

На правах рукописи

РУССАВСКАЯ
Наталья Владимировна

**ХАЛЬКОГЕНИРОВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОФИЛОВ
ЭЛЕМЕНТНЫМИ ХАЛЬКОГЕНАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ
ДИХАЛЬКОГЕНИДАМИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИНА**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук



Иркутск – 2006

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Власова Наталья Николаевна

доктор химических наук, профессор
Тимохин Борис Васильевич

доктор химических наук, профессор
Ким Дмитрий Гымнанович

Ведущая организация

Иркутский государственный
технический университет

Защита состоится 6 июня 2006 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан 26 апреля 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.



Тимохина Л. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Постоянное расширение сфер применения органических соединений элементов подгруппы серы стимулирует развитие и совершенствование методов их получения. Разнообразие валентных состояний атомов халькогенов способствовало созданию большого числа реагентов и систем, используемых в синтезе халькогенорганических соединений. При этом поистине неисчерпаемые возможности для разработки новых методов их синтеза заключаются в применении элементных халькогенов, которые доступны, устойчивы при хранении, легко поддаются физической и химической активации.

В конце 80-х годов прошлого столетия в ИриОХ СО АН СССР (ныне ИриХ им. А. Е. Фаворского СО РАН) для химической активации халькогенов и органических дихалькогенидов были предложены три типа основно-восстановительных систем, содержащих гидразин. Использование таких систем позволяет генерировать анионы Y^{2-} , Y_n^{2-} , RY^- ($Y = S, Se, Te$), на базе которых были разработаны системы для растворения серы, созданы эффективных катализаторы делигнификации древесины, а реакцией с моноэлектрофильными реагентами (алкилгалогенидами) получены разнообразные органические производные серы, селена и теллура. Однако до наших исследований в такие реакции не были вовлечены органические ди- и полигалогениды, другие органические полиэлектрофильные агенты; для синтеза не была использована система гидразингидрат–органический амин; не изучалась совместная активация нескольких халькогенов; не были ясны некоторые детали протекания синтеза, особенно при использовании аллилгалогенидов. Рассмотрение этих и других вопросов позволяет развить и расширить синтетические возможности применения систем гидразингидрат–основание, расширить ассортимент получаемых продуктов, что, несомненно, будет способствовать дальнейшему развитию химии халькогенорганических соединений.

Цель работы: развитие синтетического потенциала систем на основе гидразина, используемых для активации элементных халькогенов и органических дихалькогенидов; совершенствование и разработка новых методов синтеза халькогенорганических соединений с применением генерированных халькогенид-анионов и полиэлектрофилов; изучение строения полученных соединений и поиск путей их практического использования.

Научная новизна: расширены синтетические возможности восстановительной активации халькогенов и дихалькогенидов в основно-восстановительных системах, включающих достаточно дешевый и перспективный с экологической точки зрения восстановитель – гидразингидрат и основанис, в качестве которого впервые использованы органические амины.

Показано, что моносulfид-анионы S^{2-} способны окисляться гидразином до полиsulfид-анионов S_n^{2-} .

Осуществлена совместная активация нескольких халькогенов ($S, Se, S, Te; Se, Te$ и S, Se, Te) и показано, что из смешанных полихалькогенидов ($Y_1Y_2^{2-}$) легче всего образуются сulfидоселениды.

В системах гидразингидрат–основание впервые осуществлена реакция би- и полиэлектрофильных реагентов с халькогенами, и получены олигомерные органические полихалькогениды разнообразного строения. У синтезированных поли(триметилендителлуридов) обнаружены парамагнитные свойства.

С использованием восстановительного расщепления полихалькогенидных фрагментов разработаны методы получения ди- и политиолов и их производных, производных диселенолов и дителлуридов – бис(органилхалькогено)алканов, бис(алкилхалькогено)(полиметиленхалькогенидов) и других соединений, содержащих несколько атомов халькогена.

Отмечена существенная разница в поведении анионов S_x^{2-} и RS^- по сравнению с Se_x^{2-} , Te_x^{2-} , RSe^- и RTe^- анионами в реакциях с вицинальными дигалогенпроизводными (1,2-дигалогенэтаны, 1,2,3-трихлорпропан, 2,3-дибромпропанол-1). Серосодержащие анионы в этих реакциях образуют продукты нуклеофильного замещения галогена, селенид- и теллурид-анионы вызывают 1,2-дегалогенирование, сопровождающееся окислительным связыванием халькогенид-анионов. Такое направление реакции обусловлено геометрическими характеристиками и более высокой склонностью анионов, содержащих Se и Te, к окислению.

Разработаны новые эффективные подходы к синтезу высоко напряженных гетероциклических систем – 1,2-дихалькогеноланов и тиетана, основанные на использовании 1,3-дигалогенпропана, элементарных халькогенов и систем гидразингидрат–щелочь.

Показано, что в системах халькоген–гидразингидрат–щелочь осуществляется взаимная активация полихалькогенид-анионов и молекул гидразина.

Из этилового эфира хлоругольной кислоты или хлорацетилхлорида в системе сера–гидразингидрат–щелочь получены олигомерные полисульфиды, содержащие гидразидные фрагменты, а реакцией хлорацетилхлорида с полисульфидом натрия в отсутствие гидразина впервые получены тиоколоподобные продукты с карбонильными группами в цепи.

Показано различие в поведении тиолат-анионов, генерируемых из дисульфидов или тиолов в присутствии гидразина, в реакциях с дигалогенпроизводными. В первом случае основными продуктами реакции являются бис(алкилтио)алканы, а во втором – (алкилтио)хлоралканы. Разработаны методы получения хлоралкилхалькогенидов с использованием дигалогенпроизводных и органических диселенидов и дителлуридов.

Обнаружено, что трихлорметилбензол с системой сера–гидразингидрат–щелочь дает гетероциклические продукты – производные тиадиазола и тиадiazина.

Выявлены причины и возможности гидрирования двойной связи при реакции аллилгалогенидов с халькогенами в системе гидразингидрат–щелочь и показано, что гидрирование осуществляется в водно–гидразиновой среде при участии динида, образующегося, в свою очередь, путем частичного окисления гидразина кислородом воздуха.

Практическая ценность полученных результатов: разработаны методы синтеза разнообразных халькогенсодержащих продуктов, в том числе новых типов полисульфидных олигомеров с метиленоксидными, карбонильными или гидразидными фрагментами.

Получены олигомеры, содержащие полиселенидные, полителлуридные звенья или одновременно различные халькогены в цепи.

Представлены простые методы получения ди- и политиолов и их производных, производных диселенолов, дителлуолов и других соединений с несколькими атомами халькогенов. Соединения такого типа могут быть использованы в качестве комплексообразователей и экстрагентов, для получения сверхчистых селена и теллура и полупроводниковых материалов.

Предложены пути квалифицированной утилизации отравляющего вещества иприт с получением олигомерных продуктов, которые можно использовать самостоятельно или перерабатывать в низкомолекулярные продукты – ценные экстрагенты и флотореагенты. Кроме того, иприт предложено перерабатывать в тиофен – продукт, который является базовым для некоторых направлений промышленного органического синтеза и который до сих пор не выпускается отечественной промышленностью. При переработке иприта в тиофен одновременно может быть утилизировано «дисульфидное масло» – отход, образующийся при разработке некоторых газовых месторождений.

Предложены новые пути переработки хлорорганических отходов, образующихся в производстве эпихлоргидрина. С использованием систем сера–гидразингидрат–основание из трихлорпропановой фракции отходов получены твердые олигомерные полисульфиды, которые использованы в смазочных композициях для lubrication рельсов.

Хлорорганические отходы производства эпихлоргидрина предложено также перерабатывать в 1,2-пропандитиол, ди- и тритиоглицерины, 1,2-дитиол-3-тион и другие серосодержащие продукты.

На основе золы ТЭЦ, хлорорганических отходов и системы сера–водный гидразин–щелочь получены сероорганические адсорбенты, пригодные для извлечения тяжелых металлов из сточных вод.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. Исследования по теме диссертации были поддержаны РФФИ (гранты № 00-03-32810 «Особенности механизма халькогенирования полиэлектрофилов в высокоосновных средах»). Автор диссертации являлась руководителем молодежного проекта «Высокоосновные восстановительные среды для титлирования полиэлектрофилов элементной серой и ее производными» № 159, поддержанного Президиумом РАН (2001-2002 г.). Некоторые разделы работы были выполнены совместно с Иркутским государственным университетом путей сообщения.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы представлялись на 3-ей республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 94» (Нижнекамск, 1994 г.); 2-ом

международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2000 г.); международной конференции «Металлорганические соединения – материалы 3-го тысячелетия» (Черноголовка, 2000 г.); всероссийском симпозиуме «Химия органических соединений кремния и серы» (Иркутск, 2001 г.); научной конференции «Интеграция фундаментальной науки и высшей школы в устойчивом развитии Сибири» (Иркутск, 2001 г.); 9-ой международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (Улан-Удэ, 2003 г.); IV международной конференции молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования» (Санкт-Петербург, 2005 г.); международной конференции «Олигомеры-2005» (Одесса, 2005 г.), международной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященной 90-летию профессора А. Н. Коста (Москва, 2005 г.) и др.

