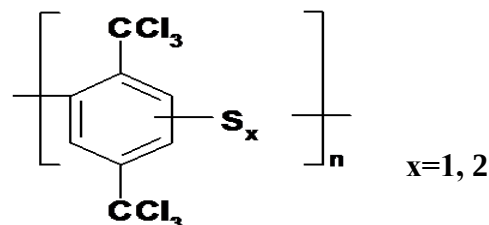
Масс-спектр (300° С) (образец растворимой в CH_2Cl_2 фракции олиготиантрена), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 184 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]^+$ (55.6), 216 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2]^+$ (100), 290 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2]^+$ (277), 322 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_3]^+$ (200), 354 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_4]^+$ (422), 396 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_3]^+$ (8.3), 428 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_4]^+$ (4.4), 460 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_5]^+$ (7.8), 492 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_6]^+$ (11.1).

Масс-спектр (300° С) (образец нерастворимой в CH_2Cl_2 фракции олиготиантрена), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 184 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]^+$ (81.8), 216 $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2]^+$ (100), 322 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_3]^+$ (25.5), 354 $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_4]^+$ (45.5), 396 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_3]^+$ (9.1), 428 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_4]^+$ (10.9), 460 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_5]^+$ (5.5), 492 $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_6]^+$ (15.5).

Найдено (%): С, 55.3; Н, 2.2; S, 41.4. Вычислено (%): С, 56.25; Н, 2.08; S, 41.67

3.2.9. Синтез олигоариленсульфидов из гексахлор-*пара*-ксилола

**Общая методика синтеза
олигоариленсульфидов
с трихлорметильными группами**



В прибор, описанный в 3.2.1 (рис. 18), загружали 15.6 г (0.05 моль) перекристаллизованного гексахлор-*n*-ксилола и 3.2-4.8 г (0.1-0.15 моль) растолченной серы. Реакционную массу перемешивали в токе аргона при $206\text{--}230^{\circ}\text{C}$ в течение 4-12 ч, поглощая выделяющийся сероводород в склянке Дрекслея концентрированным раствором NaOH. После охлаждения содержимое колбы растворили в 20 мл ДМФА, раствор отфильтровали от непрореагировавшей серы (рис. 15б) и осаждали олигомер добавлением к фильтрату 25 мл этилацетата. Образовавшийся осадок олигомера отфильтровали на фильтре Шотта, промыли эфиром и сушили на воздухе.

Олигоариленсульфид 1. Загружено: 15.6 г (0.05 моль) гексахлор-*n*-ксилола и 3.2 г (0.1 моль) серы. Температура реакции 206° , продолжительность 4 ч. Получено 13.0 г (69 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка светло-коричневого цвета, растворимого в ацетоне, диоксане, хлорированных углеводородах, но нерастворимого в воде и предельных углеводородах. Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-

метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,16$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 80 °С. По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) продукт устойчив на воздухе до 209°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 750 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$); 1100 (Ph-S); 700 (C-Cl); 410 (S-S).

Масс-спектр (175° С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 118 $[\text{CCl}_3]^+$ (92.8), 160 $[\text{C}_8\text{S}_2]^+$ (100), 170 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2]^+$ (29), 192 $[\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3]^+$ (57), 242 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4]^+$ (92), 244 $[\text{C}_{15}\text{S}_2]^+$ (121), 277 $[\text{C}_{15}\text{S}_3]^+$ (21), 281 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{S}_3]^+$ (21), 283 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{ClS}_2]^+$ (225), 310 $[\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_6]^+$ (265), 344 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6\text{S}]^+$ (115).

Найдено (%): С, 29.2; Н, 1.0; Cl, 62,6; S, 7.2. Вычислено (%): С, 29.23; Н, 0.89; Cl, 62,61; S, 7.27

Олигоариленсульфид 2. Загружено: 15.6 г (0.05 моль) гексахлор-*n*-ксилола и 3.2 г (0.1 моль) серы. Температура реакции 206°, продолжительность 8 ч. Получено 13.5 г (72 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) мелкодисперсного порошка светло-коричневого цвета, растворимого в ацетоне, диоксане, хлорированных углеводородах, но нерастворимого в воде и предельных углеводородах. Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,15$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 86° С. По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) продукт устойчив на воздухе до 210°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 750 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 1100 (Ph-S); 750 (C-Cl); 470 (S-S).

Масс-спектр (175° С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 118 $[\text{CCl}_3]^+$ (84.8), 160 $[\text{C}_8\text{S}_2]^+$ (98), 170 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2]^+$ (45), 192 $[\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3]^+$ (62), 242 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4]^+$ (89), 244 $[\text{C}_{15}\text{S}_2]^+$ (154), 277 $[\text{C}_{15}\text{S}_3]^+$ (16), 281 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{S}_3]^+$ (20), 283 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{ClS}_2]^+$ (216), 310 $[\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_6]^+$ (305), 344 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6\text{S}]^+$ (141).

Найдено (%): С, 29.3; Н, 1.1; Cl, 62,8; S, 6.8. Вычислено (%): С, 29.39; Н, 1.01; Cl, 62,73; S, 6.87

Олигоариленсульфид 3. Загружено: 15.6 г (0.05 моль) гексахлор-*n*-ксилола и 3.2 г (0.1 моль) серы. Температура реакции 230°, продолжительность 4 ч. Получено 16.5 г (88 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) нерастворимого порошка темно-коричневого цвета. Олигомер не размягчается до температуры разложения (по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин.).

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 750 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$); 1100 (Ph-S); 800 (C-Cl); 520 (S-S).

Масс-спектр (175° С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 118 $[\text{CCl}_3]^+$ (101.3), 160 $[\text{C}_8\text{S}_2]^+$ (78), 170 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2]^+$ (23), 192 $[\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3]^+$ (76), 242 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4]^+$ (90), 244 $[\text{C}_{15}\text{S}_2]^+$ (107), 277 $[\text{C}_{15}\text{S}_3]^+$ (21), 281 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{S}_3]^+$ (17), 283 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{ClS}_2]^+$ (145), 310 $[\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_6]^+$ (56), 344 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6\text{S}]^+$ (61).

Найдено (%): С, 27.3; Н, 1.0; Cl, 62.5; S, 9.2. Вычислено (%): С, 27.39; Н, 0.91; Cl, 62.45; S, 9.25

Олигоариленсульфид 4. Загружено: 15.6 г (0.05 моль) гексахлор-*n*-ксилола и 4.8 г (0.15 моль) серы. Температура реакции 206°, продолжительность 8 ч. Получено 16.3 г (80 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) мелкодисперсного порошка светло-коричневого цвета, растворимого в ацетоне, диоксане, хлорированных углеводородах, но нерастворимого в воде и предельных углеводородах. Приведенная вязкость раствора при 30° (0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона) $\eta_{\text{пр}}=0,16$ дл/г. Температура размягчения по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин., составила 96° С. По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) продукт устойчив на воздухе до 215°.

ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 750 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$); 1100 (Ph-S); 780 (C-Cl в CCl_3 -группах); 490 (S-S).

Масс-спектр (175° С), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 118 $[\text{CCl}_3]^+$ (156), 160 $[\text{C}_8\text{S}_2]^+$ (90), 170 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2]^+$ (17), 192 $[\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3]^+$ (89), 242 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4]^+$ (85), 244 $[\text{C}_{15}\text{S}_2]^+$ (96), 277 $[\text{C}_{15}\text{S}_3]^+$

(39), 281 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{S}_3]^+$ (65), 283 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{ClS}_2]^+$ (165), 310 $[\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_6]^+$ (98), 344 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6\text{S}]^+$ (53).

Найдено (%): C, 27.0; H, 0.9; Cl, 60.9; S, 11.2. Вычислено (%): C, 26.96; H, 0.94; Cl, 60.82; S, 11.28.

Олигоариленсульфид 5. Загружено: 15.6 г (0.05 моль) гексахлор-*n*-ксилола и 4.8 г (0.15 моль) серы. Температура реакции 206°, продолжительность 12 ч. Получено 15.5 г (76 %) продукта в виде аморфного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) нерастворимого порошка темно-коричневого цвета. Олигомер не размягчается до температуры разложения (по термомеханическим кривым, снятым на таблетках диаметром 4.5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0.8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин.).

ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 750 и 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$); 1100 (Ph-S); 800 (C-Cl); 520 (S-S).

Масс-спектр (175° C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 118 $[\text{CCl}_3]^+$ (121.3), 160 $[\text{C}_8\text{S}_2]^+$ (18), 170 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2]^+$ (93), 192 $[\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3]^+$ (86), 242 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4]^+$ (70), 244 $[\text{C}_{15}\text{S}_2]^+$ (66), 277 $[\text{C}_{15}\text{S}_3]^+$ (78), 281 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{S}_3]^+$ (26), 283 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{ClS}_2]^+$ (45), 310 $[\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_6]^+$ (16), 344 $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6\text{S}]^+$ (11).

