

В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав.лаб.), И. В. Русаков (асп.), А. М. Абдрахманов (к.ф.-м.н., с.н.с.),
Г. Л. Шарипов (д.х.н., проф., зав.лаб.), У. М. Джемилев (д.х.н., проф.)

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ С ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ КАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория гетероатомных соединений
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: vnirara@mail.ru

V. R. Akhmetova, I. V. Rusakov, A. M. Abdrakhmanov, G. L. Sharipov, U. M. Dzhemilev

HETEROCYCLIZATION OF OLEFINS WITH ELEMENTAL SULFUR IN ULTRASONIC CAVITATION FIELD

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRS of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: vnirara@mail.ru*

Изучено взаимодействие α -алкенов, стирола, метилстирола с элементарной серой (S_8) в ультразвуковом кавитационном поле в режиме воздействия 22 кГц, 30 Вт. Показано, что в условиях ультразвуковой кавитации образуются активные ионорадикалы $^+S^\bullet$ и бирадикалы $^{\bullet}S^\bullet$. Обнаружены новые направления реакции алкенов с S_8 в этих условиях – параллельно процессу сульфуризации протекает гидрирование алкенов. Взаимодействием S_8 с α -олефинами под действием ультразвука получены 4-алкил-1,2,3-тритиолан-5-тионы, 2,5-диалкилтиофены и алканы; со стиролом – 2,4-дифенилтиофен; с метилстиролом – 4-фенилтритион.

Ключевые слова: 4-алкил-1,2,3-тритиолан-5-тионы; гетероциклизация элементарной серы; 2,5-диалкилтиофены; 2,4-дифенилтиофен; кавитация; метилстирол; α -олефины; стирол; ультразвук; 4-фенилтритион.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания FMRS-2022-0079. Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Применение серосодержащих гетероциклических соединений, участвующих в химических и биохимических процессах, стимулирует развитие и совершенствование методов их получения. Широкие возможности для разработки новых методов синтеза циклических сульфидов представляют реакции с применением элементарной серы (S_8), которая устойчива при хранении, легко поддается физической и химической активации, а также,

The interaction of α -alkenes, styrene, methylstyrene with elemental sulfur (S_8) in an ultrasonic cavitation field in the exposure mode of 22 kHz, 30 W was studied. It has been shown that under conditions of ultrasonic cavitation, active radical ions $^+S^\bullet$ and biradicals $^{\bullet}S^\bullet$ are formed. New directions for the reaction of alkenes with S_8 under these conditions have been discovered: the hydrogenation of alkenes occurs parallel to the sulfurization process. By reacting S_8 with α -olefins under the influence of ultrasound, 4-alkyl-1,2,3-trithiolan-5-thiones, 2,5-dialkylthiophenes and alkanes were obtained; with styrene – 2,4-diphenylthiophene; with methylstyrene – 4-phenyltrithione.

Key words: 4-alkyl-1,2,3-trithiolan-5-thiones; cavitation; 2,5-dialkylthiophenes; 2,4-diphenylthiophene; heterocyclization of elemental sulfur; methylstyrene; α -olefins; 4-phenyltrithione; styrene; ultrasound.

The work was carried out within the framework of the design part of the state task FMRS-2022-0079. Structural studies of the compounds were carried out at the Agidel Shared Use Center at the Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

вследствие внедрения методов обессеривания топлив и газов, является доступным и дешевым сырьем.

Хорошо известно, что S_8 взаимодействует с непредельными и ароматическими соединениями, включая битум и нефтяные остатки^{1–5}, при высокой температуре или в присутствии катализаторов^{5–7}, а в случае вулканизации каучуков – и под давлением⁸. Кроме давления и температуры, из физических способов активации S_8 имеются также сведения о фотохимическом⁹ и микроволновом^{10, 11}

Дата поступления 10.03.24

воздействиях. Сведения об использовании ультразвука в реакциях элементарной серы малочисленны.

Учитывая, что под действием ультразвукового облучения большинство химических реакций ускоряется¹², мы попытались использовать этот прием для активирования взаимодействия S_8 с олефинами, с целью разработки перспективных методов синтеза практически значимых циклических сульфидов.

