

合成与工艺技术

聚芳硫醚新型中间体 4-(苯硫基)苯甲亚砷(PSO)的合成

吴炳辉^{1a}, 马晓明^{1b,2}, 陈康³, 刘建武^{1b,2}, 严生虎^{1b,2}, 张跃^{*1a,2}

(1. 常州大学 a. 石油化工学院, b. 药学院, 江苏 常州 213164;

2. 石油和化工行业连续流技术工程实验室, 江苏 常州 213164;

3. 江苏苏化集团有限公司, 江苏 苏州 215006)

摘要:以廉价的二苯硫醚为起始原料,经氯磺化(Reed)反应并还原芳基磺酰氯合成了 4-(苯硫基)苯硫醇,进一步以四丁基碘化铵(TBAI)催化端基硫醇,再与硫酸二甲酯发生甲基化反应,最终将甲基苯基硫醚高选择性地氧化成亚砷,得到聚芳硫醚合成的关键中间体 4-(苯硫基)苯甲亚砷(PSO);考察了磺化试剂、磺酰氯还原体系(二氯二甲基硅烷-锌)、甲基化试剂、催化剂、溶剂和反应时间等对产率的影响,并对工艺进行了优化。该方法与其他路线相比,解决了使用液溴、硝酸等物质导致设备腐蚀问题的同时,大大提高了产率与纯度。

关键词:聚芳硫醚;硫鎓离子;PSO;硫醇氧化;端基硫醚

中图分类号:TQ612.9 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2023)01-0157-06

DOI:110.13822/j.cnki.hxsj.2022.0453

Synthesis of a New Intermediate of Poly (Aryl Sulfide) 4-(Phenylthio) Benzyl Sulfoxide (PSO) WU Bing-hui^{1a}, MA Xiao-ming^{1b,2}, CHEN Kang³, LIU Jian-wu^{1b,2}, YAN Sheng-hu^{1b,2}, ZHANG Yue^{*1a,2} (1a. School of Petrochemical Engineering, 1b. School of Pharmacy, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Continuous Flow Engineering Laboratory of National Petroleum and Chemical Industry, Changzhou 213164, China; 3. Jiangsu Suhua Group Co., Ltd., Suzhou 215006, China)

Abstract: Using inexpensive diphenyl sulfide as a starting material, the 4-(thiophenyl) benzenethiol was synthesized by chlorosulfonation (Reed reaction) and reduction of benzenesulfonyl chloride. Further, the terminal thiols were catalyzed by tetrabutylammonium iodide (TBAI), followed by methylation with dimethyl sulfate. Ultimately, 4-(thiophenyl) benzyl sulfoxide (PSO), a key intermediate in the synthesis of poly (arylene sulfide), was obtained by highly selective oxidation of the Methyl phenyl sulfide to sulfoxide. The article investigated the effects of sulfonation reagent, sulfonyl chloride reduction system (dichlorodimethylsilane-Zn), methylation reagent, catalyst, solvent and reaction time on the yield, and determined the optimal reaction conditions, as well as optimized the reaction process. Compared with other routes, this method solved the problem of equipment corrosion caused by using liquid bromine and nitric acid, while greatly improving the yield and purity.

Key words: poly (arylene sulfide); sulfonium ion; PSO; thiol oxidation; terminal thioether

聚芳硫醚(PAS)是指结构为硫及芳基重复单元的一类高聚物,因为分子链中特殊的结构,具有抗热氧化性、耐化学腐蚀性和极佳的力学性能。自 1897 年首次用苯和硫磺在催化剂 AlCl_3 的作用下合成以来,已被应用在电子电器、汽车零件、航空航天等重要领域^[1]。

目前有关聚芳硫醚的主要合成方法有硫化钠法^[2]、硫磺溶液法^[3]、对卤代苯硫磺盐熔融法^[4]等,其中工业上主要生产方法为硫化碱(或硫磺)与对二氯苯合成,这些合成方法多数采用含氯的芳基化合物与单质硫磺,原料简单易得,但反应条件较高,常在高压釜中进行聚合,副反应较多,生成大量的废盐氯化钠。而以苯基二硫化物、环状

苯硫醚与有机铈离子为原料的合成路线,改变了传统方法高温、高压的反应条件,同时利用原料的良好溶解性,可在聚合中间阶段进行各类改性,进

收稿日期:2022-06-13;网络首发日期:2022-10-18

基金项目:国家工信部化学原料药环保安全技术服务平台项目(2020-0107-3-1);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX22_3014)。

