

УДК 547.541: 547.544+547.569

Синтез органических соединений серы на основе производных ароматических сульфокислот

Ю. А. Москвичев, А. В. Тарасов, Е. М. Алов, Н. П. Герасимова

ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ МОСКВИЧЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии органических веществ, ректор Ярославского государственного технического университета (ЯГТУ). Область научных интересов: химия и технология органических соединений серы, направленный синтез мономеров для термостойких полимерных материалов и биологически активных веществ.

АЛЕКСЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ ТАРАСОВ — доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии органических веществ ЯГТУ. Область научных интересов: синтез функционально-замещенных серосодержащих соединений посредством реакций сульфирования, сульфохлорирования и сульфоацилирования.

ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ АЛОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии ЯГТУ. Область научных интересов: химия функциональных S, N, O-содержащих органических соединений.

НИНА ПЕТРОВНА ГЕРАСИМОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии органических веществ ЯГТУ. Область научных интересов: синтез ароматических сульфонильных и сульфанильных соединений.

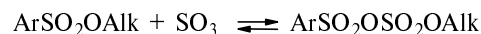
150023 Ярославль, Московский проспект, 88, тел. (0852)44-15-19, факс (0852)44-87-93,
E-mail tarasovav@ystu.ru

Разработка новых эффективных методов получения органических веществ для производства мономеров, полимеров, сшивающих агентов, пестицидов, медицинских препаратов, пищевых добавок и других практически полезных соединений традиционно является важнейшей проблемой органической химии и промышленного органического синтеза. К таким соединениям относятся органические соединения серы — ароматические сульфокислоты и их многочисленные производные. Синтезу этих соединений посвящено значительное число фундаментальных работ [1—3]. Наличие доступного и недорогого сырья открывает перспективу для дальнейшего широкого синтетического использования получаемых продуктов. В данной работе основное внимание уделено обзору результатов исследований в этой области, проводимых в Ярославском государственном техническом университете в последние 10—15 лет.

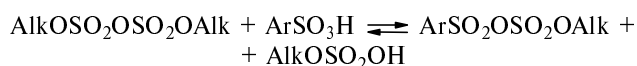
Синтез ароматических сульфонов

Ароматические сульфоны находят широкое применение в качестве мономеров для термостойких поликонденсационных полимеров, в том числе оптического назначения, биологически активных веществ, модификаторов резин, высококипящих растворителей, полупродуктов синтеза лекарственных препаратов, синтетических смол и добавок к пигментам, они также входят в состав термокопировальных материалов в качестве хромофоров и хромогенов [4, 5]. Один из перспективных методов синтеза ароматических сульфонов основан на реакции внедрения триоксида серы в молекулы алкиловых эфиров аренсульфокислот и диалкилсульфатов [6]. Алкиловые эфиры аренпиросульфокислот образуются при внедрении триоксида

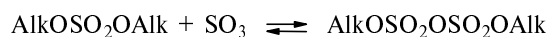
серы в молекулы низших алкиловых эфиров аренсульфокислот:



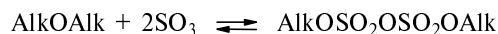
и взаимодействием низших диалкилпиросульфатов с ароматическими сульфокислотами:



Диалкилпиросульфаты, в свою очередь, могут быть получены из диалкилсульфатов и серного ангидрида:



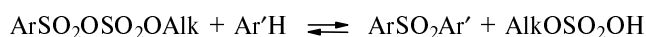
или из простых эфиров и серного ангидрида:



Алкиловые эфиры аренпиросульфокислот легко расщепляются с образованием катионов аренсульфония и анионов алкилсульфата:



и дают с ароматическими углеводородами высокие выходы сульфонов в мягких условиях при стехиометрическом соотношении реагентов [6—10]:



Метод удобен для получения ароматических сульфонов как симметричного (ArSO_2Ar), так и несимметричного ($\text{ArSO}_2\text{Ar}'$) строения. Как видно из приведенных выше схем в процессе синтеза ароматических сульфонов использован принцип сульфатного активирования электрофильной реакционной способности [11—14], разработанный Н.С. Зефириным и Н.В. Зы-

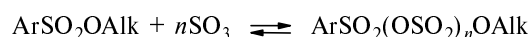
ком и заключающийся в трансформации электрофильных реагентов $X^{\delta+}-Y^{\delta-}$ из слабых в сильные $XOSO_2Y$ за счет внедрения серного ангидрида по связи $X-Y$.

Детальное постадийное исследование процесса синтеза ароматических сульфонов с использованием диметилсульфата и SO_3 позволило найти и обосновать наиболее удобные условия синтезов большого количества симметричных галоген- и алкилзамещенных диарилсульфонов и разработать основы новой эффективной технологии получения наиболее важных в практическом отношении соединений [10, 15–20]. Особое внимание было уделено синтезу 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4'-ДХДФС), служащего основным мономером для получения полисульфонов — термопластичных термостойких полимерных материалов, обладающих комплексом практически ценных свойств. Другое важное направление использования 4,4'-ДХДФС — синтез на его основе 4,4'-диаминодифенилсульфона, широко применяемого в качестве противололепрозного средства и отвердителя эпоксидных смол.

В первых публикациях, посвященных синтезу ароматических сульфонов с использованием SO_3 и диалкилсульфатов, наряду с диметилсульфатом упоминается диэтилсульфат [8, 9]. При этом условия проведения процесса (температура и молярное соотношение реагентов) значительно отличаются. Более поздние исследования показали [21], что этильные группы диэтилсульфата легко подвергаются побочным превращениям под действием SO_3 , поэтому реакцию внедрения следует проводить при температуре не выше $10^\circ C$ в избытке диэтилсульфата.

В последнее время появились разработки, направленные на улучшение технологии проведения процесса сульфонилирования. На примере синтеза 4,4'-ДХДФС из диметилсульфата, SO_3 и хлорбензола показана возможность проведения процесса в проточном трубчатом реакторе, заполненном шариками из стекла, стали или материалов и веществ, катализирующих образование сульфонов, например, борной кислоты или силикагеля, обработанного фосфорной, серной или борной кислотами [22]. Имеется сообщение [23] о получении 4,4'-ДХДФС из хлорбензола, серного ангидрида или хлорсульфоновой кислоты и хлористого тионила или фосгена в отсутствие катализаторов при температуре $185-200^\circ C$ с выходом до 74%.

Первая стадия синтеза ароматических сульфонов из алкиловых эфиров аренсульфокислот, SO_3 и ароматических углеводородов была исследована на примере большого числа исходных эфиров, содержащих различные алкильные радикалы и заместители в ароматическом ядре, в зависимости от времени и температуры реакции, молярного соотношения реагентов [24, 25] (схема 1).



$n = 1, 2$; $Ar = C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-ClC_6H_4, 2,5-(CH_3)_2C_6H_3, 2,5-Cl_2C_6H_3, 3-NO_2C_6H_4$;
 $Alk = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, iso-C_3H_7, n-C_4H_9, iso-C_4H_9, n-C_5H_{11}, ClCH_2CH_2, BrCH_2CH_2$

Схема 1

Достаточно высокое содержание алкиларенпиросульфонов ($n = 1$) в реакционных смесях и высокие выходы ароматических сульфонов обеспечивают только метиловые и этиловые эфиры аренсульфокислот, не содержащие в ароматическом ядре электроноакцепторных заместителей и заместителей в *орто*-положении к сульфонильной группе. Наиболее удобные условия проведения реакции SO_3 с такими эфирами: $20-30^\circ C$, 1 ч, молярное соотношение SO_3 : эфир = $(1-1,1) : 1$.

Присутствие электронодонорных заместителей в ароматическом ядре эфиров в общем благоприятствует образованию пиросульфонов. Реакция SO_3 с такими эфирами в основном завершается в течение нескольких минут. Напротив, электроноакцепторные заместители дезактивируют эфиры аренсульфокислот по отношению к SO_3 . Увеличение продолжительности и температуры реакции лишь незначительно повышает выход пиросульфонов. Поэтому получение дисульфонов из диэфиров аренсульфокислот возможно только в том случае, если сульфонатные группы присутствуют не в одном ароматическом ядре, а в разных. Как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, находящиеся в *орто*-положении к сульфонатной группе, затрудняют реакцию внедрения серного ангидрида.

С увеличением длины алкильного радикала сульфонов от C_1 до C_5 возрастает тенденция к его деструкции под действием SO_3 , которая еще более усиливается при разветвлении алкильного радикала (*изо*-пропиловый, *изо*-бутиловый эфиры).

Конверсия алкиларенсульфонов, используемых в синтезах сульфонов, может быть значительно повышена, если вместо жидкого SO_3 использовать газообразный, разбавленный сухим азотом или воздухом. Это приводит к увеличению выхода сульфонов на 10–15% [26].

В реакции внедрения серного ангидрида можно использовать не только жидкие, но и твердые эфиры аренсульфокислот, применяя инертные растворители — галогензамещенные алифатические углеводороды [26]. Если растворяющая способность последних оказывается недостаточной, то допустимо использовать нитробензол или нитрометан. Однако для получения пиросульфонов нельзя применять растворители, легко образующие комплексы с SO_3 (диоксан, тетрагидрофуран, ДМФА, ДМСО), поскольку связанный в комплекс SO_3 практически утрачивает способность внедряться в алкиларенсульфонаты. Использование инертных растворителей позволило также вовлекать в реакцию сульфонилирования твердые арены: одноядерные (дуrol) и многоядерные с конденсированными (нафталин, аценафтен) и неконденсированными (дифенил) бензольными ядрами, а также простые ароматические эфиры (дифенилоксид, дибензофуран).

Таким образом в мягких условиях (температура сульфонилирования $25-60^\circ C$) с выходами 32–99% получены мономеры и полупродукты для термостойких полимерных материалов, синтез которых другими методами затруднен.