Материалы и методы исследования

Органические растворители очищали, обезвоживали и перегоняли согласно методикам, приведенным в¹⁴. Исходные олефины использовали с чистотой не менее 98%: децен-1 (**1a**), додецен-1 (**1b**), тетрадецен-1 (**1c**) производства ПАО Нижнекамскнефтехим приобретены в фирме ПрофХимТранс (Казань, Россия), стирол (**2**) и метилстирол (**3**) в НПО Химпрогресс (Уфа, Россия).

Анализ проводили методом ГЖХ на хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза «SE-30» (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS (насадочная стальная колонка 2400×3 мм, программирование температуры 50–270 °С, 8 °С/мин, газ-носитель – гелий). Спектры ЯМР 1H соединений **4–6** зарегистрированы на спектрометрах «Bruker AM-300» (300 МГц) и «Tesla BS-487» (100 МГц), ЯМР ^{13}C – на спектрометре «Jeol FX 90Q» (22.50 МГц), внутренний стандарт ТМС, растворитель $CDCl_3$. ИК-спектры соединений сняты на спектрофотометре «Specord 75 IR» в виде суспензии в вазелиновом масле. Хромато-масс-спектральный анализ соединений **7–21** проводили на приборе «Finigan», модель 4021 (стеклянная капиллярная колонка 50000–0.25 мм, неподвижная фаза HP-5, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 50 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин, температура испарителя 280 °С, температура источников ионов 250 °С, 70эВ). Элементный анализ образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель №1106. ТСХ проводили на пластинах марки «Silufol W-254». В качестве проявителя использовали пары I_2 . Хроматографическое разделение соединений осуществляли на носителе SiO_2 , полученном измельчением силикагеля марки КСКГ, при градиентном элюировании гексан–этилацетат. Спектры ЭПР пластичной серы, полученной при термолизе и ультразвуке, записаны на ЭПР-спектрометре SPINSCAN X с рабочей частотой 9.42 ГГц при комнатной температуре. В качестве стандарта использовали 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ).

Реакции при воздействии ультразвуковых колебаний проводили в герметичном реакторе,

снабженном термопарой и обратным холодильником с возможностью продувки реактора инертным газом и улавливания сероводорода. Ультразвуковые колебания в реакционную смесь вводили с помощью волновода магнитострикционного излучателя, питаемого от ультразвукового генератора УЗНД-2Т.

Сульфуризация алкенов (общая методика А).

В реактор с термопарой загружали 1 моль исходного алкена, 3 моля мелкозернистой элементарной серы. После механического перемешивания смесь подвергали ультразвуковой кавитации, при которой происходит пульсация и схлопывание движущихся кавитационных пузырьков. Процесс проводили при частоте 21.5–22 кГц, температуре ~150–180 °С в течение 3 ч. Затем реакционную массу охлаждали, центрифугировали и отфильтровывали непрореагировавшую серу. Фильтрат хроматографировали на SiO_2 .

Общая методика Б.

В реактор загружали 3 моля S_8 и подвергали ультразвуковой кавитации, затем добавляли 1 моль исходного алкена. Процесс проводили при частоте 21.5–22 кГц, температуре ~150–180 °С в течение 3 ч. Затем реакционную массу охлаждали, центрифугировали, непрореагировавшую серу отфильтровывали. Фильтрат хроматографировали на SiO_2 .

2,5-дидодецилтиофан 4с, выход 32%. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 0.85 т (CH_3 , 6H, $J=6$ Гц), 1.20–1.34 и 1.47–1.52 м (16H, CH_2); 2.72 м (4H, CH_2-C_{Ar}); 5.93 (2H $_{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 143.2 ($S-C_{Ar}$); 125.97 (C_{Ar}); 31.9 (CH_2-C_{Ar}), 31.1, 30.0, 29.56, 27.77, 22.68 (CH_2), 14.1 (CH_3). Найдено, %: C 78.7; H 12.1; S 9.2 $C_{24}H_{44}S$, M_b 364.672. Вычислено, %: C 78.88; H 12.07; S 8.78.