作者简介:吴炳辉(1997-),男,辽宁大连人,硕士生,主要研究方向为聚芳硫醚材料及其改性研究。

通讯作者:张跃, E-mail: zyjs@cczu.edu.cn。

引用本文:吴炳辉,马晓明,陈康,等.聚芳硫醚新型中间体 4-(苯硫基)苯甲亚砷(PSO)的合成[J].化学试剂,2023,45(1):157-162。

而合成多种功能化材料,是合成聚芳硫醚及其衍生物的新思路。

Tsuchida 等^[5,6]和 Aida 等^[7]通过傅克反应,使用 SbCl_5 等路易斯酸或 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 等更高效的催化氧化体系,氧化二苯二硫醚,使二硫键与对位苯环发生亲电偶联;而通过环状苯硫醚开环聚合^[8,9]合成聚芳硫醚,是在生产聚芳硫醚的母液中提取出环状苯硫醚低聚物(c-PPS)^[10],低聚物在催化剂作用下开环,并与对二氯苯聚合^[11]。前者因为温度的限制导致产物过早析出,致使分子链无法增长,后者是在聚芳硫醚的生产过程中开发出来的,则因提取工艺难度较大,反应温度较高(300℃),且有长链树脂从 c-PPS 中心穿过的可能性,无法应用于工业化生产。

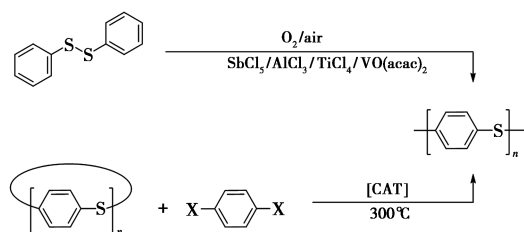


图 1 氧化二苯二硫醚与环状苯硫醚开环合成聚芳硫醚路线图

Fig.1 Ring-open synthesis of polyaryl sulfides from oxidized diphenylene disulfide and cyclic diphenylene sulfides

通过有机铈离子中间体缩聚是上个世纪 90 年代才提出的^[12,13],以苯甲硫醚或其氯代物为原料,合成聚合单体 4-(硫苯基)苯甲亚砷(PSO),再经过自缩聚合成聚[甲基[4-(苯硫基)-苯基]铈三氟甲磺酸盐](PPST),最后通过吡啶等亲核试剂脱甲基形成聚苯硫醚(PPS)。为了避免使用液溴、硝酸等物质,又开发出将二苯胺与苯甲亚砷产生的羟甲基苯基铈阳离子在强酸中自缩聚^[14]和四步法合成 PPS^[15],促进了铈阳离子在苯环对位碳原子上的亲电取代反应。

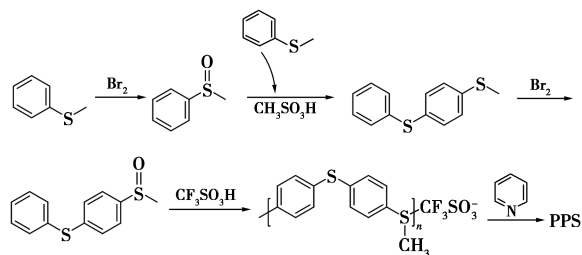


图 2 有机铈离子中间体缩聚合成聚芳硫醚路线图

Fig.2 Synthesis of polyaryl sulfide by polymerization of organic intermediates containing sulfonium ion

针对部分路线原料价格高,反应条件苛刻,或单体活性低、制备、分离困难,本文在有机铈离子合成工艺的基础上,以价格低廉的二苯硫醚为原料,经过 Reed 反应、选择性水解(芳基磺酰氯的还原)、甲基化反应、并将甲基苯基硫醚高选择性地氧化成亚砷,合成了聚苯硫醚关键中间体 PSO,确定了最佳反应条件。

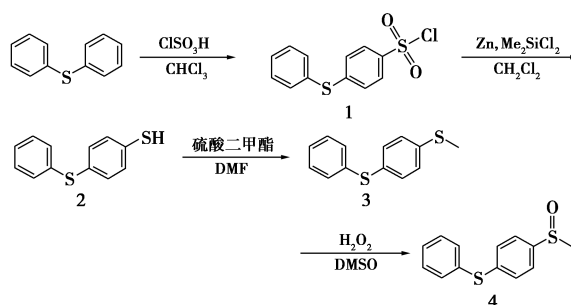


图 3 聚芳硫醚新型中间体 4-(苯硫基)苯甲亚砷(PSO)的合成路线图

Fig.3 Synthesis of a new intermediate of polyaryl sulfide, 4-(phenylthio)benzoyl sulfone (PSO)

