

УДК 543.569.1+547.569.2+547.732

© 1990 г.

ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ТИИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Воронков М. Г., Дерягина Э. Н.

В обзоре приведены данные о методах генерирования и свойствах тиильных радикалов. При этом впервые обобщены результаты исследования реакционной способности тиильных радикалов в термических процессах, позволяющих синтезировать разнообразные органические соединения серы и другие типы соединений.

Библиография — 167 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1338
II. Генерирование, детектирование, строение и свойства тиильных радикалов	1339
III. Высокотемпературные реакции тиильных радикалов	1344
IV. Жидкофазные термические реакции тиильных радикалов	1351
V. Реакции сероводорода, тиолов, диалкилсульфидов и полисульфидов с галогеналкенами	1353
VI. Термический синтез тиофена, его производных и аналогов	1356
VII. Заключение	1358

I. ВВЕДЕНИЕ

Тиильные (сероцентрированные) свободные радикалы — короткоживущие реакционноспособные серосодержащие интермедиаты RS^{\cdot} ($R=H$, органическая группа), атом серы в которых обладает неспаренным электроном. Они участвуют во многих химических реакциях, в том числе в различных промышленных и природных процессах, и поэтому представляют практический и теоретический интерес.

Стабильность свободных радикалов обусловлена степенью делокализации неспаренного электрона [1]. Количественно ее можно оценить, исходя из данных электронной спектроскопии и ЭПР. По классификации Уолтера свободные радикалы можно разделить на две группы [2]:

1. Радикальный центр обладает наряду с неспаренным электроном неподеленной электронной парой. Делокализации электрона благоприятствуют электронодонорные заместители у радикального центра.

2. Парамагнитный центр имеет только неспаренный электрон, делокализации которого способствуют как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители.

В последнее время для классификации свободных радикалов используется также энергетическая характеристика уровня, занимаемого неспаренным электроном. В соответствии с этой классификацией радикалы разделяются на три группы [3]:

1. Радикалы, имеющие электрофильный характер, содержат неспаренный электрон на высшей связывающей орбитали. Такие радикалы склонны переходить в энергетически более выгодное ионное состояние путем захвата электрона.

2. Радикалы, имеющие нуклеофильный характер, содержат неспаренный электрон на низшей разрыхляющей орбитали и стремятся отдать его.

3. Амфотерные радикалы содержат неспаренный электрон на несвязывающей орбитали.

Тиильные радикалы, имеющие неподеленную электронную пару на радикальном центре, судя по их реакционной способности являются электрофилами. Характеристикой относительной стабильности тиильных радикалов может служить величина энергии высших занятых одним электроном молекулярных орбиталей [3].

В настоящем обзоре впервые рассматриваются термические методы генерирования тиильных радикалов из таких простейших источников, как сероводород и его органические производные¹, а также методы высокотемпературного органического синтеза с использованием тиильных радикалов. Эти данные (в основном полученные авторами) предваряет общая информация о путях генерирования, детектирования и свойствах тиильных радикалов, извлеченная ранее при изучении фотохимических и других типов реакций и уже частично приводившаяся в некоторых обзорах и монографиях.

II. ГЕНЕРИРОВАНИЕ, ДЕТЕКТИРОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТИИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

1. Генерирование

Тиильные радикалы обычно возникают при фотолизе, радиолизе и термолизе сероводорода и его органических производных (тиолы, сульфиды, тионитриты и др.). Их также удается генерировать при действии на эти соединения таких инициаторов, как пероксиды, диазосоединения и др. [6, 7].

В целом энергии диссоциации связей S—H, S—C и S—S достаточно высоки (87, 69 и 63 ккал/моль соответственно) по сравнению с энергиями диссоциации других связей (N—N, O—O, Si—Si, Ge—Ge, Sn—Sn, As—H, Sn—H, Sn—C и др.) (табл. 1).

Прочность связей Э—H и Э—C в данной группе периодической системы падает с увеличением атомного номера элемента Э (табл. 1). В соответствии с этим связи S—H и S—C менее прочны, чем связи O—H и O—C, но более стабильны, чем связи Se—H и Se—C соответственно. Связи S—H в алкантиолах прочнее связей CH₂—H в пропилене и толуоле, но слабее связи O—H в алканолах [8].

Прочность связей двух одинаковых атомов неметалла или амфотерного непереходного металла Э—Э в IV группе периодической системы падает с увеличением атомного номера элемента Э. В то же время энергия связей Э—Э элементов III периода V—VII групп периодической системы (P—P, S—S и Cl—Cl) оказывается максимальной в данной группе, что, по-видимому, можно объяснить $p-\pi, d-\pi$ -взаимодействием, вследствие чего эффект отталкивания неподеленных электронных пар теряет свое значение. Благодаря этому связь S—S в органических дисульфиках намного прочнее связей O—O, Se—Se и Te—Te в изоструктурных пероксидах, диселенидах и дитеталлуридах (см. табл. 1).

Строение алкильных групп, связанных с атомом серы в алкантиолах, -сульфиках и -дисульфиках, мало влияет на прочность связей S—H, S—C и S—S. В то же время наличие у атома серы π -электронной системы понижает прочность этих связей [9, 10] (табл. 2).

Разность энергий диссоциации связей C=S и C—S (45 ккал/моль) намного меньше, чем связей C=O и C—O (73 ккал/моль). Поэтому превращения тиильных радикалов в тиокарбонильные соединения обычно не наблюдаются, как это имеет место в случае оксильных радикалов, легко образующих карбонильные соединения.

Стерические препятствия в реакциях с участием тиильных радикалов менее существенны, чем в реакциях с участием оксильных радикалов, так как длина связи C—S (1,81 Å) почти на 30% больше межатомного расстояния C—O (1,42 Å) [1].

У тиильных радикалов сродство к электрону выше, чем у оксильных, что, по-видимому, обусловлено наличием у атома серы вакантных d -ор-

¹ О роли тиильных радикалов в реакциях органических соединений с участием элементной серы, см. в работах [4, 5].

Таблица 1

Средние значения энталпии связей Э—Н, Э—С и Э—Э
неметаллических элементов

Элемент Э	ΔH_{298}^0 , ккал/моль *		
	Э—Н	Э—С	Э—Э
C	99	83 (76)	83 (76)
Si	76	76	46 (42)
Ge	69	57	38
Sn	60	46	39
N	89 (93)	73	21 (27)
P	77 (63)	63	51
As	47	55	43
O	105 (110)	80 (85)	45
S	87	69	63
Se	75	60	48
Te	63	48	36
F	134	116	38
Cl	102	76	58
Br	86	63	46
I	71	43	36

Примечание. Данные взяты из справочников: Веденеев В. И., Гуревич Л. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 215 с. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 134.

* В скобках приведены значения, определенные другими методами.

Таблица 2

Энергия диссоциации (E_D) связей S—Н, С—С, S—S в некоторых органических соединениях серы [9, 10, 11]

Соединение	$E_D(\text{S—H})$, ккал/моль	Соединение	$E_D(\text{S—C})$, ккал/моль	Соединение	$E_D(\text{S—S})$, ккал/моль
HS—H	92,0±1,0	HS—Me	75,0±1,5	HS—SH	66,0±2,0
MeS—H	92,0±1,5	HS—Et	72,0±1,5	MeS—SMe	74,0±2,0
EtS—H	92,0±2,0	HS—Pr	72,0±1,0	AlkS—SAlk	74,0±2,0
AlkS—H	92,0±2,0	HS—Pr-изо	71,0±1,5	FS—SF	61,0±4,0
PhS—H	82,0±1,5	HS—Bu- <i>трет</i>	69,0±1,5	PhS—SH	61,0±1,5
CH ₂ =CHS—H	84,0±2,0	HS—CH ₂ CH=CH ₂	54,3±1,0	PhS—SMe	65,0±1,5
HS ₂ —H	70,0±1,5	HS—CH=CH ₂	83,0±3,0	PhS—SPh	55,0±1,5
AlkS ₂ —H	70,0±1,5	HS—Ph	86,0±2,0	HS ₂ —SH	50,0±2,0
HS ₃ —H	70,0±1,5	HS—CHO	74,0±2,0	HS ₂ —SMe	54,0±2,0
HS _{3+n} —H	70,0±1,5	HS—COMe	73,0±2,0	HS ₂ —SAlk	54,0±2,0
AlkS _{3+n} —H	70,0±1,5	MeS—Me	77,0±1,5	HS ₂ —SPh	44,0±2,0
		MeS—Et	74,0±1,5		
		AlkS—Me	77,0±1,5		
		MeS—CH ₂ Ph	59,4±2,0		
		PhS—Me	67,4±1,5		
		AlkS—Bu- <i>н</i>	71,0±1,5		
		MeS—Ph	89,2±2,0		
		MeS—CN	97,0±1,5		

биталей. Стабилизация тиильных радикалов при низких температурах затруднена, так как они, в отличие от оксильных, легко рекомбинируют (ср. значения энергий связей S—S и O—O, приведенные в табл. 1).

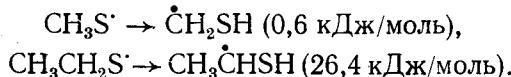
Энталпия образования сульфидрильного радикала HS[·] по различным данным [9, 12—14] колеблется в пределах 31,9—35,0 ккал/моль. Значения дипольных моментов, полученные методом ЭПР, противоречивы (0,62 [15] или 1,47Д [16]). Частоты ν_{SH} и ν_{SD} в ИК-спектрах матрично изолированных в аргоне радикалов HS[·] и DS[·] составляют соответственно 2450,8 и 1847,8 см^{-1} [12]. Потенциал ионизации HS[·] равен 10,5 эВ [12], а его сродство к электрону изменяется в пределах от 53,1 при —273° С до 58,8 ккал/моль при 1527° С [17].

Энталпия образования алкилиильных радикалов понижается с ростом длины и разветвления алкильной цепи от 31 у CH₃S[·] до 15 у

n-C₄H₉S[·] и 11 ккал/моль у *трет*-C₄H₉S[·] [4]. Энтропия и теплотворная способность в этой же последовательности возрастают [18].

Простейший арилтиильный радикал C₆H₅S[·] отличается высоким значением энталпии образования ($\Delta H_{298}^0 = 56,8 \pm 2,0$ ккал/моль) [14]. Энергия его стабилизации (9,6 ккал/моль) близка к энергии стабилизации бензильного радикала (13,5 ккал/моль), но значительно ниже, чем у феноксильного радикала (17,5 ккал/моль) [14].

Методом MNDO рассчитана молекулярная и электронная структуры радикалов CH₃S[·] и C₂H₅S[·], которые имеют C_s-симметрию. Молекулярная орбиталь локализована преимущественно на атоме серы, расположена перпендикулярно к связи C—S и имеет A'-симметрию [19]. Это согласуется с экспериментальными данными, характеризующими MO-тиильных радикалов как π -орбитали. Рассчитаны теплоты реакции перегруппировки атома водорода в радикалах CH₃S[·] и C₂H₅S[·]:



Полученные значения свидетельствуют об экзотермическом характере этих реакций.

Перегруппированные радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SH}$ и $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HSH}$ имеют симметрию C_s, а молекулярная орбиталь расположена перпендикулярно плоскости CSH и имеет A''-симметрию.