Материалы диссертации изложены в 59 работах в отечественных и зарубежных изданиях: получено 2 патента РФ, опубликовано 36 статей, в том числе в ведущих Российских химических журналах – 29, 3 статьи – в иностранных журналах; материал по применению некоторых полученных полисульфидных олигомеров представлен в коллективной монографии «Использование отходов производства в композициях для смазки рельсов» (г. Иркутск, изд-во Иркутского государственного университета, 2003 г.); по материалам конференций опубликовано 20 докладов и тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 343 страницах машинописного текста, состоит из введения, семи глав, выводов и перечня цитируемой литературы, включающего 441 наименование, содержит 38 таблиц и 12 рисунков. Первая глава диссертации представляет обзор литературы по системам и реагентам, используемым в халькогенорганическом синтезе. Вторая глава содержит новые данные по активации халькогенов в системах на основе гидразина. В третьей главе представлены результаты по реакциям ди- и полиэлектрофилов с системами халькоген-гидразингидрат-основание и восстановительному расщеплению полученных олигомерных продуктов. В четвертой главе рассмотрены результаты по использованию функционализированных диэлектрофилов в реакциях с халькогенами в основно-восстановительных системах. В пятой главе представлены результаты исследования взаимодействия диэлектрофилов с диорганидхалькогенидами. В шестой главе обсуждаются пути переработки иприта и некоторых хлорорганических отходов в серосодержащие продукты, рассмотрены перспективы применения полученных веществ. Глава седьмая содержит методические подробности эксперимента.

Автор благодарит к.х.н. Э. Н. Сухомазову, к.х.н. Е. П. Леванову, к.х.н. В. А. Грабельных, к.х.н. А. И. Албанова, д.х.н. Т. И. Вакульскую, д.х.н., проф. Л. М. Синеговскую, к.х.н. Л. В. Клыба, к.х.н. С. Г. Шевченко, к.х.н. В. А. Шагуна и др. сотрудников, принимавших участие в работе на разных ее этапах.

Особая благодарность учителям и наставникам – академику М. Г. Воронкову, академику Б. А. Трофимову, д.х.н., профессору Э. Н. Дерягиной и д.х.н., профессору Н. А. Корчевину за постоянное внимание и интерес к работе.

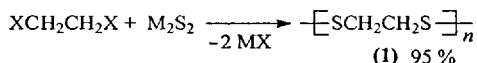
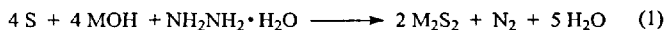
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез и восстановительное расщепление полиалкиленполихалькогенидов (халькогеноколов)

Для синтеза тиоколов и их аналогов различного строения использована реакция ди- и полигалогенидов с элементарными халькогенами в системах гидразингидрат–основание, в которых осуществляется предварительная активация халькогенов с образованием халькогенид-анионов (Y_x^{2-}).

1.1. Реакции халькогенов с 1,2-дигалогенэтанами

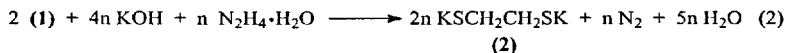
1,2-Дихлор- и 1,2-дибромэтаны легко взаимодействуют с раствором серы в системе гидразингидрат–вода–щелочь с образованием олигомерных продуктов:



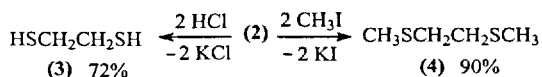
$M = K, Na; \quad X = Cl, Br; \quad n = 60-85.$

Для предпочтительного образования дисульфид-анионов в реакции (1) использовано эквимольное соотношение $MOH : S$. При других соотношениях $MOH : S$ получены олигомеры с различной степенью сульфидности $S_{1.5}-S_4$. Молекулярная масса полученных олигомеров (по содержанию остаточного хлора) составляет 6000–8000.

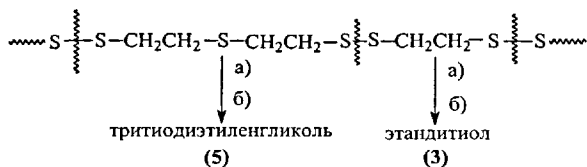
Тиоколы (1) не растворимы в доступных органических растворителях, и для подтверждения их структуры они впервые были подвергнуты восстановительному расщеплению по связи $S-S$ в системе гидразингидрат– KOH :



Тиокол (1) полностью разлагается в данной системе с образованием гомогенного раствора, из которого без выделения этандитиолята (2) были получены ценные продукты – либо этандитиол (3), либо бис(метилтио)этан (4):



При выделении дитиола (3) с выходом ~5% идентифицирован тритиодистилеиэгликоль $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (5), образование которого говорит о том, что в реакционной системе, полученной по реакции (1), присутствуют не только анионы S_2^{2-} , но и анионы S^{2-} . Очевидно, что моносulfидные фрагменты в условиях восстановительного расщепления по реакции (2) остаются неизменными. Это можно представить следующей схемой расщепления такого олигомера:

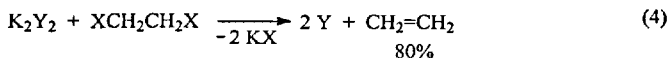
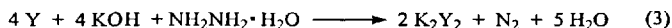


a) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$; б) HCl (0°C)

При осуществлении направленного синтеза тиокола, содержащего преимущественно ди- и моносulfидные фрагменты (соотношение $\text{МОН} : \text{S} = 4 : 3$), при его дальнейшем восстановительном расщеплении дитиол (**5**) получен с выходом 37% (выход этандитиола в этом случае составляет 35%).

1,2-Дигалогенэтаны легко реагируют с серой и в системе гидразингидрат-мопозтаноламин с образованием олигомерных продуктов (выход 87-92%) типа тиоколов (1), величина n в которых несколько меньше (35-50). В продуктах восстановительного расщепления таких тиоколов дитиол (5) отсутствует, а этандитиол (3) выделен с выходом 75%. По-видимому, в системе гидразингидрат-мопозтаноламин наблюдается предпочтительное генерирование ди- и трисульфид-анионов – анионы S^{2-} не образуются. Это было подтверждено нами исследованием продуктов алкилирования иодистым метилом растворов серы в системах гидразингидрат-амин.

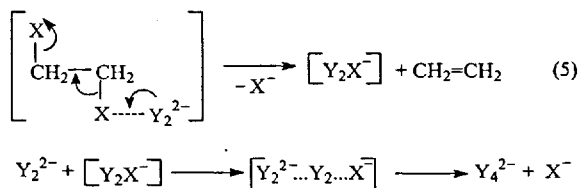
При использовании вместо серы селена или теллура (в виде K_2Se_2 и K_2Te_2) неожиданно было обнаружено, что в результате их экзотермической реакции с 1,2-дигалогенэтанами наблюдается выделение этилена и регенерация элементов в свободном состоянии:


$$Y = \text{Se, Te}; \quad X = \text{Cl, Br.}$$

Несобычное поведение анионов селена и теллура по сравнению с полисульфид-анионами в реакции с 1,2-дигалогенэтанами может быть обусловлено как стерическими эффектами (увеличение радиуса иона при

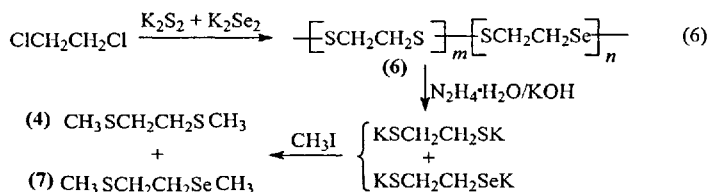
переходе от серы к теллуру), так и более высокой восстановительной способностью анионов Se_2^{2-} и Te_2^{2-} (по сравнению с анионами S_2^{2-}).

Нами предложен механизм 1,2-элиминирования галогена из дигалогенэтанов при действии анионов Y_2^{2-} ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$), включающий атаку последних на атом галогена (галофильная атака):



Дальнейшее участие в реакции (5) анионов Y_4^{2-} приводит к еще большему увеличению количества атомов в полихалькогенидной цепочке, что, в конечном итоге, завершается образованием элементарных халькогенов.

Для выявления роли природы элемента осуществлена реакция 1,2-дихлорэтана с эквимольной смесью серы и селена (система гидразингидрат–вода–щелочь, раздельная активация). Полученный олигомерный продукт (6) был подвергнут восстановительному расщеплению и дальнейшему метилированию, в результате чего синтезированы 1,2-бис(метилтио)этан (4) (59%) и 1-метилселено-2-метилтиоэтан (7) (23%), а также диметилселенид (5%) и диметилдиселенид (8%):



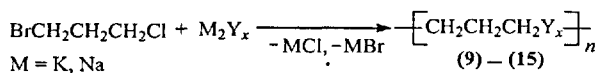
Отсутствие в продуктах этой реакции 1,2-бис(метилселено)этана (8) свидетельствует о том, что в олигомере (6) фрагменты $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ связаны либо дисульфидными, либо сульфидоселенидными мостиками. Бисселенид (8) образуется с выходом 0.5-1% при увеличении в реакции (6) соотношения $\text{Se} : \text{S}$ до 2 : 1 и 4 : 1.

При одновременном использовании серы и теллура или селена и теллура (активированные до соответствующих анионов Y_2^{2-}) в реакциях с 1,2-дигалогенэтанами в системе гидразингидрат–KOH олигомерных продуктов не образуется. Наблюдается выделение этилена и элементов в свободном состоянии (включая серу). Очевидно, что анионы Te_2^{2-} активнее других анионов Y_2^{2-} вступают в реакцию (5) и даже в присутствии анионов S_2^{2-} или Se_2^{2-} определяют только такое течение процесса.