Изучение зависимостей от времени состава реакционных смесей серного ангидрида как с метиловыми эфирами различных аренсульфокислот, так и с низшими алкиловыми эфирами 4-метилбензолсуль-

фонокислоты методом спектроскопии ЯМР ^1H позволило впервые зарегистрировать образование донорно-акцепторных комплексов (ДАК) серного ангидрида с алкиларенсульфонатами, которые, по-видимому, выступают в роли интермедиатов в реакции внедрения SO_3 [24]. Существование таких комплексов на примере метиловых эфиров бензол- и 2,5-диметилбензолсульфонокислот зафиксировано также и методом кондуктометрического титрования, позволившем установить их состав — мольное соотношение эфир : $\text{SO}_3 = 1 : 1$ и $2 : 1$. Время жизни упомянутых ДАК, их содержание в реакционной смеси и способность перегруппировываться в пиросульфаты определяются природой исходного эфира аренсульфонокислоты.

Высокая реакционная способность продуктов первой стадии синтеза ароматических сульфонов приводит к образованию на второй стадии наряду с целевым сульфеном и некоторых побочных продуктов. Для исследования механизма образования основного и побочных продуктов синтеза был применен метод радиоактивных индикаторов [27]. В качестве индикатора использовали радионуклид ^{35}S — мягкий β -излучатель с периодом полураспада $T_{1/2} = 87,9$ сут. В качестве модельной была выбрана реакция получения 4-метил-4'-хлордифенилсульфона из этилового эфира 4-метилбензолсульфонокислоты, жидкого SO_3 и хлорбензола (схема 2).

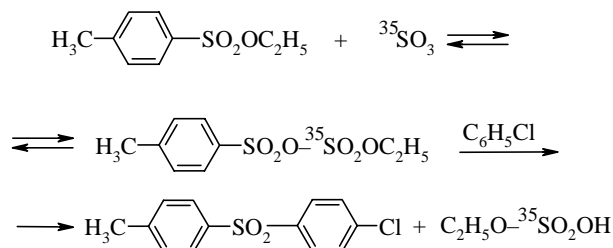


Схема 2

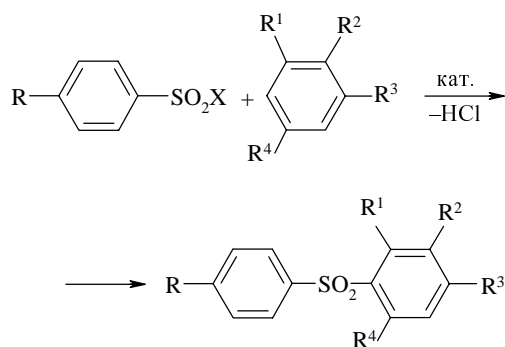
Отсутствие радиоактивной метки в целевом сульфоне свидетельствует о том, что связь $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$ в исходном эфире в ходе исследуемых превращений не затрагивается, хотя она имеет наименьшую энергию и наибольшую длину среди трех связей, разрыв которых возможен в данном процессе.

Мягкие условия проведения синтеза ароматических сульфонов пиросульфатным методом по сравнению с известными общими методами их получения — взаимодействием ароматических углеводородов с аренсульфонокислотами или аренсульфохлоридами по реакции Фриделя—Крафтса — обеспечивают высокую чистоту и более благоприятный изомерный состав получаемых продуктов, исключают необходимость очистки сульфонов от следов катализатора. Это особенно важно при получении мономеров, в частности для синтеза полимеров оптического назначения и биологически активных веществ. Применение в синтезе триоксида серы как самого сильного сульфорирующего и сульфонилирующего агента позволяет использовать его практически в стехиометрических количествах и, следовательно, существенно сократить количество кислых отходов, а также уменьшить продолжительность процесса вследствие высокой скорости протекания реакций.

Следует отметить, что преимущества триоксида серы проявляются не только в тонком органическом синтезе, но и в нефтехимии. Известно, что очистка нефтепродуктов серной кислотой и олеумом сопровождается образованием значительных количеств трудно утилизируемых отходов — кислых гудронов. Замена 20%-го олеума газообразным триоксидом серы в процессе сульфирования омского нейтрального масла, служащего основным сырьем для получения белого медицинского масла и сульфонатных присадок на Ярославском НПЗ им. Д.И. Менделеева, позволяет снизить расход сульфорирующего агента в 2–3 раза, уменьшить количество кислого гудрона в 5–6 раз, увеличить выход белого масла в 1,2 раза [28]. Для расширения сырьевой базы процесса комплексного получения белых масел и сульфонатных присадок исследовано многоступенчатое сульфирование высокоароматизированного вязкого масла типа И-40А триоксидом серы. Показана возможность получения на его основе белого медицинского масла и сульфонатных присадок [29]. Из литературы известно [30], что сырье с таким содержанием ароматических углеводородов как в масле И-40А (30–35%) в принципе невозможно очистить олеумом, так как расход олеума на сульфирование становится соизмеримым с расходом самого сырья, а кислый гудрон плохо отделяется и содержит большое количество масла.

Традиционные методы синтеза ароматических сульфонов, в частности по реакции Фриделя—Крафтса, сопряжены с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Новые подходы к решению этих экономических и экологических проблем, характерных и для других реакций электрофильного ароматического замещения, связаны с поиском более эффективных и экологически приемлемых катализаторов, реакционных сред и растворителей. Так, недавно появилось первое сообщение [31] о сульфонилировании толуола, *орто*-ксилола и хлорбензола 4-толуолсульфонилхлоридом в среде ионной жидкости — 1-бутил-3-метилимидазолийхлоралюмината при 30 °С, за 4 ч выходы сульфонов составили 83–92%. Однако их изомерная чистота (сопоставимая с изомерным составом сульфонов, получаемых в стандартных условиях) не удовлетворяет требованиям, необходимым в промышленном синтезе мономеров. Предложен способ сульфонилирования ароматических углеводородов в присутствии твердого кислотного катализатора — активного оксида алюминия марки А-64, поверхностно-модифицированного диоксидом кремния [32, 33]. В качестве сульфонилирующих агентов применяли аренсульфохлориды и аренсульфонокислоты. Катализатор использовали в количестве 5% от массы реагентов (схема 3). Выходы сульфонов составили 28–86%.

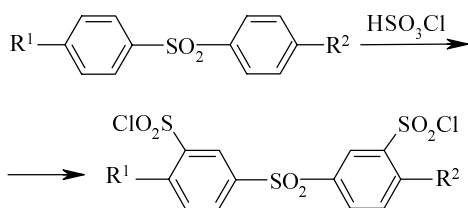
Доступность замещенных дифенилсульфонов **1** позволила использовать их в качестве исходных соединений в дальнейших исследованиях, в частности в реакции сульфирования. Известно незначительное число публикаций по синтезу сульфопроизводных диарилсульфонов, преимущественно полученных дисульфохлорированием самого дифенилсульфона (ДФС) и некоторых его симметричных производных. Традиционное использование избытка хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфорирующего агента при 100–140 °С приводит к получению соединений **2**, замещенных одновременно в оба ядра [34] (схема 4).



1	R¹	R²	R³	R⁴
a	H	CH ₃	H	CH ₃
b	H	H	Cl	H
c	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃

R = H, Cl, CH₃; X = Cl, OH

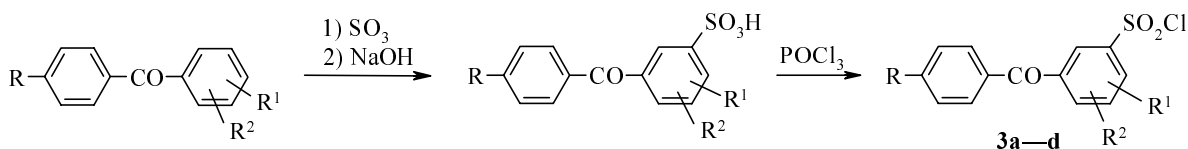
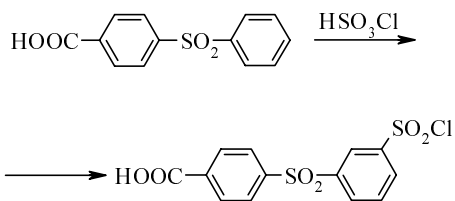
Схема 3



R¹=R²=H (a); R¹=R²=CH₃ (b);
R¹=R²=Cl (c); R¹=Cl, R²=H (d)

Схема 4

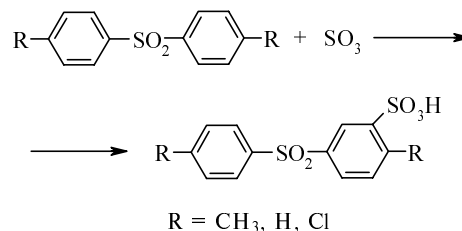
Моносulфонилхлорид в этих условиях удалось получить только в том случае, когда в одном из ядер уже находится сильная электроноакцепторная группа, такая как COOH [34]:



3	R	R¹	R²
a	Cl	H	H
b	NO ₂	4-OCH ₃	H
c	Br	4-CH ₃	H
d	H	CH ₃	5-CH ₃

Схема 6

Однако использование в качестве сульфлирующего агента 20%-го олеума приводит к селективному получению моносulфопроизводных как самого дифенилсульфона, так и целого ряда его симметричных производных (схема 5) [34].



R = CH₃, H, Cl

Схема 5

Полученные данные позволили впервые синтезировать с выходом 75–90% более 20 новых моно- и дисульфонилхлоридов замещенных ДФС, представляющих интерес для последующей функционализации с целью получения различных классов практически полезных продуктов.

Наиболее близкими по химическим свойствам к замещенным диарилсульфонам являются производные бензофенона. Сульфированием некоторых производных бензофенона олеумом в аналогичных условиях с последующей обработкой реакционной массы, были получены новые сульфонилхлориды 3 (схема 6).