Найдено (%): C, 26.8; H, 1.0; Cl, 62.0; S, 10.2. Вычислено (%): C, 26.75; H, 1.01; Cl, 61.99; S, 10.25

3.3. Физико-химические методы исследования олигомеров

1. Термомеханические кривые сжатия снимали в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН на таблетках диаметром 4,5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пуансон 0,8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин.

2. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20 в таблетках с KBr.

3. Спектры ЯМР ^{13}C растворов олигомеров в ДМСО- d_6 записаны на фурье-спектрометре “Bruker WP-200SY” на частотах 200.13 и 50.31 МГц соответственно.

4. Масс-спектры снимали на приборе AE-1-MS-30. Энергия ионизации 50 эВ, ток эмиссии 100 мА, температура ионизационной камеры 250°С. Температура системы прямого ввода образцов варьировалась в интервале 50-375 °С.

Перед снятием масс-спектров с целью удаления легколетучих низкомолекулярных продуктов ампулы с образцами были термостатированы 50 ч при 100° С в вакууме $10^{-2} - 10^{-4}$ Торр.

5. Дифрактограммы получены на приборе ДРОН-3, используя CuK_α -излучение.

6. Вязкость растворов олигомеров измеряли на вискозиметре Уббелоде при 30°С (0,1 г олигомера на 10 мл N-метил-2-пирролидона).

7. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе-К фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе со скоростью нагревания 5 град/мин.

8. Элементный анализ проводили на приборе «Perkin-Elmer».

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°C , что более чем на 100° превышает термостойкость промышленного линейного олигофениленсульфида.
4. Впервые показано, что реакция двухъядерных 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 ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{S}$ и $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$) 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и свойства органических соединений серы; под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия. 1998. 560 с.
2. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б. Органические полимеры на основе элементарной серы и ее простейших соединений //Росс. Хим. Ж. 2005. Т.49. №6. С.3-10.
3. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н., Кудряшова И.Н., Зачернюк А.Б. Элементарная сера в полимерообразовании // Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. XIX Всеросс. конф. Казань, 2012. С.72.
4. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н. Электрофильное сульфидирование в синтезе олигоариленсульфидов // Бутлеровские сообщения. 2018. Т.53. №1. С.148-152.
5. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н. Элементарная сера как мономер для синтеза полиариленсульфидов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. в пяти томах Екатеринбург, 2016. Т.2б. С.343.
6. Ginzburg B.M., Tochilnikov D.G., Lyashkov A.I., Lavrentev V.K., Leksovskii A.M., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., Sukha-nova T.E., and Shepelevskii A.A. Poly-*para*-phenylene sulfide as material for water-lubricated sliding bearings // Friction and Wear. 2010. Vol.31. No.4 Pp.394-402.
7. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Корнеева Л.А., Безрядин С.Г. Новые подходы к утилизации серы и сернистых соединений // Экологическая ответственность нефтегазовых предприятий: Мат. конф. Оренбург, 2017. С. 161-163.
8. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие; под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.

9. Lu J., Huang R., and Oh I.-K. Melt Crystallization and Morphology of Poly(*p*-Phenylene Sulfide) un-der High Pressure // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. Vol.208. P.405-414.
10. Zachernyuk B.A., Savin E.D., Nedel'Kin V.I. Recent advances in the chemistry of sulfur-containing poly(arylenes) // *Polymer Science. Series C.* 2002. Vol.44. No.2. Pp.168–184.
11. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Киреенко О.Ф. Полимерные материалы для подшипников скольжения, смазываемых водой. Обзор // *Журнал прикладной химии.* 2006. Т.79. №5. С.705—716.
12. Yamamoto Y., and Takashima T. Friction and Wear of Water Lubricated PEEK and PPS Sliding Contacts // *Wear.* 2002. Vol.253. No.7-8. P.820—826.
13. Korneeva L.A., Nedel'kin V.I., Zachernyuk B.A., and Kuleshov N.V. Synthesis of Aromatic Polysulfides on the Basis of Sulfur and Naphthalene // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2015. Vol.88. No12. Pp.1958-1962.
14. Коршак В.В., Козырева Н.М. Успехи в области элементоорганических полимеров // *Успехи химии.* 1985. Т.54. Вып.11. С.1841-1865.
15. Сергеев В.А., Неделькин В.И. Серосодержащие полимеры // *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров; под ред. В.В. Коршака.* М.: Наука, 1988. С.113-142.
16. Михайлин Ю.А. Электропроводящие полимеры и их применение // *Полимерные материалы.* 2001. №9(28). С.2-4.
17. Романенко А.И. Электронные транспортные свойства электропроводящих полимеров и композитов на их основе: научно-популярный обзор / Сиб. отд. акад. наук, Ин-т неорг. Химии. Новосибирск: 2013. 23 с.
18. Schwartz C.J. and Banadur S. Studies on the Tribological Behavior and Transfer Film – Counterface Bond Strrength for Polyphenylene Sulfide filled with Nanoscale Alumina Particles // *Wear.* 2000. Vol.237. No.2. P.261-273.
19. Москвичев Ю.А., Фельдблюм В.Ш. Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение): Монография. Ярославль: ЯГТУ, 2007. 411 с.

20. Kolobova E.A. Utilization of Oil Slimes for Receiving the Finished Filler in Composite Materials // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2014. №5 (21). С.153-159
21. Обзор технологий, методов и практики утилизации серы в России: отчет, март 2015 / INFOMINE Research Group. М.: Инфомайн. 2015. 100 с.
22. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Теляшев Р.Г. Элементная сера. Состояние проблемы направления развития. Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе. Уфа: ГУП ИНХП РБ. 2010. 136 с.
23. Ахметова Р.Т, Хацринов А.И. Методы активации сырьевых компонентов в технологии сульфидов из серы нефтегазового комплекса и аморфного диоксида кремния: монография / Казань: КНИТУ. 2013. 124 с.
24. Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. Высокотемпературные превращения циклических ароматических сульфидов в присутствии кислот Льюиса // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.42. №4. С.96-99.
25. Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. Экологические аспекты получения полиариленсульфидов на основе серы // Научные аспекты современных исследований: Сб. стат. междунар. н.-практ. конф. Новосибирск, 2017. С. 23-26.
26. Kolobova E.A., Lozhkina D.A. Waste Processing Oil and Capacity Radiation-resistant Composites on their Basis // Совр. пробл. автоматизации и упр. в энергетике и машиностр.: Сб. науч. тр. междунар. н.-практ. конф. Пенза. 2015. С.335-345
27. Ахмедова А.Р., Серебренникова О.В., Шиганова. Геохимическая характеристика нефтей центральной Сибирской платформы // Экспозиция Нефть Газ. 2017. №7(60). С.68-73
28. Агабеков В.Е., Косяков В.К. Нефть и газ: технологии и продукты переработки. Минск: Беларусь. Навука. 2011. 459 с.
29. Швецова А.В., Седики Д.Б., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. Разработка процесса электромедиаторного синтеза органических полисульфидов на основе циклоалканов, сероводорода и элементной серы // Новейшие технологии

освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа: Материалы VIII Междунар. научно-практ. конф. Астрахань, 2017. С. 192-196.

30. Неделькин В.И., Кудряшова И.Н., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Чернова Н.С. Новые подходы к утилизации серы при газоочистке // Современные проблемы развития текстильной и легкой промышленности: Сб. мат. междунар. н.-технич. конф. М., 2012. С.30-31
31. Андруз Д., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды. М.: Мир. 1999. 271 с.
32. Занин А.А., Бурдаков К.М., Соболев П.С. Трансформация элементной серы под действием микроволнового излучения в присутствии ионных жидкостей // Успехи хим. и хим. технологии. 2014. Т.28. №4. С.61-63
33. Bormotov A.N., Kolobova E.A. The utilization of Sulfur as Awaste Product of Processing Oilwhile Manufacturing Radiation Protection Composite Materials // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2012. №2 (06). С.200-206
34. Saima Jadoon, Abdulfattah Ahmad Amin, Hawbash Khaleel Mahmood, Dalyia Akram Hamoodi, Briar H. Mohammed. Determination of the Total Sulphur Content in Khurmala and Guwayar Oil Fields of Kurdistan Region, Iraq // Am. Sc. Res. J. for Eng., Tech., and Sciences (ASRJETS). 2016. Vol.20. No.1. Pp.190-199
35. Галиуллин Э.А., Фахрутдинов Р.З. Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т.19. №4. С.47-51.
36. Thanh Binh Nguyen. Recent Advances in Organic Reactions Involving Elemental Sulfur// Advances Synthesis & Catalysis. 2017. Vol.359. Issue 7. No.3. P.1066-1130.
37. Колобова Е.А., Ложкина Д.А. Обзор основных свойств технической серы и композитов на ее основе // III молодежн. экологич. Форум: Сб. материалов конф. Кемерово. 2015. С. 36-40
38. Чернова Г.В., Гришко В.В., Пай З.П. Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности // Катализ в промышленности. 2005. №4. С.56-61