Структура соединений (3), (4), (7), (8) подтверждена методами ЯМР (^1H и ^{13}C), ИК спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

1.2. Реакции 1-бром-3-хлорпропана с элементарными халькогенами в системах гидразингидрат–основание

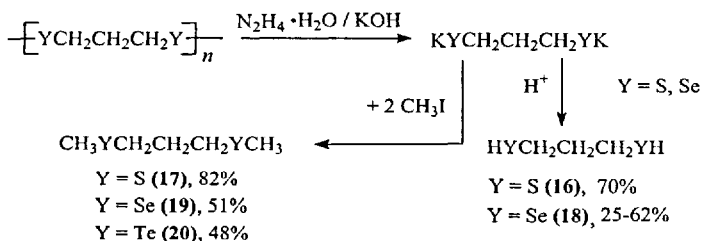
1-Бром-3-хлорпропан реагирует со всеми тремя халькогенами с образованием олигомерных продуктов (9)–(15):



(9) $\text{Y}=\text{S}$, $x=2$, $n=29$; (10) $\text{Y}=\text{S}$, $x=3$, $n=35$; (11) $\text{Y}=\text{S}$, $x=4$, $n=35$; (12) $\text{Y}=\text{S}$, $x=2$, $n=14$; (13) $\text{Y}=\text{Se}$, $x=2$, $n=15$; (14) $\text{Y}=\text{Se}$, $x=2$, $n=11$; (15) $\text{Y}=\text{Te}$, $x=2$, $n=12$.

Олигомеры (12), (14) получены в системе гидразингидрат–моноэтанолламин (10 : 1), остальные – в системе вода–гидразин–щелочь. Величина n определена по содержанию остаточного галогена.

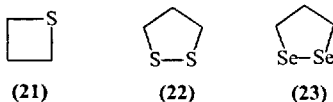
Все полученные олигомеры подвергаются восстановительному расщеплению в системе гидразингидрат– KOH , что позволяет синтезировать важные в практическом отношении продукты – 1,3-пропандитиол (16), бис(метилтио)пропан (17), 1,3-пропандиселенол (18), бис(метилселено)пропан (19) и бис(метилтеллу)пропан (20):



Выход дитиола (16) мало зависит от типа используемой для активации серы системы (вода–гидразин–щелочь или гидразингидрат–моноэтанолламин), в то же время для диселенола (18) наблюдается существенная зависимость его выхода от способа активации селена. Из селенокола (14), полученного в системе гидразингидрат–моноэтанолламин, диселенол (18) образуется с выходом всего 25%. При использовании для синтеза селенокола системы вода–гидразин–щелочь диселенол (18) можно получить с выходом 62%. Очевидно, в первом случае в макромолекуле селенокола (14) больше присутствует моноселенидных фрагментов, чем в селеноколе (13), которые не подвергаются восстановительному расщеплению. Эти данные были подтверждены

независимыми экспериментами путем сравнения активации серы и селена в системе гидразингидрат–моноэтаноламин. Теллур в этой системе не активируется.

При выделении олигомеров (9)–(14) из реакционной смеси удается экстрагировать циклические продукты – тиетан (21), 1,2-дитиолан (22) и 1,2-диселенолан (23):

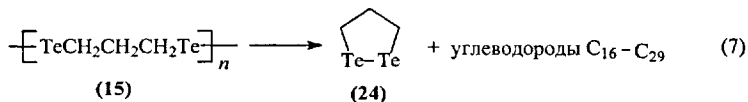


Выход гетероциклов (22), (23) составляет около 5%, тиетана (21) ~ 1%.

Выход соединений (21) и (22) может быть увеличен до 23 и 17%, соответственно, при проведении реакции 1-бром-3-хлорпропана с серой в системе гидразингидрат–щелочь без воды. Соединение (23) легко образуется также из диселенола (18).

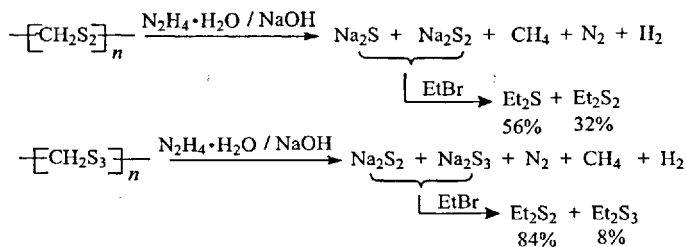
Структура халькогеноколов (9)–(15) дополнительно подтверждена ИК спектрами, соединений (16)–(23) – данными ЯМР (^1H и ^{13}C) и ИК спектроскопии.

Теллуровый олигомер (15) в твердом виде дает в спектре ЭПР интенсивный сигнал с g-фактором 1.994, величина которого может свидетельствовать о локализации неспаренного электрона на атоме теллура. При действии органического растворителя (ацетон, хлороформ, бензол и др.) на теллурокол (15) образуется интенсивно окрашенный синий раствор, в котором совокупностью методов (ЯМР ^1H и ^{13}C , УФ и ИК спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия) доказано присутствие 1,2-дителлуrolана (24) (выход 14% на взятый в реакцию теллур). В растворе содержатся также углеводороды C_{16} – C_{29} (выход 6% на взятый в реакцию 1-бром-3-хлорпропан), для которых в спектре ЯМР ^1H присутствуют два синглетных сигнала с δ 1.54 м.д. (основной сигнал) и δ 1.24 м.д. Расщепление теллуурокола (15) при действии растворителя можно представить схемой:



Полученный раствор и твердый остаток, обогащенный теллуrom, не дают сигналов в спектре ЭПР.

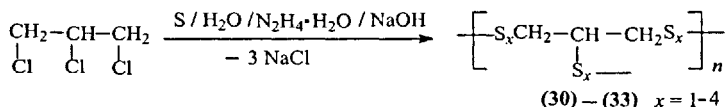
Синие растворы, содержащие дителлуrolан (24) и углеводороды, чрезвычайно неустойчивы. В присутствии воздуха происходит окисление дителлуrolана (24) до дителлуристой кислоты (25) (97%):



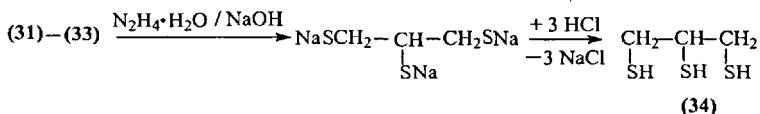
Жидкие продукты восстановления были обработаны бромистым этилом с образованием диэтилмоно-, ди- и трисульфида соответственно (указан выход по ГЖХ). Таким образом, интересной особенностью восстановления полиметилена(сульфидов) и поли(метилениполисульфидов) системой гидразингидрат–щелочь является неожиданно легкое (по сравнению с диалкилсульфидами и диалкилдисульфидами) расщепление связей С–S, которое приводит к образованию метана, тогда как ди- и трисульфидные анионы (в случае олигомеров с ди- и полисульфидными фрагментами) остаются невозстановленными.

1.4. 1,2,3-Трихлорпропан в реакциях с элементарными халькогенами в системах гидразингидрат–основание

В системах вода–гидразингидрат–NaOH и гидразингидрат–моноэтанол-амин из 1,2,3-трихлорпропана и серы получены полисульфидные полимеры с различной степенью сульфидности:

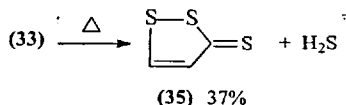


При восстановительном расщеплении полимеров с $x \geq 2$ (31)–(33) получен труднодоступный тритиоглицерин (34) с выходом до 61%:

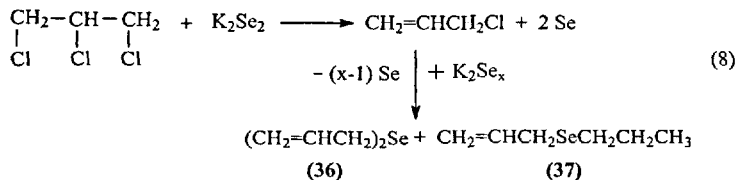


При нагревании полимеров (32, 33) ($x = 3-4$) в вакууме (180–200°C, 5–10 мм рт. ст.) образуется интересное с практической точки зрения

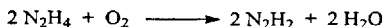
гетероциклическое соединение – труднодоступный незамещенный 1,2-дитиол-3-тион (35):



Селен и теллур в реакции с 1,2,3-трихлорпропаном олигомерных продуктов не образуют. В случае селена (в виде K_2Se_2) при температуре 80-85°C быстро протекает реакция, которая сопровождается регенерацией элементарного селена в виде смолы черного цвета. Из этой смолы экстракцией хлороформом выделены диаллилселенид (36) и аллилпропилселенид (37) с выходом около 3% каждого. Полученные результаты показывают, что 1,2,3-трихлорпропан, имеющий вицинально расположенные атомы хлора, реагирует с анионами Se_2^{2-} подобно 1,2-дихлорэтану (см. реакцию (4)):



Соединения (36) и (37) образуются из неустойчивых диаллилполиселенидов. Гидрирование двойной связи происходит в водно-гидразиновой среде на стадии образования $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{SeK}$ с участием чрезвычайно реакционноспособного диимида N_2H_2 , который образуется при частичном окислении гидразина кислородом воздуха:



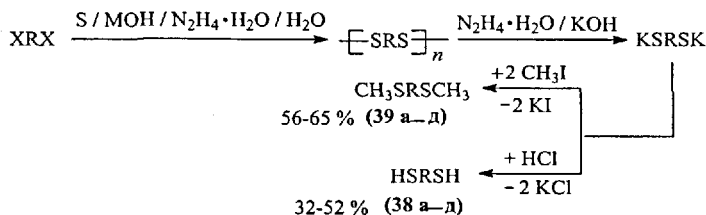
Эта реакция исследована подробно с привлечением различных аллильных производных. В результате этих исследований показана роль кислорода в образовании диимида.