В этом случае суммарный выход по всем стадиям составил 50–75% на исходный бензофенон [35]. Однако, в отличие от ДФС, моносulфонилхлорид незамещенного бензофенона получить не удалось. В этом случае образуется значительное количество продукта дизаменции. Очевидно, на селективность указанных процессов влияет различная природа мостикового фрагмента. Известно, что ароматические кольца бензофенона симметричны по отношению к кетонной группе. А в ДФС имеет место взаимная некопланарность его ароматических фрагментов. Вследствие этого, например, атомы хлора в «симметричном» 4,4'-дихлор-ДФС имеют различные частоты колебаний в ИК-спектрах; исследование реакции их нуклеофильного замещения показывает, что один атом хлора в этом соединении значительно активнее другого. Это обстоятельство успешно использовано для синтеза различных производных дифенилсульфона [36, 37]. Таким образом, селективное сульфирование только одного из ядер симметричных производных ДФС является еще одним примером, подтверждающим уникальность строения и химических свойств данного класса соединений.

Сравнение реакционной способности хлорформильной и сульфонилхлоридной групп в дихлорангидриде 3-сульфобензойной кислоты

Изучение реакционной способности функциональных групп в дихлорангидриде 3-сульфобензойной кислоты **4** при взаимодействии с ароматическими углеводородами в условиях реакции Фриделя—Крафтса, на примере приведенном на схеме 7, показало, что активности сульфонилхлоридной и хлорангидридной групп в соединении **4** близки.

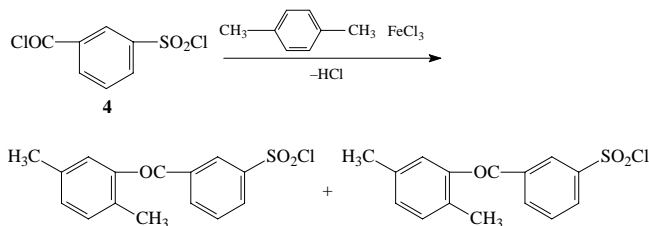


Схема 7

Взаимодействие соединения **4** с ароматическими углеводородами, протекающее одновременно по обеим функциональным группам, позволяет проводить и реакции поликонденсации. При изучении взаимодействия $FeCl_3$ с исходными веществами и продуктами реакции методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии на ядрах ^{57}Fe впервые отмечено изменение степени окисления железа с трехвалентного до двухвалентного, особенно значительное в случае сульфонилирования. В результате в механизм реакции внесены некоторые уточнения, объясняющие наблюдаемые различия в кинетике бензоилирования и сульфонилирования [38, 39].

Изучение относительной реакционной способности хлорангидридной и сульфонилхлоридной групп **4** в реакции с ароматическими аминами [40—42] показало, что независимо от строения ариламина, хлоркарбонильная группа по своей реакционной способности намного превосходит сульфонилхлоридную группу, хотя отношение k_1/k_2 существенно зависит от заместителя в ароматическом амине (схема 8).

Влияние заместителя в ариламине на скорость реакции аминолита дихлорангидрида **4** в ацетонитриле

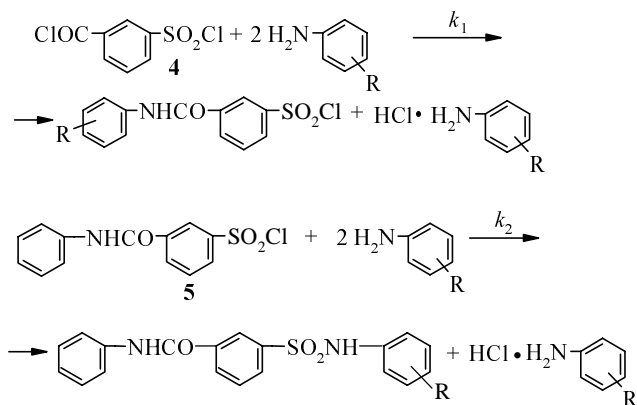


Схема 8

при 25 °С хорошо описывается корреляционными соотношениями (1) и (2):

$$\lg k_1 = (1,65 \pm 0,09) + (-2,16 \pm 0,12)\sigma^-, \quad r = 0,992 \quad (1)$$

$$\lg k_2 = (-1,45 \pm 0,02) + (-1,50 \pm 0,05)\sigma^-, \quad r = 0,995 \quad (2)$$

На основании проведенных кинетических исследований были выбраны условия, при которых дихлорангидрид 3-сульфобензойной кислоты реагирует с ариламинами только по хлоркарбонильной группе. Таким образом, данный способ оказался методом получения большой группы новых ароматических сульфонилхлоридов, недоступных при использовании традиционных методов синтеза [43].

Метод получения сульфонилхлоридов реакцией соединения **4** с различными аминами был распространен на другие нуклеофилы. Так, изучена реакция **4** с фенолом в присутствии катализатора — триэтиламина. Значение соотношения k_1/k_2 (25 °С), которое составило всего 12,9, свидетельствует о том, что данную реакцию нельзя провести селективно. Не дало значительного улучшения и использование в качестве катализатора пиридина. Выделению и очистке индивидуальных сульфохлоридов препятствует и низкая температура плавления образующихся соединений. В случае алифатических спиртов (схема 9) реакция алкохолиза в ацетонитриле при 25 °С и эквимолярном соотношении реагентов проходит только по хлоркарбонильной группе ($k_1/k_2 > 100$).

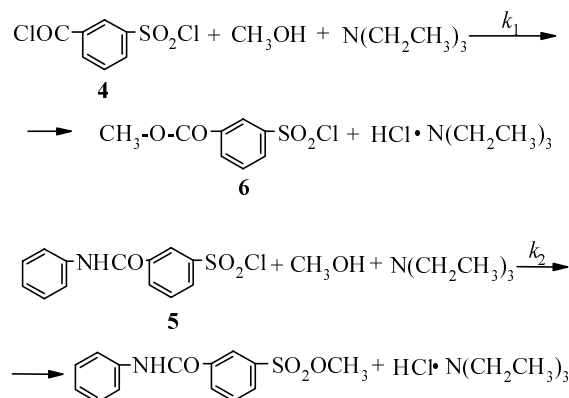


Схема 9

Подобно получению соединения **6** реакцией ряда замещенных дихлорангидридов 3-сульфобензойной кислоты с метанолом и некоторыми другими спиртами с выходом 75—85% получены новые ароматические сульфонилхлориды, содержащие сложноэфирные группы. Большинство из них, как и большинство полученных выше сульфонилхлоридов, невозможно получить традиционными методами, например прямым сульфохлорированием соответствующих анилидов и эфиров бензойных кислот.

Разработанный метод позволяет вводить остаток 3-сульфобензойной кислоты, которая сама по себе является известным фармакофором, в самые разнообразные органические системы. Это открывает путь к созданию сложных комбинаций различных фармакофорных групп в одной молекуле. Так, например, циклизацией сульфохлорида **7** с выходом 95% получен

3-(4-оксо-4*H*-3,1-бензоксазин-2-ил)-1-бензолсульфонилхлорид **8** (схема 10) [44, 45].

В качестве циклизующих агентов могут быть использованы хлорангидриды карбоновых кислот фосфорилхлорид, тионилхлорид. Наиболее удобным циклизующим агентом оказался тионилхлорид, избыток которого легко отгоняется от продуктов реакции.

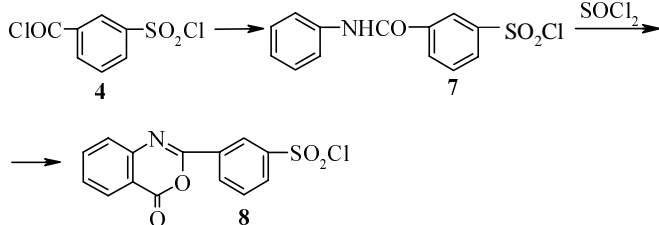


Схема 10

Сульфонилхлорид **8** интересен тем, что, подобно соединению **4**, содержит два реакционноспособных центра. И сульфонилхлоридная группа, и фрагмент бензоксазинона вступают в реакцию с различными нуклеофильными агентами, например с аминами, что можно использовать для получения новых потенциально полезных сераорганических соединений. Взаимодействие **8** с избытком как алифатических, так и ароматических аминов протекает по обеим функциональным группам молекулы с образованием продуктов **9**. Однако реакция с эквимолярным количеством тех же аминов при 20 °С в ацетонитриле с добавкой пиридина в качестве акцептора HCl или в среде пиридина приводит не к производным карбоновой кислоты, а к амидам сульфоновых кислот **10** (схема 11) [44].

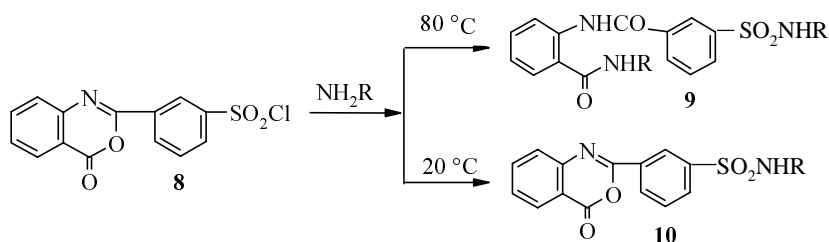


Схема 11

Сульфохлорирование тиофенкарбоновых кислот

Тиофенкарбоновые кислоты, и в первую очередь 2-тиофенкарбоновая кислота, являются доступными и наиболее близкими по химическим свойствам к карбоновым кислотам ряда бензола. Сульфохлорирование 2-тиофенкарбоновой кислоты 4–5-кратным избытком хлорсульфоновой кислоты при температуре 50–60 °С приводит к образованию смеси двух изомерных сульфохлоридов с выходом до 75% (схема 12) [46].