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Avance III 400M 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);Pyris-1 型差示扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer 公司);RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪厂);JH30 型视频熔点仪(中国佳航仪器仪表公司);AB4000 型三重四极杆串联质谱仪(美国 ABSciex 公司)。

二苯硫醚、氯磺酸、氯化亚砷、二甲基亚砷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、甲醇钠、硫酸二甲酯(分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司);1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、四丁基碘化铵(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);冰醋酸、碳酸铯、硫酸铜、过氧化氢(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);二氯二甲基硅烷(化学纯,湖北康迪斯化工有限公司);锌粉(工业品,江苏科锌化工有限公司);4-羟基-TEMPO(化学纯,美国 Alfa 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 4-(苯硫基)苯磺酰氯(1)的合成

在冰水浴中,向装有 2.98 g(16 mmol)二苯硫醚与 50 mL 三氯甲烷的烧瓶里,0.5 h 内滴加 1.98 g(17 mmol)氯磺酸,冰水浴下搅拌 2 h 后减

压蒸发浓缩,再加入 0.72 mL (10 mmol) 亚硫酸氯与 0.12 mL DMF,在 60 °C 下搅拌 3.5 h。用 100 mL 水和 50 mL×3 乙酸乙酯处理,合并有机相减压浓缩至干,粗产物用冰醋酸重结晶,得到 3.91 g 白色固体,产率为 86.1%, m. p. 71.3 ~ 74.1 °C。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.88 (d, 2H, J = 8.8 Hz); 7.49 (d, 2H, J = 8.8 Hz); 7.25 ~ 7.12 (m, 5H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 142.6, 142.2, 134.3, 130.1, 129.8, 128.6, 128.5, 126.5。ESI-MS, m/z : 285.0 [M+H]⁺。

1.2.2 4-(苯硫基)苯硫醇(2)的合成

将 2.87 g (42 mmol) Zn 粉、4.72 g (36 mmol) 二氯二甲基硅烷与 50 mL 1,2-二氯乙烷混合,向混合的悬浮液中加入 3.45 g (12 mmol) 化合物 1、30 mL 含 3.13 g (36 mmol) N,N-二甲基乙酰胺的 1,2-二氯乙烷溶液,75 °C 下搅拌 1 h,待锌粉几乎消失后将溶液过滤,向残余物中加入甲醇(50 mL×3),然后蒸发,并通过高压制备液相色谱分离纯化,得到 2.55 g 白色固体,产率为 95%, m. p. 48.0 ~ 49.6 °C。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.26 ~ 7.13 (m, 7H); 7.02 (d, 2H, J = 8.4 Hz); 3.33 (s, 1H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 134.3, 132.2, 131.0, 130.0, 129.8, 128.7, 126.5, 119.5。ESI-MS, m/z : 219.1 [M+H]⁺。

1.2.3 4-(苯硫基)苯甲硫醚(3)的合成

将 2.24 g (10 mmol) 化合物 2、0.54 g (11 mmol) 碳酸钾、2.58 g (7 mmol) 四丁基碘化铵、30 mL DMF 在略低于室温(0~10 °C)条件下搅拌 1.5 h,向体系中缓缓滴入 2.90 g (23 mmol) 硫酸二甲酯,使温度缓慢提高至室温。反应结束冷却后向体系中加入饱和食盐水与二氯甲烷(3×60 mL)洗涤,减压浓缩有机相得到粗产物,收集 155~160 °C 的馏分(0.4 kPa),得到 1.97 g 粘稠固体,产率为 84.1%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.34 (d, 2H, J = 8.4 Hz); 7.30 ~ 7.22 (m, 5H); 7.16 (d, 2H, J = 8.4 Hz); 2.44 (s, 3H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 137.1, 134.3, 130.9, 129.8, 129.0, 128.7, 127.9, 126.5, 16.1。ESI-MS, m/z : 233.1 [M+H]⁺。

1.2.4 4-(苯硫基)苯甲亚砷(4)的合成

向烧瓶中加入 1.95 g (8 mmol) 化合物 3、20 mL DMSO、5 mL 乙酸、2 mL 水,再倒入 8.46 mL 35% 的 H₂O₂ 和 0.10 g (0.6 mmol) 4-羟基-TEMPO。将混合物在室温下搅拌 2 h,并在 80 °C 下回流