39. Неделькин В.И., Силкина Т.А., Соловьева Е.Н., Чернова Н.С. Синтез полиариленсульфидов из дихлорбензолов и сульфида натрия: поликонденсация или полимеризация? // Научные технологии-2012: Тез. докл. XIV Междунар. н.-тех. конф. М., 2012. С.469
40. Виноградова С. В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука. 2000. 373 с.
41. Кудряшова И.Н., Зачернюк Б.А., Чернова Н.С., Соловьева Е.Н., Неделькин В.И. Поликонденсационные полимеры на основе серы // Полимеры-2014: Тез. докл. VI Всеросс. Карг.конф. Москва, 2014. Т.II. Ч.1. С.384.
42. Корнеева Л.А, Зачернюк Б.А., Неделькин В.И. Полиариленсульфиды на основе двухъядерных аренов и серы // Химическая промышленность сегодня. 2015. №9. С.45-49.
43. Poramane Chiochan, Siriroong Kaewruang, Thana Maihom et al. Chemical Adsorption and Physical Confinement of Polysulfides with the Janus-faced Interlayer for High-performance Lithium-Sulfur Batteries // Nature Chemistry. Scientific Reports. 2017. Vol.7. P.17703.
44. Сангалов Ю.А., Лакеев С.Н., Карчевский С.Г., Майданова И.О., Подшивалин А.В. Элементная сера: от традиционных видов продукции до специализированных препаративных и препарированных форм // Хим. пром. 2006. N2. С.15-24.
45. Корнеева Л.А., Зачернюк Б.А., Неделькин В.И. Синтез и свойства олигофениленсульфидов - продуктов поликонденсации замещенных аренов с элементной серой // Естественные и технические науки. 2011. №2 (52). С.58-60.
46. Корнеева Л.А. Поликонденсация элементной серы с замещенными аренами // Техника и технология: новые перспективы развития: Мат. 17 Междунар. н.-практ. конф. М., 2015. С.115-124.
47. Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н, Родловская Е.Н., Васишков А.Ю. Неделькин В.И. Серосодержащие полиарилены на основе элементной серы // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Казань: КГУ. 2007. Вып.1. С.122-124.

48. Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н, Родловская Е.Н., Неделькин В.И. Функциональные полиариленсульфиды на основе элементарной серы и замещенных аренов // Наука о полимерах 21-му веку: Тез. докл. IV Всеросс. Каргинской конф. Москва. 2007. Т.2. С. 129.
49. Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. Процесс модификации как вариант расширения области использования серы // Хим. пром. сегодня. 2015. №8. С.18-23
50. Nedelkin V.I., Zachernyuk B.A., Chernova N.S., Solovieva E.N., Kudryashova I.N. Composite materials based on new poly(arylene sulfides) // High-Tech in Chemical Engineering – 2014: Abst. of XV Intern. Sc.Conf. Moscow, 2014, p.288.
51. Nedelkin V.I., Kudryashova I.N., Zachernyuk B.A., Solovieva E.N., Chernova N.S. A sulphureous waste products: new methods of their utilization // High-Tech in Chemical Engineering – 2014: Abst. of XV Intern. Sc.Conf. Moscow, 2014, p. 342.
52. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Ионов В.И. Пластификация серы. Физико-химические аспекты. // Башкир. хим. журнал. 2012. Т. 19. №1. С.11-20.
53. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С. Реакции серы с органическими соединениями; под общей ред. М.Г. Воронкова. Новосибирск: Наука, 1979. 368 с
54. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрин И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия. 2001. 192 с.
55. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках: учебник. М.: МГУ; Наука. 2004. 528 с.
56. Халиков С.С., Халиков М.С. Препараты на основе нанодиспергированной серы для сельского хозяйства // Вестник Башкирского университета. 2011. Т.16. №1. С.39-42
57. Способ получения сернистых красителей на основе фенилендиаминa: пат. 29964 Р. Казахстан. №С09В49/04; заявл. 28.02.14; опубл. 15.06.15, Бюл. № 6. 4с.
58. Mushtaq J. M., Najlaa Z. R., Mohanad T. F. Synthesis of New Heterocyclic Compound Used as Corrosion Inhibitor for Crude Oil Pipelines // Am. Sc. Res. J. for Eng., Tech., and Sciences (ASRJETS). 2017. Vol.27. No.1. Pp.419-437

59. Руссавская Н.В., Силинская Я.Н., Якимова Г.А., Корчевин Н.А., Токиян В.П., Дерягина Э.Н. Тиоколы на основе отходов производства эпихлоргидрина как компоненты композиции для лубрикации рельсов // Журнал прикл. химии. 2002. Т.75. Вып.2. С.270-273.
60. Goeke A. Sulfur-containing odorants in fragrance chemistry // Sulfur Reports. 2002. Vol.23. №3. P.243-278.
61. Батунова Л.П. Извлечение свинца (II) из водных сред композитными серосодержащими осадителями // Журнал прикладной химии. 2015. Т.88. Вып.1. С.64-69
62. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Применение серосодержащего сорбента на основе лигнина для извлечения ртути из водных растворов // Изв вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2017. Т.7. №3 (22). С.169-177.
63. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Бахонина Е.И., Ионов В.И. Дезактивация (иммобилизация) ртути с использованием серосодержащих соединений // Вестник АН РБ. 2015. Т.20. №4 (80). С.11-20.
64. Мартин Дж.М., Смит У.К. Производство и применение резинотехнических изделий / С.Ч. Бхати; под ред. Красовского В.Н. СПб.: Профессия. 2006. 480 с.
65. Островерхов В.В., Юсевич А.И. Полисульфидный вулканизирующий агент для резин на основе натурального каучука // Наука – шаг в будущее: Тез. докл. X студ. конф. фак-та «Технология орг. вещ.» БГТУ Минск, 2016. С.59
66. Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Канаузова А.А., Прут Э.В. Серная вулканизация маслонаполненных этилен-пропилен-диеновых эластомеров при повышенных температурах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т.45. Вып.7. С.1064-1071
67. Хакимуллин Ю.Н., Минкин В.С., Дебердеев Р.Я. и др. Отверждение и модификация полисульфидных олигомеров: структура, свойства и области применения вулканизаторов Известия Волгоградского государственного технического университета. 2007. Т.4. №10(36). С. 5-21

68. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г. и др. Сульфуризация полимеров. Политиенотиофен и родственные структуры из полиэтилена и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. 2000. №5. С.865-871.
69. Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Строганов В.Ф. и др. Утилизация техногенных отходов химического комплекса и теплоэнергетики в серные композиционные материалы // XX Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии: Тез. докл. в пяти томах Екатеринбург, 2016. С. 231.
70. Прут Э.В., Черкашина Н.И., Ястребинская А.В. Разработка полимерных композиционных материалов на основе термопластичных эластомеров // Вестник Белгородского государственного технологического университета. 2016. №12. С.195-199
71. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Лабуткин А.Г. Повышение качества и ресурсосбережения в производстве полисульфидных материалов строительного назначения на основе отходов теплоэнергетики // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Сб. статей междунар. н.-практич. конф. Пенза, 2016. С. 55-61.
72. Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. Композиты на основе серы и органических полисульфидов для дорожных и строительных материалов // Актуальные направления развития газовой отрасли России: Тез. докл. научно-практ. конф. Волгоград, 2015. С.43.
73. Галдина В.Д. Серобитумные вяжущие: монография. Омск: СибАДИ. 2011. 124с.
74. Савин Е.Д., Фролова Н.Г., Неделькин В.И. Полимерная сера: научный и практический аспекты // Химия в России. Бюлл. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2000. №10, с.18.
75. Abdel-Mohsen Onsy Mohamed, Maisa El Gamal. Sulfur concrete for the construction industry. A sustainable development approach. USA: J. Ross. Publishing. 2010. 424p.
76. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Ионов В.И. Полисульфиды – важнейшие представители высокосернистых соединений // Вестник АН РБ. 2013. Т.18. №1 С.15-24

77. Лapidус А.Л., Голубева И.А. Газовая сера в России: проблемы и перспективы // Газохимия. 2011. №3-4 (19-20). С.61-73
78. Сера [Электронный ресурс] // Наука и техника - электронная библиотека. Раритетные издания: [сайт]. [2002]. URL: <http://n-t.ru/ri/ps/pb0.16.htm> (дата обращения: 20.05.2017).
79. Яковлева Е.Ю., Якушина И.А., Скрыпник О.В. Газохроматографическое определение компонентов каталитического восстановления диоксида серы метаном или синтез-газом // Катализ в промышленности. 2006. №6. С.28-32.
80. Карчевский С.Г., Сангалов Ю. А., Ионов В. И. Полиорганополисульфиды – новый класс высокосернистых полимеров // Башкир. хим. журнал. 2010. Т.17. №4. С.68-77 .
81. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н. Структурные и термодинамические характеристики механически обработанной серы // Бутлеровские сообщения. 2017. Т.50. №6. С.56-60
82. Махов А.Е., Петровская Л.И., Смолкин В.М. Большой Российский энциклопедический словарь; Репр. изд. М.: Большая Рос. энциклопедия, 2009. 1887 с.
83. Хозин В.Г., Порфирьева Р.Т., Фомин А.Ю., Самуилов Я.Д., Рылова М.В. Эффективное вяжущее на основе органического полисульфида // Известия КГАСА. 2003. №1. С.62-64 .
84. Сангалов Ю.А., Дмитриев Ю.К., Маталинов В.И., Лакеев С.Н., Майданова И.О., Карчевский С.Г. Элементная сера: от сырья к новым веществам и материалам // Вестник Башкир. университета. 2004. N2. С.31-34. .
85. Сабахова Г.И., Ахметова Р.Т., Юсупова А.А., Бараева Л.Р. Механизм раскрытия молекул серы в присутствии и отсутствии хлорида цинка // Вест. Казан. технол. университета. 2013. Т. 16. №10. С.48-50.
86. Резниченко С.А., Марков В.В., Соколова Л.В. О механизме стабилизации полимерной серы // Каучук и резина. 2007. №4. С.25-29

87. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Мусавирова Л.Р., Зайнитдинова Р.М. Структурные и термодинамические характеристики механически обработанной серы // Башкирский химический журнал. 2013. Т.20. №4. С.25-28
88. Полимерная сера [Электронный ресурс] // Пром-Краска. Окрашочное оборудование: [сайт]. [2017]. URL: <http://www.technology-pro.ru/polimernaya-sera.htm> (дата обращения: 9.12.2017).
89. Savayama A.M., Leste-Lasserre P., Harpp D.N. Generation of diatomic sulfur by the reaction of bis-benzimidazole disulfide with diphenylhydrazine // Sulfur Lett. 2000. Vol.23. No4. P.163-168.
90. Бишимбаева Г.К., Умбетова Ш.М., Сартаев Д.Т. Тенгизская сера, как сырье для получения инновационных материалов на основе модифицированной полимерной серы // Вестник Казах. Национального университета. 2015. №4. С.529-525.
91. El'kin I.A., Remezova S.V., Nadezhina E.A. Synthesis of Stabilized Polymeric Sulfur by Rapid Cooling Melts in the presence of $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -hexachloro-p-xylene // Russ. J. of Appl. Chem. 2006. Vol.79. No.3. Pp.494-496.
92. Фунтиков В.А., Даньшин Е.В. Дифференциально-термический анализ полимерных модификаций серы и сплавов псевдобинарной системы на основе ромбической и ромбоэдрической серы // Известия Калининградского гос. Технич. университета. 2013. №31(31). С.91-98
93. Рылова М.В., Халикова Г.Р., Павельева Н.П., Самуилов Я.Д. Исследование влияния сополимера серы и дициклопентадиена на свойства резин на основе полиизопренового каучука // Вестник Казан. Технологич. университета. 2003. №1. С. 329-332.
94. Mariott R.A., Lavi P.M., and Clark P.D. Estimation of Sulfur Deposition during the Production of Lean Sour Gas. Calgary: Alberta Sulfur Research Ltd. University of Calgary. 2007. 95 p.
95. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Лакеев С.Н. и др. Получение некоторых мономерных и полимерных соединений с полисульфидной группировкой и композиций на их основе. Уфа: Гилем. 2010. 20 с.

96. Павелко Г.Ф. Механохимические реакции элементной серы и сульфидов железа с водородом, кислородом и водой // Журнал неорг. химии. 2008. Т.53. №7. С.1061-1067.
97. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03: утв. Постановлением Мин. здравоохранения РФ от 30.04.2003, № 76. Дата введения 15.06.2003.
98. Зарипов Р.И., Ахметова Р.Т., Ахметова А.Ю., Нафиков И.М. Поведение серы при взаимодействии с электрофильными и нуклеофильными реагентами // Международный журнал прикл. и фунд. исслед. 2016. №9-1. С.12-15.
99. Серикбаева А.К., Жумашев К.Ж., Бердикулова Ф.А., Суйеубергенова А.А. О возможности применения серы для сульфидизации техногенных отходов медного производства // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2014. №5. С.16-20.
100. Трофимов Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы // Совр. пробл. орг. синт. 2004. Вып.14. С.131-175.
101. Корчевин Н.А., Сухомазова Э.Н., Леванова Е.Н., Руссавская Н.В., Дерягина Э.Н. Системы для растворения серы и утилизация ее промышленных отходов // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т.10. №4. С.325-330.
102. Кузнецов Д.В., Раев В.А., Куранов Г.Л., Арапов О.В., Костиков Р.Р. Применение микроволнового излучения в синтезе органических соединений // Ж.Орг.хим. 2005.Т.41. Вып.12. С.1757-1787.
103. Чернышева Н.А., Ясько С.В., Опарина Л.А., Корчевин Н.А., Клыба Л.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Реакция элементной серы с фенилацетиленом в сверхосновной системе при микроволновом и ультразвуковом воздействии // Химия в интер. устойч. развития // 2007. Т.15. №2. С.193-200.
104. Wang J.X., Cao L., Huang D. A rapid and efficient synthesis of symmetrical disulfides under microwave irradiation conditions // Synth. Commun. 2002. Vol.32. №7. P.963-969.

105. Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Lygina T.Z., Akhmetova A.Y. Quantum-chemical Study of Sulfide Formation Mechanism from Sulfur and Activator of Ferric Chloride // Fundamental Research. 2014. No.11-10. Pp.2125-2129
106. Состав для серных бетонов: пат. 2356867 Росс. Федерация. № 2007133352/03; заявл. 05.09.07, опубл. 27.05.09, Бюл. № 15. 120 с.
107. Серобетонная смесь и способ её получения: пат. 2430053 Росс. Федерация. № 2010124994/03; заявл. 17.06.10, опубл. 27.09.11, Бюл. № 27. 6 с
108. Состав для серного бетона: пат. 2448924 Росс. Федерация. № 2010125787/03; заявл. 23.06.10, опубл. 27.04.12, Бюл. №12. 6 с.
109. Макаева А.А., Тамразян В.А., Емельянова А.Ю., М.В. Спирина М.В. Использование дорожных покрытий из сероасфальтобетонных смесей // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Сб. статей междунар. н.-практич. конф. Пенза, 2016. С. 52-54.
110. Минкин В.С., Иванов Б.Н., Костромин Р.Н., Чистяков В.В. Новые герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров. Сообщение 1 // Вестн. КазТУ. 2011. №18. С.316-318
111. Шитова И.Ю., Зангиева О.П. Структурообразование в наномодифицированных серных композиционных материалах // Современные проблемы науки и образования. 2015. №1-1 [электронный журнал] [сайт] URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=17709> (дата обращения: 20.04.2017).
112. Хакимуллин Ю.Н., Хайруллина Г.Н., Валеев Р.Р., Контуров А.В. Свойства и применение герметиков на основе полисульфидных олигомеров в строительстве //Клеи. Герметики. Технологии. 2007. №9. С. 6-12 .
113. Хакимуллин Ю.Н., Минкин В.С., Палютин Ф.М., Дебердеев Т.Р. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение. М.: Наука. 2007. 301 с.
114. Синьшинов Д.А., Синьшинов П.А., Подоплелов Е.В. Сера и ее утилизация в качестве добавки в асфальтобетон // Вестник Ангарской гос. Технич. академии. 2011. №1. С.89-92.

115. Карчевский С.Г., Сангалов Ю.А., Ларионов С.Л., Лакеев С.Н., Яковлев В.В., Яковлева Л.А. Композиционные материалы на основе серополимерных вяжущих // Хим. пром. Сегодня. 2010. №1. С.25-33.
116. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г. Серополимербетон – новый композиционный материал // Вестник АН РБ. 2008. Т. 13. №2. С.21-28.
117. Слободчикова Н.А., Плюта К.В., Дзогий А.А. Использование отходов производства и потребления при строительстве, реконструкции и капитальном ремонте автомобильных дорог // Вестник ИрГТУ. 2015. №8 (103). С. 126-131.
118. Гарькина И.А. Модификаторы для серных композитов специального назначения // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Т.51. №5. С.70-75
119. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Шамов А.Г., Хацринов А.И., Бараева Л.Р., Ахметова А.Ю. Исследование механизма взаимодействия серы с диоксидом кремния в присутствии активатора хлорида алюминия // XX Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии: Тез. докл. в пяти томах. Уральское отд. РАН. 2016. С. 419.
120. Ахметова Р.Т., Юсупова А.А., Медведева Г.А., Бараева Л.Р., Строганов В.Ф., Ахметова А.Ю. Ресурсосберегающие технологии сульфидных композиционных материалов с использованием активаторов // V Междунар. конф.-школа по хим. технологии: Сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менд. съезда по общ. и прикл. химии, 2016. С. 186-189.
121. Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Lygina T.Z. Activation of Components in Low-waste Technologies of Sulfides Silicates and Materials on their Basis // Fundamental Research. 2015. No.2-22. Pp.4855-4860.
122. Akhmetova R.T., Medvedeva G.A., Stroganov V.F. Resource-saving Technologies of Sulfur Concrete from Industrial Waste // Fundamental Research. 2015. No.2-22. Pp.4861-4865.
123. Юсупова А.А., Ахметов Т.Г., Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р. Разработка серных композиционных материалов на основе сульфидсодержащего промышленного отхода // Вест. Казан. технолог. университета. 2015. Т. 18. №3. С.93-95.

124. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Строганов В.Ф., Ахметова А.Ю., Ахметгараева А.Н., Сафин И.Ш. Технология цементных бетонов с использованием отходов теплоэнергетики в присутствии активатора хлорида фосфора (III) // Вест. Казан. технолог. университета. 2016. Т. 19. №24. С. 40-44.
125. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Строганов В.Ф., Пятко Ю.Н., Ефимова В.А., Ахметова А.Ю., Диргамова Л.Р. Электрофильные и нуклеофильные модификаторы для повышения пропитывающих свойств серного расплава в технологии водостойких теплоизоляционных материалов // Вест. Казан. технолог. университета. 2014. Т. 17. № 7. С. 66-68.
126. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Строганов В.Ф., Диргамова Л.Р. Технология утилизации техногенных золотошлаковых и серных отходов при изготовлении силикатных бетонов повышенной прочности // Изв. Казанского гос. архитектурно-строит. университета. 2014. №3. С.167-171.
127. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Пятко Ю.Н., Ахметова А.Ю., Ефимова В.А. Пропиточная технология теплоизоляционных материалов с применением активатора хлорида цинка // Вест. Казан. технолог. университета. 2014. Т. 17. №5. С.47-50.
128. Akhmetova R.T., Medvedeva G.A., Stroganov V.F., Makhiyanova L.R., Akhmetova A.Y. Influence of Activating Metal Chloride Additives in Impregnating Technology of Heat Power Wastes Recycling // Fundamental Research. 2014. No.11-4. Pp.739-743.
129. Yusupova A.A., Akhmetova R.T., Treshchev A.A., Erofeev V.T., Bobrishev A.A., Shafigullin L.N., Lakhno A.A. Production and Investigation of Properties of Sulfide Composite Materials Based on Technogenic Sulfur Waste with Titanium Chloride as an Activator // Research J. of Pharm., Biol. and Chem. Sc. 2016. Vol.7. No.6. Pp.1614-1619.
130. Медведева Г.А., Ахметова Р.Т., Пятко Ю.Н., Сафин И.Ш. Использование отходов теплоэнергетики в производстве теплоизоляционных материалов, пропитанных расплавом серы // Изв. Казанского гос. архитектурно-строит. университета. 2014. №2. С.237-243.

131. Серобетонная смесь и способ ее получения: пат. 2430053 Рос. Федерация. № 2010124994/03; заявл. 17.06.2010; опубл. 27.09.2011 Бюл. № 27. 6 с.
132. Баженов Ю.М., Прошин А.П., Еремкин А.И., Королев Е.В., Бормотов А.Н., Сверхтяжелый бетон для защиты от радиации // Строительные материалы. 2005. №8. С.6-8
133. Герметизирующая композиция: пат. 2270226 Рос. Федерация. № 2004122704/04; заявл. 14.07.04; опубл. 20.02.06, Бюл. № 5. 5 с.
134. Миракова Т.Ю., Идиятуллин Н.А., Низамеев И.Р., Нефедьев Е.С. Влияние структуры материалов на основе полисульфидных олигомеров на их электрические свойства // Вестник КазТУ. 2015. Т. 18. №18. С.184-185.
135. Новаков И.А., Нистратов А.В., Фролова В.И., Лукасик В.А., Резникова О.А., Лымарева П.Н. Исследование структур и свойств материалов на основе композиций полисульфидный олигомер – полимеризационноспособное соединение // Пласт. Массы. 2011. №1. С.3-8.
136. Osipov A.V., Budnic V.A., Zolnicov V.V., Gorbunov A.V., Zhirnov B.S. Interaction of Sulfur with Organic Feed. Part I – Theoretical Basis // Oil and Gas Business. 2010. No.1. Pp.19-26.
137. Levanova E.P., Grabel'Nyk V.A., Russavskaya N.V., Rozentsveig I.P., Tarasova O.A., Korchevin N.A. Reaction of 2,3-dichloroprop-1-ene with Sulfur in Hydrazine Hydrate-Monoethanolamine System // Russ. J. of Gen. Chem. 2011. Vol.81. No.3. Pp.611-612.
138. Халикова Г.Р., Павельева Н.П., Палютин Ф.М., Самуилов Я.Д. Дитиогликоль – новый мономер для получения тиоколов // Вестник Казан. Технологич. университета. 2004. №1. С.343-347.
139. Ахметов И.Г., Вагизов А.М. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики «неодимового» полиизопрена: влияние концентрации мономера и катализатора // Вестник Казан. Технологич. университета. 2010. №9. С.250-256.
140. Харламова Е.В., Каюмова М.А., Туренко С.В., Волгина Т.Н., Тихомирова И.Н. Влияние температуры на полимеризацию бутадиена в присутствии

«неодимовой» каталитической системы, свойства полибутадиенов и резиновых смесей на их основе // Вестник науки Сибири. 2014. №2 (12). С.1-5.

141. Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. Исследование модификации элементной серы циклическими диеновыми углеводородами // Хим. пром. сегодня. 2015. №10. С.28-34
142. Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Чаукина Ж.Н., Валюшис-Амболт И.В., Неделькин В.И. Исследование стабильности модифицированной серы // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2016. №8. С.23-26.
143. Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. Закономерности получения модифицированной серы // Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность: Тез. докл. VI междунар. н.-практ. конф. Москва, 2015, с.52.
144. Ахметханов Р.М., Нафикова Р.Ф., Ахметханов Р.Р., Колесов С.В., Заиков Г.Е., Шевцова С.А. Пластифицированные полимерные композиции на основе поливинилхлорида, содержащие элементную серу // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. №6. С.85-87.
145. Рылова М.В., Халикова Г.Р., Павельева Н.П., Самуилов Я.Д. Сополимеры дициклопентадиена с элементной серой как компоненты тиоколовых герметиков // Вестник Казан. Технологич. университета. 2003. №1. С. 332-336.
146. Полимеры из серы повышают емкость батарей [Электронный ресурс] // Новости науки: [сайт]. URL:<http://nauka24news.ru> (дата обращения 24.02.2017)
147. Mikhaylik Y.V., and Akridge J.R. Polysulfide Shuttle Study in the Li O S Battery System // J. of The Electrochem. Soc. 2004. Vol.151. No.11. Pp. A1969-A1976.
148. Jorg Schuster, Guang He, Benjamin Mandlmeier, Taeun Yim, Kyu Tae Lee, Thomas Bein, and Linda F. Nazar. Spherical Ordered Mesoporous Carbon Nanoparticles with High Porosity for Lithium–Sulfur Batteries // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. No.51. Pp.3591–3595.
149. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Дорофеев И.А., Мячина Г.Ф., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Синеговская Л.М. Олигомеры этиндитиола как компоненты катодов литий-серных источников тока // Докл. АН. 2007. Т.414. №2. С.204-206.

150. Производство литий-ионных аккумуляторов повышенной энергоемкости открылось в США [Электронный ресурс]: // TopClimatNews: [сайт]. [2017]. URL: http://www.topclimat.ru/news/field/factory_litium_ion_ev_battery_was_started_in_us.html (дата обращения: 9.02.2018).
151. Прозорова Г.Ф., Мазьяр И.В., Носырева В.В., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Трофимов Б.А. Синтез и свойства поливинилленполисульфидов на основе трихлорэтилена и полисульфидов натрия // Росс. журнал общ. химии. 2014. Т.84. Вып.5. С.892-900.
152. Бадлуева Т.В., Чеснокова А.Н., Лебедева О.В. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2014. №2 (7). С.15-19.
153. Trofimov B., Parshina L., Gusarona N. et al. Sulfur-rich copolymers of sulfur with 5-vinylbicyclo[2,2,1]hept-2-ene and tricyclo[5,2,1,0,2,6]deca-3,8-diene as prospective cathode materials for lithium cells // Sulfur Letters. 2002. Vol. 25. Pp. 219-227.
154. Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Колдаева Ю.Ю., Васильева Е.А., Петрова Н.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. Методы «Зеленой химии» в утилизации серосодержащих компонентов углеводородного сырья // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2011. №10. С.67-70.
155. Kolosnitsyn V.S, Karaseva E.V., and Ivanov A.L. Electrochemistry of a Lithium Electrode in Lithium Polysulfide Solutions // Russ. J. of Electrochemistry. 2008. Vol. 44. No. 5. Pp. 564–569.
156. Хохлов В.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. Олиго- и полимеризация тиофена и его меркаптопроизводных в присутствии активированного сероводорода // Вестник Архангельского ГТУ. 2008. № 6 С.23-30.
157. Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В. Синтез и свойства нанодисперсных полупроводников A_2B_6 и нанолюминофоров: обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. №1. С.41-52.
158. Комар О.М., Ковалевский А.А. Роль процесса предварительной механической активации порошков Ti-Si-S при формировании силицидов // Фундаментальные