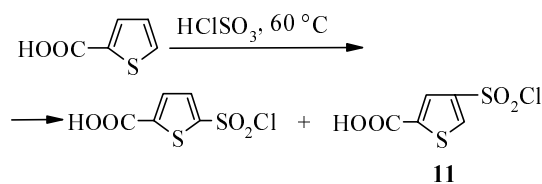


Схема 12

Повышение температуры реакции от 60 до 130 °С приводит к постепенному уменьшению суммарного выхода сульфохлоридов, который при 130 °С составляет всего 39,5%, однако в этом случае образуется практически индивидуальный 2,4-изомер **11** [46].

Синтез новых производных 1,1-диоксид-1,2-бензизотиазолона

Сульфонилхлориды на основе метилзамещенных дифенилсульфонов были переведены в соответствующие сульфамиды **12**, окислением которых синтезированы соответствующие новые аналоги сахарина — 1,1-диоксид-1,2-бензизотиазолоны **13** (схема 13) [47].

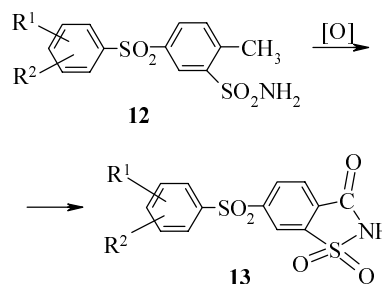
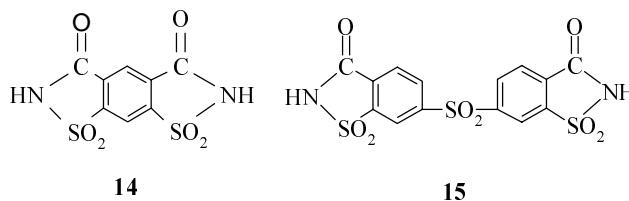


Схема 13

Лучшие результаты получены при использовании в качестве окислителя бихромата натрия в серной кислоте (выход 72–95%). Изучение зависимости выхода от условий проведения реакции позволило повысить выходы известных дисахаридов, синтезированных на основе *m*-ксилола (соединение **14**) и 4,4'-диметилдифенилсульфона (соединение **15**).

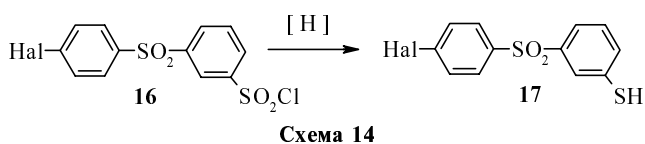
Среди синтезированных аналогов сахарина найдены перспективные добавки в электролитную суспензию для получения покрытий никель-фторопласт. Так, композиционные покрытия [48], осажденные из электролита, который содержит диимид **14**, обладают значительно меньшими по величине внутренними напряжениями в широкой области рабочих плотностей тока и температуры электролита.



Синтез мономеров для полисульфонсульфидов на основе новых сульфонилхлоридов галогензамещенных дифенилсульфонов

Структура некоторых из синтезированных сульфонилхлоридов позволяет использовать их для получения новых мономеров для синтеза полиарилсуль-

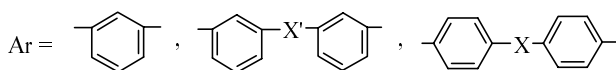
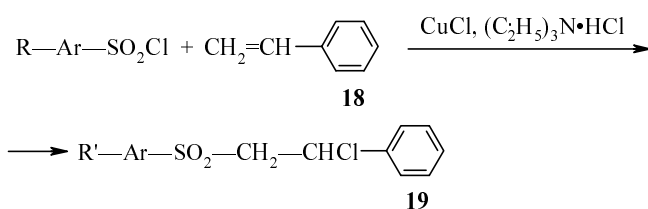
фонсульфидов. Так, при восстановлении сульфохлоридов **16** с выходом до 90% получены 3-(4-галогенфенилсульфонил)бензолтиофенолы **17** (схема 14) [49].



Такие мономеры для гомополиконденсации имеют преимущества по сравнению с известным изомерным 4-(4-хлорфенилсульфонил)бензолтиофенолом, так как меркаптогруппа в них находится в *мета*-положении к акцепторной сульфоновой группе и обладает менее кислыми свойствами. В силу этого поликонденсация идет в более мягких условиях.

Синтез и свойства ненасыщенных ароматических сульфидов и сульфонов

С целью получения ароматических соединений, содержащих одну или две кратные связи, активированные сульфоновыми группами, изучено взаимодействие сульфонилхлоридов, в том числе дисульфонилхлоридов дифенильных соединений, со стиролом в присутствии хлорида меди(I) в растворе ацетонитрила при 80–100 °С (схема 15) [50]. Выходы соединений **19** составляют 55–80%.



R = –SO₂Cl, –COOH, –SO₂–C₆H₅, –C₆H₅NO₂, –NO₂, –Hal, CH₃ и др.;

X' = –CO–, –SO₂–;

X – простая связь, или X = –O–, –CH₂–, –S–;

R' = R, кроме случая, когда R = –SO₂Cl, тогда R' =

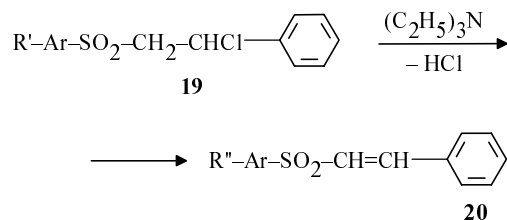


Схема 15

Дегидрохлорированием β-хлорэтилсульфонов **19** были получены новые моно- и дистирилдисульфоны **20** (схема 16) [50, 51]. Выходы продуктов **20** составляют 95–98%.

Строение сульфохлорида практически не влияет на выход конечных продуктов. Впервые в данной реакции использовали сульфонилхлориды, содержащие карбоксильную группу, введение которой позво-

ляет использовать полученные продукты для их дальнейшей функционализации.



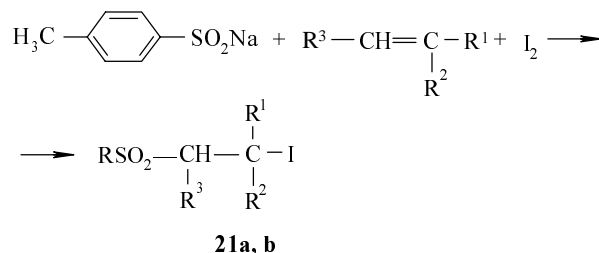
R'' = R', кроме случая, когда

R' = –SO₂CH₂CHCl–C₆H₅, тогда

R'' = –SO₂CH=CH–C₆H₅

Схема 16

Наряду с присоединением сульфонилхлоридов к алкенам проводили их иодосульфонилирование — присоединение солей сульфоновых кислот к алкенам в присутствии иода (схема 17) [52].



R¹ = C₆H₅, R² = R³ = H (**a**); R¹ = R² = R³ = CH₃ (**b**)

Схема 17

Вследствие образования в ходе реакции сульфонилоксида — наиболее реакционноспособного среди сульфонилгалогенидов — процесс протекает при комнатной температуре, без применения катализаторов и с более высокими выходами целевых продуктов **21** — до 93%.

При изучении реакции присоединения арилсульфонилхлоридов к α-метилстиролу получен ряд неожиданных результатов (схема 18) [53]. Во-первых, присоединение арилсульфонилхлоридов к α-метилстиролу, в отличие от других алкенов, сопровождается одновременным дегидрохлорированием образующегося β-хлорсульфона. Выделение хлористого водорода наблюдается в течение всего времени реакции и единственным ко-

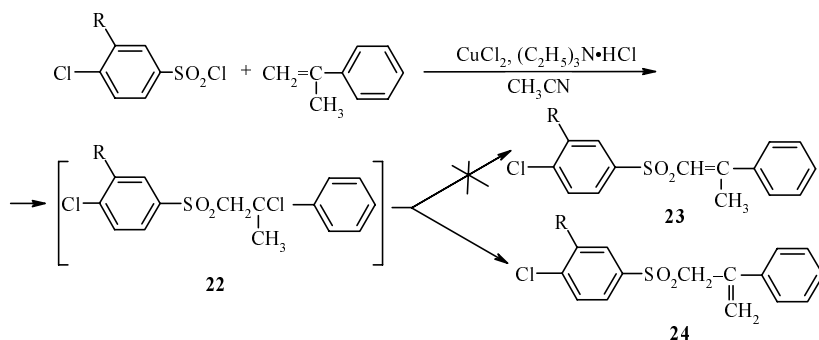


Схема 18

нечным продуктом ее является непредельный сульфен. Во-вторых, дегидрогалогенирование аддуктов арилсульфонилхлоридов с α -метилстиролом протекает против правила Зайцева. Вместо ожидаемых винильных сульфенов **23** образуются алильные сульфены **24**. Это подтверждают данные ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Самопроизвольное отщепление хлористого водорода от аддуктов арилсульфонилхлоридов с алкенами в процессе их получения наблюдали ранее на примере 1,1-дифенилэтилена, 1-фенил-3,4-дигидронафталина, 1-фенилциклогексена и аценафтилена. Очевидно, что во всех этих случаях структура исходных алкенов такова, что при присоединении к ним сульфенхлоридов атом хлора оказывается связанным с третичным атомом углерода. Образующийся третичный хлорид далее легко подвергается термическому дегидрохлорированию по механизму $E1$, для чего не требуется дополнительного введения оснований. Роль основания, вероятно, играет растворитель — ацетонитрил.

Что касается нарушения правила Зайцева при дегидрохлорировании аддуктов, то, по-видимому, образование менее замещенного у двойной связи олефина **24** оказывается более выгодным. Стерическое отталкивание *цис*-заместителей в более замещенном олефине **23** делает его менее стабильным.

Классический метод построения винилтиогруппы основан на реакции винилирования тиолов ацетиленом в присутствии основных катализаторов. Впервые осуществлено прямое винилирование дитиолдифенильных соединений **25**, полученных восстановлением соответствующих сульфенхлоридов, в системе гидроксид калия—ДМСО (схема 19) [54].