2.5 h,用 100 mL 水稀释并用二氯甲烷萃取,水洗干燥后,蒸干溶剂,将残余物在 V(氯仿):V(石油醚) = 1:1 中结晶,得到 1.90 g 产品,产率为 95.8%, m. p. 71.5 ~ 73.8 °C (文献^[16]值: 72 ~ 73 °C)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.56 (d, 2H, J = 8.8 Hz); 7.42 (d, 2H, J = 8.8 Hz); 7.25 ~ 7.12 (m, 5H); 2.61 (s, 3H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 144.9, 134.2, 132.6, 129.8, 128.6, 126.5, 125.5, 125.2, 44.0。ESI-MS, m/z : 249.0 [M+H]⁺。

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的合成

传统磺酰化反应中,往往采用添加过量的氯磺酸,溶解原料的同时并参与反应,体系中不仅产生大量的废酸,其副反应也增加近一倍^[17]。本工艺采用添加亚硫酸氯作为二次磺化试剂进行磺化反应,与使用三氯氧磷相比较^[18],大大减少酸使用量的同时,增加了磺化产物的产率。实验以 16 mmol 二苯硫醚作为原料,一次磺化在冰水浴中反应 2 h,二次磺化时间为 3.5 h,温度为 60 °C,探究原料与氯磺酸、亚硫酸氯用量对比对产率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 氯磺酸与亚硫酸氯用量对比对化合物 1 产率的影响

Tab.1 Effect of the dosage ratio of chlorosulfonic acid and thionyl chloride on the yield of compound 1

序号	n (二苯硫醚): n (氯磺酸): n (亚硫酸氯)	产率/%
1	1:0.94:0.59	72.9
2	1:0.94:0.63	85.3
3	1:0.94:0.66	78.4
4	1:1:0.63	82.9
5	1:1.06:0.63	92.5
6	1:1.13:0.63	87.8

一次磺化时的最佳配比为 n (氯磺酸): n (原料) = 1.06:1,继续提高氯磺酸的用量并不能使产率有显著提高,且可能有副反应的产生。由表 1 可知,二次磺化的产率最高时, n (亚硫酸氯): n (二苯硫醚) = 0.63:1,投料比选择 1:1.06:0.63 较为合理。同时因为体系中酸的量较少,反应得到的粗产物可直接在冰醋酸中重结晶,防止产物水解并产生副反应。

2.2 化合物 2 的合成

利用二氯二甲基硅烷-锌作为还原体系,通过加入适量常见的酰胺类化合物如二甲基甲酰胺、

二甲基乙酰胺等,在 75 ℃、 $n(\text{锌粉}):n(\text{化合物 1})=3.5$ ^[19]、搅拌 1 h 的条件下,考察溶剂、反应时间与不同酰胺类化合物对化合物 1 中芳基磺酰氯还原成芳基硫醇的效果,具体方案见表 2。

表 2 溶剂、反应时间与不同酰胺类化合物对化合物 2 产率的影响

Tab.2 Effect of solvent, reaction time and different amide compounds on the yield of compound 2

序号	酰胺类化合物	溶剂	$n(\text{二氯二甲基硅烷}):n(\text{酰胺类化合物})$	反应时间/min	产率/%
1	—	DCE	—	60	5.8
2	DMF	THF	1:1	30	18.6
3	DMA	DCE	1:1	60	87.5
4	己内酰胺	MeCN	1:1	90	84.8
5	DMF	THF	1:1.2	60	24.8
6	DMA	DCE	1:1.2	90	94.1
7	己内酰胺	MeCN	1:1.2	30	56.7
8	DMF	DCE	1:1.4	30	53.5
9	DMA	MeCN	1:1.4	60	77.7
10	己内酰胺	THF	1:1.4	90	26.0
11	DMF	MeCN	1:1	90	72.5
12	DMA	DCE	1:1	30	95.0
13	己内酰胺	THF	1:1	60	70.4
14	DMF	DCE	1:1.2	90	88.3
15	DMA	MeCN	1:1.2	30	36.8
16	己内酰胺	THF	1:1.2	60	31.5
17	DMF	MeCN	1:1.4	60	71.9
18	DMA	THF	1:1.4	90	29.6
19	己内酰胺	DCE	1:1.4	30	45.0

该反应主要利用金属锌与磺酰氯的氧化加成^[20],解决了传统使用硫酸或冰醋酸还原硫醇,产率不超过 80% 的痛点。化合物 1 与二甲基乙酰胺混合容易生成 Vilsmeier 型亚胺盐^[21],这种磺酰化亚胺离子中间体容易被还原;相同条件下,在不加入酰胺类化合物时,仅有 5% 的原料转化为硫醇,随着 DMA 的添加,产率逐渐增长,证明了其优越效果。此外,使用己内酰胺(PA6)作为酰胺类化合物,同样接近添加 DMA 的产率,也说明酰胺类化合物中甲氧基对亚胺离子的还原起促进作用,且抑制了双硫键的产生。此外,实验说明使用二氯乙烷作溶剂还原芳基磺酰氯时,仅需 1 h 反应产率就达到 95%。而 THF 与乙腈溶剂条件下,不仅产率较低,且副反应较多,不易分离。