При использовании теллура диаллилтеллурид в продуктах реакции не обнаружен. Низкий выход диаллилселенида в реакции (8) и полное отсутствие диаллилтеллурида при использовании K_2Te_2 обусловлены чрезвычайной неустойчивостью диаллилхалькогенидов в условиях реакции.

1.5. Синтез алкандитиолов

Использование в реакции с серой помимо хлористого метилена, дихлорэтана и 1-бром-3-хлорпропана других α, ω -дигалогенидов позволило

разработать метод получения алкандитиолов (38 а-д) и их метильных производных (39 а-д):



X = Cl, Br; M = K, Na; R = (CH₂)₄ (а); (CH₂)₅ (б); (CH₂)₆ (в); (CH₂)₂O(CH₂)₂ (г);
(CH₂)₂S(CH₂)₂ (д).

При получении 1,4-бутандитиола (38 а) с выходом 30% образуется 1,2-дитиан, а при получении дитиола (38 г) – с выходом 20% 1,4-оксатиан. При получении дитиола (38 д) соответствующий цикл – 1,4-дитиан – не обнаружен. Структура синтезированных дитиолов (38) и их метильных производных (39) подтверждена методами ЯМР ¹H и ИК спектроскопии.

1.6. Эпихлоргидрин и дигалогенгидрины глицерина в реакции с халькогенами в системах гидразингидрат–основание

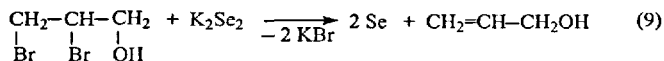
Введение эпокси- или гидроксильной группы в алкильную цепь увеличивает реакционную способность галоген- и дигалогеналканов по отношению к системам сера–гидразингидрат–основание. При использовании эпихлоргидрина, 1,3-дихлорпропанола-2 и 2,3-дибромпропанола-1 в этих системах были получены олигомерные продукты, восстановительное расщепление которых приводит к образованию дитиолов (40 а,б) (62-64%). Однако по данным ЯМР ¹H и хромато-масс-спектрометрии эти дитиолы образуются в виде смеси при использовании любого из мономеров. Обычно в смеси изомеров наблюдается преобладание (85-90%) ожидаемого изомера, отвечающего структуре исходного полиэлектрофила:



Таким образом, при синтезе олигомеров и дитиолов из эпихлоргидрина или из дигалогенгидринов глицерина наблюдается изомеризация, связанная с

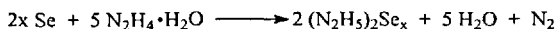
миграцией гидроксильной группы. Аналогичная ситуация наблюдается при синтезе метильных производных дитиолов (40 а,б).

2,3-Дибромпропанол-1 при реакциях с диселенид-анионами (K_2Se_2) в системах вода-гидразин- KOH и гидразингидрат-моноэтаноламин в качестве основных продуктов регенерирует элементный селен (60%) и образует аллиловый спирт (52%):

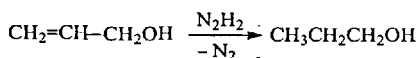


Реакция протекает в соответствии со схемами (4) и (5), описанными для реакций 1,2-дигалогенэтанов.

В реакции (9) не наблюдается количественная регенерация селена из-за известной возможности его частичной повторной активацией в избытке гидразина:

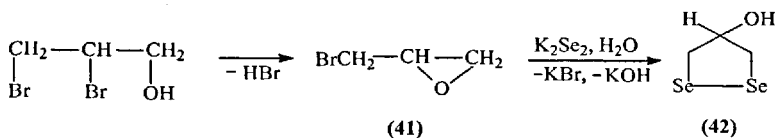


Аллиловый спирт выделен из эфирного экстракта реакционной смеси и идентифицирован методом ЯМР 1H . При увеличении времени реакции помимо аллилового спирта в продуктах появляется пропанол-1, образование которого, очевидно, происходит за счет гидрирования аллилового спирта системой гидразингидрат-щелочь, в которой в присутствии кислорода воздуха, как уже упоминалось, наблюдается генерирование диимида:



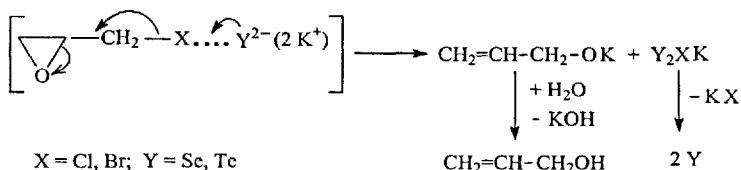
Выход пропанола может даже превышать выход аллилового спирта.

Помимо аллилового спирта эфирный экстракт по данным хромато-масс-спектрометрии содержит исходный 2,3-дибромпропанол-1 (конверсия 92%), эпибромгидрин (41) (выход 3%) и 4-гидрокси-1,2-диселенолан (42) (выход 5%). Образование данных продуктов можно представить следующей схемой:

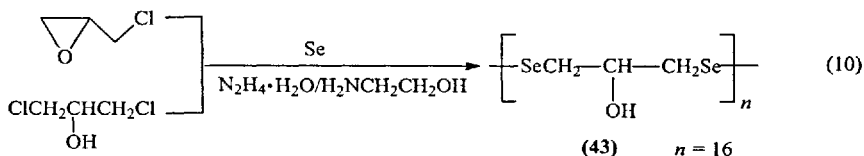


Эпихлоргидрин и 1,3-дихлорпропанол-2 в системе вода-гидразин-щелочь реагируют с селеном (в виде K_2Se_2) аналогично 2,3-дибромпропанолу-1: регенерируется элементный селен (64-78%), образуется аллиловый спирт (52-73%) и 2-3% 4-гидрокси-1,2-диселенолана (42). При реакции эпихлоргидрина и обоих исследованных гидринов глицерина с дителлурид-анионами (в виде K_2Te_2) в системе гидразингидрат- KOH элементный теллур регенерируется с практически количественным выходом, выход аллилового спирта 58-62%. 4-Гидрокси-1,2-дителлуrolан в продуктах реакции не обнаружен.

Таким образом, можно предположить, что при использовании этих мономеров реакция протекает с участием эпигалогенгидринов, которые могут реагировать в двух направлениях. В случае серы (и частично в случае селена) наблюдается обычное нуклеофильное раскрытие эпоксидного цикла. Основное направление реакции для селена и единственное для теллура – атака анионов Y_2^{2-} на атом галогена (подобно реакции (5)):



В системе гидразингидрат-моноэтаноламин (10 : 1) эпихлоргидрин и 1,3-дихлорпропанол-2 реагируют с селеном с образованием олигомеров (43), близких по составу и, по-видимому, одинаковых по строению. Выход 97-99%.



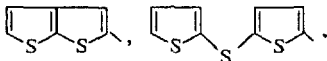
Параллельно с олигомером в этих реакциях с выходом около 5% образуется диселенолан (42), который легко экстрагируется хлороформом из олигомера-сырца и был выделен в индивидуальном состоянии, что позволило получить его спектральные характеристики.

Селенокол (43) подвергается восстановительному расщеплению в системе гидразингидрат- KOH . Образующийся диселенолат (44) был прометилован (CH_3I), в результате чего с выходом 48% был выделен 1,3-бис(метилселено)-пропанол-2 (45):

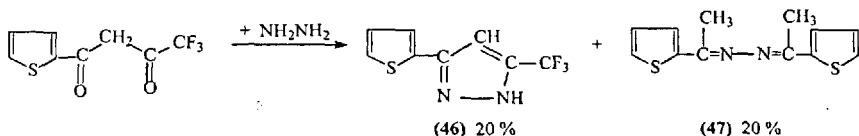


(45) 48%

сера-гидразингидрат-основание

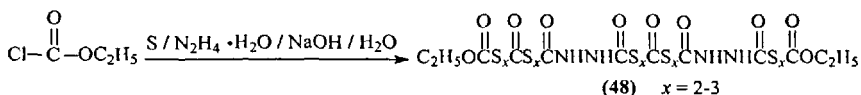
$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NaOH/S}} \text{RCH}=\text{N}-\text{N}=\text{CHR}$$

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdots \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \cdots \text{S}_x^{2-} \cdots \text{Na}^+ \end{array} & \longleftrightarrow & \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN}^{\ominus} \cdots \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \cdots \text{S}_x^{2-} \cdots \text{Na}^+ \end{array} \end{array}$$

При реакции β-дикетона – 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона с системой ссра-вода-гидразин-КОН образуется два продукта – 3-(2-теноил)-5-триформетилпиразол (46) и азин 2-ацетилтиофена (47):

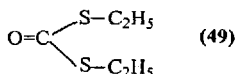


Проведение реакции дикетона только со смесью гидразингидрат–KOH (без серы, условия реакции Кижнера) приводит к образованию азина (47) с выходом 57%, пиразол (46) в этой реакции не образуется. Очевидно, что только в случае активации гидразина за счет образования комплекса А (в присутствии серы) возможно формирование молекул пиразола.

