

Электрофильное сульфидирование в синтезе олигоариленсульфидов

© Неделькин^{1*} Владимир Иванович, Зачернюк¹⁺ Борис Александрович, Корнеева²⁺ Любовь Александровна и Соловьева¹ Екатерина Николаевна

¹ Кафедра виноделия и неорганической аналитической химии. Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского (ПКУ). ул. Земляной Вал, 73. г. Москва, 109004. Россия. Тел.: (499) 236-72-95. E-mail: vinedelkin@mail.ru

² Кафедра химии и электрохимической энергетики. Национальный исследовательский университет «МЭИ». ул. Красноказарменная, 14. г. Москва, 111250. Россия. Тел.: (495) 362-70-31. E-mail: korneevala@bk.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: олигоариленсульфиды, элементная сера, хлорид алюминия, электрофильное замещение, бензол, тиофенол.

Аннотация

Эксплуатационные характеристики олиго- и полиариленсульфидов – химическая стойкость при высоких температурах, прочность, негорючесть, надежность и безопасность – определяют перспективность их применения как конструкционного материала. В отличие от традиционного способа получения олиго- и полиариленсульфидов поликонденсаций ароматических дигалогенопроизводных с сульфидом натрия (нуклеофильное замещение), электрофильное сульфидирование ядер ароматических углеводородов имеет ряд преимуществ, так как уходящей группой в этом случае является водород и количество образующихся побочных низкомолекулярных продуктов будет минимально. Кроме того, синтез олигоариленсульфидов реакцией электрофильного сульфидирования на основе доступного сырья – элементной серы – обоснован как экономически, так и экологически: низкая себестоимость реагента (1500-3000 руб/т по России) и утилизация избыточной в Российской Федерации серы, образующейся в больших количествах при переработке серосодержащих отходов нефтепереработки и попутных продуктов цветной металлургии (до 98% от ее общего производства и добычи).

Электрофильным сульфидированием ароматических ядер в присутствии кислоты Льюиса получены олигоариленсульфиды, характеристики которых определяются условиями синтеза. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии показано, что сульфидирование ароматических ядер сопровождается внутримолекулярной циклизацией фениленсульфидных звеньев.

Установлено, что тиолирование тиофенола протекает за счет гомоконденсации серосодержащего арена под действием $AlCl_3$ с образованием олигомеров циклоцепного строения и может протекать в отсутствие элементной серы.

Показано, что взаимодействие ароматических углеводородов с элементной серой в присутствии кислоты Льюиса позволяет получить продукты с широким диапазоном свойств по растворимости (9.8-99.0% в бензоле) и температурам размягчения (от 80 до 610 °С и выше).