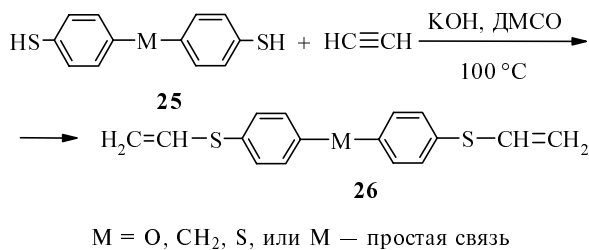


Схема 19

Найдены условия, позволяющие получать целевые соединения **26** с выходом до 65% и чистотой более 95%.

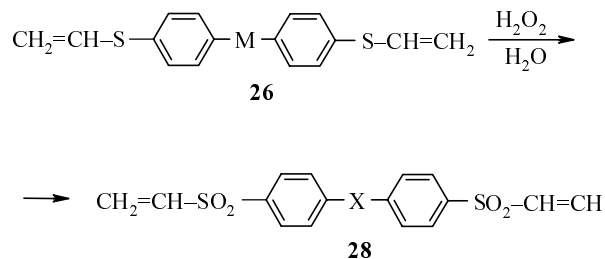
Альтернативный метод получения таких соединений — дегидрохлорирование соответствующих 4,4'-бис(2-хлорэтилтио)дифенильных соединений **27**, синтез которых был осуществлен реакцией дитиолов **25** с 1,2-дихлорэтаном (схема 20).



Схема 20

Реакция алкилирования, представленная на схеме 20, наилучшим образом протекает в условиях межфазного катализа (МФК) с выходом до 95%. Вследствие низкой растворимости промежуточных 2-хлорэтильных соединений **27** в спирте в качестве растворителя для реакции дегидрохлорирования был выбран ДМСО. Найдены условия, позволяющие без дополнительной очистки получать винилсульфиды **26** высокой степени чистоты с выходом до 90%.

Окислением непредельных ароматических дивинилсульфидов **26** впервые получены соответствующие дивинилсульфоны (схема 21) [54].



M = O, CH₂, S, или M — простая связь; X = O, CH₂, SO₂, или X — простая связь

Схема 21

Получение полимерных материалов на основе непредельных серосодержащих дифенильных соединений

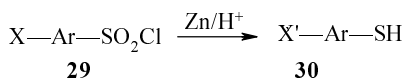
Новые непредельные соединения **20**, **26**, **28** использованы в реакциях полиприсоединения с ароматическими дитиолами, ди- и полиаминами и в реакциях сополимеризации [55—58]. Полученные полимеры испытаны в качестве терморезистивных термостойких связующих для полимерных материалов, а также сорбентов органических соединений и ионов тяжелых и благородных металлов. Серосодержащие сополимеры оказались эффективными сорбентами по отношению к золоту, их использование позволяет извлекать этот металл из сложных растворов с высокой концентрацией серной кислоты, железа и меди.

Синтез ароматических тиолов восстановлением сульфенхлоридов

Восстановление производных сульфокислот и сульфенов — не прямой путь превращения углеводородов в тиолы. Ароматические моно- и дитиолы получают восстановлением соответствующих сульфенхлоридов (схема 22) [59—61].

Восстановление проводят цинком и соляной кислотой в среде 1,4-диоксана или в гетерофазной системе толуол—вода. Выход целевых дитиолов достигает 90—95%.

Альтернативным методом синтеза ароматических тиолов служит реакция тиолирования — нуклеофильного замещения активированных атомов галогенов на сульфгидрильные группы. Так, реакцией 4,4'-дихлордифенилсульфона **31** с гидросульфидом натрия в среде гидратированного ДМСО в зависимости от мольного соотношения реагентов можно получить продукты замещения как одного, так и обоих атомов хлора в молекуле 4,4'-дихлордифенилсульфона **31**.



где X = H, CH₃, Cl, Br, -SO₂Cl, SO₂C₆H₄Cl-n ;
X' = H, CH₃, Cl, Br, SH ;

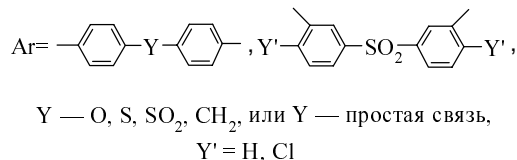


Схема 22

Однако замещение атомов хлора в сульфоне **31** на тиольные группы в среде ДМСО осложняется побочными окислительно-восстановительными процессами с участием ДМСО как окислителя. Так, было установлено [61], что при взаимодействии **31** с гидросульфидом натрия в растворе гидратированного ДМСО (с содержанием воды до 3,5%(масс.)) при эквимольном соотношении реагентов вместо ожидаемого 4-хлор-4'-тиолдифенилсульфона образуется продукт его окисления — 4,4'-бис(4''-хлорфенилсульфонил)дифенилди-сульфид **32** (схема 23).

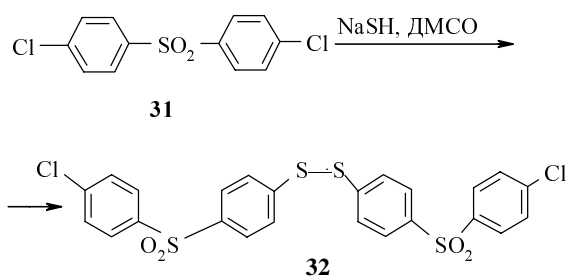


Схема 23

Использование в реакции диметилсульфоксида с содержанием воды ≥ 20%(масс.) приводит к замещению обоих атомов хлора в 4,4'-дихлордифенилсульфоне на сульфгидрильные группы. При этом значительно сокращается количество побочных продуктов окисления образующегося дитиола (схема 24) [62].

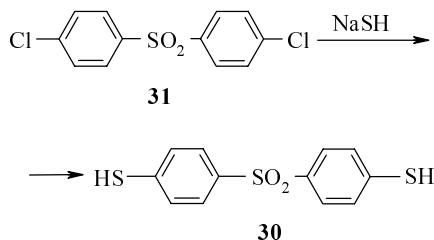


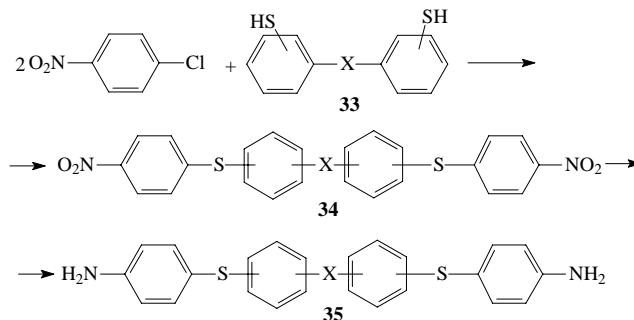
Схема 24

Синтез многоядерных ароматических диаминов с сульфидными мостиковыми звеньями

Многоядерные ароматические диамины находят все большее применение в качестве мономеров для термостойких полимерных материалов [63, 64]. Исследования кинетики и механизма реакции 4-гало-

геннитробензолов с замещенными аргентиолятами калия в среде метанола и ДМФ [65, 66] позволили определить условия синтеза многоядерных сульфидов.

Синтез многоядерных ароматических диаминов **35** был осуществлен по схеме 25 [67–70].



X = O, S, SO₂, CH₂, или X — простая связь

Схема 25

Синтез 4,4'-бис(4''-нитрофенилтио)ариленов **34** проводили при стехиометрическом соотношении исходных компонентов в среде ДМФА или N,N-диметилацетамиде. Дитиоляты получали предварительно или *in situ*, в качестве депротонирующих агентов использовали K₂CO₃ и триэтиламин. Выход 4,4'-бис(4''-нитрофенилтио)ариленов **34** составил 88–96%.

Показана возможность синтеза 4,4'-бис(4''-нитрофенилтио)ариленов **34** в условиях МФК [68]. В качестве катализаторов межфазного переноса использовали четвертичные аммониевые соли: тетраэтил-, тетрабутиламмонийбромид и триэтилбензиламмоний-хлорид, органической фазой служил толуол, водной фазой — раствор гидроксида натрия.

Восстановление 4,4'-бис(4''-нитрофенилтио)ариленов **34** до соответствующих диаминов **35** проводили водородом [67, 68]. В качестве катализаторов использовали никель Ренея или палладий на угле с массовой долей палладия 5%.

Синтез тетранитрилов и диангидридов многоядерных ароматических серосодержащих карбоновых кислот

Ароматические тетранитрилы представляют интерес в качестве мономеров для термостойких полифталоцианинов и полигексазоцикланов [71] (токопроводящих полимеров с макроциклами в цепи), а также в качестве полупродуктов в синтезе ароматических диангидридов — мономеров для термостойких полиимидов [63, 64]. На основе дитиолов дифенильных соединений **33** и 4-нитрофталонитрила осуществлен синтез новых многоядерных ароматических серосодержащих тетранитрилов **36** (схема 26) [72].

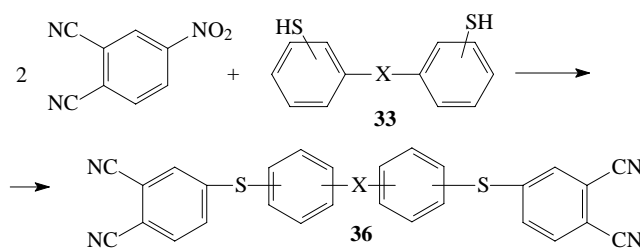


Схема 26

Нитрильные группы в 4-нитрофталонитриле достаточно устойчивы к гидролизу в присутствии K_2CO_3 . Это позволило использовать его в качестве депротонирующего агента при проведении реакции в растворе ДМФА. Синтез проходит в относительно мягких условиях при 50–60 °С, что обусловлено сильным активирующим влиянием нитрильных групп в молекуле 4-нитрофталонитрила. Выход целевых продуктов при этом 85–90%.