2. Детектирование

Алкилтиильные радикалы RS[·] в отличие от алcoxильных RO[·] в жидкой фазе методом ЭПР не могут детектироваться, так как их p -орбитали вырождены, а константы спин-орбитального взаимодействия атома серы имеют большое значение [20, 21]. Спектры ЭПР алкилтиильных радикалов в твердом состоянии имеют достаточно анизотропный g-тензор [22—24], составляющие которого могут значительно различаться в зависимости от строения радикала [25]. В тиильных радикалах, в которых атом серы связан с π -электронной системой (CH₂=CH, C₆H₅ и т. п.), вырождение π -уровней снимается за счет делокализации неспаренного электрона на кратной связи. Их спектры ЭПР могут быть в некоторых случаях зарегистрированы даже в жидких средах. Генерируемый фотохимически 2,4,6-три-(*трет*-бутил)фентиильный радикал представлен в спектре ЭПР синглетной линией ($\Delta\beta=2,89$) при $g=2,0103$ с неразрешенной сверхтонкой структурой от атомов водорода [26]. Этот радикал находится в равновесии с димером ниже 313 К ($\Delta H = -23,3$ ккал/моль). При длительном фотолизе тиофенолов обнаружен очень сложный эффект химически индуцируемой динамической электронной поляризации (CIDEP), который способствует сильному уменьшению сигнала. В ряде случаев при удалении источника облучения высота линий в спектре ЭПР тиильных радикалов внезапно возрастает, а затем медленно падает [27].

В спектре ЭПР дифенилдисульфида, облучаемого УФ-светом при -200°C , зафиксирован сильный сигнал с типично анизотропным g-фактором [28]. g-Тензор почти аксиально симметричен и имеет экстремальные значения $g=2,006$ и $2,012$. Сильная анизотропия g-фактора обусловлена локализацией неспаренного электрона на атоме серы радикала C₆H₅S[·] [28, 29]. Спектр поглощения C₆H₅S[·] содержит полосы 355 и 380 нм, а спектр люминесценции — 374 и 240 нм [30].

Окраска 4-диметиламинофенилтиильного и 4-дифениламинофенилтиильного радикалов заметна еще при -73°C [29].

Тиильные радикалы идентифицируются также методом ЭПР в виде их спин-аддуктов с различными ловушками. Спин-аддукты тиильных радикалов с нитрозосоединениями нестабильны, поэтому детектируются только при непосредственном генерировании их в резонаторе спектрометра [31, 32].

Тиильные радикалы зафиксированы в виде спин-аддуктов с 2-нитропропаном, 2-метил-2-нитрозопропаном, нитрозобензолом, пентаметилнитрозобензолом, нитрозодуролом, 2,4,6-три-(*трет*-бутил)нитрозобензолом, 5,5-диметил-1- Δ -пирролин-*N*-оксидом [33—37].

Тиильные радикалы с высокой скоростью реагируют со стабильными радикалами. Определены константы скорости реакций между пара-замещенными фентиильными радикалами и такими свободными радикалами как ди-(*трет*-бутил)нитроксил (ДВНО $^{\cdot}$) и гальваноксил (Q $^{\cdot}$) [37]. В случае Q $^{\cdot}$ ($\rho^{\pm}=+0,25$) реакция контролируется только стабильностью тиильного радикала, для ДВНО $^{\cdot}$ имеет значение и полярность переходного состояния ($\rho^{\pm}=+0,75$).

Радикал C₆H₅S $^{\cdot}$ с большей скоростью реагирует с пентаметилнитрозобензолом, чем с 2-метил-2-нитрозопропаном или нитрозодуролом [38].

Спектры ЭПР спин-аддуктов тиильных радикалов с 2-метил-2-нитрозопропаном представляют собой триплет с близкими значениями *g*-фактора и константами *a_n*, равными 16,5—18,5 Гс, величина которых характерна только для тиильных радикалов [20, 21, 39—42].

Специфической особенностью этих спин-аддуктов является быстрое исчезновение сигнала с прекращением облучения [43]. *g*-Фактор тиил-алкил(тииларил)нитроксилов больше, чем *g*-фактор свободного электрона [40]. Температура и растворители не оказывают влияния на параметры спектров ЭПР тиилнитроксилов.

3. Химические свойства

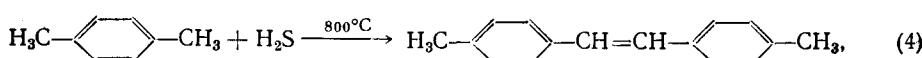
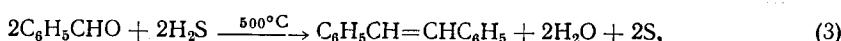
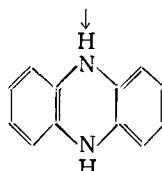
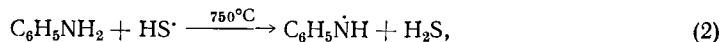
Характерными реакциями тиильных радикалов являются присоединение к кратным связям и отрыв атома водорода от органических молекул. Скорость этих процессов зависит от полярных эффектов вследствие высокого сродства тиильных радикалов к электрону и от прочности связи S—H при их генерировании. В реакциях отрыва атома водорода от углеводородов тиильные радикалы более селективны, чем атом брома или трихлорметильный радикал [44].

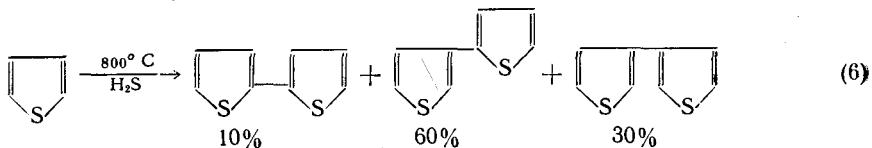
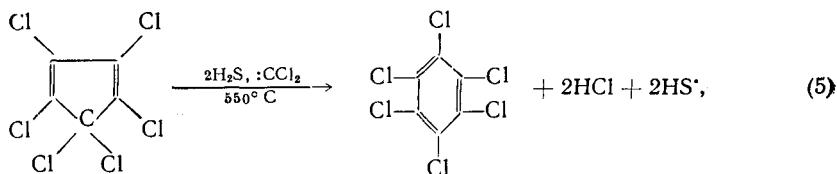
Тиильные радикалы являются переносчиками атомов водорода от молекул к радикалам [45]:



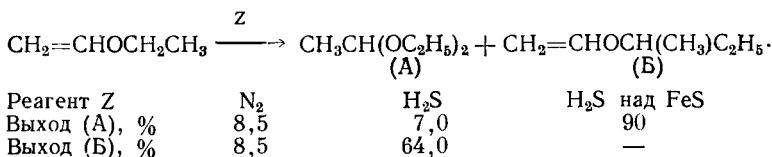
Реакция (1) чувствительна к стерическим затруднениям в молекулах и радикалах. За счет переноса атома водорода тиильные радикалы ускоряют пиролиз углеводородов или даже изменяют его направление [8, 46—52], катализируют декарбонилирование альдегидов [53] и превращение ряда спиртов в кетоны [54]. При температурах выше 450° С в среде сероводорода инициируются термические превращения анилина в 5,10-дигидрофеназин [55], бензальдегида в стильтен [56], *n*-ксилола в 4,4'-диметилстильбен [57], гексахлорцикlopентадиена в гексахлорбензол [58].

Сероводород ускоряет термическую дегидродимеризацию тиофена в изомерные дитиенилы [59] (реакции (2) — (6)):

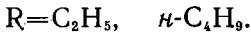
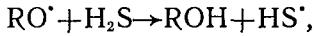




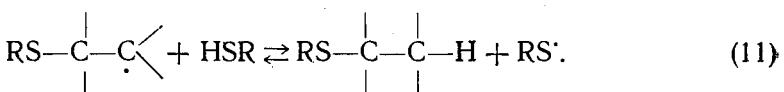
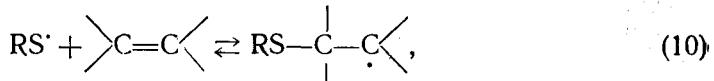
В атмосфере сероводорода этилвиниловый эфир с высокой конверсией превращается преимущественно во втор-бутилвиниловый эфир. Взаимодействие с сероводородом над сернистым железом приводит к почти полной конверсии этилвинилового эфира в диэтилацеталь ацетальдегида [60]:



В системе сероводород—иод разложение винилалкиловых эфиров при 250°C приводит к тритиоацетальдегиду и этанолу [61]. Катализитическое действие иода, по-видимому, заключается в инициировании образования тиильных радикалов [62] (реакция (7)), далее замещающих группу RO в эфире по реакции (8).



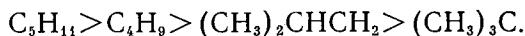
Химические свойства тиильных радикалов наиболее отчетливо отражают их реакции с непредельными соединениями. Свободнорадикальное присоединение сероводорода и тиолов к кратным связям (реакция тиилирования) обычно инициируется пероксидами, азосоединениями, а также радиацией и УФ-облучением [7, 63—78]. Эти реакции подтверждают электрофильную природу тиильных радикалов, так как они атакуют реакционный центр с наибольшей электронной плотностью. Механизм реакции тиилирования описывается следующей общей схемой:



Реакции (9)–(11) не осуществимы при термическом инициировании, по-видимому, из-за низкой термической стабильности образующихся сульфидов, что способствует обратимости процесса [79]. Реакции (10) и (11) заметно экзотермичны, что приводит к быстрому распространению цепи.

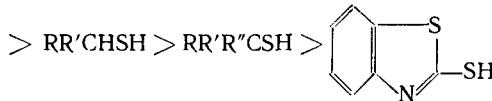
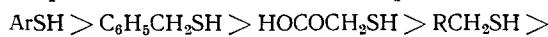
Основное влияние на скорость гомолитического тиилирования оказывает стабильность радикалов RS' , которые стабилизируются электронодонорными заместителями и дестабилизируются электроноакцептор-

ными [80]. Скорость отрыва атома водорода от группы HS в алкантионах уменьшается примерно в 20 раз в следующем порядке изменения природы алкильной группы [45, 81—83].



От тиофенола сульфидрильный атом водорода отрывается в несколько сот раз легче, чем от бутантиола [84].

Способность тиолов генерировать тиильные радикалы количественно оценена по скорости их окисления, которая падает в ряду [85, 86]



В реакциях присоединения к двойной связи реакционная способность радикалов RS^{\cdot} уменьшается в следующем порядке изменения R [84]:

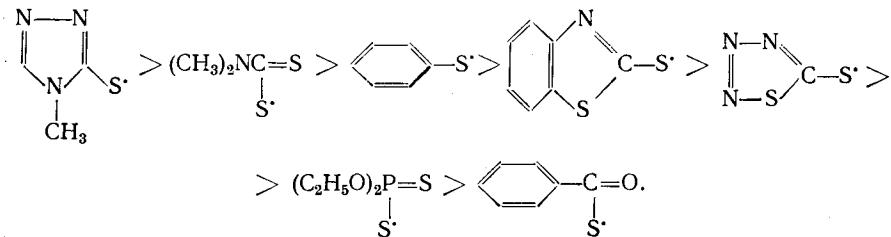


Скорость присоединения арилтиильных радикалов $4\text{-XC}_6\text{H}_5\text{S}^{\cdot}$ к винильным мономерам обратно пропорциональна электронодонорным свойствам пара-заместителей X [87, 88].

Последние стабилизируют фентиильные радикалы в следующем порядке [88]:



Ряд стабильности тиильных радикалов также установлен путем их комплексного элиминирования при реакциях кетодитиалей с трибутилсттаннаном [89].



Тиильные радикалы достаточно легко замещают различные группы, связанные с многовалентными гетероатомами в элементоорганических соединениях [90].

III. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕАКЦИИ ТИИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

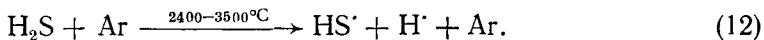
За последние полтора десятилетия проведены широкие исследования высокотемпературных реакций тиильных радикалов с органическими соединениями [91—94]. Они, в частности, показали, что наиболее доступным и перспективным источником тиильных радикалов, далее инициирующих разнообразные термические и органические реакции, является сероводород.