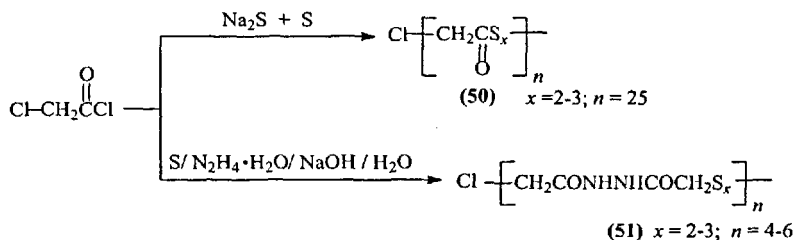
Этиловый эфир хлоругольной кислоты с системой сера–вода–гидразин–щелочь реагирует с образованием олигомерного продукта (48), в котором помимо полисульфидных содержатся гидразиновые фрагменты:



Структура продукта (48) подтверждена ИК спектрами. При его восстановительном расщеплении (система гидразингидрат–KOH) и последующей реакцией с бромистым этилом с выходом 25% получен диэтилдитиокарбонат (49):



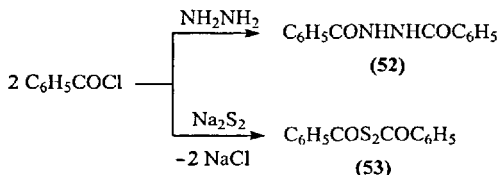
Из хлорацетилхлорида были получены два типа олигомеров: продукт (50) в отсутствие гидразина, олигомер (51) – в системе сера–вода–гидразин–щелочь:



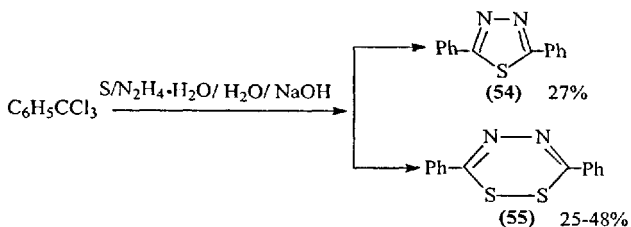
Структура олигомеров (50) и (51) подтверждена ИК спектрами.

Хлористый бензоил с системой сера–вода–гидразин–щелочь дает два разных продукта в зависимости от соотношения гидразингидрат : сера. В

присутствии избытка гидразина с выходом 85% образуется дибензоилгидразин (52). При соотношениях, близких к стехиометрическим, хлористый бензоил реагирует с дисульфид-анионами с образованием дибензоилдисульфида (53) (выход 45%):

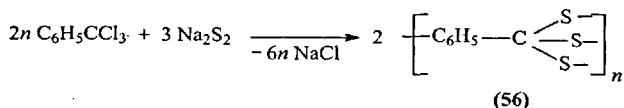


Бензотрихлорид, который может легко превращаться в хлористый бензоил, в системе сера-гидразин-вода-щелочь образует два гетероциклических соединения – тиадiazол (54) и дитиадiazин (55):



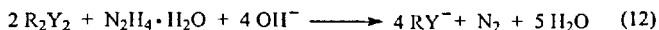
Соединения (54) и (55) отличаются растворимостью в этаноле и легко отделяются друг от друга.

В отсутствие гидразина реакция бензотрихлорида с Na_2S_2 приводит к полисульфидному олигомеру (40%), которому приписана структура (56):



2. Реакции полиэлектрофилов с органическими дихалькогенидами в системе гидразингидрат-щелочь

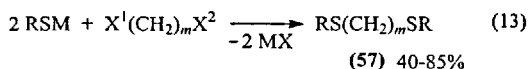
Система гидразингидрат-щелочь активует диорганилдихалькогениды, которые в ходе восстановительного расщепления превращаются в органилхалькогеноляты:



Мы впервые изучили поведение анионов RY^- , генерируемых таким образом, в реакции с полиэлектрофилами.

2.1. Реакции дисульфидов с дигалогеналканами

В реакциях дигалогеналканов с органилтиолят-анионами, полученными по реакции (12), с высоким выходом образуются бис(алкилтио)алканы (57):

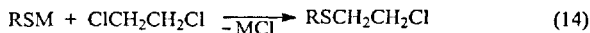


$R = Me, Et, Pr; m = 1-5$

$X^1, X^2 = Cl, Br$

На примере реакции 1,2-дихлорэтана с диэтилдисульфидом показано, что даже при десятикратном избытке дихлорида не образуется продукт замещения тиолят-анионом только одного атома хлора – несимметричный сульфид (1-этилтио-2-хлорэтан). Методом хромато-масс-спектрометрии исключено образование несимметричных сульфидов подобного рода при использовании других диалкилдисульфидов и дигалогеналканов.

В то же время несимметричные сульфиды (58) и (59) получены в реакциях дифенил- и дитиенилдисульфидов с 1,2-дихлорэтаном по схеме:



$M = K, Na$

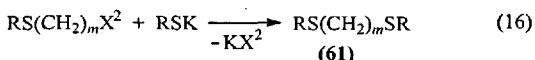
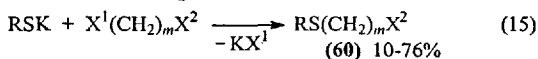
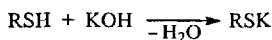
$R = Ph$ (58) 68%

$R =$  (59) 85%

Различия в протекании реакций (13) и (14) могут быть обусловлены изменением реакционной способности анионов RS^- в зависимости от характера заместителя R , растворимостью продуктов реакции в водной фазе, а также сольватацией ионов RS^- молекулами гидразина (процесс проводится в отсутствие дополнительного растворителя, в частности, воды).

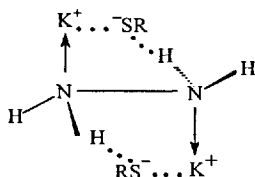
2.2. Тиолы в реакциях с дигалогеналканами в системе гидразингидрат–щелочь

Тиолы в присутствии щелочи образуют тиолят-анионы, растворимые в водно-гидразиновой среде, которые далее вступают в реакцию с диалогенидом:

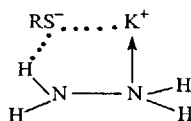


$\text{R} = \text{Et, Pr, Bu}; \quad \text{X}^1, \text{X}^2 = \text{Cl, Br}; \quad m = 2, 3, 5.$

При использовании в реакциях (15), (16) алкандибромидов образуются только биссульфиды (61) (50-80%), а из смешанного 1-бром-3-хлорпропана получены несимметричные сульфиды, содержащие только атом хлора (выход 72-84%). В целом, отмечен следующий факт: при реакции диалкилдисульфидов (реакции (12), (13)) с дихлоралканами основными продуктами являются бис(алкилтио)алканы, а в аналогичной реакции тиолов – хлоралкилсульфиды (60). Это различие в направлении реакций тиолов и дисульфидов мы объяснили различной сольватацией тиолят-анионов, генерируемых из соответствующих предшественников. Анионы RS^- , образующиеся при восстановительном расщеплении дисульфидов, могут быть сольватированы одной молекулой гидразина в виде комплекса Б мостикового строения. При генерировании анионов RS^- из тиолов каждый образующийся анион независим от других. Он также сольватируется гидразином, но с образованием немостиковой структуры В.



Б



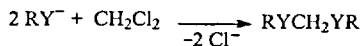
В

При взаимодействии дигалогенида с одним анионом RS^- в комплексе Б образуется несимметричный хлоралкилсульфид, около которого при достаточной устойчивости комплекса Б всегда находится другой анион RS^- . Из комплекса В также прежде всего образуется хлоралкилсульфид. Взаимодействие последнего с другими анионами RS^- определяется диффузионными факторами, общей концентрацией ионов RS^- , растворимостью хлоралкилсульфида в гидразингидрате и другими факторами.

Устойчивость комплекса Б зависит от стерических факторов и основности анионов RS^- . Если комплекс Б недостаточно устойчив, то один из анионов RS^- может мигрировать к другой молекуле гидразина (с образованием комплекса В). Такое, вероятно, наблюдается в реакциях диарил- и дитиенилдисульфидов (реакция 14).

2.3. Диалкилдиселениды и –дителлуриды в реакциях с дигалогеналканами

При реакции дихлорметана с дихалькогенидами в качестве продуктов выделены только бис(алкилхалькоено)метаны (62 а, б) и (63):

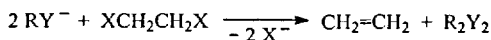


Y = Se; R = Me (62 а) 64%

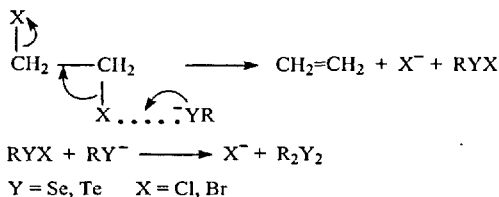
R = Et (62 б) 51%

Y = Te; R = Me (63) 43%

Реакции R_2Y_2 с дигалогенэтанами характеризуются низкой конверсией дихалькогенида. В ходе этих реакций наблюдается выделение этилена (доказано реакцией с Br_2) и регенерация дихалькогенида из анионов RY^- :



Бис(алкилхалькоено)этаны получены только для селена, и то с невысоким выходом (10-30%). В данных реакциях наблюдается отмеченный ранее вицинальный эффект 1,2-дегалогенирования, для которого можно также предположить механизм, включающий галофильную атаку:



В реакциях с 1-бром-3-хлорпропаном исследованные дихалькогениды (Me_2Se_2 , Et_2Se_2 , Me_2Te_2) ведут себя подобно диарилдисульфидам (реакция 14) и образуют два основных продукта:

$\text{RYCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{YR}$	$\text{RYCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
Y = Se; R = CH_3 (19%)	Y = Se; R = CH_3 (15%)
R = C_2H_5 (84%)	R = C_2H_5 (12%)
Y = Te; R = CH_3 (17%)	Y = Te; R = CH_3 (44%)

Хорошо известно, что алифатические селенолы и теллуры обладают более сильными кислотными свойствами, возможно, что в этом отношении они соответствуют ароматическим тиолам. Поэтому представленный ранее комплекс Б для RSe^- и RTe^- (также как и для ArS^-) оказывается неустойчивым,

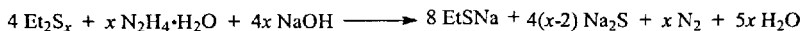
а анионы RY^- легко переходят к другой молекуле гидразина, формируя сольваты, аналогичные комплексу **B**, для которого вероятным является образование хлоралкилхалькогенидов.