Тетранитрилы **36** щелочным гидролизом в водно-метанольном растворе были переведены в соответствующие тетракарбоновые кислоты **37**, действием уксусного ангидрида на которые синтезированы многоядерные ароматические серосодержащие диангидриды **38** (схема 27). Выход целевых продуктов в расчете на обе стадии составил 75–80%.

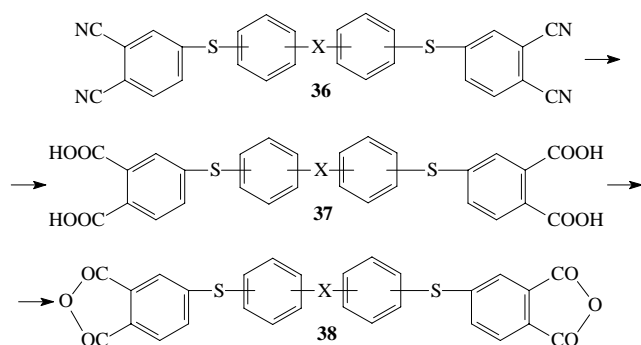


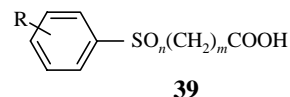
Схема 27

Многоядерные серосодержащие диангидриды **38** были получены также встречным синтезом из 4-бромфталевого ангидрида и дитиолов дифенильных соединений в присутствии триэтиламина. Выход целевых продуктов составил 85–90%.

Синтез новых гетеро- и алициклических производных арилсульфонил(сульфанил)алканкарбоновых кислот

Органигетероалканкарбоновые кислоты находят разнообразное практическое применение в медицине, биотехнологии, сельском хозяйстве и технике. Производные этого класса соединений проявляют противовоспалительное, анальгетическое, нейролептическое, цитостатическое, фунгицидное действие, оказывают влияние на сердечно-сосудистую систему, стимулируют рост микроорганизмов [73–76]. Они перспективны для применения в технике как присадки к маслам, в горнодобывающей промышленности как флотореагенты [77, 78].

Ранее было показано, что ряд производных арилсульфонил- и арилсульфанилукусных кислот проявляют противоопухолевую, нейротропную, антиагрегационную, анальгетическую и радиозащитную активность [79, 80]. С целью получения новых соединений с потенциальными практически полезными свойствами исследованы методы синтеза производных арилсульфонил- и арилсульфанилукусных и пропионовых кислот, содержащих различные гетеро- и алициклические фрагменты. Для их синтеза в качестве исходных соединений использованы кислоты **39**.



39

Они легко образуются в результате реакций нуклеофильного замещения или присоединения ароматических тиолов и сульфоновых кислот с соединениями, содержащими подвижный атом галогена (хлоруксусная кислота, ее метиловый эфир и др.) или активированную двойную связь (акриловая кислота, акрилонитрил и др.) [81, 82].

Среди азотсодержащих гетероциклов особый теоретический и практический интерес представляют производные пятичленных ароматических гетероциклов с тремя атомами азота — 1,2,4-триазолов, а также серосодержащих гетероциклов — 1,2,4-триазолинтионов [83–85]. 5-Замещенные 1,2,4-триазолин-3-тионы **40**, включающие фрагменты арилсульфонил- и арилсульфанилукусных и -пропионовых кислот, были получены в результате внутримолекулярной циклизации соответствующих 1-ацилтиосемикарбазидов **41**, которые синтезированы из кислот **39** двумя методами: через их хлорангидриды или эфиры и гидразиды **42** (схема 28) [86].

Показано, что синтез соединений **41** можно осуществлять без выделения промежуточных хлорангидридов кислот, что позволяет существенно упростить получение 1-ацилтиосемикарбазидов, сократить продолжительность процесса и практически вдвое увеличить их выход по сравнению с альтернативным методом. Данные ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что соединения **40** в кристаллическом состоянии имеют преимущественно структуру 1,2,4-триазолин-3-тионов, а не таутомерных им 5-меркапто-1,2,4-триазолов.

При взаимодействии триазолинтионов **40** в щелочной среде (где они существуют преимущественно в виде тиолят-ионов) с различными электрофильными агентами — бромистыми этилом и аллилом, монохлоруксусной кислотой и ее метиловым эфиром, бромацетоном — были получены соответствующие продукты S-алкилирования **44** с выходами 60–95%. Наряду с региоселективным алкилированием триазолинтионов по экзоциклическому атому серы осуществлено их ацилирование с участием второго нуклеофильного центра — эндоциклического атома азота — с выходами целевых продуктов **43** 74–81%.

Наличие в структуре триазолинтионов двух нуклеофильных центров открывает широкие возможности использования этих соединений в синтезах гетероциклических систем с участием обоих реакционных центров. Так, при использовании бифункционального электрофила — эпихлоргидрина — удалось осуществить S, N-алкилирование триазолинтионов с образованием новых гетероциклических спиртов **45** с выходом до 90%.

При взаимодействии арилсульфонил(сульфонил)-уксусных(пропионовых) кислот **39** и их нитрилов **47** с тиосемикарбазидом в среде полифосфорной кислоты (ПФК) с выходом 80% были впервые получены 2-амино-5-замещенные-1,3,4-тиадиазолы **46** (схема 29) [87].

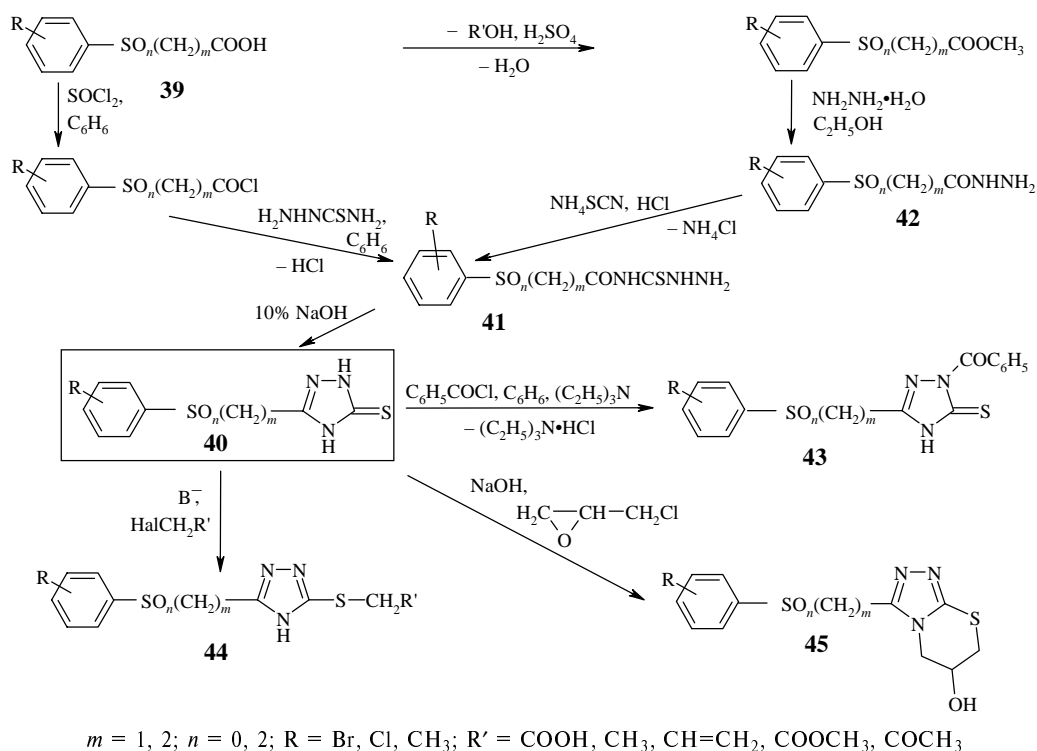


Схема 28

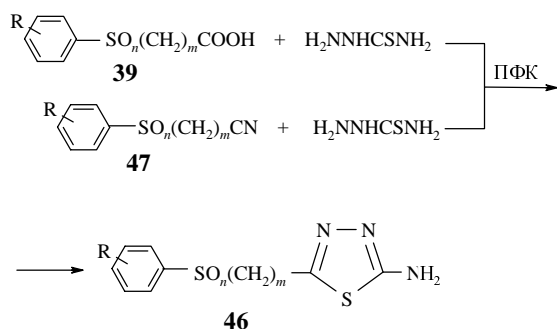


Схема 29

Замещенные по аминогруппе 1,3,4-оксадиазолы **48** получены посредством окислительной циклизации 1- и 1,4-замещенных тиосемикарбазидов **49** в присутствии гидроксида натрия и иода (схема 30) [88].

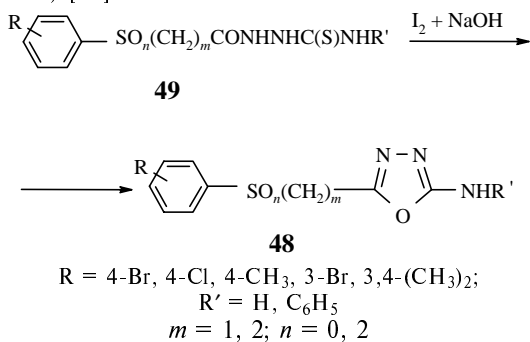


Схема 30

Реакция протекает при 90 °С в этаноле. Выходы целевых соединений составляют 60–70%.

В работах [89, 90] арилсульфанил(сульфонил)пропионитрилы **47** ($m = 2$) использованы для синтеза Гетероциклов: бензимидазолов **50** ($X = NH$), бензоксазолов ($X = O$), бензотиазолов **51**. Гидрохлориды иминоэфиров арилсульфанил(сульфонил)пропионовых кислот **52** оказались более удобными синтонами для получения гетероциклических соединений **50, 51**. В мягких условиях синтеза выходы целевых продуктов достигали 90% (схема 31).