1. Термолиз сероводорода

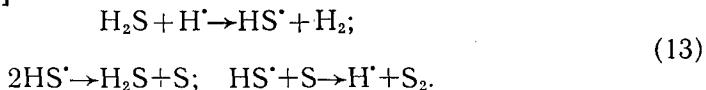
Еще в 1852 г. Клузе [95] установил, что сероводород при нагревании разлагается на составляющие элементы — водород и серу. Этот процесс начинается при $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$ [96], а при $1300\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ становится значительным [97]. При 700°C распадается 0,003% [98], при 930°C — 15—20% [99] и при 1700°C — 83% сероводорода [98]. При 430°C равновесие устанавливается за 10 с, а при 930°C — за 0,4 с [99]. Термолиз сероводорода характеризуется небольшим экзотермическим эффектом [100].



Энергия диссоциации сероводорода на атомы составляет 173 ккал/моль [101]. Изучение термической деструкции сероводорода в ударных волнах при его низких концентрациях в аргоне позволило выявить первую наиболее энергоемкую стадию: диссоциацию на свободные радикалы с участием молекул аргона [102—103]



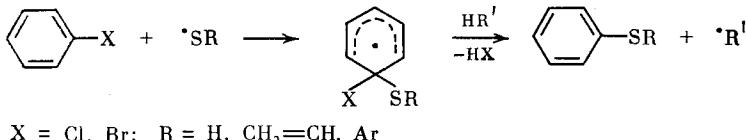
Энергия активации реакции (12) составляет 92 ккал/моль по данным [98] или 74 ккал/моль по данным [103] и близка к энергии диссоциации связи S—H в молекуле сероводорода: 98,3 [104], 95,0 [105], 81,2 [106], 92,0 ккал/моль [9]. Ингибирование термолиза сероводорода оксидом азота [102] и инициирование этого процесса атомарным водородом [102—107] свидетельствуют о его радикальном механизме. Существенную роль при гомолитическом разложении сероводорода играет протекающая с высокой скоростью экзотермическая реакция сероводорода с атомарным водородом. Она и инициирует процесс разложения сероводорода на элементы через стадию генерирования сульфидильных радикалов [107].



Реакция (13) обеспечивает низкую энергию активации (37 ккал/моль) термолиза неразбавленного сероводорода [108], протекающего при 400—1000° С. В этих условиях по молекулярному механизму разложение сероводорода на элементы не осуществляется, ввиду обратимого протекания синтеза H₂S из серы и водорода [109].

2. Газофазные реакции сероводорода с галогенароматическими и гетероароматическими соединениями

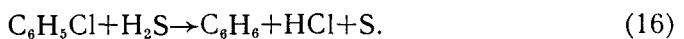
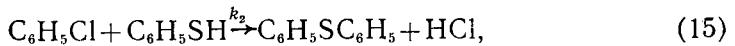
Наиболее подробно изучены термические реакции сероводорода с хлор- и бромзамещенными ароматическими и непредельными углеводородами и их производными. Эти легкодоступные органические соединения отличаются высокой термической стабильностью [110] и низкой реакционной способностью при нуклеофильном тиилировании [111]. Термическим же реакциям ипсо-замещения атома галогена в ароматическом ядре сульфидильными, арил- или винилтиильными радикалами способствует электрофильная природа тиильных радикалов, повышенная электронная плотность на связи C_{sp²}—X (X=Cl, Br), возможность образования промежуточного радикала-аддукта, стабилизированного с участием π-системы ароматического кольца, а также удаление атома галогена в виде термически стабильного галогеноводорода [112].



Такие реакции осуществлялись в стандартных проточных системах (пустотелая кварцевая трубка), по своим размерам моделирующих условия реактора идеального вытеснения.

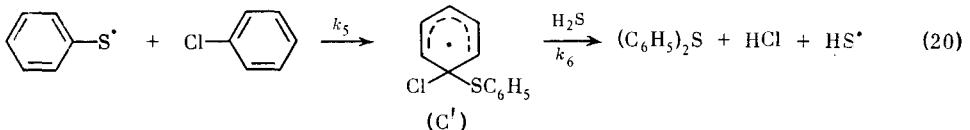
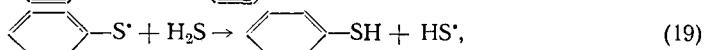
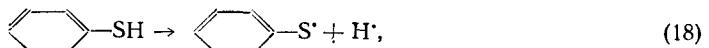
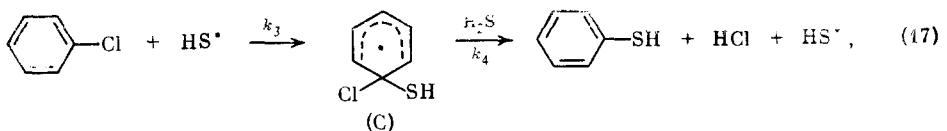
Газофазная реакция сероводорода с хлорбензолом начинается при 550° С и эффективно протекает при 600—700° С (конверсия хлорбензола 40—90 %) с образованием тиофенола, дифенилсульфида и бензола. Их соотношение в значительной степени определяется температурой реакции. Выход тиофенола и дифенилсульфида достигает максимума в узкой температурной области 600—620° С, выше которой существенно ускоряется образование бензола. В этой же температурной области дифенилсульфид частично циклизуется в дифенилтиофен [113, 114]. Избы-

ток сероводорода способствует повышению выхода тиофенола, а избыток хлорбензола повышает выход дифенилсульфида [115—117]. Кинетические кривые характеризуют реакцию хлорбензола с сероводородом как сложный процесс, слагаемый из последовательно-параллельных необратимых реакций. Хлорбензол последовательно через промежуточное образование тиофенола превращается в дифенилсульфид и параллельно восстанавливается в бензол [116].



Условия реакции, приводящие к максимальному выходу тиофенола, оптимизированы методом математического планирования эксперимента [115]. Выход $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ достигает 30% в расчете на исходный и 90% — на прореагировавший хлорбензол при 600—620° С, молярном соотношении $\text{H}_2\text{S} : \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = 3 : 1$ и времени контакта 38—48 с.

Поскольку термолиз хлорбензола с разрывом связи C—Cl при 600° С еще не начинается, а диссоциация сероводорода с образованием тиильных радикалов уже протекает, то на основании кинетических данных механизма образования тиофенола и дифенилсульфида можно представить следующей схемой [118]:



Согласно этой схеме ипсо-замещение атома хлора в ароматическом ядре тиильными радикалами осуществляется по бимолекулярному цепному механизму. Тиильные радикалы генерируются преимущественно в стадиях передачи цепи. Наиболее медленными являются стадии образования радикал-аддуктов (17) и (20). При этом стадия (20), очевидно, является лимитирующей, так как концентрация фентиильных радикалов всегда меньше, чем сульфидрильных. Эта схема подтверждается тем, что алкилхлориды не тиилируются сероводородом в газовой фазе, а только восстанавливаются. Бензол также не реагирует с сероводородом в изученных условиях.

Аррениусовские выражения для констант скоростей образования тиофенола (k_1) и дифенилсульфида (k_2) по реакциям (14), (15) и в результате прямой реакции тиофенола с хлорбензолом (k_2') имеют следующий вид [118]:

$$k_1 = 10^{5.15 \pm 0.9} \exp [(-27.7 \pm 0.37)/RT], \text{ c}^{-1}$$

$$k_2 = 10^{8.30 \pm 0.14} \exp [(-29.0 \pm 0.6)/RT], \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$k_2' = 10^{10.17 \pm 0.63} \exp [(-33.6 \pm 3.0)/RT], \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Энергии активации реакций (14) и (15) близки. Это свидетельствует, что определяющий вклад в энергию активации во всех случаях вносит изменение гибридизации атома углерода связи C—Cl в хлорбензоле

при образовании им активированного комплекса (С) или (С') с тиильным радикалом. Низкие значения энтропии активации свидетельствуют о бимолекулярных механизмах образования тиофенола и дифенилсульфида. Константа скорости образования дифенилсульфида в системе хлорбензол—тиофенол (k_2') примерно в 5 раз выше, чем аналогичная константа, полученная в системе хлорбензол—сероводород.

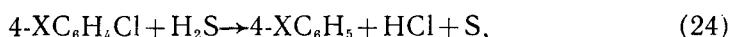
Выражение (21) для константы k_2 , полученное при сопоставлении функциональных тождеств дифференциальных уравнений, описывающих реальный процесс тиилирования хлорбензола (реакции (14) и (15)) и его механизм (реакции (17)–(20)), свидетельствует, что эта константа включает в себя константу скорости лимитирующей стадии (образование активного комплекса (С')) и зависит от соотношения концентраций фентиильного радикала и тиофенола:

$$k_2 = k_5 [C_6H_5S^\cdot] / [C_6H_5SH]. \quad (21)$$

Величина k_2 повышается при прямом взаимодействии хлорбензола с тиофенолом в отсутствие сероводорода. Избыток последнего способствует протеканию реакции (19), за счет чего возрастает концентрация тиофенола (знаменатель в выражении (21)) и уменьшается константа скорости образования дифенилсульфида (k_2). В результате повышается селективность синтеза тиофенола по реакции (14).

Инициаторы и ингибиторы свободно-радикальных реакций соответственно влияют на скорость и направление реакции сероводорода с хлорбензолом. Фенол и циклогексен замедляют эту реакцию, снижая конверсию хлорбензола в 2 раза [116]. Хлорметаны, генерирующие при термодегидратации свободные радикалы и карбены [119], ускоряют стадию образования тиофенола, по-видимому, за счет дополнительного инициирования цепного процесса разложения сероводорода [120]. Увеличение поверхности реакционной зоны снижает конверсию хлорбензола без изменения кинетических закономерностей его реакции с сероводородом, что свидетельствует о ее протекании в объеме.

Стенки реактора способствуют зарождению и гибели тиильных радикалов [116], поэтому материал реактора существенно влияет на скорость реакций (14) и (15). При одинаковом времени контакта конверсия хлорбензола в стальном реакторе примерно на 30% выше, чем в кварцевом. В этом случае соотношение продуктов реакции изменяется в пользу тиофенола и бензола [121]. Очевидно, стенки стального реактора участвуют в образовании радикалов HS^\cdot и $C_6H_5^\cdot$ за счет катализа термодегидратации сероводорода и хлорбензола сульфидами и полисульфидами никеля и хрома [122], образующимися при пассивации поверхности реактора сероводородом. В медном реакторе сероводород с хлорбензолом не реагирует. Аналогично хлорбензолу взаимодействуют с сероводородом в газовой фазе его пара-замещенные 4- X ₆ H_4Cl . Образование при этом соответствующего тиола 4- X ₆ H_4SH и сульфида (4- X ₆ H_4)₂S свидетельствует об осуществлении ипсо-замещения атома хлора тиильными радикалами и подтверждает схему механизма, описываемую реакциями (17)–(20) [123]. При этом протекают следующие реакции:

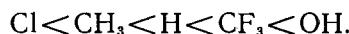


Аналогично реагирует с сероводородом и пентафторхлорбензол, давая C_6F_5SH и $(C_6F_5)_2S$. Оптимальная температура образования тиола и сульфида определяется природой заместителя X (в случае хлорбензола), а также природой бензольного кольца (в случае C_6F_5Cl). Она понижается с увеличением способности связи C—Cl к гомолитической диссо-

циации. Порядок увеличения конверсии хлорпроизводного совпадает с ростом электронной плотности на атоме хлора. В соответствии с этим конверсия 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ при взаимодействии с H_2S , а также физико-химические параметры связи C—Cl изменяются в следующем порядке изменения X:

	OH	<	Cl	<	CF ₃	<	H	<	CH ₃
Заряд Q (Cl), эВ	-0,16	—	0,15	—	-0,17	—	-0,17	—	
ν (ЯКР ^{35}Cl), см ⁻¹	34,9	34,8	34,7	—	34,65	34,5	—		
$\delta^{13}\text{C}$ (C^1) относительно	—	—	—	—	—	—	—	—	
$X = \text{H}$, м. д.	-8,74	—	-1,71	3,88	0,00	—	-3,21	—	
Заряд на атоме C^1 (π), эВ	—	—	-0,04	—	3,03	—	0,00	—	-0,02

Соотношение продуктов тиилирования (тиол/сульфид) существенно зависит от реакционной способности промежуточно образующегося тиола. Оно коррелируется с параметрами электронного строения 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SH}$ и их реакционной способностью, возрастаая в следующем порядке изменения X:



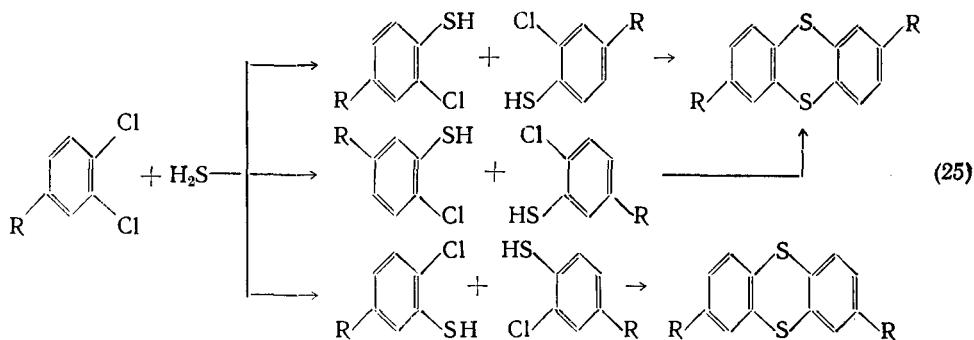
Медленнее всех из пара-замещенных хлорбензола с сероводородом реагирует $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ (ν (ЯКР ^{35}Cl) = 39,4 см⁻¹). При этом соотношение тиол/сульфид в продуктах тиилирования оказывается наивысшим.

Реакционная способность этих тиолов в основном определяется степенью локализации ВЗМО на атоме серы, так как другие параметры электронного строения (потенциал ионизации и заряд на атоме серы) мало зависят от природы заместителя X или бензольного кольца.

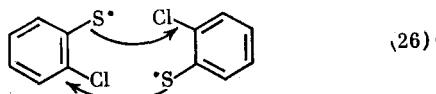
Степень локализации ВЗМО на атоме серы коррелируется только с резонансной составляющей заместителя X, возрастаая с уменьшением его π -донорной способности. Соотношение тиол/сульфид коррелирует симбатно с величиной локализации ВЗМО на атоме серы тиола, уменьшаясь при возрастании π -донорных свойств заместителя X. Таким образом, π -акцепторные заместители X в тиоле 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SH}$ понижают реакционную способность тиола при взаимодействии с исходным хлорпроизводным (схема (23)), а π -донорные повышают ее. С позиции свободно-радикального механизма реакций (22) и (23) образование арилтильного радикала для участия во второй стадии по схеме (20) в условиях конкурентного взаимодействия с H_2S (см. схему (19)) определяется способностью этого радикала к стабилизации.

Полагают, что распределение неспаренного электрона в 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{S}^\cdot$ аналогично распределению ВЗМО в 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SH}$, поэтому π -донорные заместители X стабилизируют арилтильные радикалы, а π -акцепторные—их дестабилизируют, за счет чего в последнем случае радикалы образуются с меньшей скоростью и далее реагируют преимущественно с сероводородом по схеме (19), а не с исходным хлорпроизводным по схеме (20). Исключением является 4-гидрокситиофенол, что связано, очевидно, с автointибиением свободно-радикального процесса в этом случае. Повышенная дегидратирующая активность радикала 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{S}^\cdot$, π -акцепторные заместители X способствуют образованию тиола 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SH}$ по схеме (22) с высокой селективностью (при низкой конверсии исходного хлорида). С наивысшей селективностью образуется $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$. Орто-замещенные хлорбензола реагируют с сероводородом в газовой фазе по иным направлениям, чем пара-замещенные. Основным продуктом тиилирования 2-хлортолуола или хлормезитилена является соответствующий тиол (схема (14)), так как пространственный эффект орто-метильной группы затрудняет взаимодействие 2-метилфентиильного или мезитиильного радикала на стадии образования сульфида по схеме (20) [124].

Из 1,2-дихлор- или 1,2,4-трихлорбензола при взаимодействии с сероводородом образуются соответственно тиантрен или дихлортиантрены согласно схеме (25) [125]:

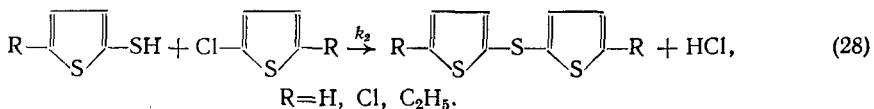
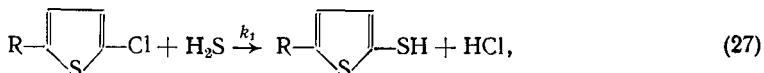


Их образование, по-видимому, обусловлено межмолекулярной циклизацией орто-хлорзамещенных фенильных радикалов, протекающей по схеме (26) с высокой скоростью.



В отличие от *n*-хлорфенола *o*-хлорфенол реагирует с сероводородом более эффективно и с более селективным образованием 2-гидрокситиофенола по схеме (22) [126].

Реакция сероводорода с 2-хлортиофеном, приводящая к 2-тиофентиолу и *бис*-(2-тиенил)сульфиду, протекает при более низких температурах (500—540°C), чем в случае хлорбензола [127].



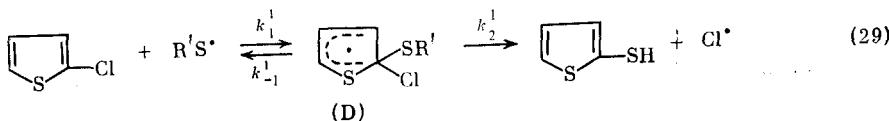
При этом реакция (28), приводящая к сульфиду, протекает с большей скоростью, чем в случае хлорбензола (схема (14)).

Получены аррениусовские выражения для констант скоростей k_1 и k_2 образования 2-тиофентиола и *бис*-(2-тиенил)сульфида (схемы (27)–(28)):

$$k_1 = 10^{14,2 \pm 0,4} \exp [(-52,0 \pm 3,4) \cdot 10^3/RT], \text{ с}^{-1},$$

$$k_2 = 10^{13,8 \pm 0,2} \exp [(-55,7 \pm 2,9) \cdot 10^3/RT], \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Высокое значение энергий активации обеих стадий реакции и величина предэкспоненциального множителя свидетельствуют о ее мономолекулярном механизме. Это может быть обусловлено более быстрой атакой тиильными радикалами HS^\cdot и RS^\cdot поляризованных двойных связей тиофенового кольца и большей стабильностью активированного комплекса (D), который медленно разлагается на лимитирующей стадии по схеме (29) [128]:



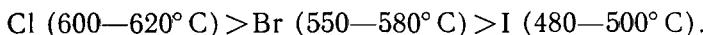
$$\text{R}' = \text{H, R.}$$

5-Этил-2-тиофентиол образуется из 5-этил-2-хлортиофена по схемам (27) и (28) с более высоким, а 5-хлор-2-тиофентиол из 2,5-дихлортиофена — с более низким выходом, чем 2-тиофентиол из 2-хлортиофена. В отсутствие сероводорода 2,5-дихлортиофен при 560—570°C дегидрируется в тетрахлор-3,3'-дитиенил [129].

Реакция сероводорода с бромбензолом начинается при 500° С, т. е. на 50° ниже, чем реакция H_2S с хлорбензолом. При всех изученных температурах конверсия бромбензола выше, чем хлорбензола, а продукты реакции с сероводородом аналогичны. Однако их соотношение и выход различаются [130]. Реакции сероводорода с бромбензолом и его замещенными приводят в основном к соответствующим сульфидам (по схемам, аналогичным (22) — (23)).

Бромпроизводные конденсированных ароматических углеводородов (нафталин, антрацен, фенантрен) реагируют с сероводородом даже в жидкой фазе при 150—250° С [131], образуя только соответствующие сульфиды.

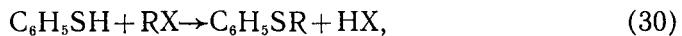
Иодбензол реагирует с сероводородом уже при 480—500° С, превращаясь преимущественно в дифенилсульфид и бензол, кроме них образуются в незначительных количествах тиофенол и дифенилдисульфид. При взаимодействии галогенбензолов с сероводородом оптимальная температура образования тиофенола и дифенилсульфида понижается с увеличением атомного номера галогена:



В этом же порядке возрастает конверсия галогенпроизводного и уменьшается соотношение тиол/сульфид. Такой порядок изменения подвижности галогена находится в соответствии с изменением прочности связи С—Х в галогенбензолах (см. табл. 1) и характерен для радикальных реакций [132]. Фторбензол с сероводородом не реагирует даже при 700° С. Выше этой температуры он частично превращается в смесь изомерныхmono- и дифтордифенилов.

3. Газофазные реакции тиофенола с галогенароматическими и гетероароматическими соединениями

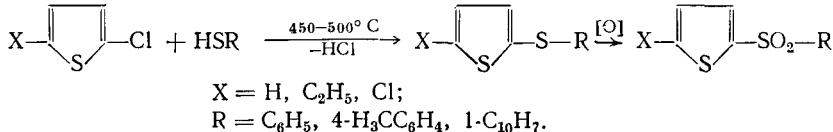
Тиофенол взаимодействует с галогенпроизводными ароматического ряда при 400—600° С прежде всего с образованием несимметричных ароматических сульфидов по общей схеме [133]



R — арил, тиенил, нафтил; X = Cl, Br.

Протеканию реакции (30) благоприятствуют избыток галогенпроизводного и максимально низкая температура. С ростом температуры и концентрации тиофенола ускоряются процессы восстановления галогенпроизводного, обменные реакции и реакции циклизации диарилсульфидов и тиильных радикалов. Реакции тиофенола с орто-замещенными галогенбензолами сопровождаются образованием серосодержащих гетероциклических соединений: так, при взаимодействии тиофенола с 2-хлортолуолом выделен тиоксантен [134], с *o*-дигалогенбензолом — тиантрен [125], с *o*-хлорфенолом — 4-оксидибензотиофен [135].

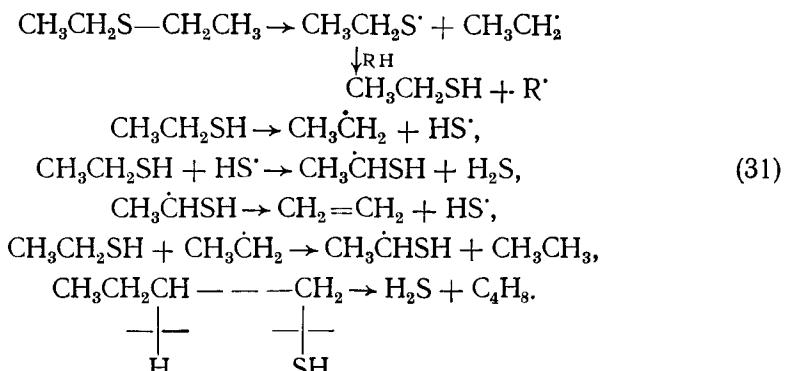
Взаимодействием ароматических тиолов с 2-хлортиофеном и его 5-замещенными впервые были получены многие несимметричные арилтиенилсульфиды [136] (выход 44—76%):



4. Газофазные реакции алкантиолов, диалкилсульфидов и -полисульфидов с галогенароматическими соединениями

В качестве источников тиильных радикалов при их взаимодействии с галогенароматическими соединениями могут использоваться легкодоступные алкантиолы, диалкилсульфиды и -полисульфиды или их смеси.