Дибромпроизводные во всех этих реакциях образуют только бисхалькогениды.

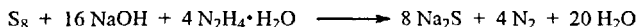
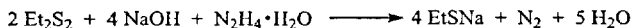
2.4. Синтез бис(алкилхалькогено)(полиметиленхалькогенидов)

Соединения типа $\text{RY}(\text{CH}_2\text{Y})_n\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) представляют большой теоретический и практический интерес, однако синтетически остаются крайне труднодоступными. Нами предложены два новых подхода к синтезу подобных соединений, основанных на восстановительном расщеплении связей $\text{Y}-\text{Y}$ полихалькогенидов и элементарных халькогенов.

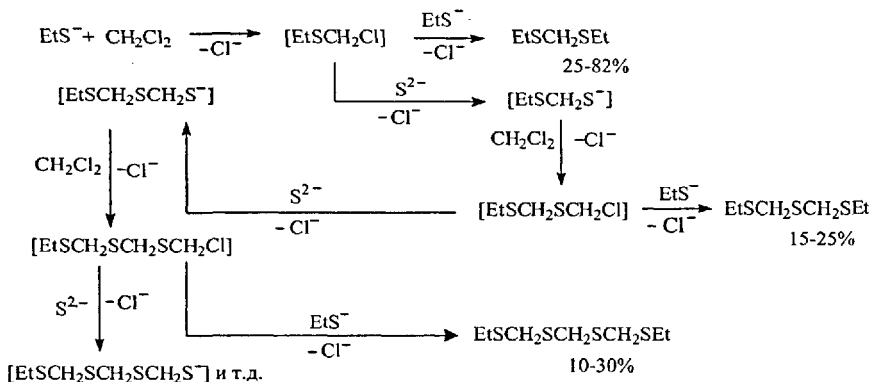
Синтез бис(этилтио)(полиметилсульфидов) осуществлен двумя способами. В первом способе в качестве исходных реагентов использованы полисульфиды Et_2S_x ($x = 3, 4$), которые подвергали восстановительному расщеплению:



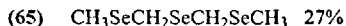
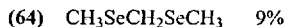
Во втором способе осуществляли отдельное генерирование анионов EtS^- (из Et_2S_2) и S^{2-} (из элементной серы):



Растворы анионов EtS^- и S^{2-} вводили во взаимодействие с дихлорметаном. Протекающие при этом процессы можно представить следующей схемой:



Аналогичным образом при использовании Me_2Se_3 и хлористого метилена были получены следующие основные продукты:



В спектре ЯМР ^1H соединений (64)–(66) протоны метиленовых групп резонируют в виде синглета для каждого соединения, но их сигнал смещается в слабое поле по мере удлинения олигомерной цепи: (64) – $\delta(\text{CH}_2)$ 3.61 м.д.; (65) – 3.76 м.д.; (66) – 3.90 м.д. Для протонов группы CH_3 и ядер ^{77}Se наблюдается та же тенденция, выраженная существенно слабее.

Анионы MeTe^- и Te^{2-} в реакции с хлористым метиленом дают только бис(метилтеллуру)метан (63) (выход 32%) и элементный теллур. Это указывает на то, что анионы MeTe^- реагируют с хлористым метиленом, в то время как анионы Te^{2-} в этих условиях окисляются до металлического теллура.

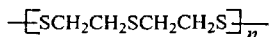
3. Новые направления переработки иприта и отходов производства эпихлоргидрина. Перспективы использования полученных продуктов

В качестве электрофильных субстратов в наших исследованиях были использованы в основном органические галогениды. В то же время важной экологической проблемой является утилизация хлорорганических веществ, которые являются отходами производства, используются в качестве отравляющих веществ и высокотоксичных пестицидов.

Полученные в ходе исследования данные позволили нам разработать новые пути утилизации отравляющего вещества иприт и хлорсодержащих отходов производства эпихлоргидрина.

3.1. Переработка иприта в тиокол, серосодержащие лиганды и гетероциклические соединения

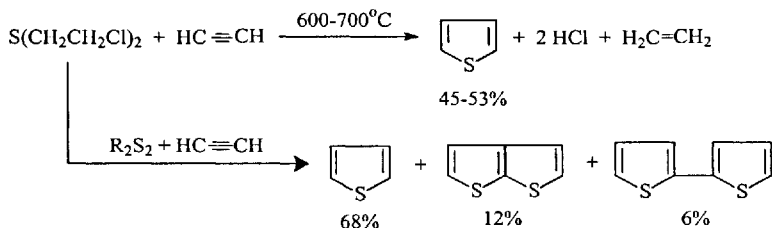
β,β' -Дихлордиэтилсульфид (иприт) реагирует с системой сера–вода–гидразингидрат–щелочь ($\text{S} : \text{NaOH} = 1 : 1$) с образованием твердого полимерного продукта:



$$n = 27\text{--}30$$

Восстановительное расщепление тиокола в системе гидразингидрат–щелочь позволяет получить тритиодистилэтиленгликоль (38 д) или его алкильные производные (39 д).

Если, в реакцию иприта с ацетиленом одновременно вводить «дисульфидное масло» – отход переработки высокосернистых газов, то выход тиофена при температуре 650°C достигает 68% (при этом образуются также тиенотиофен и дитиенилы):



3.2. Синтез серосодержащих продуктов на базе отходов производства эпихлоргидрина

Твердые тиоколы, полученные из трихлорпропановой фракции отходов, предложено использовать в композициях для смазки железнодорожных рельсов.

На рис. 1 кратко показаны перспективы использования некоторых полученных соединений.

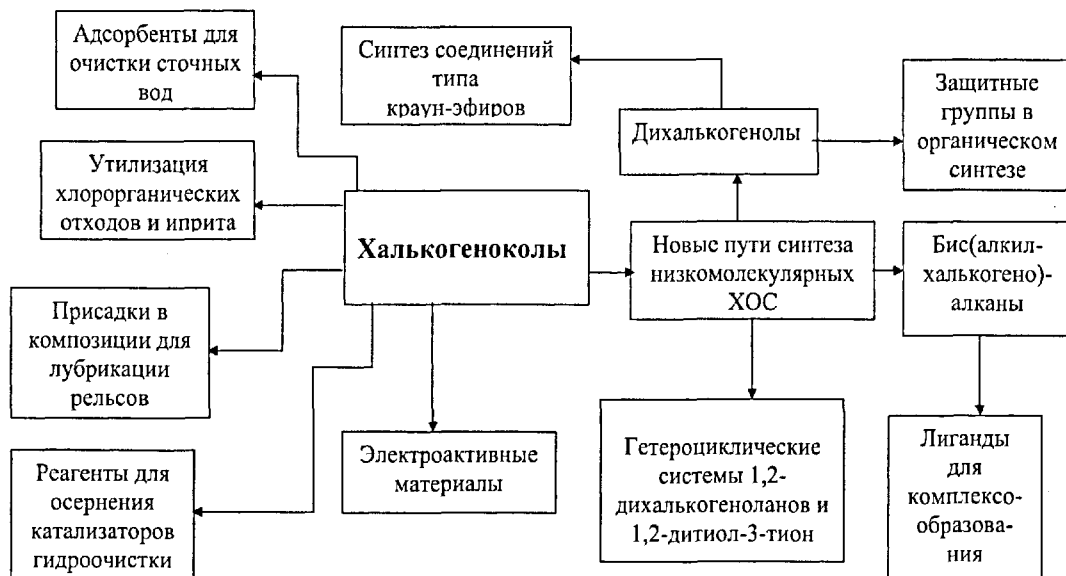


Рис. 1. Основные направления использования полученных соединений.

ВЫВОДЫ

1. В результате систематического исследования реакций ди- и полиэлектрофилов с элементарными халькогенами и органическими дихалькогенидами в восстановительных системах на основе гидразина разработана общая высокоэффективная стратегия синтеза халькогенорганических соединений – перспективных лигандов для комплексообразования, реагентов для органического синтеза и получения полупроводниковых материалов, модельных соединений для теоретических исследований и других практически полезных веществ.
2. Возможность и направление активации элементарных халькогенов определяется составом используемой основно-восстановительной системы и, в большей степени, реакционной способностью самого элемента. Активация серы и селена осуществляется в растворах гидразингидрат–основание, в качестве которого использованы щелочи и органические амины. Степень халькогенидности образующихся активных форм серы и селена по-разному зависит от состава используемой системы. Активация теллура происходит только в системе гидразингидрат–щелочь.
3. 1,2-Дигалогениды в системах гидразингидрат–основание с производными серы образуют продукты нуклеофильного замещения, с производными селена и теллура – продукты 1,2-элиминирования галогенов. Направление реакции определяется особенностями геометрических и электронных параметров атомов элементов.
4. При совместной активации серы и селена в системе гидразингидрат–щелочь реакция с 1,2-дигалогенэтанами приводит к олигомерам, в которых практически отсутствует вицинальное расположение атомов селена. Совместное действие серы и теллура или селена и теллура на 1,2-дигалогенэтаны вызывает только элиминирование галогенов (в виде галогенидов) и регенерацию свободных элементов из анионного состояния.
5. Теллур в системе гидразингидрат–щелочь с 1-бром-3-хлорпропаном образует обладающие парамагнитными свойствами олигомеры, которые при действии органического растворителя расщепляются с переходом в раствор 1,2-дителлуrolана.
6. 1,2,3-Трихлорпропан в системах сера–гидразингидрат–основание образует полисульфидные олигомеры, термолит которых приводит к незамещенному 1,2-дитиол-3-тиону. Системы селен–гидразингидрат–основание и теллур–гидразингидрат–основание реагируют с трихлорпропаном с регенерацией свободных элементов.
7. Эпихлоргидрин и дигалогенгидрины глицерина с серой в системах гидразингидрат–основание образуют полисульфидные олигомеры, в элементарных звеньях которых положение гидроксильной группы не зафиксировано и мало зависит от ее положения в исходных дигалогенгидринах.