- и прикладные исследования в современном мире: Мат. VII междунар.н.-практ. конф. Санкт-Петербург, 2014. Т. 1. №7. С. 112-115.
159. Композиция для получения серного бетона: пат. 2374204 С1 Рос. Федерация. № 2008114691/03; заявл. 14.04.08; опубл. 27.11.09, Бюл. № 33. 5 с.
 160. Скундин А.М. Литиевые аккумуляторы: современное состояние, проблемы и перспективы // Электрохим. энергетика. 2001. Т.1. №1,2. С.5-15.
 161. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Сынг Д.Я., Чо М.Д. Влияние физико-химических свойств электролитных систем на циклирование серного электрода // Электрохимия. 2003. Т.39. № 10. С.1218-1223.
 162. Первый аккумулятор с твердым электролитом появится в 2020-м году [Электронный ресурс]: // TopClimatNews: [сайт]. [2017]. URL: http://www.topclimat.ru/news/field/first_commercial_all_solid_battery_will_be_in_2020.html (дата обращения: 9.02.2018).
 163. Сигэру Оаэ. Химия органических соединений серы: пер. с япон; под ред. Е.Н. Прилежаевой. М.: Химия. 1975. 512 с.
 164. Voronkov M.G. Reaction of Sulfur with Organic Compounds. N.Y.-London: Consultants Bureau. 1987. 368 p.
 165. Гоготов А.Ф., Станкевич В.К., Киселев В.П., Чайка А.А., Дронов В.Г. Новые подходы к утилизации крупнотоннажных промышленных отходов – гидролизного лигнина, серы, полихлоралифатических соединений // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. №2. С.305-310.
 166. Practical Synthetic Organic Chemistry: Reactions, Principles, and Techniques; Edited by Ste'Phane Caron. New Jersey: John Wiley & Sons. 2011. 856p.
 167. Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts; Edited by Hisashi Ishii and Kimiko. New Jersey: John Wiley & Sons. 2009. 340p.
 168. Koval' I. V. Thiols as synthons // Russ. Chem. Rev. 1993. Vol.62. No.8. Pp.769–786.
 169. Kirichenko G.N., Glazunova V.I., Desyatkin A.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis of new polyfunctional additives to lubricating oils // Russian Journal of Applied Chemistry. 2009. Vol.82. No.1. Pp.94-97.

170. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Дорофеев И.А., Мячина Г.Ф., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Синеговская Л.М., Skotheim T.A. Синтез и свойства полиенолигосульфидов - производных этиндиола из ацетилена и элементной серы // Журнал общей химии. 2007. Т. 77. № 9. С. 1485-1492.
171. Порфирьева Р.Т., Хозин В.Г., Фомин А.Ю. Экологичная технология битумсульфидных вяжущих // Вест. Казан. технолог. университета. 2004. №1. С.375-376.
172. Бодачевский Ю.С., Поп Г.С., Головченко А.В. Синтез серосодержащих присадок к смазочным материалам на основе этиловых эфиров высших жирных кислот // Вестник Днепропетровского университета. Серия: Химия. 2016. Т.24. №2. С.62-67.
173. Рылова М.В., Самуилов А.Я., Храпковский Г.М., Самуилов Я.Д. Термические реакции элементной серы с непредельными соединениями // Вестник Каз.ТУ. Казань. 2002. №1-2. С.290-295.
174. Рылова М.В., Самуилов Я.Д., Шарафутдинова Д.Р., Ефремов Ю.Я., Палютин Ф.М. Масс-спектрометрическое исследование строения олигомеров дициклопентадиена и серы // Вестник Казан. Технологич. университета. 2006. №2. С.61-66.
175. Sabahova G.I. Quantum-chemical Modeling of Process of Interaction between Zinc Chloride and Sulfur // Fundamental Research. 2013. No.6. Pp.1137-1140.
176. Минкин В.С., Нистратов А.В., Ваниев М.А., Хакимуллин Ю.Н., Дебердеев Р.Я., Новаков И.А. Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2006. №1. С.9-20.
177. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 504 с.
178. Абдуллин М.И., Гайнуллина Т.В., Куковинец О.С., Вострикова О.С. Новые серу- и фосфорсодержащие полимеры на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена и полипиперилена // Башкирский химический журнал. 2006. Т.12. №1. С.26-28.

179. Кочетков Б.Б., Косицына А.С., Фроленко Т.А., Субоч Г.А. Реакции β -дикарбонильных соединений и их металлохелатов с бидентатными нуклеофилами в системе нуклеофил-сера-основание // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Т.51. Вып.10. С.101-105.
180. Levanova E.P., Grabel'Nyk V.A., Russavskaya N.V., Klyba L.V., Zhanchipova E.R., Albanov A.I., Tarasova O.A., Korchevin N.A. Reactions of 2,3-dichloro-1-propene with Sulfur and Tellurium in the System Hydrazine Hydrate-KOH // Russ. J. of Gen. Chem. 2009. Vol.79. No.6. Pp.1097-1101.
181. Levanova E.P., Vakhrina V.S., Grabel'Nyk V.A., Rozentsveig I.B., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Sanzheeva E.R., Korchevin N.A. Features of the Synthesis of Unsaturated Sulfur Proceeding from (2-chloroprop-2-en-1-yl)isothiuronium Chloride // Russ. J. of Org. Chem. 2015. Vol.51. No.2. Pp.161-166.
182. Levanova E.P., Nikonova V.S., Grabel'nykh V.A., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Rozentsveig I.B., Korchevin N.A. Effect of Chalcogenyl Substituent on the Course of Allyl Rearrangement at Chalcogenation of 1,3-Dichloropropene // Russ. J. of Org. Chem. 2016. Vol.52. No.5. Pp.615-623.
183. Levanova E.P., Nikonova V.S., Grabel'nykh V.A., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Rozentsveig I.B., Korchevin N.A. Reactions of 1,1-Dichloroethene with Elemental Chalcogens in the System Hydrazine Hydrate-Alkali // Russ. J. of Org. Chem. 2016. Vol.52. No.7. Pp.1070-1071.
184. Russavskaya N.V., Levanova E.P., Klyba L.V., Zhanchipova E.R., Grabel'nykh V.A., Sukhomazova E.N., Albanov A.I., Korchevin N.A., Deryagina E.N. Synthesis of Thietane from Sulfur and 1-bromo-3-chloropropane in Hydrazine Hydrate-Alkali System // Russ. J. of Gen. Chem. 2011. Vol.81. No.3. Pp.611-612.
185. Deryagina E.N., Grabel'nykh V.A., Mamaseva T.V. Reaction of Mono- and Dihaloalkanes with mixed Solutions of Chalcogens in Alkaline Reductive Systems // Russ. J. of Gen. Chem. 2003. Vol.73. No.5. Pp.711-714.
186. Грабельных В.А., Леванова Е.П., Рединова А.В., Руссавская Н.В., Игнатова О.Н., Корчевин Н.А. Новый тип сорбентов на основе полисульфида натрия из отходов производства эпихлоргидрина для извлечения соединений тяжелых

- металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 2. С. 199-203.
187. Levanova E.P., Nikonova V.S., Grabel'nykh V.A., Rozentsveig I.B., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Korchevin N.A. Chalcogenation of 1,3-Dichloropropene with Elemental Chalcogens in the System Hydrazine Hydrate–Base // Russ. J. of Gen. Chem. 2016. Vol.86. No.6. Pp.1282-1287.
 188. Deryagina E.N., Russavskaya N.V., Grabel'nykh V.A. Thiylation of Functionalized Polyelectrophiles with Sulfur in Basic Reductive Systems // Russ. J. of Gen. Chem.. 2005. Vol.75. No.2. Pp.194-199.
 189. Deryagina E.N., Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Sukhomazova E.N., Russavskaya N.V., Korchevin N.A. Hydrazine Hydrate–Amine Systems // Russ. J. of Gen. Chem. 2005. Vol.75. No.2. Pp.194-199.
 190. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Белова М.А. Методы синтеза винилсульфидов // Успехи химии. 2003. Т.72. №9. С.864-883.
 191. Анисимов А.В., Рамазанова П.А., Вагабов М.В., Сосонюк С.Е., Тараканова А.В., Зык Н.В. Присоединение SCl_2 , S_2Cl_2 и KICl_2 к аллильным сульфидам – путь к серосодержащим гетероциклам // Вестник московского университета. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 5 С. 317-320.
 192. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В., Богуславский Л.И. Сульфуризация полимеров. Сообщение 3. Парамагнитные и окислительно-восстановительные свойства осерненного полиэтилена // Изв. АН. Сер. хим. 2000. №5. С.872-875.
 193. Карасева Ю.С., Башкатова Т.В., Черезова Е.Н., Хусаинов А.Д. Исследование продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизирующих агентов // Вестник Казанского технологического университета. 2006. №5. С.57-62.
 194. Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Dorofeev I.A., Myachina G.F., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Sinegovskaya L.M., Skotheim T.A. Ethynethiol-based Pilyenelpolysulfides from Acetylene and Elemental Sulfur: Synthesis and Properties

- // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2004. Т. 179. №1. С. 35-47.
195. Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Петрова О.В., Михалева А.И., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В., Вакульская Т.Н. Сульфуризация полимеров. Сообщение 6. Поли(виниленполисульфид), поли(тиенотиофен) и родственные структуры из полиацетилен и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. 2002. №9. С.1569-1573.
 196. Шаглаева Н.С, Воронков М.Г., Султангареев Р.Г., Прозорова Г.Ф., Абзаева К.А, Е.А. Орхокова Е.А., Ржечицкий А.Э., Дмитриева Г.В., Колесников С.С. Реакция серы с поливинилхлоридом // Высокомолекул. Соединен. Серия Б. 2011. Т.53. №4. С.629-633.
 197. Олейник Д.А., Орхокова Е.А. Некоторые физико-химические свойства осерненного поливинилхлорида //Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг: Материалы Всеросс. научно-практ. конф. с международным участием, Иркутск, 2017. С. 38-42
 198. Баяндин В.В., Мултуев П.В., Шаглаева Н.С. Синтез и свойства осерненного поливинилхлорида // Изв. ВУЗов. Прикл. Химия и биотехнология. 2014. № 2 (7). С.7-11.
 199. Myachina G.F., Sukhomazova E.N., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Deryagina E.N. Synthesis and Redox Activityy of Sulfurized Poly(methylene polysulfides) // Rus. J. of Appl. Chem. 2007. Vol.80. No.3. Pp.386-388.
 200. Trofimov B.A., Deryagina E.N., Sukhomazova E.N., Levanova E.P., Myachina G.F., Korzhova S.A., Mikhaylik Y.V., Skotheim T.A. Poly(methylene diselenide) and Poly(methylene seleno-polysulfidoselenides), $[-C_{H_2}S_{e_2-}]_n-$, $[-C_{H_2}Se_{Sm}Se-]_n-$ // Sulfur Letters. 2002. Vol.25. No.5. Pp.229-234.
 201. Грабельных В.А., Леванова Е.П., Рединова А.В., Руссавская Н.В., Корчевин Н.А. Утилизация отработанных серосодержащих сорбентов, получаемых из полисульфида натрия и хлорорганических отходов // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т.20. №6. С. 687-691.

202. Швецова А.В., Седики Д.В, Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. Исследование окислительной активации сероводорода в реакциях с циклоалканами при комнатной температуре // Исследования молодых ученых – вклад в инновационное развитие России: Тез. докл. Всеросс. н.-практич. конф. Астрахань, 2014. С.140-142
203. Швецова А.В., Седики Д.В. Утилизация сероводорода Астраханского ГКМ в синтез органических производных серы на основе циклоалканов // Новые технологии – нефтегазовому комплексу: Мат. Всеросс. с междунар. участием н.-практич. конф.Тюмень, 2014. С.144-146.
204. Анисимова Е.Э., Захаров А.Д. Технологический процесс тиолирования нафтенов в условиях микроволновой активации сероводорода Астраханского ГКМ // Знания. Опыт. Инновации: Сб. докл VII открытой н.-технич. конф. Астрахань, 2017. С.60-61.
205. Анисимова Е.Э., Захаров А.Д., Шинкарь Е.В. Микроволновая активация сероводорода в синтезе практически полезных циклоалкантиолов // Современные тенденции развития науки и технологий. 2016. №10-3. С.27-30.
206. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н., Зачернюк А.Б., Чернова Н.С. Олигофениленсульфиды с концевыми тиольными группами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 35. №7. С.163-166.
207. Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Зачернюк А.Б., Неделькин В.И. Химические превращения серосодержащих полиариленов // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей Уфа. ИФМК УНЦ РАН. 2010. Вып.XVII. Ч.1. С.77-79.
208. Неделькин В.И., Васильков А.Ю., Соловьева Е.Н., Чернова Н.С., Родловская Е.Н., Зачернюк Б.А. Металлополимерные комплексы на основе полиариленсульфидов // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей Йошкар-Ола, 2009. Вып.XVI. Ч.1. С.210–213.
209. Jared J. Griebel, Guoxing Li, Richard S.Glass, Kookheon Char, Jeffrey Pyun. Kilogram Scale Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare High Capacity

Polymer Electrodes for Li-S Batteries // J. of Polym. Sc. Part A: Polym. Chem. 2015. Vol.53. Pp.173-177.

210. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Чернова Н.С., Соловьева Е.Н. Ферроценсодержащие полиариленсульфиды // Актуальные проблемы органической химии: Тез. докл. Казань, 2010. С.67.
211. Vasilkov A.Yu., Zachernyuk B.A., Karpikov Z.N., Volkov I.O., Zubavichus Ya.V., Veligzhanin A.A., Chernyshov A.A., Buzin M.I., Nikitin L.N., Nedelkin V.I. Magnetodielectric Composites Based on Functionalized Polyphenylene Sulfides Containing Iron Nanoparticles // Russ. J. of Appl. Chem. 2007. Vol.80. No.2. P.2136-2141.
212. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Чернова Н.С., Соловьева Е.Н., Зачернюк А.Б. Продукты модификации полиариленсульфидов и композиции на их основе // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей XXIII Всеросс. конф. Москва, 2016. С.82-85.
213. Weizhang Li, Xiuying Wu, Zujin Zhao, Anjun Qin, Rongrong Hu, and Ben Zhong Tang. Catalyst-Free, Atom-Economic, Multicomponent Polymerizations of Aromatic Diynes, Elemental Sulfur, and Aliphatic Diamines toward Luminescent Polythioamides // Macromolecules. 2015. Vol.48 No.21. Pp.7747–7754.
214. Неделькин В.И., Аджибогун П., Дорошенко Ю.Е., Измайлов Б.А., Лукьянченко В.В., Радулов И. Строение олигомерных продуктов поликонденсации фенола с элементной серой // Высокомолек. соедин. Серия Б. 1996. Т.38. №4. С.719-723.
215. Митрофанова С.Е., Башкатова Т.В., Рылова М.В., Хусаинов А.Д., Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Синтез и изучение действия олигомерных добавок полифункционального назначения в каучуке СКБ и резинах на его основе // Вестник Казан. Технологич. университета. 2006. №2. С.129-137.
216. Карасева Ю.С., Черезова Е.Н., Хусаинов А.Д. Изучение влияния состава комплексной серосодержащей добавки на вулканизирующую способность в резиновых смесях на основе СКИ-3 // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №8. С.121-125.

217. Karaseva J.S., Cherezova E.N., Khusainov A.D. Investigation of the Influence of OF Two-component Additive on the Basis of Oligomeric Sulfur Containing Cycloalkenes and Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hidroxypheny)polysulfide on the Stability of the Synthetic Isoprene Rubber and Vulcanizates' Properties // Fundamental Research. 2012. No.3. Pp.633-637.
218. Карасева Ю.С., Черезова Е.Н. Сульфидирование замещенных фенолов и олефинов элементарной серой как путь синтеза добавок бифункционального назначения для полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16. №6. С.79-82.
219. Карасева Ю.С., Черезова Е.Н., Хусаинов А.Д. Многокомпонентная полисульфидная добавка с функцией вулканизирующего агента и стабилизатора для резин // Вестник Башкирского университета. 2011. Т.16. №4. С.1163-1166.
220. Зачернюк Б.А., Неделькин В.И. О роли циклических продуктов в формировании линейных макромолекул при поликонденсации // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. Волгоград, 2011г. Т.1 С. 207.
221. Potapov V.A., Panov V.A., Musalov M.V., Zhivet'eva S.A., Musalova M.V., Khabibulina A.G., Amosova S.V. Efficient Synthetic Methods for Unsaturated 3,4,5-thrimethoxybenzyl Sulfides and Ethers // Russian Journal of Organic Chemistry. 2016. Vol.52. No.11. Pp.1571-1575.
222. Mustafa Arslan, Baris Kiskan, and Yusuf Yagci. Combining Elemental Sulfur with Polybenzoxazines via Inverse Vulcanization // Macromolecules. 2016. Vol.49 No.3. Pp.767–773.
223. Ogibin Yu.N., Elinson M.N., Nikishin G.I. Organic Electrosynthesis Using Mediator Oidation Systems // Russ. Chem. Rev. 2009.Vol.78. No.2. Pp.89–140.
224. Берберова Н.Т., Смолянинов И.В., Шинкарь Е.В., Кузьмин В.В., Седики Д.Б., Швецова А.В. Электросинтез биологически активных дициклоалкилди-и три ульфидов с участием редокс-системы H_2S-S_8 // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. №1. С.108-113.