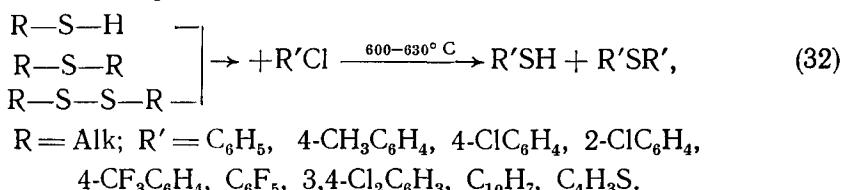
Последние в газовой фазе разлагаются с образованием сероводорода и олефинов по свободно-радикальному механизму с промежуточным генерированием тиильных радикалов [137], например:



$$D_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}}(\text{C}-\text{S}) = 63,5 \text{ ккал/моль};$$

$$D_{\text{H}_2\text{S}}(\text{S}-\text{H}) = \sim 90 \text{ ккал/моль.}$$

Высокотемпературные реакции алкантиолов, диалкансульфидов и дисульфидов с хлорпроизводными бензола, тиофена и нафталина приводят к тем же продуктам тиилирования, что и при использовании сероводорода [138—140]. Это свидетельствует о едином механизме реакций с участием тиильных радикалов согласно схемам (17) — (20).

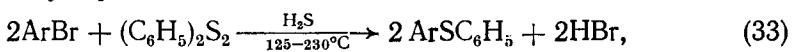


При этом реакции алкантиолов с арилгалогенидами отличаются повышенной селективностью образования тиола $\text{R}'\text{SH}$ (схема (32)). Вероятно, алкены, образующиеся по схеме (31), ингибируют лимитирующую стадию образования сульфида $\text{R}'\text{SR}'$.

IV. ЖИДКОФАЗНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ТИИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Тиильные радикалы могут генерироваться в жидкой фазе из диарилдисульфидов, арентиолов и системы сера — сероводород даже при умеренно высоких температурах (100 — 250°C).

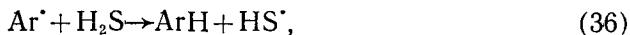
Нагревание дифенилдисульфида с бромаренами при 125 — 230°C в среде сероводорода при атмосферном давлении приводит к соответствующим фениларилсульфидам [141]:



$$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-HOCH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-HOCH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4, \text{C}_{10}\text{H}_7, 2\text{-HOCH}_{10}\text{H}_6.$$

В реакцию (33) практически не вступают хлорарomaticеские соединения и 2-хлортиофен, что обусловлено, по-видимому, высокой прочностью связи $\text{C}-\text{Cl}$, для гомолиза которой температуры кипения исходных реагентов недостаточно. Температура тиилирования бромаренов по схеме (33) уменьшается при введении в бензольное кольцо π -донорного заместителя. Выше этой температуры ускоряются процессы восстановления галогенпроизводного в соответствующий ароматический углеводород. Из дифенилдисульфида параллельно за счет термолиза и гидротиолиза образуются с небольшим выходом тиофенол и дифенилсульфид.

Реакция (33) инициируется свободными радикалами, образующимися при термолизе исходных соединений:



При взаимодействии свободных радикалов с H_2S по реакциям (34)–(36) образуются тиофенол и продукты восстановления Br^\cdot и Ar^\cdot . В реакции последних с тиофенолом, являющимся более сильным Н-донором, чем сероводород, генерируются фентиильные радикалы, ответственные за цепной процесс тиилирования $ArBr$ по схеме (20).

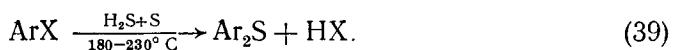
Радикалы $C_6H_5S^\cdot$ в реакции (33) играют роль переносчиков атомов водорода от сероводорода к радикалам Br^\cdot и Ar^\cdot .

При нагревании тиофенола с арилбромидами также образуются соответствующие фениларилсульфиды (см. схемы (37), (38) и (20)) [142]. Однако в реакцию с тиофенолом вступает более ограниченное количество бромидов. Это обусловлено недостаточно высокой температурой кипения реакционной смеси (температура кипения тиофенола $180^\circ C$).

На основе реакций Ph_2S (в среде H_2S или тиофенола) с $ArBr$ разработаны достаточно простые методы синтеза фениларилсульфидов.

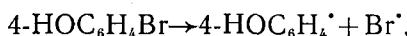
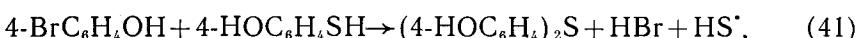
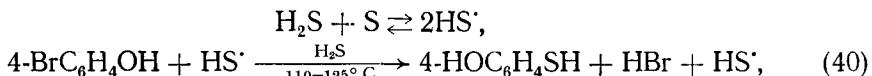
2-Тиофентиол и 1-тионафтол с арилбромидами в жидкой фазе соответствующих сульфидов не образуют. Исходные бромиды лишь восстанавливаются в соответствующие ароматические углеводороды, а тиолы при этом превращаются в симметричные сульфиды. Это свидетельствует о том, что 2-тиофентиильный и 1-нафтилильный радикалы являются более слабыми переносчиками атомов водорода, чем фентиильный. В целом же это нарушает процесс, приводя к обрыву цепи передачи.

Сульфидрильные радикалы HS^\cdot могут генерироваться при взаимодействии элементной серы с сероводородом даже при 110 – $230^\circ C$. Так, 1-хлорнафталин, 1,4-хлорбромбензол, 4-бромтолуол реагируют по схеме (39) с системой сера — сероводород при 180 – $230^\circ C$, образуя соответствующие диарилсульфиды с выходом 8–88% [143]:



Реакция 4-бромфенола с системой $S + H_2S$ протекает уже при 110 – $125^\circ C$, завершаясь через 2 ч образованием бис-(гидроксифенил)сульфидов и фенола.

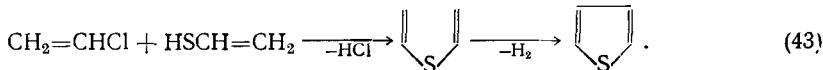
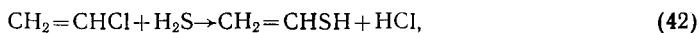
При $200^\circ C$ в этом же направлении реагирует с сероводородом и серой и 4-хлорфенол, однако реакция завершается через 45 ч. 2-Бромфенол взаимодействует с системой $S + H_2S$ медленнее, чем 4-бромфенол, и при более высокой температуре ($200^\circ C$) [144].



Природа атома галогена в молекулах арилгалогенидов влияет на скорость и направление жидкофазной реакции арилгалогенидов с системой $S + H_2S$ таким же образом, как и на скорость реакции их с газообразным сероводородом. Это подтверждает, что в присутствии серы из сероводорода генерируются радикалы HS^\cdot , которые в мягких условиях реагируют с галогенаренами по схемам (40) и (41).

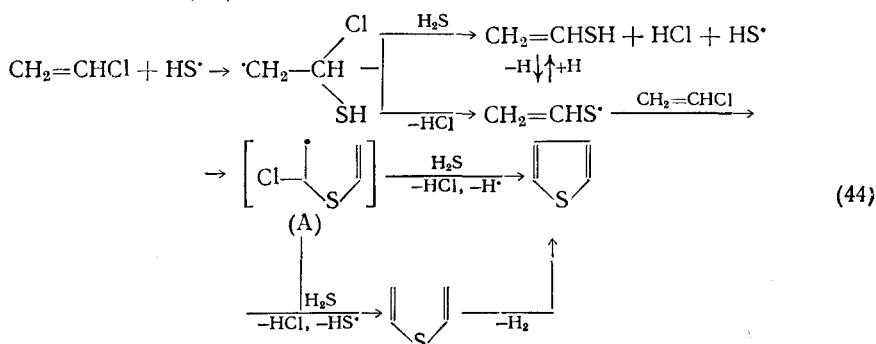
V. РЕАКЦИИ СЕРОВОДОРОДА, ТИОЛОВ, ДИАЛКИЛСУЛЬФИДОВ И -ПОЛИСУЛЬФИДОВ С ГАЛОГЕНАЛКЕНАМИ

При 400—550°С сероводород конденсируется с галогеналкенами. Простейший из них — хлористый винил — реагирует с сероводородом при 530—550°С с образованием винилтиола и тиофена. При избытке сероводорода винилтиол является основным продуктом реакции (выход 60%), при избытке хлористого винила в основном образуется тиофен (выход 60—80%) [145]:



На выходе из газовой фазы винилтиол стабилизируют, охлаждая его до —70°С, и после чего при быстром размораживании анализируют [146]. При комнатной температуре он быстро тримеризуется.

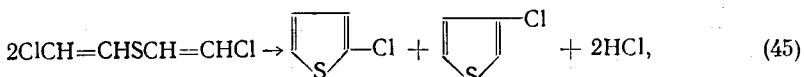
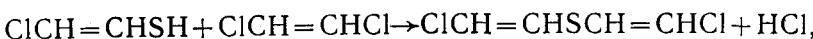
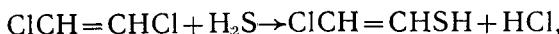
Реакции (42) и (43) протекают с участием тиильных радикалов, которые присоединяются к углеродному атому двойной связи галогенолефина, связанным с атомом галогена. Это приводит к ипсо-замещению последнего по схеме (44):

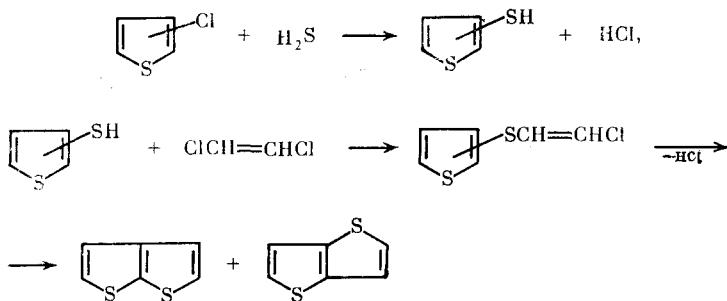


Первичный продукт реакции (44) — винилтиол — термически генерирует винилтиильный радикал, который далее начинает цепной процесс тиилирования хлористого винила. Тиофен при этом может быть продуктом циклизации радикал-аддукта (A) или дивинилсульфида. Схема (44) подтверждается тем, что ни этилен, ни ацетилен в аналогичных условиях с сероводородом не реагируют. Подтверждением служит также направление реакции дихлорэтиленов с сероводородом и его органическими производными (см. ниже).

В отличие от хлористого винила бромистый винил реагирует с сероводородом при 450—500°С, образуя лишь винилтиол независимо от условий реакции [147]. Это может быть обусловлено ингибирующим действием бромистого водорода, выделяющегося в ходе реакции. Являясь более сильным донором водорода, чем сероводород, он быстро реагирует с винилтиильным радикалом, за счет чего последний не участвует в стадиях реакции (44), приводящей к тиофену.

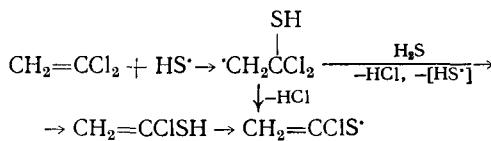
Реакции дихлорэтиленов с сероводородом в основном протекают по схемам (42)–(44). При этом, однако, образуется смесь сераорганических соединений, что обусловлено вторичными превращениями лабильных интермедиатов. Взаимодействие 1,2-дихлорэтилена с сероводородом иллюстрируется схемой (45), объясняющей образование всех наблюдавшихся продуктов реакции [148]:





Избыток 1,2-дихлорэтилена способствует преимущественному образованию 2- и 3-хлортиофена, выход которых достигает 30—35%.