Внутримолекулярная электрофильная циклизация арилсульфанилпропионитрилов **47** исследована на примере циклизации 2-нафтилсульфанилпропионитрила **47a** в 5,6-бензтиохроманон-4 **53** (схема 32) [91].

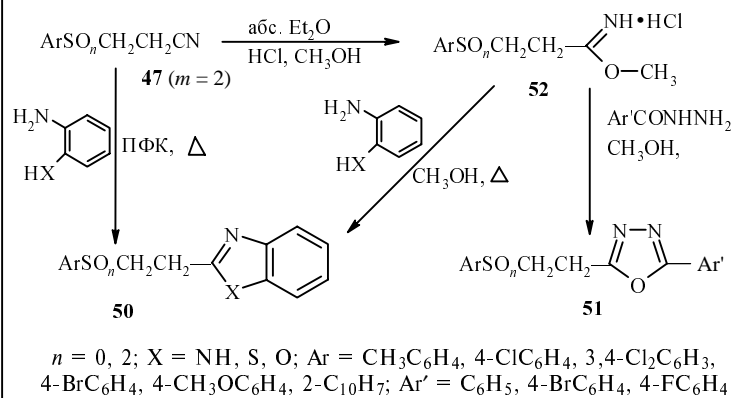


Схема 31

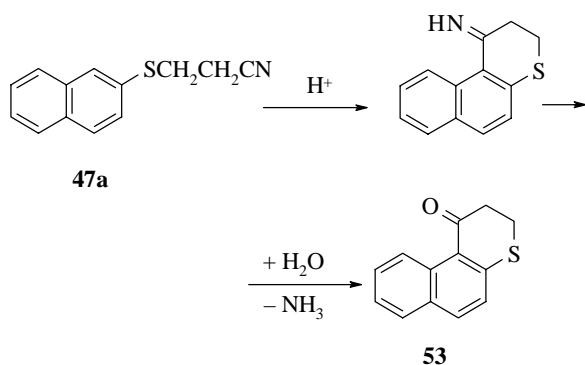


Схема 32

В известном методе синтеза [92] этого соединения в качестве циклизующего агента использовали 85% серную кислоту, при этом выход **53** составлял 43%. В дальнейшем в этой реакции применили более мягкий циклизующий агент — ПФК, благодаря чему удалось повысить выход тиохроманона **53** до 83%. Осуществлен также ряд его дальнейших превращений (схема 33).

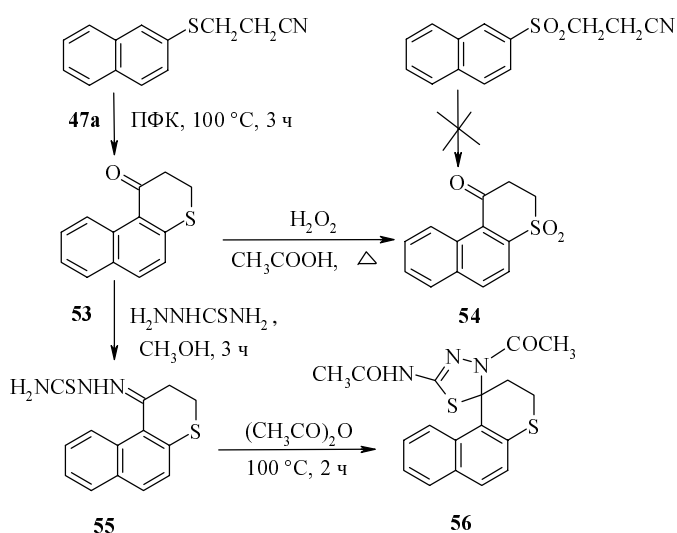


Схема 33

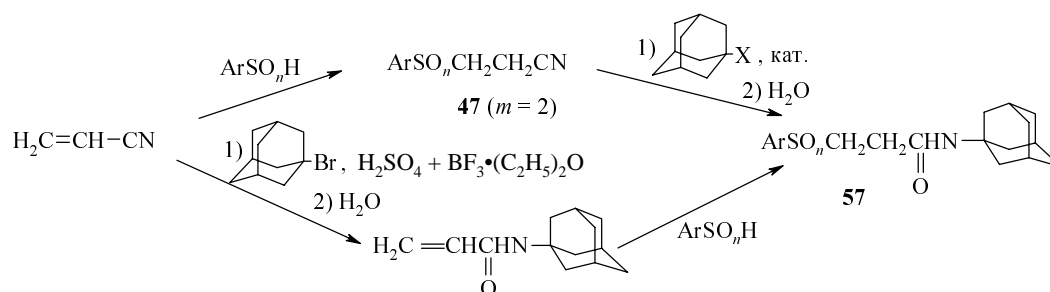
При окислении тиохроманона **53** получен соответствующий 1,1-диоксид **54**. Последний, как известно, не может быть синтезирован путем внутримолекулярной циклизации нафтилсульфонилпропионитрила вследствие сильных электроноакцепторных свойств SO_2 -группы, дезактивирующей ароматическое ядро (в особенности его *орто*-положения) в реакциях электрофильного замещения.

Нуклеофильное присоединение тиосемикарбазида по карбонильной группе тиохроманона и последующее отщепление воды приводит к образованию тиосемикарбазона **55**. При его циклизации получен соответствующий триазаолин **56**.

С использованием реакции Риттера исследован синтез новых производных известного противовирусного и антипаркинсонического препарата 1-аминоадамантиана, содержащих фрагменты арилсульфонил(сульфанил)пропионовых кислот [93, 94]. Синтез N-1-адамантиламидов арилсульфонил(сульфанил)пропионовых кислот **57** осуществляли двумя путями (схема 34). Взаимодействие арилсульфонил(сульфанил)пропионитрилов **47** ($m = 2$) с 1-гидроксиадамантианом в классических условиях реакции Риттера (в смеси AcOH и конц. H_2SO_4) приводит к целевым продуктам **57** с выходами 58—75%.

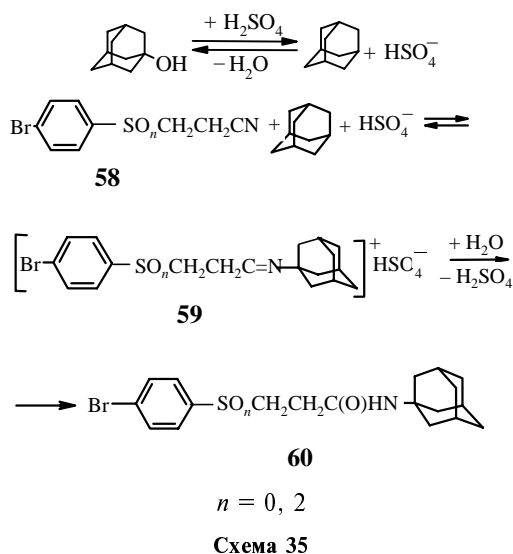
В работе [93] на примере реакций 4-бромфенилсульфонил(сульфанил)пропионитрилов **58** с 1-гидроксиадамантианом впервые удалось выделить в чистом виде и идентифицировать спектральными и аналитическими методами промежуточные иммониевые комплексы и тем самым получить прямое экспериментальное подтверждение механизма данных превращений как реакции Риттера (схема 35).

Эта реакция с момента своего открытия в 1948 г. нашла широкое лабораторное и промышленное применение, однако большинство источников до сих пор рассматривает ее механизм как предположительный. Промежуточные иминосульфаты **59** были выделены авторами работы [93] в виде осадков, выпадающих из реакционных смесей после их охлаждения. Они представляют собой белые кристаллические вещества, которые после перекристаллизации из уксусной кислоты имеют четкие температуры плавления. Выходы их составили 83% и 72% соответственно. В отсутствие влаги перекристаллизованные продукты стабильны при хранении в течение нескольких месяцев.



$n = 0, 2$; $X = \text{OH}, \text{Br}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{C}_{10}\text{H}_8$