4-додецил, 1,2,3-тритиолан-5-тион 5с, выход 20%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 535–600 ($C-S$), 1205 ($C=S$), 2910–2950 (CH), 1570 и 3000–3055 (Ar). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 0.88 т (CH_3 , 6H, $J=6$ Гц), 1.26–1.34 м, 1.46, 1.63 м (16H, CH_2); 1.95 и 2.12 м (4H, CH_2-C_{het}); 4.36 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 236.0 ($S=C$); 66.7 (CH_{het}); 35.6 (CH_2-C_{het}), 31.9, 29.8, 29.6, 29.4, 28.4, 26.1, 22.7 (CH_2), 14.5 (CH_3). Найдено, %: C 48.7; H 7.5; S 43.8 $C_{12}H_{22}S_4$, M_b 294.567. Вычислено, %: C 48.98; H 7.48; S 43.54.

2,4-дифенилтиофен 13, выход 52%. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 7.21 и 7.50 (2H, CH_{het}); 7.25–7.84 (10H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) 141.6, 135.97, 134.4, 133.2, 129.0, 128.9, 127.8, 127.6, 127.3, 125.9, 122.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 236 (100) $[M]^+$, 202 (28) $[M-HSH]^+$, 191 (22) $[M-SCH]^+$, 134 (13) $[C_8H_6S]^+$, 102 (8) $[C_8H_6]^+$, 89 (76) $[C_7H_5]^+$, 77 (10) $[C_6H_5]^+$. Найдено, %: C 81.1; H 5.1; S 13.8 $C_{16}H_{12}S$, M_b 236.332. Вычислено, %: C 81.36; H 5.08; S 13.56.

4-фенилдитиолан-тион 18, выход ~50%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 540-600 (C–S), 1200 (C=S), 2900-2950 (CH), 1590 и 3000–3050 (Ar). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д. CDCl_3): 7.26-7.44 (5H, CH_{Ar}), 8.25 (1H, CH_{het}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 126.3, 128.9, 131.3, 131.74, 149.4, 153.2, 214.5. Найдено, %: C 51.23, H 2.85; S 45.92. $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_3$, $M_{\text{в}}$ 210.34. Вычислено, %: C 51.43; H 2.86; S 45.71.

Спектры ЯМР соединений 2,5-диоктилтиофана (**4a**), 2,5-дидецилтиофана (**4b**) и 4-октил, 1,2,3-тритиолан-5-тиона (**5a**), 4-децила, 1,2,3-тритиолан-5-тиона (**5b**) идентичны спектрам соединений **4c** и **5c** и отличаются лишь интенсивностью сигналов, относящихся к CH_2 группам в алифатической цепи.

Спектры известных соединений **6a-c**, **7–12**, **14–17**, **21** согласуются с описанными в ^{13, 14}.

Результаты и их обсуждение

Ультразвуковое воздействие с рабочей частотой 22 кГц и акустической мощностью 5 Вт/см² на расплав ромбической S_8 чистотой 99.9% при 100–120 °С, вызывает разогрев (160–200 °С) и образование пластичной серы черного цвета. Кинетические ультразвуковые волны создают в системе мелкие пузырьки стабильного резонансного размера и быстро разрушаются, производя микроперемешивание. При схлопывании пузырьков образуются ударные волны, вызывающие высокие локальные температуру и давление. В результате ультразвуковой кавитации цикл S_8 разрушается с образованием активных ион-радикальных фрагментов. Методом ЭПР-спектроскопии изучено относительное количество парамагнитных центров, накопившихся при ультразвуковом облучении (160–170 °С, 20 мин) и при термолизе S_8 ($t = 160$ °С, 20 мин). Установлено, что при ультразвуковом воздействии количество бирадикалов $\cdot\text{S}^\bullet$ ($g = 2.0046$) в 18 раз больше, чем при термолизе ($g = 2.0046$) (рис. 1). Так, ширина синглетной линии при термолизе составляет 3.27 Гс, а при ультразвуке – 5.68 Гс. Следует отметить, что концентрация бирадикалов в пластичной сере сохраняется в течение более шести месяцев. В то же время нами обнаружена и изучена сонолюминесценция (СЛ) расплава серы, активированной ультразвуком с интенсивностью свечения при 170 °С. При 180 °С образуется полимерная сера, что ведет к прекращению кавитации и прекращению СЛ. Спектр сонолюминесценции, полученный с разрешением 10 нм при 130–150 °С содержит одну полосу с $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм, эммитором которой является ион S^{+15} , являясь, по сути, ион-радикалом $^+\text{S}^\bullet$.