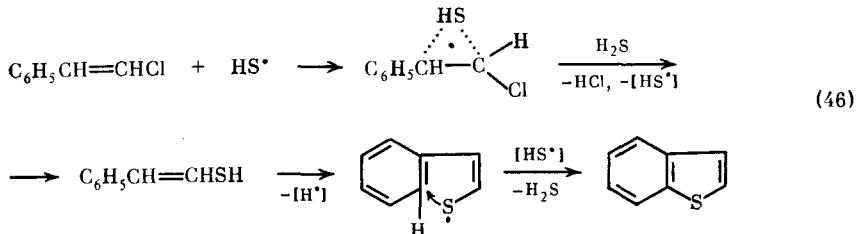
По схемам, аналогичным (45), из 1,1-дихлорэтилена и сероводорода при 470—550°С образуется смесь 2- и 3-хлортиофена, тиофен, 2- и 3-тиофентиол, тиенотиофены и винилсульфиды [149]. Однако получающиеся при этом сульфиды содержат атом хлора не в β -, а в α -положении к атому серы. Это указывает, что первичным продуктом реакции 1,1-дихлорэтилена с сероводородом является α -хлорвинилтиол, генерирующий α -хлорвинилтиильный радикал, ответственный за формирование всех дальнейших продуктов реакции.



В данном случае однозначно доказывается регионарность термического присоединения тиильных радикалов к галогеналкенам, а именно к углеродному атому, связанному с атомом галогена.

Трихлорэтилен в газовой фазе не образует с сероводородом серосодержащих соединений [150]. Реакция тетрахлорэтилена с сероводородом при 450°C приводит к тетрахлортиофену (выход 75%), однако протекает медленнее, чем в случае других хлоролефинов, имеющих поляризованные кратные связи [151].

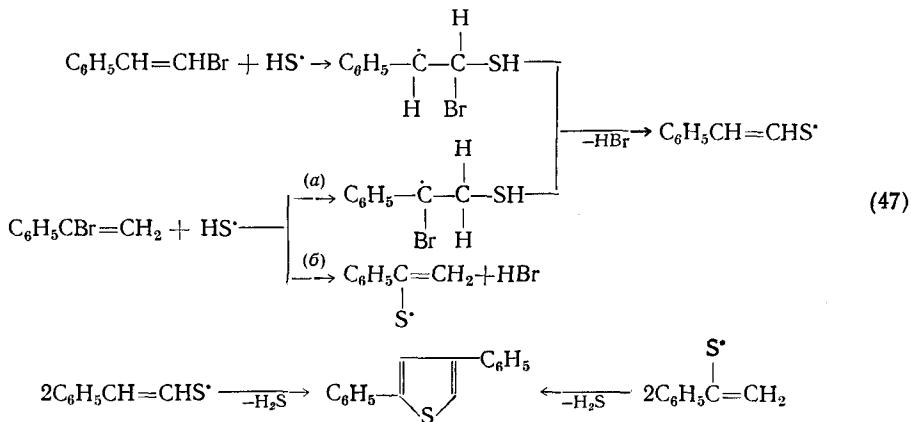
Практически единственным продуктом реакции β -хлорстирола с сероводородом при 600°C является бензо[*b*]тиофен (выход 85%). Первоначально образующийся 2-фенилвинилтиол легко генерирует 2-фенилвинилтильный радикал (стабилизированный за счет π,π -сопряжения кольца и краткой связи), который с высокой скоростью подвергается внутримолекулярной конденсации в бензотиофен [152, 153]:



Вместо β -хлорстирола в реакцию (46) можно ввести его предшественник в газовой фазе — α,β -дихлорэтилбензол, а вместо сероводорода — низшие алкантионы.

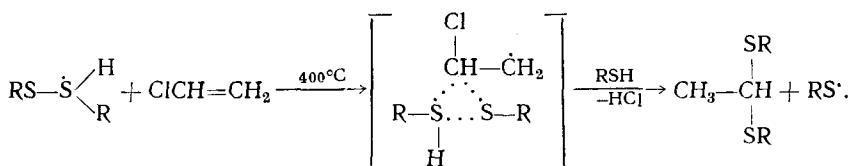
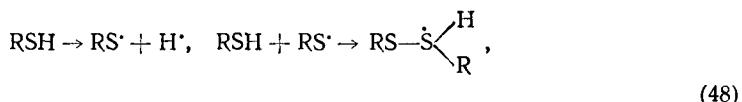
В жидкой фазе кипящий β -хлорстирол с сероводородом не реагирует, в то время как α - и β -бромстиролы взаимодействуют с сероводородом в жидкой фазе уже при $150-170^{\circ}\text{C}$, давая в основном 2,4-дифенилтиофен (выход 37%). По-видимому, в жидкой фазе фенилвинилтиильные радикалы подвергаются лишь межмолекулярной конденсации, приводящей к одному и тому же продукту реакции (47) — 2,4-дифенилтиофену [154] (сказывается эффект клетки и достаточно высокая в момент образования

ния концентрация радикалов):



В газовой фазе из β -бромстирола и сероводорода бензотиофен образуется с выходом 76%, а из α -бромстирола — с выходом 9%. В последнем случае частично генерируется β -фенилвинилтиильный радикал, однако такое направление атаки тиильным радикалом HS^{\cdot} молекулы галогенолефина даже в данном случае, когда образуется радикал-аддукт бензильного типа, реализуется лишь в незначительной степени (схема (47), путь (б) предпочтительнее пути (а)).

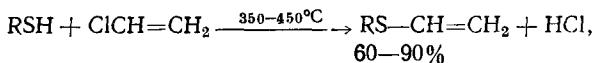
Органические производные сероводорода (тиолы, диалкилсульфиды и -дисульфиды) реагируют с галогеналкенами как в газовой, так и в жидкой фазе. Продуктами их реакций с хлористым винилом при 400°C являются 1,1-бис-(алкилтио)этаны (выход 10—33%), образующиеся за счет предварительной термической конденсации алкилтиильных радикалов с исходным сернистым реагентом по схеме (48) [155]:



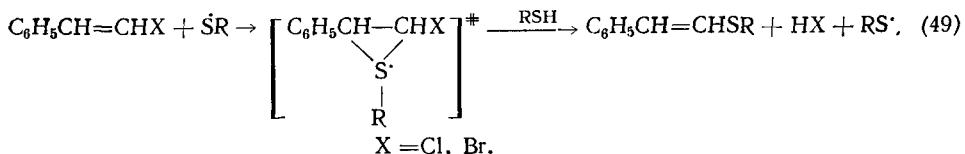
Алкилвинилсульфиды при этом не являются промежуточными продуктами при образовании дитиоацеталей, так как термическое присоединение к ним алкантиолов в аналогичных условиях приводит к обычным антимарковниковским аддуктам. Превращения же 1,2-бис-(алкилтио)-этанов в этих условиях в изомерные дитиоацетали также не наблюдается.



Газофазные реакции хлористого винила с ароматическими тиолами и 2-тиофентиолом приводят к соответствующим арилвинилсульфидам или 2-тиенилвинилсульфиду соответственно. Селективному протеканию реакции способствует большой избыток хлорпроизводного [156].

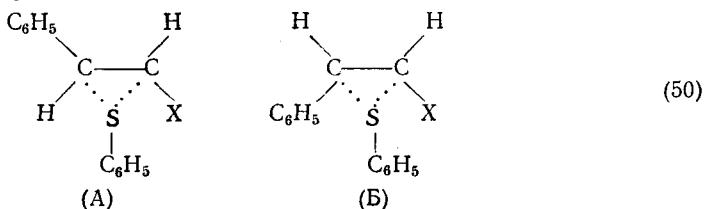


Ароматические тиолы и 2-тиофентиол реагируют с β -хлор- и β -бромстиролом в жидкой фазе уже при 80—160°C с образованием 1-фенил-2-арил- или 1-фенил-2-тиенилтиоэтенов соответственно (выход 70—95%) [157]:

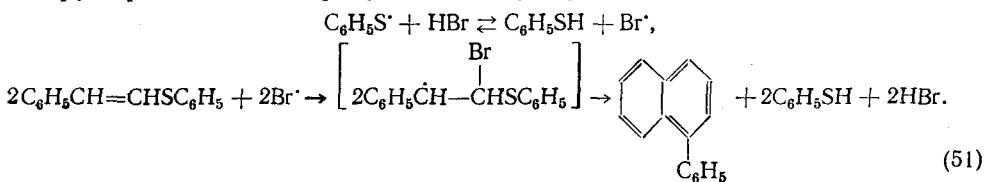


Реакция (49) начинается уже при 80°C и эффективно протекает при $140\text{--}160^{\circ}\text{C}$.

При 80–100°С в реакцию (49) вступает только *транс*-изомер β -галогенстиролов, а при 140–160°С реагируют оба изомера. Процесс протекает строго стереоспецифично, что, по-видимому, обусловлено стабилизацией радикала-аддукта с участием β -фенилтиогруппы. При этом из *транс*-изомера β -галогенстирола образуется переходное состояние (A), стерически менее напряженное, чем (B).



Тиофентиол реагирует с β -бромстиролом медленнее, чем с β -хлорстиролом, что обусловлено ингибирующим действием бромистого водорода, который выступает в роли перехватчика тиильных радикалов и инициирует разложение образующегося сульфида по схеме (51):

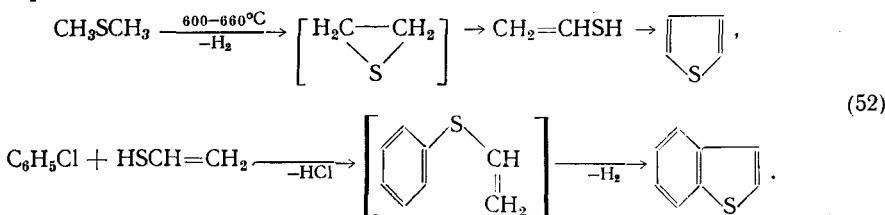


По схеме (51), в частности, получены 1-фенил-2-нафтилтиоэтен и 1-фенил-2-тиенилтиоэтен.

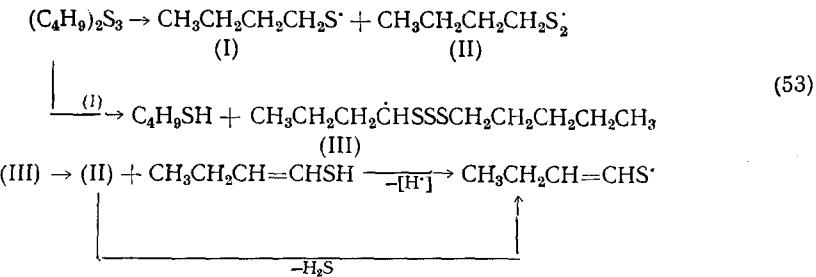
VI. ТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИОФЕНА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И АНАЛОГОВ

Изучение термических превращений тиильных радикалов, генерируемых из различных типов органических соединений серы, позволило разработать разнообразные методы синтеза тиофена, бензотиофена, дibenзотиофена, тиантрена, тиоксантина и других сернистых гетероциклов. Все они основаны на термических циклизациях и конденсациях различных типов α, β -ненасыщенных тиильных радикалов [158]. Некоторые из этих методов уже упоминались выше в гл. III.