Селен и теллур в системе гидразингидрат–щелочь (активированные с образованием K_2Se_2 или K_2Te_2) реагируют с эпихлоргидрином и дигалогенгидринами глицерина с регенерацией элементарных халькогенов и образованием аллилового спирта (или продукта его гидрирования — пропилового спирта).

В системе гидразингидрат–моноэтаноламин эпихлоргидрин и 1,3-дихлоргидрин глицерина реагируют с селеном с образованием олигомерных продуктов, в элементарных звеньях которых, в отличие от аналогичных производных серы, наблюдается только одно С-2 положение гидроксильной группы.

8. На основе впервые использованного восстановительного расщепления халькогеноколов в системе гидразингидрат–щелочь разработаны простые методы получения разнообразных дитиолов, тритиоглицерина, их алкильных производных, алкильных производных диселенолов и дителлуридов, а также гетероциклических систем — 1,2-дихалькогеноланов.

9. В системе гидразингидрат–щелочь тиолат-анионы, генерированные восстановительным расщеплением диалкилдисульфидов, в реакции с дигалогенидами образуют бис(алкилтио)алканы. Тиолат-анионы, генерированные в этой системе из тиолов, в реакции с дигалогеналканами образуют предпочтительно алкил(хлоралкил)сульфиды. Направление реакции определяется, по-видимому, особенностями сольватации тиолат-анионов, которая зависит от их основности, стерических факторов и метода генерирования.

Диалкилдиселениды и диалкилдителлуриды в системе гидразингидрат–щелочь реагируют с дигалогенидами подобно диарилдисульфидам с преимущественным образованием органил(хлоралкил)халькогенидов.

10. Реакцией хлористого метилена с диалкилтрисульфидами или с серой и диалкилдисульфидами в системе гидразингидрат–щелочь получены бис(алкилтио)(полиметилсенсульфиды). Использование диметилтриселенида позволяет получить бис(метилселено)(полиметилсенселениды). Теллур в системе гидразингидрат–щелочь с хлористым метиленом не реагирует.

11. Предложены рациональные пути утилизации иприта, который с использованием основно-восстановительных систем может быть переработан в тритиодидиэтиленгликоль или его алкильные производные, а с дополнительным использованием отхода нефтехимии — «дисульфидного масла» — в тиофен и некоторые другие производные тиофена.

12. Из хлорсодержащих отходов производства эпихлоргидрина получены тиоктолы и другие серосодержащие продукты (тиоктолы, сульфиды гетероциклические системы).

С использованием тиоктолов, полученных из трихлорпропановой фракции отходов производства эпихлоргидрина, разработаны новые смазочные композиции для смазки рельсов на криволинейных участках железнодорожного пути.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н., Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Воронков М. Г. Пиролиз низших диалкилдисульфидов и «дисульфидного масла» // ЖОрХ. – 1993. – Т. 29, вып. 11. – С. 2315-2316.
2. Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н., Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Воронков М. Г. Утилизация «дисульфидного масла» в термических процессах // Тезисы докл. III Республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 1994». – Нижнекамск. – 1994. – С. 107.
3. Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А., Сухомазова Э. Н., Руссавская Н. В., Леванова Е. П. Использование «дисульфидного масла» в высокотемпературном синтезе гетероциклических соединений // Нефтехимия. – 1995. – Т. 35, № 5. – С. 472-476.
4. Патент № 2063967 РФ. Способ получения тиофена / Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А., Сухомазова Э. Н., Леванова Е. П., Руссавская Н. В., Лямин В. В. // Б. И. – 1996. – № 20. – С. 325.
5. Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Дерягина Э. Н., Трофимов Б. А. Генерирование полисульфид-анионов из сероводорода в системах гидразингидрат-основание // ДАН. – 1998. – Т. 363, № 2. – С. 201-202.
6. Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Грабельных В. А. Механизм гидрирования двойной связи при синтезе аллилхалькогенидов в системе гидразингидрат-гидроксид калия // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 9. – С. 1874-1875.
7. Deryagina E. N., Russavskaya N. V., Alekminskaya O. V., Korchevin N. A., Trofimov B. A. A new facile route to 1,2-ethanedithiol and its derivatives // Sulfur Lett. – 1999. – V. 22, № 3. – P. 85-88.
8. Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Введенский В. Ю. Синтез 1-[5-(2,2'-дитиенил)]-1-этаноноксида и его реакция с ацетиленом // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35, вып. 8. – С. 1252-1254.
9. Trofimov B. A., Sukhomazova E. N., Russavskaya N. V., Alekminskaya O. V., Deryagina E. N., Myachina G. F., Korzhova S. A., Skotheim T. A. Some features of the reduction of poly(methylenesulfides) and poly(methylenepolysulfides) // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2000. – V. 162, № 2. – P. 51-63.
10. Алекминская О. В., Руссавская Н. В., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н., Трофимов Б. А. Новый метод синтеза алкандитиолов восстановлением тиоколов в системе гидразингидрат-основание // ЖОХ. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 784-790.
11. Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А., Алекминская О. В., Руссавская Н. В. Реакции дигалогеналканов с растворами RSSR в основно-восстановительных системах // Тезисы докл. 2-го международного симпозиума «Химия и химическое образование». – Владивосток. – 2000. – С. 159.

12. Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Грабельных В. А. Новый путь синтеза поли(метиленселенидов) и поли(метилендиселенидов) // Тезисы докл. 2-го международного симпозиума «Химия и химическое образование». – Владивосток. – 2000. – С. 160-161.
13. Алекминская О. В., Руссавская Н. В., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н. Новый путь синтеза бис(органилтио)алканов // Тезисы докл. молодежной научной школы по органической химии. – Екатеринбург. – 2000. – С. 220.
14. Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Грабельных В. А. Новые пути синтеза поли(метиленхалькогенидов) // Тезисы докл. международной конференции «Металлорганические соединения – материалы 3-го тысячелетия». – Черногловка. – 2000. – С. 200.
15. Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Грабельных В. А. Новый путь синтеза поли(метиленселенидов) и поли(метилендиселенидов) // ЖОХ. – 2000. – Т. 70, вып. 12. – С. 2050-2051.
16. Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Томин В. П., Дерягина Э. Н. Серосодержащие полимеры на базе отходов производства эпихлоргидрина // Химическая технология. – 2001. – № 4. – С. 30-32.
17. Воронков М. Г., Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Томин В. П., Дерягина Э. Н. Переработка отходов производства эпихлоргидрина в сероорганические продукты и материалы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9, № 5. – С. 541-546.
18. Силинская Я. Н., Томин В. П., Якимова Г. А., Руссавская Н. В., Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А. Использование трихлорпропановой фракции производства эпихлоргидрина для синтеза противозадирных присадок // Сборник научных трудов АГТА: Естественные и технические науки. – Ангарск. – 2001. – С. 252-255.
19. Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Якимова Г. А., Корчевин Н. А., Томин В. П., Дерягина Э. Н. Тиокولات на основе отходов производства эпихлоргидрина как компоненты композиции для смазки рельсов // Тезисы докл. научной конференции «Интеграция фундаментальной науки и высшей школы в устойчивом развитии Сибири». – Иркутск. – 2001. – С. 78-81.
20. Дерягина Э. Н., Грабельных В. А., Руссавская Н. В., Алекминская О. В. Новые пути синтеза поли(алкиленсульфоселенидов) // ЖОХ. – 2001. – Т. 71, вып. 11. – С. 1825-1829.
21. Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Дерягина Э. Н., Скоттхейм Т. А., Трофимов Б. А. Новый метод синтеза третиоглицерина (1,2,3-пропантрииола) // ЖОХ. – 2001. – Т. 71, вып. 11. – С. 1871-1873.
22. Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Томин В. П. Синтез сероорганических соединений и полимеров на базе хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина // Тезисы докл.