Для реализации химических процессов в установленном режиме активации S_8 в реакцию

были вовлечены длинноцепные и ароматические алкены (нелетучие жидкости) – децен-1 (**1a**), додецен-1 (**1b**), тетрадецен-1 (**1c**), стирол (**2**), метилстирол (**3**).

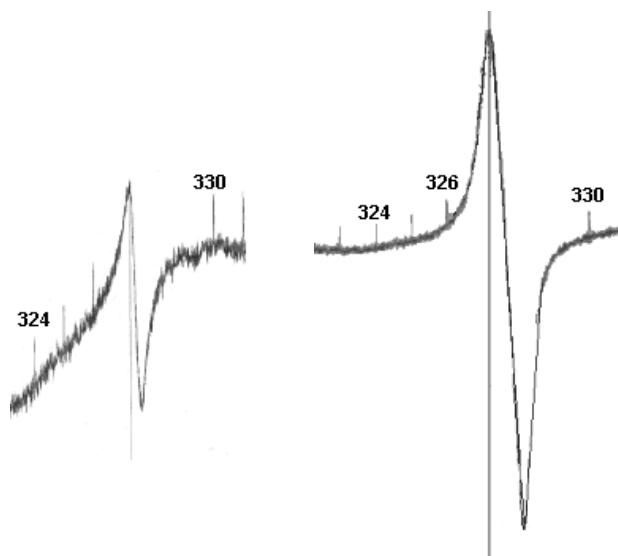


Рис. 1. ЭПР спектры элементарной серы: а – при термолизе; б – под действием ультразвука

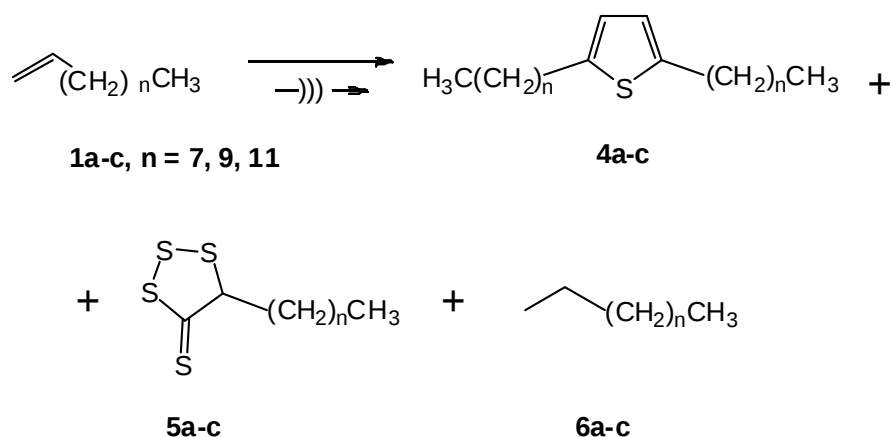
Экспериментами на примере тетрадецена (**1c**) определено, что высокая конверсия в процессе сульфуризации осуществляется при трехмольном избытке S_8 и продолжительности воздействия 3–4 ч (метод А). Кроме того, реакцию алкена **1c** с орторомбической S_8 в кавитационном поле необходимо осуществлять без растворителей, т.к. последние вступают во взаимодействие с S_8 с образованием смеси серосодержащих продуктов.

Сульфуризация алифатических алкенов **1a-c** в отсутствие растворителей протекает с неполной конверсией и сопровождается параллельным процессом гидрирования. В результате процесса из α -олефинов **1a-c** получены 2,5-диалкил тиофены **4a-c** (30–40 %), циклические полисульфиды – 4-алкил-1,2,3-тритиолан-5-тионы **5a-c** (20–30 %) и алканы **6a-c** (30–40 %), (схема 1).