Тиофены являются продуктами термолиза диалкилсульфидов, которые разлагаются по единому механизму, включающему стадию генерирования винилтиола. Образующийся из последнего винилтиильный радикал подвергается межмолекулярной конденсации в тиофен согласно, например, схеме (52) [159, 160]:

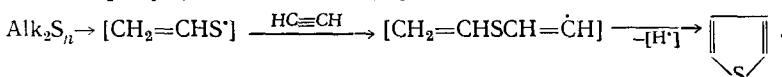


Тиофен образуется также при пиролизе винилсульфидов и диалкилполисульфидов [161, 162]. Наиболее селективно при этом в тиофен термолизуются дибутилполисульфиды (C_4H_9)₂ S_n [162].

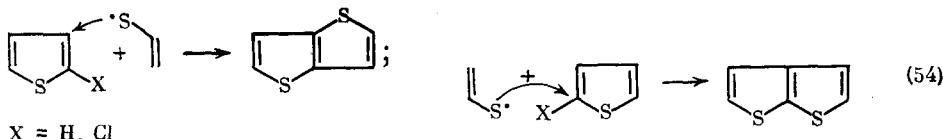


При $n=3$ максимальный выход тиофена достигает 43% при 500—520° С. Согласно схеме (53) именно молекула трисульфида является наиболее богатым источником бутенилтиильтных радикалов, которые далее циклизуются в тиофен [161].

Эффективной ловушкой винилтиильных радикалов является ацетилен. Его соптермолиз при 470–520° С с низкими диалкилполисульфидами приводит к тиофену (выход до 62%) [169]:

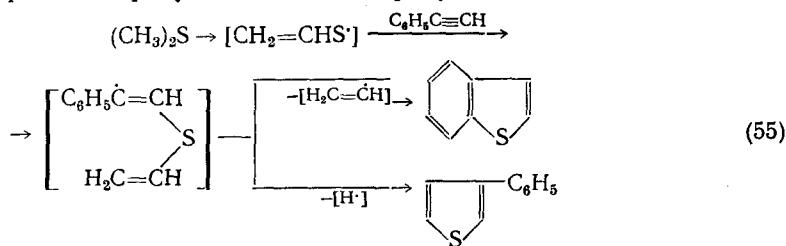


Наряду с тиофеном при этом образуются два изомерных тиенотиофена, по-видимому, за счет взаимодействия винилтильного радикала с тиофеновым кольцом (соотношение 1 : 1):

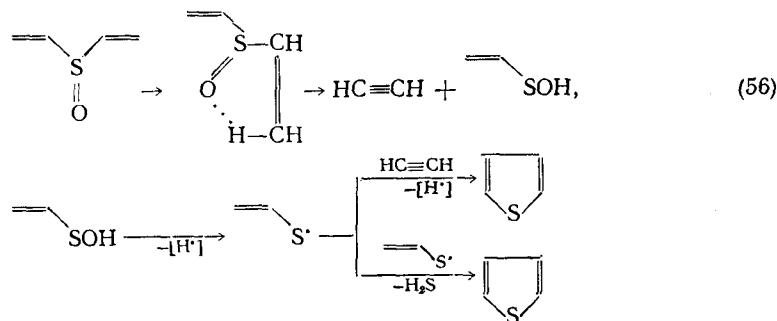


При соллермализации 2-хлортиофена со смесью диэтилполисульфидов также (по схеме (54)) образуется смесь изомерных тиенотиофенов, однако в ней преобладает $[2,3-b]$ -изомер [164]. Это подтверждает преимущественную атаку тиильного радикала на sp^2 -гибридизованный атом углерода, связанный с атомом галогена.

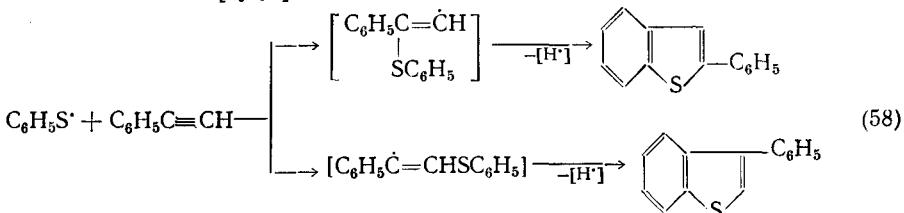
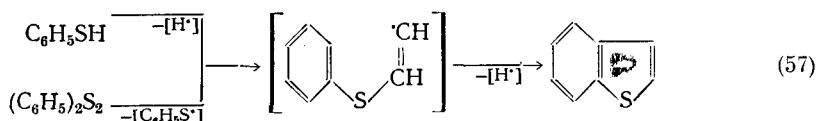
Сотермолиз при 450–500°C фенилацетилена с диметилсульфидом приводит к 3-фенилтиофену и бензо[*b*]тиофену по схеме (55) [165]:



Основным продуктом газофазного термолиза дивинилсульфоксида является тиофен, максимальный выход которого (60%) достигается при 400°C [166]. Схема механизма реакции (56) включает стадию генерирования винилтиильтных радикалов:



Тиофенол реагирует с ацетиленом при 550—590° С, а дифенилдисульфид — при 500° С с селективным образованием бензо[*b*]тиофена. Продуктами реакции фенилацетилен с дифенилдисульфидом являются 2- и 3-фенилбензо[*b*]тиофены (соотношение 1 : 1,5). Схемы механизма реакций (57), (58) включают стадии генерирования и присоединения фенильных радикалов [167]:



VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе изучения термического генерирования и реакционной способности тиильных радикалов установлены следующие закономерности:

1. Генерируемые из сероводорода и его органических производных радикалы HS^+ , $\text{CH}_2=\text{CHS}^+$ и ArS^+ легко вступают в реакции *ipso*-замещения атома галогена, связанного с sp^2 -гибридизованным атомом углерода.

2. Алкилтиильные радикалы к таким превращениям не способны. Однако они термически конденсируются с алкантиолами, dialкилсульфидами и -дисульфидами с образованием соответствующих сульфурильных радикалов RS_nR_2^+ . Последние в газовой фазе фиксируются галогенолефинами, образуя дитиоацетали.

3. Винилтиильные радикалы в газовой фазе подвергаются внутри- или межмолекулярной циклизации в гетероциклические соединения ряда тиофена и бензотиофена.

4. Эффективными ловушками тиильных радикалов являются ацетилен и фенилацетилен. Сульфидильные радикалы HS^+ в газовой фазе с алкинами, алкенами и аренами не реагируют, но легко присоединяются к кратным связям галогеналканов и галогенаренов.

Найденные закономерности термических реакций тиильных радикалов с органическими соединениями имеют существенное значение для выяснения механизма образования сернистых компонентов нефтей, углей, сланцев и природного газа, а также продуктов их термической переработки.

На основе изученных реакций тиильных радикалов разработаны многочисленные методы синтеза разнообразных органических соединений серы. Многие из них могут быть осуществлены в промышленном масштабе с использованием легкодоступных полупродуктов и сернистых отходов нефтехимической, углехимической, химической, газовой и целлюлозно-бумажной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baldoock R. W., Hudson P., Katritzky A. R. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 1422.
2. Walter R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 1923.
3. Танасейчук Б. С., Томилин О. Б., Бутин К. П. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 241.
4. Воронков М. Г., Вязанкин Н. С., Дерягина Э. Н. и др. Реакции серы с органическими соединениями. М.: Наука, 1979. 363 с.
5. Voronkov M. G., Vyasankin N. S., Deryagina E. N. et al. Reactions of sulfur with organic compounds. N. Y.: Plenum Press, 1986. 385 с.
6. Kice J. L. // Free Radicals / Ed. J. K. Kochi. N. Y.: Wiley, 1974. V. 2. P. 711.

7. Уолинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. 350 с.
8. Kouman E. C.//*Pure and Appl. Chem.* 1967. V. 15. P. 81.
9. Benson S. M.//*Chem. Rev.* 1978. V. 78. P. 23.
10. Colussi A. J., Benson S. M.//*Intern. J. Chem. Kinetic.* 1977. V. 9. P. 295.
11. Franklin J. L., Lumpkin H. E.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 1023.
12. Palmer T. F., Lossing F. P.//*Ibid.* 1962. V. 84. P. 4661.
13. Балебанов А. В., Бутылин Б. А., Животов В. К. и др.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 657.
14. Mackl H.//*Tetrahedron*. 1963. V. 19. P. 1159.
15. Byfleet C. R.//*Mol. Phys.* 1971. V. 20. P. 271.
16. Carrington A., Levy D. H., Miller T. A.//*J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. P. 3801.
17. Ansdell D. A., Page F. M.//*Trans. Faraday Soc.* 1962. V. 58. P. 1084.
18. Fine D. H., Westmore J. B.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1969. P. 273.
19. Glidewell Ch.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1984. P. 407.
20. Gilbert B. C., Lane H. A. H., Norman P. O. C. et al.//*Ibid.* 1975. P. 892.
21. Studies in organic chemistry. 19. Organic sulfur chemistry theoretical and experimental advances./Eds F. Bernardi et al. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier, 1985. 485 p.
22. Kou W. W. H., Box H. C.//*J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 3060.
23. Box H. C., Budzinski E. E.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1976. P. 553.
24. Nelson D. J., Petersen R. L., Symons M. C. R.//*Ibid.* 1977. P. 2005.
25. Akasaka K.//*J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 1182.
26. Runde W., Sheffler K.//*Angew. Chem. Intern. Ed.* 1965. V. 4. P. 243.
27. Griller D., Barclay L. R. C., Ingold K. U.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 6151.
28. Schmidt U., Müller A.//*Angew. Chem.* 1963. B. 75. S. 299.
29. Schmidt U., Müller A., Markau K.//*Chem. Ber.* 1964. B. 97. S. 405.
30. Fussell P. G.//*J. Phys. Chem.* 1975. V. 19. P. 1353.
31. Фрейдлина Р. Х., Кандорд И. И., Гасанов Р. Г.//*Успехи химии.* 1978. Т. 47. С. 508.
32. Lagercrantz C., Forschult S.//*Nature.* 1968. V. 218. P. 1274.
33. Grossi L., Lunazzi L., Placucci G.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1983. P. 1831.
34. Terabe S., Kunema K., Kanaka R.//*Ibid.* 1973. P. 1252.
35. Terabe S., Kanaka R.//*Ibid.* 1973. P. 369.
36. Terabe S., Kanaka R.//*Ibid.* 1972. P. 2163.
37. Nakamura M., Ito O., Matsuda M.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 698.
38. Ito O., Matsuda M.//*Ibid.* 1983. V. 105. P. 1937.
39. Leaver I. H., Ramsay G. C.//*Tetrahedron*. 1969. V. 25. P. 5669.
40. Wargon J. A., Williams F.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1975. P. 947.
41. Leaver I. H., Ramsay G. C., Suzuki E.//*Austral. J. Chem.* 1969. V. 22. P. 1891.
42. Leaver I. H., Ramsay G. C.//*Ibid.* 1969. V. 22. P. 1899.
43. Гасанов Р. Г., Петрова Р. Г., Фрейдлина Р. Х.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 874.
44. Pryor W. A., Gojon G., Church D. F.//*J. Org. Chem.* 1978. V. 43. P. 793.
45. Pryor W. A., Kneipp K. G.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 5584.
46. Large J. F., Martin R., Niklause M.//*C. r. Acad. Sci. C.* 1972. Т. 274. Р. 322.
47. Scacchi G., Baronnet F., Martin R. et al.//*J. Chem. Phys.* 1968. V. 65. P. 1671.
48. Дудоров В. В., Енгулатов Ю. И., Минкук Ф. Ф.//*Журн. прикл. химии.* 1978. Т. 51. С. 142.
49. Reblick C.//*Ind. and Eng. Chem. Fundam.* 1981. V. 20. P. 54.
50. Richard C., Boiveau A., Martin R.//*Intern. J. Chem. Kinetic.* 1980. V. 12. P. 921.
51. Gousty Y., Martin R.//*React. Kinet. Catal. Lett.* 1974. V. 1. P. 189.
52. Стариков И. М., Фахриев А. М.//*Изв. вузов.* 1977. Т. 20. С. 49.
53. Harris E. F. P., Waters W. A.//*Nature.* 1952. V. 170. P. 211.
54. Huysler E. S., Kellogg R. M.//*J. Org. Chem.* 1953. V. 14. P. 221.
55. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н.//*Химия гетероциклических соединений.* 1977. С. 270.
56. Сухомазова Э. Н., Банникова О. Б., Дерягина Э. Н. и др.//*Журн. орган. химии.* 1977. Т. 13. С. 2622.
57. Сухомазова Э. Н., Калихман И. Д., Дерягина Э. Н. и др.//*Там же.* 1979. Т. 15. С. 662.
58. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Шагун Л. Г. и др.//*Там же.* 1983. Т. 19. С. 2207.
59. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. и др.//*Химия гетероциклических соединений.* 1976. С. 1186.
60. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Якубов А. Р. и др.//*Журн. орган. химии.* 1983. Т. 19. С. 2454.
61. Корчевин Н. А., Якубов А. Р., Дерягина Э. Н. и др.//*Там же.* 1985. Т. 21. С. 902.
62. Hwang R. J., Benson S. W.//*Intern. J. Chem. Kinetic.* 1979. V. 11. P. 579.
63. Natarajan L. V., Lemke R. R., Kuntz R. R.//*J. Photochem.* 1981. V. 15. P. 13.
64. Church D. F., Giesecker G. J.//*J. Org. Chem.* 1975. V. 40. P. 536.
65. Лишанский И. С., Виноградова Н. Д., Зак А. Г. и др.//*Журн. орган. химии.* 1974. Т. 10. С. 493.
66. Кнунянц И. Л., Фокин А. В.//*Успехи химии.* 1950. Т. 19. С. 545.
67. Прилежаева Е. Н., Шостаковский М. Ф.//*Там же.* 1963. Т. 32. С. 897.
68. Griesbaum X.//*Angew. Chem.* 1970. B. 82. S. 276.
69. Вилданская А. И., Сулимов И. Г., Раль К. Б.//*Журн. орган. химии.* 1989. Т. 5. С. 1326.
70. Saegusa T., Kobayashi S., Ito Y.//*J. Org. Chem.* 1970. V. 35. P. 2118.