- Всероссийского симпозиума «Химия органических соединений кремния и серы». – Иркутск. – 2001. – С. 125.
23. Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Дерягина Э. Н. Реакции бисэлектрофилов $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Y}$ с серой в основно-восстановительных системах // Тезисы докл. Всероссийского симпозиума «Химия органических соединений кремния и серы». – Иркутск. – 2001. – С. 126.
 24. Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н. Простой путь синтеза бисэтилтио(полиметилсульфидов) – $\text{EtS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{Et}$ // Тезисы докл. Всероссийского симпозиума «Химия органических соединений кремния и серы». – Иркутск. – 2001. – С. 128.
 25. Гусарова Н. К., Иванова Н. И., Реуцкая А. М., Арбузова С. Н., Байкалова Л. В., Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Трофимов Б. А. Реакция трибензилфосфиноксида с альдегидами // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, вып. 12. – С. 1807-1811.
 26. Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н. Простой путь синтеза бисэтилтио(полиметилсульфидов) $\text{EtS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{Et}$ // ЖОХ. – 2001. – Т. 71, вып. 12. – С. 2036-2039.
 27. Руссавская Н. В., Корчевин Н. А., Алекминская О. В., Сухомазова Э. Н., Леванова Е. П., Дерягина Э. Н. Новый препаративный метод получения органичлоралкилсульфидов // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, вып. 10. – С. 1498-1501.
 28. Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Алекминская О. В., Дерягина Э. Н. Реакции бисэлектрофилов $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Y}$ с серой в основно-восстановительных системах // ЖОХ. – 2002. – Т. 72, вып. 2. – С. 260-263.
 29. Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Якимова Г. А., Корчевин Н. А., Томин В. П., Дерягина Э. Н. Тиоколы на основе отходов производства эпихлоргидрина как компоненты композиции для смазки рельсов // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, вып. 2. – С. 270-273.
 30. Якимова Г. А., Руссавская Н. В., Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А. Новые полисульфидные полимеры, содержащие в цепи гидразидные фрагменты // Тезисы докл. IV Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение». – Пенза. – 2002. – С. 142-144.
 31. Якимова Г. А., Мельниченко О. В., Назаров Н. С., Руссавская Н. В., Ясько С. В., Корчевин Н. А. Экологические проблемы смазки рельсов // Тезисы докл. V международной научно-практической конференции «Экология и жизнь». – Пенза. – 2002. – С. 189-191.
 32. Грабельных В. А., Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Сухомазова Э. Н., Дерягина Э. Н. Иницирование серой реакций альдегидов с гидразином // Тезисы докл. V молодежной научной школы-конференции по органической химии. – Екатеринбург. – 2002. – С. 143.

33. Корчевин Н. А., Сухомазова Э. Н., Леванова Е. П., Руссавская Н. В., Дерягина Э. Н. Системы для извлечения серы и утилизация ее промышленных отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 3. – С. 325-330.
34. Патент № 2196807 РФ. Композиция для лубрикации и упрочнения поверхности в зоне трения колесо-рельс / Якимова Г. А., Мельниченко О. В., Силинская Я. Н., Руссавская Н. В., Назаров Н. С., Черняк С. С., Тужилина Л. В., Поздеев В. Н., Милованов А. И., Марютин К. А., Томин В. П., Корчевин Н. А. // Б. И. – 2003. – № 2. – С. 439.
35. Руссавская Н. В., Грабельных В. А., Леванова Е. П., Сухомазова Э. Н., Дерягина Э. Н. Реакция альдегидов с гидразином в системе сера-щелочь // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, вып. 10. – С. 1551-1555.
36. Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Сухомазова Э. Н., Дерягина Э. Н. Азотетраметилсульфониды на основе 5-формил-2,2'-бифенила и 5-формил-2,2'-дитетраметилсульфида // ХГС. – 2003. – № 1. – С. 60-64.
37. Руссавская Н. В., Грабельных В. А., Якимова Г. А., Корчевин Н. А. Синтез органических полисульфидов – реагентов для осернения катализаторов // Тезисы докл. научно-технической конференции, посвящ. 50-летию ОАО АНХК «Актуальные вопросы нефтепереработки и нефтехимии». – Ангарск. – 2003. – С. 83.
38. Грабельных В. А., Руссавская Н. В., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н. Реакция диэтилдисульфидов с диалогеналканами в основновосстановительной среде // ЖОХ. – 2003. – Т. 73, вып. 8. – С. 1316-1319.
39. Назаров Н. С., Якимова Г. А., Руссавская Н. В., Ясько С. В., Гозбенко В. Е., Корчевин Н. А. Использование отходов производства в композициях для лубрикации рельсов – Иркутск: Изд. Иркутского государственного университета, 2003. – 244 с. (монография).
40. Корчевин Н. А., Якимова Г. А., Руссавская Н. В., Ясько С. В., Грабельных В. А. Новые направления утилизации отходов хлорорганических производств // Тезисы докл. 9-ой международной конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (Сибресурс-9)». – Улан-Удэ. – 2003. – С. 33-36.
41. Якимова Г. А., Руссавская Н. В., Дерягина Э. Н., Томин Н. А., Корчевин Н. А. Синтез органических полисульфидов из этилового эфира хлоругольной кислоты // Сборник научных трудов АГТА. – Ангарск. – 2003. – С. 156-159.
42. Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Якимова Г. А., Корчевин Н. А. Новая технология натриевых полисульфидных растворов // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. Сборник ИрГУПС. – 2004. – № 2. – С. 66-68.

43. Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Грабельных В. А. Тиолирование серой функционализированных электрофилов в основно-восстановительных средах // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, вып. 3. – С. 384-387.
44. Руссавская Н. А. Синтез и расщепление полисульфидных олигомеров в основно-восстановительных системах // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. Сборник ИрГУПС. – 2004. – № 4. – С. 64-66.
45. D'yachkova S. G., Gusarova N. K., Nikitina E. A., Afonin A. V., Deryagina E. N., Russavskaya N. V., Trofimov B. A. Reaction of (organyltio)-chloroacetylenes with aliphatic 1,2-dithiols: a route to functionalized 1,3-dithiolanes // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2004. – V. 179, № 7. – P. 1355-1360.
46. Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н., Леванова Е. П., Корчевин Н. А., Руссавская Н. В. Термические реакции диалкилдисульфидов с ацетиленом в присутствии метанола // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 1318-1320.
47. Грабельных В. А., Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Сухомазова Э. Н., Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А. Синтез тиоколов в системе гидразин-гидрат-амин // Тезисы докл. VII международной научной школы-конференции по органической химии. – Екатеринбург. – 2004. – С. 128.
48. Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Якимова Г. А., Дерягина Э. Н. Новые пути синтеза 1,2-дитиолен-3-тиона // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, вып. 11. – С. 1884-1886.
49. Шагун В. А., Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А., Руссавская Н. В. Квантово-химическое исследование механизма реакций тиолов и дисульфидов с диалогеналканами // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, вып. 1. – С. 89-95.
50. Дерягина Э. Н., Леванова Е. П., Грабельных В. А., Сухомазова Э. Н., Руссавская Н. В., Корчевин Н. А. Тиолирование полиэлектрофилов серой в системе гидразингидрат-амин // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, вып. 2. – С. 220-225.
51. Воронков М. Г., Леванова Е. П., Сухомазова Э. Н., Руссавская Н. В., Дерягина Э. Н., Корчевин Н. А. Высокотемпературный синтез тиофена из бис(2-хлорэтил)сульфида // ЖОрХ. – 2005. – Т. 41, вып. 6. – С. 910-912.
52. Руссавская Н. В., Грабельных В. А., Сухомазова Э. Н., Леванова Е. П., Елаев А. В., Корчевин Н. А. Вицинальный эффект в синтезе халькоген-органических соединений // Тезисы докл. IV международной конференции молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования». – Санкт-Петербург. – 2005. – С. 216-217.
53. Руссавская Н. В., Грабельных В. А., Сухомазова Э. Н., Леванова Е. П., Елаев А. В., Клыба Л. В., Корчевин Н. А. Совместная реакция серы и селена с иодистым метилом в основно-восстановительных системах и масс-спектрометрическое исследование ее продуктов // Тезисы докл. IV международной конференции молодых ученых по органической химии

- «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования». – Санкт-Петербург. – 2005. – С. 338.
54. Руссавская Н. В., Грабельных В. А., Сухомазова Э. Н., Леванова Е. П., Елаев А. В., Корчевин Н. А. Олигомерные поли(триметилендихалькогениды): синтез и восстановительное расщепление // Тезисы докл. IX международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2005». – Одесса. – 2005. – С. 63.
55. Якимова Г. А., Руссавская Н. В., Попова Ю. А., Назаров Н. С., Корчевин Н. А. Полисульфидные олигомеры на основе отходов производства эпихлоргидрина – новые противозадирные присадки для лубрикации рельсов // Тезисы докл. IX международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2005». – Одесса. – 2005. – С. 283.
56. Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Грабельных В. А., Сухомазова Э. Н., Клыба Л. В., Жанчипова Е. Р., Корчевин Н. А. Новый путь синтеза 1,2-дихалькогеноланов // Тезисы докл. международной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященной 90-летию со дня рождения проф. А. Н. Коста. – Москва. – 2005. – С. 286.
57. Дерягина Э. Н., Руссавская Н. В., Паперная Л. К., Леванова Е. П., Сухомазова Э. Н., Корчевин Н. А. Синтез халькогенорганических соединений в основно-восстановительных системах // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 11. – С. 2395-2405 (*обзор*).
58. Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Клыба Л. В., Жанчипова Е. Р., Грабельных В. А., Сухомазова Э. Н., Албанов А. И., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н. Синтез тистана из серы и 1-бром-3-хлорпропана в системе гидразингидрат-щелочь // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, вып. 1. – С. 159-160.
59. Руссавская Н. В., Леванова Е. П., Сухомазова Э. Н., Грабельных В. А., Клыба Л. В., Жанчипова Е. Р., Албанов А. И., Корчевин Н. А. Синтез и восстановительное расщепление поли(триметилendisеленидов) // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, вып. 2. – С. 243-246.

Подписано в печать 3 апреля 2006 г. Формат 60х84/16

Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 2,25. Уч.- изд. л. 2,27.

Тираж 100. Заказ № 135.

Иркутский государственный университет путей сообщения

Лицензия ЛР № 65-54 от 10.12.1999.

664074, г. Иркутск, 15, ИргУПС