Соединения **4**, **5(a-c)** выделены колоночной хроматографией на SiO_2 градиентным элюированием системой гексан–этилацетат.

Процесс гидрирования, очевидно, обусловлен образованием *in situ* H_2S как восстановителя, образующегося при формировании фуранового цикла.

Следует добавить, что в условиях реакции, по данным хромато-масс-спектрометрии, образуются в небольшом количестве (5–10 %) 2,5-диалкилтиофены **7–12** брутто-формулы $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{S}$ (данные ГХМС), вероятно, вследствие дегидрирования образовавшегося тетрадекана **6c** под действием бирадикалов $\cdot\text{S}^\bullet$ в разных положениях углеводородной цепи с последующей их сульфуризацией (схема 2).



$n = 7$ (**1a**, **4a**, **5a**, **6a**); 9 (**1b**, **4b**, **5b**, **6b**); 11 (**1c**, **4c**, **5c**, **6c**)

Схема 1

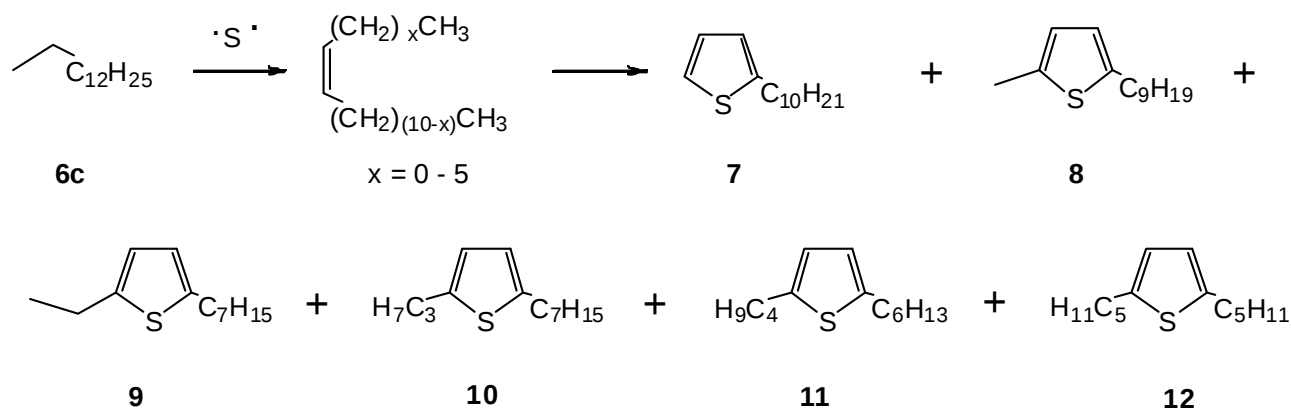


Схема 2

Как видно, воздействие S_8 на алифатические моноалкены в ультразвуковом кавитационном поле приводит к «каскадному» образованию смеси 2,5-дизамещенных тиофенов, циклических полисульфидов и алканов. Образующиеся смеси серосодержащих соединений отделены от алканов колоночной хроматографией.

Реакция тетрадецена **1c** с S_8 , предварительно активированной воздействием ультразвуковых волн (метод Б) является более селективной. В этом случае не происходит образование смеси 2-децил-(**7**) и 2,5-диалкилтиофенов **8–12**.

Реакция стирола **2** и α -метилстирола **3** с S_8 по методу Б идет селективно по пути сульфуризации. Причем для стирола нами обнаружено преимущественное образование 2,4-дифенилтиофена **13** наряду с 2,5-дифенилтиофеном **14** (15%), бензотиофаном **15** (15%), 5-этилбензотиофан[3,3]-бензотиофаном **16** (11%). Продукт гидрирования этилбензол **17** зафиксирован в небольшом количестве (7%). Следует отметить, что образование 2,5-дифенилтиофена **14** типично в термических

или каталитических реакциях стирола с S_8 с выходом не более 30% ^{10–12}. А известные способы получения 2,4-дифенилтиофена многостадийны или базируются на использовании менее доступных реагентов ¹⁶.