225. Анисимова Е.Э., Захаров А.Д. Микроволновой способ получения органических соединений серы на основе сероводорода // Новые технологии - нефтегазовому региону: Материалы Междунар. научно-практ. конф. Тюмень, 2017. С.22-25.
226. Okhlobystina A.V., Okhlobystin A.O., Letichevskaya N.N., Abdulaeva V.F., Berberova N.T., Movchan N.O. Electrochemical synthesis of aromatic sulfur compounds in ionic liquids // Russian Journal of General Chemistry. 2016. Vol.86. No.2. Pp.291-295.
227. Винокурова Е.С., Абдулаева В.Ф., Охлобыстина А.В., Летичевская Н.Н. Извлечение органических соединений серы из углеводородных фракций с помощью ионных жидкостей // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа: Материалы VIII Междунар. научно-практ. конф. Астрахань, 2017. С. 155-158.
228. Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Осипова В.П. Новый способ получения 2,6-дитретбутил-4-гидроксифенилмеркаптана // Вестник АГТУ. 2005. №6 (29). С.40-44.
229. Охлобыстина А.В., Шинкарь Е.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Абдулаева В.Ф. Катион-радикалы *n*-фенилендиаминов в синтезе органических соединений серы // Изв. ВУЗов Серия: Химия и хим. технол. 2011. Т.54. №10. С.81-84.
230. Разуваева А.В., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. Электроокисление ароматических аминов в синтезе органических соединений серы // Вестник Архангельского ГТУ. 2008. № 6 С.31-36
231. Берберова Н.Т., Хохлов В.А., Штнкрь Е.В., Маняшин А.О., Алехина Ю.Ю. Вовлечение катион-радикала сероводорода в реакции с пятичленными гетероциклами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Т.51. Вып.6. С.45-48.
232. Shimizu K., Blaikie F. H., Kongsfelt M., S'rensen K. D. S., Pedersen S. U., and Daasbjerg K. Electrochemical Procedure for Constructing Poly(phenylene sulfide)

- Brushes on Glassy Carbon and Stainless Steel // J. of Polym. Sc. Part A: Polym. Chem. 2016. Vol.54. Pp.91-98.
233. Hoyle Charles E., Lee Tai Yeon, Roper Todd. Thiol–Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future // J. of Polym. Sc. Part A: Polym. Chem. 2004. Vol.42. Pp.5301-5338.
234. Kade Matthew J., Burke Daniel J. CRAIG J. Hawker Craig J. The Power of Thiol-ene Chemistry // J. of Polym. Sc. Part A: Polym. Chem. 2010. Vol.48. Pp.743-750.
235. Gunay Kemal Arda, Theato Patrick, Klok Harm-Anton. Standing on the Shoulders of Hermann Staudinger: Post-polymerization Modification from Past to Present // J. of Polym. Sc. Part A: Polym. Chem. 2013. Vol.51. Pp.1-28.
236. Ахметова В.Р., Кунакова Р.В. Развитие химии органических соединений в Уфе: от нефтяных сульфидов до медицинской химии и металлокомплексного катализа // Известия Уфимского научного центра Российской академии наук. 2017. №1. С.112-119.
237. Shcherbakov S.V., Lobach D.A., Aksenov A.V. Novel Method for the Ptri Annellation of a Thiophene Ring to 1H-Perimidine and 1,2,3-Triazaphenalene Derivatives // Chem. of Heterocyclic Comp. 2014. Т. 50. № 2. С. 300-302.
238. Черткова В.В., Чернобурова Е.И., Джафаров М.Х., Тюрин А.Ю., Волкова Ю.А., Василевич Ф.И., Заварзин И.В. Функционализация NH-незамещенных андростано[17,16-d]пиразолов. Синтез 2-ариламино-2-тиоксоацетиландростано [17,16-d]пиразолов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. №3. С.819-821.
239. Акбасова А.Д., Шериязданова У. Способ получения биологически активных соединений пиперидинового ряда с использованием отхода серы нефтяной промышленности // Студенческий научный форум: Сб. докладов V Междунар. студ научн. Конф. Москва, 2013. С.1-4.
240. Яровенко В.Н., Заварзин И.В., Заякин Е.С., Никитина А.С., Шимкина Н.Г., Полушина А.В., Краюшкин М.М. Синтез гетероциклических соединений на основе монотиооксамидов и тиогидразидов оксаминовых кислот // Новые

направления в химии гетероциклических соединений: Материалы междунар. конф. Кисловодск, 2009. С.98-99.

241. Андросов Д.А., Петров М.Л., Соколова Е.А., Тепляков Ф.С. Синтез конденсированных гетероциклов на основе *o*-замещенных 4-арил-1,2,3-тиадиазолов и их производных // Новые направления в химии гетероциклических соединений: Материалы междунар. конф. Кисловодск, 2009. С.104-105.
242. Манахелохе Г.М., Шихалиев Х.С., Потапов А.Ю. Синтез карбоксаминов, содержащих гидрохинолиновый фрагмент // Вестник Воронежского ГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. №2. С.23-28.
243. Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Vakul'skaya T.I., Klyba L.V., Skotheim T.A., Kovalev I.P., Mikhailik Yu.V., Stoyanov E.S. Sulfuration of Polymers 4. Poly(4,5,6,7-tetrathiono-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiophene-2,3-diyl) and Related Structures Based on Polystyrene and Elemental Sulfur // Russ. Chem. Bull.. 2001. Vol.50.No.2. Pp.253-260.
244. Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyreva V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Klyba L.V., Stoyanov E.S., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V. Sulfuration of Polymers 5. Poly(6-methyl-5-sulfanyltieni[2,3-b]pyridine-4-thione), Poly(thieno[2,3-b]azepine-4,5(6H)-dithione), and Related Structures from Poly(2-methyl-5-vinylpyridine) and Elemental Sulfur // Russ. Chem. Bull. 2002. Vol.51.No.2. Pp.282-289.
245. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н., Зачернюк А.Б., Чернова Н.С. Олигофениленсульфиды с концевыми тиольными группами // Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. XX Всеросс. конф. Йошкар-Ола, 2013, с. 131.
246. Джемилев У.М. Металлокомплексный катализ в органическом и металлоорганическом синтезе // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. №16. С.631-642.

247. Кунакова Р.В., Ахметова В.Р. Металлокомплексный катализ и мультикомпонентные реакции в химии органических соединений серы. Уфа: Гилем, 2015. 248 с.
248. Егорова Г.И., Александрова И.В., Егоров А.Н. Отходы нефтехимических производств. Тюмень: ТюмГНГУ. 2014. 126 с.
249. Baikadamov A.C., Kochneva O.E. Dynamics of Development of the World Market of Sulfur for the Company "Lukoil" in Uzbekistan // Master's Journal. 2015. No.1. Pp.188-194.
250. Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н., Родловская Е.Н., Васильков А.Ю., Неделькин В.И. Серосодержащие полиарилены на основе элементной серы // Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. XIV Всеросс. конф. Казань, 2007. С. 92.
251. Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. Реакция электрофильного сульфидирования в синтезе полиариленсульфидов на основе элементной серы // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2015. N 7-8 (4). P 51-55.
252. Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. Масс-спектрометрические исследования продуктов поликонденсации аренов в присутствии кислот Льюиса // Актуальные проблемы науки XXI века: Мат. VI Междунар. н.-практ. конф. СПб., 2016. 4 ч. С. 31-36.
253. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н., Чернова Н.С. Полиариленсульфиды на основе элементной серы и многоядерных ароматических углеводородов // Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. XVIII Всеросс. конф. Казань, 2011. С. 56.
254. Ахметов И.Г., Кубанов К.М., Фазимова Д.Р. Новые подходы к улучшению свойств неодимового полибутадиена // Вестник Казан. Технологич. университета. 2013. Т.16. №4. С.140-143.
255. Мануйко Г.В., Аминова Г.А., Ахметов И.Г., Бронская В.В. Кинетическая неоднородность модифицированной неодимовой каталитической системы: влияние хлорсодержащего компонента // Вестник Казан. Технологич. университета. 2013. Т.16. №22. С.167-176.

256. Ахметов И.Г., Ахметова Д.Р. Влияние концентрации мономера и катализатора на процесс полимеризации бутадиена // Вестник Казан. Технологич. университета. 2011. №6. С.121-126.
257. Золотарев В.Л., Марков Б.А., Ярцева Т.А. К вопросу о роли гексахлор-п-ксилола (ГХПК) в процессе полимеризации бутадиена в *n*-гексане на каталитической системе $\text{ND}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_3\text{-AlH}_9(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CCl}_3)_2$ // Каучук и резина. 2013. №2. С.10-13.
258. Неделькин В.И, Корнеева Л.А., Силкина Т.А., Соловьева Е.Н., Зачернюк Б.А. Поликонденсация элементной серы с гексахлор-п-ксилолом // Научные химические технологии-2012: Тез. докл. XIV Междунар. н.-тех. конф. Тула, 2012. С. 470.
259. Голубева И.А. Проблемы производства и утилизации газовой серы в России, основные направления их решения // НефтеГазоХимия. 2015. № 1. С.22-27
260. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Корнеева Л.А., Безрядин С.Г., Клюквина Е.Ю. О перспективных направлениях утилизации элементной серы // Наследие И.М. Губкина: интеграция образования, науки и практики в нефтегазовой сфере: Мат. междунар. н.-практ. конф. Оренбург, 2018. С. 198-201.
261. Неделькин В.И., Васильев Ю.Э., Зачернюк Б.А., Корнеева Л.А., Соловьева Е.Н. Реакции серы с ароматическими углеводородами // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: Сб. мат. I научно-технич. конф. Москва, 2018. С. 25.
262. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорг., орг. и элементоорг. соед. СПб.: Мир и семья. 2002. 1280 с.
263. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии: Пер. с англ. под. ред. В.В. Москвы. М.: Мир. 1993. 240 с.