Схема 34



Представленные в настоящем обзоре данные убедительно свидетельствуют о том, что использование в органическом синтезе различных производных ароматических сульфокислот является перспективным подходом, который содержит еще много нераскрытых синтетических возможностей. Исследования в этой области создают основу как для создания ресурсо- и энергосберегающих экологически безопасных технологий, так и для развития фундаментальной органической химии. Широкий диапазон применения получаемых сераорганических соединений и доступность сырьевой базы — все это также способствует дальнейшим работам в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cerfontain H.* Mechanistic aspects in aromatic sulfonation and desulfonation. Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto, 1968, 314 p.
2. *Джильберт Э.Е.* Сульфирование органических соединений. Пер. с англ. под ред. А.И. Гершеневича. М.: Химия, 1969, 416 с.
3. *Общая органическая химия, т.5.* Пер. с англ. под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1983, 720 с.
4. *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984, 1056 с.
5. Патент США № 6583086 В1, 2003.
6. *Joly R., Bucourt R., Mathicu J.* Rec. trav. chim., 1959, v. 79, p. 527.
7. *Velluz L., Joly R., Bucourt R.* Chem. Rev., 1959, v. 248, p. 114.
8. Патент Великобритании № 895464, 1962.
9. Патент США № 3415887, 1968.
10. *Фарберов М.И., Миронов Г.С., Москвичев Ю.А. и др.* Хим. пром-сть, 1972, № 8, с. 585.
11. *Zefirov N.S., Koz'min A.S., Sorokin V.D.* J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 4086.
12. *Зефилов Н.С., Зык Н.В., Кутателадзе А.Г.* Ж. орган. химии, 1987, т. 23, с. 392.
13. *Зык Н.В., Ланин Ю.А., Кутателадзе А.Г.* Там же, 1989, т. 25, с. 198.
14. *Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Зефилов Н.С.* Там же, 1995, т. 31, с. 1283.
15. *Москвичев Ю.А., Фарберов М.И., Миронов Г.С. и др.* Хим. пром-сть, 1978, № 4, с. 262.
16. Авт. свид. СССР № 568637, Бюл. изобр., 1977, № 30.
17. *Mironov G.S., Moskvichev Yu.A., Farberov M.I.* Phosphor and Sulfur., 1979, v. 6, p. 209.
18. Авт. свид. СССР № 345150, Бюл. изобр., 1972, № 22.
19. *Москвичев Ю.А.* Химия органических соединений серы. Учеб. пособие. Яросл. гос. техн. ун-т, Ярославль, 2001, 56 с.
20. *Тарасов А.В., Москвичев Ю.А., Кобылинский Д.Б.* Вестник МАНВШ, 1998, т. 2, с. 56.
21. *Андрашук Н.П., Москвичев Ю.А., Шапиро и др.* Ж. орган. химии, 1990, т. 26, с. 1544.
22. Патент США № 6384271В1, 2002.
23. Патент США № 4871876, 1989.
24. *Gerasimova N.P., Moskvichev Yu.A., Shutova I.V., Alov E.M.* In: Proc. of Int. Conf. Reaction Mechanisms and Organic Intermediates. St-Petersburg, 2001, p. 177.
25. *Москвичев Ю.А., Герасимова Н.П., Шутова И.В., Алов Е.М.* Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (достижения и перспективы химической науки), Казань, 2003, т. 2, с. 97.
26. Патент РФ № 2243225, Бюл. изобр., 2004, № 36.
27. *Герасимова Н.П., Москвичев Ю.А., Лыс Я.И., Федосеев В.М.* Ж. орган. химии, 1992, т. 28, с. 540.
28. *Герасимова Н.П., Ермолаева В.В., Ножнин Н.А. и др.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003, т. 46, вып. 9, с. 71.
29. *Москвичев Ю.А., Герасимова Н.П., Ермолаева В.В. и др.* Хим. пром-сть. сегодня, 2003, № 7, с. 30.
30. *Davidson A.* Chem. Age Ind., 1957, v. 25, № 2, p. 81.
31. *Nara S.J., Harjani J.R., Salunkhe M.M.* J. Org. Chem. 2001, v. 66, p. 8616.
32. Патент РФ № 2131870, Бюл. изобр., 1999, № 17.
33. *Герасимова Н.П., Ермолаева В.В., Ножнин Н.А. и др.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003, т. 46, вып. 9, с. 3.
34. *Яблонский П.О., Тарасов А.В., Москвичев Ю.А.* Ж. орган. химии, 2000, т. 36, вып. 1, с. 68.
35. *Тарасов А.В., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2001, т. 44, вып. 6, с. 161.
36. *Шапиро И.Е., Москвичев Ю.А., Шутова И.В. и др.* Там же, 1961, т. 24, вып. 9, с. 1085.
37. *Алов Е.М., Москвичев Ю.А., Миронов Г.С.* Основной органический синтез и нефтехимия. Сб. науч. тр. ЛТИ им. Ленсовета, 1980, вып. 13, с. 100.
38. *Москвичев Ю.А., Григоричев А.К., Тарасов А.В., Тимошенко Г.Н.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1990, т. 33, вып. 12, с. 15.
39. *Тарасов А.В., Григоричев А.К., Москвичев Ю.А. и др.* В кн.: Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях. Мат. Всерос. заочн. конф., Тверь, 1999, с. 39.
40. *Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н., Григоричев А.К. и др.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1996, т. 39, вып. 3, с. 82.
41. *Тарасов А.В., Стриканова О.Н., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н.* Там же, 2002, т. 45, вып. 7, с. 17.
42. Патент РФ № 2243225, Бюл. изобр., 2004, № 36.
43. *Тарасов А.В., Москвичев Ю.А.* Панорама современной химии России. Современный органический синтез. Сб. обзорных статей. М.: Химия, 2003, с. 311.
44. *Тарасов А.В., Стриканова О.Н., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н.* Ж. орган. химии, 2002, т. 38, вып. 1, с. 95.
45. *Тарасов А.В., Стриканова О.Н., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2002, т. 45, вып. 7, с. 17.
46. *Тарасов А.В., Москвичев Ю.А., Григоричев А.К., Бельский Л.И.* Там же, 2003, т. 46, вып. 9, с. 11.

47. Тарасов А.В., Яблонский П.О., Москвичев Ю.А. Химия гетероцикл. соедин., 2003, вып. 1, с. 126.
48. Патент РФ № 2155246, Бюл. изобр., 2002, № 33.
49. Тарасов А.В., Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2001, т. 44, вып. 5, с. 163.
50. Москвичев Ю.А., Тарасов А.В., Тимошенко Г.Н. Ж. орган. химии, 1996, т. 32, вып. 12, с. 1849.
51. Тарасов А.В., Фролова С.Ю., Тимошенко Г.Н., Москвичев Ю.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1997, т. 40, вып. 5, с. 48.
52. Ермолаева В.В., Герасимова Н.П., Алов Е. М. и др. Там же, 2003, т. 46, вып. 9, с. 9.
53. Ermolaeva V.V., Gerasimova N.P., Nozhnin N.A. Mendeleev Commun., 2005, v. 15, № 2, p. 84.
54. Носырева В.В., Тарасов А.В., Афонин А.В. и др. Ж. орган. химии, 1992, т. 28, вып. 9, с. 1905.
55. Неделькин В.И., Тарасов А.В., Тимошенко Г.Н. и др. Высокомолекул. соедин. Сер. А, 1992, т. 34, вып. 2, с. 14.
56. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Ахрамович О.В. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 1994, т. 2, вып. 1, с. 445.
57. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Шаулина Л.П. и др. Ж. прикл. химии, 1996, т. 69, вып. 8, с. 1300.
58. Неделькин В.И., Фролова С.Ю., Тарасов А.В., Москвичев Ю.А. Высокомолекул. соедин. Сер. А., 1996, т. 38, вып. 4, с. 115.
59. Авт. свид. СССР № 1421736, Бюл. изобр., 1988, № 33.
60. Nikiforov A., Novikov S., Alov E. e. a. Synthesis of aromatic thiols, sulfinic acids and their derivatives. 8-th Int. IUPAC Conf. on Organic Synthesis. Helsinki, 1990, p. 67.
61. Авт. свид. СССР № 803362, Бюл. изобр., 1982, № 6.
62. Авт. свид. СССР № 802275, Бюл. изобр., 1982, № 6.
63. Виноградова С.В., Васнев В.А. Успехи химии, 2004, т. 73, с. 526.
64. Шифрина З.Б., Русанов А.Л. Там же, 1996, т. 65, с. 648.
65. Алов Е.М., Никифоров А.В., Москвичев Ю.А. и др. Ж. орган. химии, 1990, т. 26, с. 1083.
66. Никифоров А.В., Русаков А.И., Алов Е.М. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1990, т. 33, с. 29.
67. Dorogov M.V., Alov E.M., Plahynskiy V.V. e. a. Russian-Korean seminar on catalysis: Abstracts. Novosibirsk, 1995, p. 157.
68. Герасимова Н.П., Никифоров А.В., Ножнин Н.А. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2002, т. 45, с. 56.
69. Авт. свид. СССР № 1057494, Бюл. изобр., 1983, № 44.
70. Авт. свид. СССР № 1139726, Бюл. изобр., 1985, № 6.
71. Силинг С.А. Дис. ... докт. хим. наук, ИНЭОС РАН, Москва, 1984.
72. Патент РФ № 2164513, Бюл. изобр., 1999, № 9.
73. Патент РФ № 2086239, Бюл. изобр., 1997, № 22.
74. Патент РФ № 2108100, Бюл. изобр., 1998, № 10.
75. Патент РФ 2034540, Бюл. изобр., 1995, № 13.
76. Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Ступина А.Г. и др. Докл. АН. Сер. хим., 2003, т. 390, с. 1.
77. Кулиев А.М., Мамедов Ф.Н. Производные фенолов и тиолов. Баку: Элм, 1981, 225 с.
78. Патент РФ № 2034068, Бюл. изобр., 1995, № 13.
79. Левковская Г.Г., Крюкова Ю.И., Москвичев Ю.А. Хим.-фармацевт. ж., 1983, № 6, с. 679.
80. Патент РФ № 1806134, Бюл. изобр., 1993, № 12.
81. Васильева Т.П., Кильдишева О.В. Органич. химия. Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР, 1988, т. 13, с. 3.
82. Прилежаева Е.Н., Шостаковский М.Ф. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 897.
83. Duran A., Dogan H. N., Rollas S. II Farmaco, 2002, v. 57, p. 559.
84. Gülerman N.N., Dogan H.N., Rollas S. e. a. Ibid., 2001, v. 56, p. 953.
85. Патент США № 5411980, 1995.
86. Ермолаева В.В., Герасимова Н.П., Алов Е.М. и др. Тез. докл. IV Межд. симп. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Сб. науч. тр. Санкт-Петербург, 2002, с. 291.
87. Кобылинский Д.Б. Дис. ... канд. хим. наук, Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 1998.
88. Головлева С.М., Москвичев Ю.А., Алов Е.М. и др. Химия гетероцикл. соедин., 2001, № 9, с. 1201.
89. Герасимова Н.П., Москвичев Ю.А., Пашинин А.Н. и др. Там же, 2001, № 9, с. 1268.
90. Герасимова Н.П., Москвичев Ю.А., Пашинин А.Н. и др. II научно-техн. конф. Фарберовские чтения-99. Тез. докл. Ярославль, 1999, с. 48.
91. Патент РФ № 2243966, Бюл. изобр., 2005, № 1.
92. Bachman G.B., Levine H.A. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2341.
93. Gerasimova N.P., Nozhnin N.A., Ermolaeva V.V., Ovchinnikova A.V. e. a. Mendeleev Commun., 2003, № 2, p. 82.
94. Герасимова Н.П., Ермолаева В.В., Пашинин А.Н. и др. Нефтехимия, 2005, т. 45, с. 37.