Таким образом, ультразвуковая сульфуризация стирола с S_8 позволяет в одну стадию получать 2,4-дифенилтиофен **13** с выходом более 50%. Отметим, что метилстирол **4** при сульфуризации в разработанных условиях не образует соединения тиофенового ряда (схема 4). Процесс гидрирования как и для стирола проходит незначительно и приводит к кумолу **21** с выходом ~10%. В итоге с учетом образовавшихся продуктов **18–20** можно предположить, что первоначально ион радикал $^+\text{S}^\bullet$ атакует метильную группу с образованием тиола **19** и далее последовательно через 4-фенил-1,2-дитиол **20** образуется 4-фенилдитиол-3-тион **18** с выходом до 50%. Согласно данным ГЖХ и ГХ-МС конверсия метилстирола составила 65%.

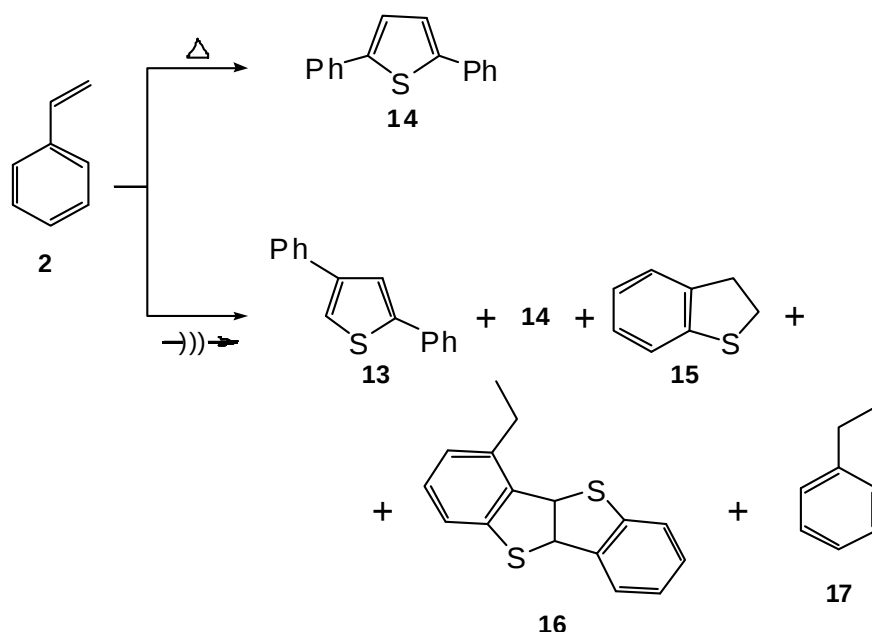


Схема 3

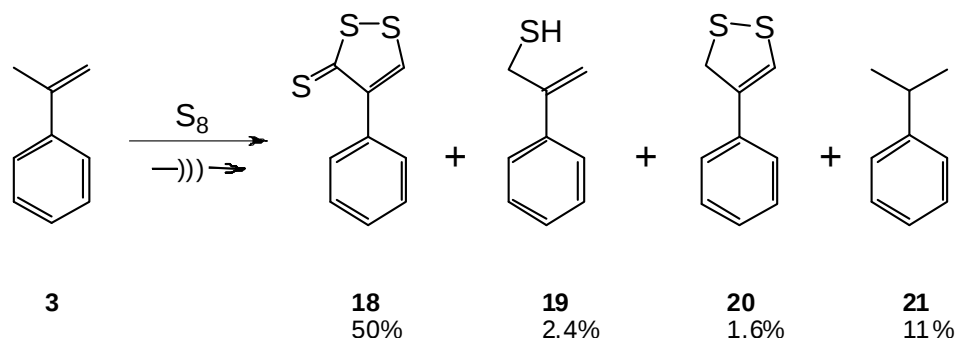


Схема 4

Таким образом, при 160–170 °С в интервале частот 21–22 кГц с мощностью ультразвукового диспергатора 30 Вт, очевидно, происходит быстрое образование радикальных частиц $\cdot S^+$, $\cdot S^-$, которые, рекомбинируясь, приводят к смеси ион-радикальных осколков $\cdot S_n^+$ ($n = 1-3$), что также косвенно подтверждается наличием в продуктах ре-

акции моно-, ди-, триаддуктов серы с алкенами – тиолов, или тиофеновых ядер, 1,2-дитиолановых и 3-тион-1,2-тиолановых циклов. Причем в формировании тиофеновых циклов, исходя из S_8 и терминальных алкенов (α -олефины, стирол), участвуют две молекулы исходного алкена.