71. *Pallaud J.-F., Pallaud R.*//C. r. Acad. Sci. C. 1970. V. 270. P. 2150.
72. *Pabiot J.-M., Pallaud R.*//*Ibid.* 1970. V. 271. P. 150.
73. *LeBel N. A., Czaya R. F., DeBoer S.*//J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 3112.
74. *Cristol S. T., Kellman R.*//*Ibid.* 1971. V. 36. P. 1866.
75. *Хорлина М. Я., Шварц И. А., Достовалова В. И. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2009.
76. *Schlosser A., Philipp F., Mickler W. et al.*//Chem. Ber. 1980. B. 113. S. 1053.
77. *Kharasch M. S., Fuchs C. H.*//J. Org. Chem. 1948. V. 13. P. 97.
78. *Heiba El-A.*//*Ibid.* 1966. V. 31. P. 776.
79. *Balla R. J., Weiner B. R., Nelson H. H.*//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 4804.
80. *Maurin J., Paris R.*//C. r. Acad. Sci. 1950. V. 231. P. 1297.
81. *Russel K. E.*//J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 437.
82. *Brook A. G., Anderson R. J., Tission Von Patot J.*//Can. J. Chem. 1958. V. 36. P. 159.
83. *Ewald A. H.*//Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 792.
84. *Pallen R. H., Sivertz C.*//Can. J. Chem. 1957. V. 35. P. 723.
85. *Kharasch M. S., Nudenberg W., Mantell G. J.*//J. Org. Chem. 1951. V. 16. P. 524.
86. *Kharasch M. S., Nudenberg W., Kawahara F.*//*Ibid.* 1955. V. 20. P. 1550.
87. *Natarajan L. V., Lembke R. R., Kuntz R. R.*//J. Photochem. 1981. V. 15. P. 13.
88. *Ito O., Matsuda M.*//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 5732.
89. *Ueno Y., Viyano T., Okawara M.*//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 443.
90. *Ингольд К., Робертс К.* Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974. 255 с.
91. *Voronkov M. G., Deryagina E. N.*//Phosphorus and Sulfur. 1979. V. 1. P. 123.
92. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н.*//Фундаментальные исследования СО АН СССР. Новосибирск: Наука, 1977. С. 187.
93. *Voronkov M. G., Deryagina E. N.*//VIII Международ. симпоз. по химии органических соединений серы: Сб. пленарных докл.; Topics of Sulfur Chem.. 1978. Р. 363.
94. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н.*//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 69.
95. *Cluzel C.*//Ann. chim. 1812. V. 84. P. 166.
96. *Myers J.*//Ann. Chem. Pharm. 1871. B. 159. S. 124.
97. *Berthelot M.*//C. r. Acad. Sci. 1905. V. 140. P. 1153.
98. *Nagashima S.*//Tokyo-toritsu Kogyo Gijutsu Senta Kenkyu hokoku. 1976. V. 6. P. 107; C. A. 1978. V. 89. 95861.
99. *Raymont M. E. D.*//Hydrocarbon Process. 1975. V. 54. P. 139.
100. *Новиков Г. И.*//Химия и хим. технологии. 1980. № 15. С. 45.
101. *Cross P. C.*//J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 168.
102. *Higashihara T., Saito K., Yumatira H.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. P. 965.
103. *Boushman C. T., Dodge L. G.*//XVI Intern. Symp. Combust. Cambridge: Mass, 1976. P. 971; РЖХим. 1978. 15B1093.
104. *Dibeler V. H., Liston S. K.*//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 482.
105. *Schon A. H.*//J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 4722.
106. *Капустинский А. Ф., Кханьковский Р. Т.*//Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 2810.
107. *Boeckn E., Bondoeffer K. F.*//Z. Phys. Chem. 1926. B. 119. S. 385.
108. *Цыбулевский А. М.*//Газовая пром-сть. 1972. № 9. С. 41.
109. *Bodenstein M.*//Z. Phys. Chem. 1899. B. 29. S. 315.
110. The chemistry of the carbon — halogen bond./Ed. S. Patai. N. Y.: Wiley, 1973. Pt 2. 677 p.
111. The chemistry of the thiol group./Ed. S. Patai. N. Y.: Wiley, 1974. Pt 2. P. 721.
112. *Traynham J. G.*//Chem. Revs. 1979. V. 79. P. 324.
113. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Клочкова Л. Г. и др.*//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 1515.
114. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Клочкова Л. Г. и др.*//Там же. 1975. Т. 11. С. 1132.
115. *Иванова Г. М., Воронова Л. К., Дерягина Э. Н. и др.*//Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. С. 1297.
116. *Иванова Г. М., Воронова Л. К., Дерягина Э. Н. и др.*//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 1232.
117. *Клочкова Л. Г., Иванова Г. М., Дерягина Э. Н. и др.*//Химия гетероцикл. соединений. 1977. С. 131.
118. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. и др.*//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 265.
119. *Перевалова В. И., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.*//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 2626.
120. А. с. 653253 СССР//Б. И. 1979. № 12. С. 79.
121. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Иванова Г. М.*//Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 2625.
122. *Chivers T., Hynes J. B., Lau C.*//Intern. J. Hydrogen Energy. 1980. V. 5. P. 499.
123. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Доленко Г. Н. и др.*//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2367.
124. *Шагун Л. Г., Дериглазова Е. С., Кашик Т. В. и др.*//Там же. 1978. Т. 14. С. 187.
125. *Дерягина Э. Н., Шагун Л. Г., Иванова Г. М. и др.*//Там же. 1978. Т. 14. С. 2611.
126. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Клочкова Л. Г.*//Там же. 1977. Т. 13. С. 1055.
127. *Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Нахманович А. С. и др.*//Химия гетероцикл. соединений. 1974. С. 712.
128. *Дерягина Э. Н.*//XVII Всесоюз. конференция «Синтез и реакционная способность органических соединений серы»: Тез. докл. Тбилиси, 1989. С. 6.

129. Шагун Л. Г., Дерягина Э. Н., Фешин В. П. и др.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 661.
130. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Иванова Г. М.//Там же. 1976. Т. 12. С. 2179.
131. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Иванова Г. М.//Там же. 1977. Т. 13. С. 2584.
132. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Паперная Л. К. и др.//Там же. 1983. Т. 19. С. 134.
133. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Клочкова Л. Г. и др.//Там же. 1977. Т. 13. С. 2575.
134. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Нахманович А. С. и др.//Химия гетероциклических соединений. 1974. С. 429.
135. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Клочкова Л. Г. и др.//Там же. 1975. С. 1698.
136. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Клочкова Л. Г. и др.//Там же. 1975. С. 1322.
137. Bock H., Mohrmann S.//Angew. Chem. 1977. В. 89. S. 105.
138. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 846.
139. Сухомазова Э. Н., Дерягина Э. Н., Парфенова М. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 2526.
140. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1736.
141. Паперная Л. К., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.//Там же. 1990. Т. 26. С. 147.
142. Паперная Л. К., Панова Г. М., Дерягина Э. Н. и др.//Там же. 1986. Т. 22. С. 1975.
143. Паперная Л. К., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.//XVII Всесоюз. конференция «Синтез и реакционная способность органических соединений серы»: Тез. докл. Тбилиси, 1989. С. 94.
144. Паперная Л. К., Клыба Л. В., Дерягина Э. Н. и др.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 2628.
145. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Кузнецова М. А. и др.//Там же. 1978. Т. 14. С. 185.
146. Strausz O. P., Hikida T., Gunning H. E.//Can. J. Chem. 1965. V. 43. P. 717.
147. Дерягина Э. Н., Кузнецова М. А., Воронков М. Г.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 1781.
148. Перевалова В. И., Банникова О. Б., Дерягина Э. Н. и др.//Там же. 1980. Т. 16. С. 399.
149. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Перевалова В. И. и др.//Там же. 1981. Т. 17. С. 1103.
150. Перевалова В. И., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.//Там же. 1978. Т. 14. С. 2611.
151. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Перевалова В. И.//Химия гетероциклических соединений. 1980. С. 309.
152. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Кузнецова М. А.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1591.
153. Ando W., Oikawa T., Kishi K. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 704.
154. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Кузнецова М. А.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1743.
155. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Кузнецова М. А.//Там же. 1985. Т. 21. С. 2331.
156. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Кузнецова М. А.//Там же. 1980. Т. 16. С. 1776.
157. Кузнецова М. А., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н. и др.//Там же. 1987. Т. 23. С. 1255.
158. Voronkov M. G., Derjagina E. N.//Z. Chem. 1987. В. 27. S. 22.
159. Сухомазова Э. Н., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 405.
160. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н.//Там же. 1982. Т. 18. С. 1736.
161. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. и др.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1641.
162. Сухомазова Э. Н., Турчанинова Л. П., Корчевин Н. А. и др.//Там же. 1990. Т. 26. В печати.
163. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Остроухова Л. А. и др.//Там же. 1989. Т. 24. С. 2588.
164. Корчевин Н. А., Сухомазова Э. Н., Турчанинова Л. П. и др.//Химия гетероциклических соединений. 1988. С. 1041.
165. Остроухова Л. А., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н. и др.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 2016.
166. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. и др.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1221.
167. Сухомазова Э. Н., Руссавская Н. В., Корчевин Н. А. и др.//Там же. 1989. Т. 25. С. 1506.

Иркутский Институт органической химии
СО АН СССР