Литература

1. Mayer B. Elemental sulfur, Chemistry and Physics. – N.Y.: Interscience Publ., 1965. – 390 p.
2. Гуреев А.А., Быстров Н.В. Дорожные битумы – вчера, сегодня, завтра // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – №5. – С.3-6.
3. Шилов К.И., Арашкевич О.П., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С., Кортянович К.В. Влияние элементарной и модифицированной серы на процесс получения битумного вяжущего для дорожного строительства // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2003. – №10. – С.65-70.

References

1. Mayer B. [Elemental sulfur, Chemistry and Physics]. N.Y., Interscience Publ., 1965, 390 p.
2. Gureev A.A., Bystrov N.V. *Dorozhnyye bitумы – vchera, segodnya, zavtra* [Road bitumen - yesterday, today, tomorrow]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2013, no.5, pp.3-6.
3. Shilov K.I., Arashkevich O.P., Evdokimova N.G., Zhirnov B.S., Kortyanovich K.V. *Vliyaniye elementarnoy i modifitsirovannoy sery na protsess polucheniya bitumnogo vyazhushchego dlya dorozhnogo stroitel'stva* [The influence of elemental and modified sulfur on the process of obtaining bitumen binder for road construction]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*.

4. Сайдахмедов Э.Э., Сайдахмедов И.М. Серобитумные вяжущие: состояние и перспективы использования // *Academy*. – 2023. – №2(75). – С.8-9.
5. Сергеев В.А., Неделькин В. И., Сизой В. Ф. и др. Исследование строения полифениленсульфидов, полученных электрофильным замещением // *Доклады АН СССР*. – 1984. – Т.277, №4. – С.913-916.
6. Неделькин В. И., Зачернюк Б. А., Андрианова О. Б., Соловьева Е.Н., Зачернюк А.Б., Чернова Н.С. Олигофениленсульфиды с концевыми тиольными группами // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. – Т.35, №7. – С.163-166.
7. Джемилев У.М., Кунакова Р.В., Байбулатова Н.З., Толстиков Г.А. Новая реакция элементарной серы с бутадиеном, протекающая под действием палладиевых комплексных катализаторов // *Доклады АН СССР*. – 1986. – Т.286, №3. – С.343-347.
8. Jasson M.J. *Organosulfur Chemistry*. – N.Y.-I.-S.: John Willey and sons, 1967. – 409 p.
9. Anderson J.R., Chang Y.-F., Pratt K.C., Foger K. Reaction of methane and sulfur: Oxidative coupling and carbon disulfide formation // *React. Kinet. And Catal. Lett.* – 1993. – V.49, №2. – Pp.261-269.
10. Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Yas'ko S.V., Korchevin N.A., Dolgushin G.V., Trofimov B.A. Effect of Microwave Irradiation on the Reaction of Elemental Sulfur with Phenylacetylene // *Doklady Chemistry*. – 2004. – V.399, №4-6. – Pp.240-241.
11. Ясько С.В., Корчевин Н.А., Гусарова Н.К., Казанцева Т.Н., Чернышева Н.А., Клыба Л.В., Трофимов Б.А. Синтез дифенилтиофенов из элементарной серы и стирола при микроволновом воздействии // *ХТС*. – 2006. – Т.42, №11. – С.1728-1729.
12. Киореску А. В. воздействие периодического ультразвукового облучения на окисление серы смешанной культурой ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов // *Горный информационно-аналитический бюллетень (ГИАБ)*. – 2020. – №12. – С.25-32.
13. Гордон А. Форд Р. *Спутник химика*. – М.: Мир, 1976. – 437 с.
14. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 439 с.
15. Абдрахманов А. М., Шарипов Г.Л., Русаков И.В., Ахметова В. Р., Булгаков Р. Г. Сонолюминесценция расплава элементарной серы // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2007. – Т.85, №7-8. – С.495-497.
16. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.9. – М.: Высшая школа, 1972. – 637 с.
4. Saydakhmedov E.E., Saydakhmedov I.M. *Serovyazhushchiye vyazhushchiye: sostoyaniye i perspektivy ispol'zovaniya* [Sulfur-binding binders: status and prospects for use]. *Academy*, 2023, no.2(75), pp.8-9.
5. Sergeev V.A., Nedelkin V.I., Sizoy V.F. et al. *Issledovaniye stroyeniya polifenilensul'fidov, poluchennykh elektrofily'nym zameshcheniyem* [Study of the structure of polyphenylene sulfides obtained by electrophilic substitution]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1984, vol.277, no.4, pp.913-916.
6. Nedelkin V.I., Zachernyuk B.A., Andrianova O.B., Solovyova E.N., Zachernyuk A.B., Chernova N.S. *Oligofenilensul'fidy s kontsevyimi tiol'nymi gruppami* [Oligophenylene sulfides with terminal thiol groups]. *Butlerovskiy soobshcheniya* [Butlerov communications], 2013, vol.35, no.7, pp.163-166.
7. Dzhemilev U.M., Kunakova R.V., Baybulatova N.Z., Tolstikov G.A. *Novaya reaktsiya elementnoy sery s butadienom, protekayushchaya pod deystviyem palladiyevykh kompleksnykh katalizatorov* [A new reaction of elemental sulfur with butadiene under the influence of palladium complex catalysts]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1986, vol.286, no.3, pp.343-347.
8. Jasson M. J. [Organosulfur Chemistry]. N.Y.-I.-S., John Willey and sons, 1967, 409 p.
9. Anderson J. R., Chang Y.-F., Pratt K.C., Foger K. [Reaction of methane and sulfur: Oxidative coupling and carbon disulfide formation]. *React. Kinet. And Catal. Lett.*, 1993, vol.49, no.2, pp.261-269.
10. Gusarova N. K., Chernysheva N. A., Yas'ko S. V., Korchevin N. A., Dolgushin G. V., Trofimov B. A. [Effect of Microwave Irradiation on the Reaction of Elemental Sulfur with Phenylacetylene]. *Doklady Chemistry*, 2004, vol.399, no.4-6, pp.240-241.
11. Yas'ko S.V., Korchevin N.A., Gusarova N.K., Kazantseva T.I., Chernysheva N.A., Klyba L.V., Trofimov B.A. [Microwave induced synthesis of diphenylthiophenes from elemental sulfur and styrene]. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 2006, vol.42, no.11, pp.1486-1487.
12. Kioresku A. V. *Vozdeystviye periodicheskogo ul'trazvukovogo oblucheniya na okisleniye sery smeshannoy kul'turoy atsidofil'nykh khemolitotrofnnykh mikroorganizmov* [Effect of periodic ultrasonic irradiation on sulfur oxidation by a mixed culture of acidophilic chemolithotrophic microorganisms]. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten* [Mining Information and Analytical Bulletin], 2020, no.12, pp.25-32.
13. Gordon A. Ford R. *Sputnik khimika* [Chemist's Companion]. Moscow, Mir Publ., 1976, 437 p.
14. Prech E., Buhlmann F., Affolter K. *Opredeleniye stroyeniya organicheskikh soyedineniy* [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 2006, 439 p.
15. Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L., Rusakov I.V., Akhmetova V.R., Bulgakov R.G. [Sonoluminescence of elementary sulfur melt]. *JETP Letters*, 2007, vol.85, no.8, pp.410-411.
16. *Khimiya seraorganicheskikh soyedineniy, sodержashchikh-sya v neftyakh i nefteproduktakh. T.9* [Chemistry of organosulfur compounds contained in oils and petroleum products. V.9]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1972, 637 p.