2.3 化合物 3 的合成

该反应在氮气氛围下,向无水 DMF 中加入四

丁基碘化铵(TBAI),通过碳酸钾调节碱性,使化合物 2 的芳基硫醇产生阴离子电位,再通过与硫酸二甲酯烷基化,制备得到化合物 3。不同于使用乙醇溶液作溶剂、氢氧化钠提供碱性,该反应使用碳酸钾调节碱性,在四丁基碘化铵的催化下,目标化合物 3 的产率可提升 30% 以上。表 3 在实验条件为 $n(\text{化合物 2}):n(\text{TBAI}):V(\text{DMF})=1 \text{ mmol}:0.7 \text{ mmol}:3 \text{ mL}$ 的情况下,分别探究不同碳酸盐提供的碱性条件、硫酸二甲酯用量及反应时间对产率的影响。

表 3 不同碳酸盐与硫酸二甲酯用量及反应时间对化合物 3 产率的影响

Tab.3 Effect of different carbonate and dimethyl sulfate and time on the yield of compound 3

序号	碳酸盐	$n(\text{化合物 2}):n(\text{碳酸盐})$	$n(\text{化合物 2}):n(\text{硫酸二甲酯})$	反应时间/min	产率/%
1	碳酸钠	1:0.9	1:1.1	30	41.9
2	碳酸铯	1:0.9	1:2.3	30	76.7
3	碳酸钾	1:0.9	1:3.1	30	79.0
4	碳酸钾	1:1.1	1:2.3	15	43.1
5	碳酸钾	1:1.1	1:2.3	30	82.8
6	碳酸钾	1:1.1	1:2.3	45	92.0
7	碳酸钾	1:1.1	1:2.3	60	92.2
8	碳酸钾	1:1.3	1:2.3	30	87.5

通过数据对比发现,使用碳酸钾带来的化学选择性避免了氢氧化钠等与水的两相反应,也进一步增强了 TBAI 的催化条件,在低温条件时,带有吸电子基团的芳基硫醇被催化产生硫醇阴离子,当 $n(\text{硫酸二甲酯}):n(\text{原料})=2.3$,反应时长为 60 min 时,效果最佳;而使用碳酸铯(表 3,序号 2)产率增高的原因可能是因为铯效应^[22]。

2.4 化合物 4 的合成

不同于 Reddy 等^[23]使用溴水氧化甲基苯基硫醚,我们拟采用绿色氧化方法生成亚砷,与在蓝色灯照射下、以醋酸铈酰锌为催化剂、使用足量氧气氧化硫醚^[24]相比,文献[16]的方法虽然产率较低,但材料更易获取。通过在混合溶剂中加入 TEMPO,使其与过氧化氢一同作用,实现了化合物 3 中甲基苯基硫醚的选择性快速氧化,而不必担心二苯硫醚被氧化^[25]。表 4 主要考察了溶剂配比与 4-羟基-TEMPO 添加量对氧化效果的影响,TEMPO 的催化氧化与过氧化氢催化过程协同,同样可以达到添加溴化物^[16]或硝酸盐^[26]的选择性以及产率,证实了过氧化氢产生的自由基

可以显著提高氧化硫醚的选择性^[24,27],避免了工业化过程中的强腐蚀性物质对设备的影响。

表 4 溶剂配比与 TEMPO 添加量对氧化效果的影响

Tab.4 Effect of solvent ratio and TEMPO addition on oxidation results

序号	n (化合物 3): n (4-羟基-TEMPO)	V (二甲基亚砷): V (乙酸)	产率/ %
1	—	1:1	65.0
2	1:0.63	1:1	92.5
3	1:0.68	1:2	88.7
4	1:0.68	2:1	63.5
5	1:0.38	1:1	88.1
6	1:0.5	1:1	90.0
7	1:0.75	1:1	93.8
8	1:0.88	1:1	90.6

3 结论

本文以廉价的二苯硫醚为起始原料,经氯磺化(Reed)反应并还原芳基磺酰氯合成了 4-(苯硫基)苯硫醇,进一步以四丁基碘化铵(TBAI)催化端基硫醇,再与硫酸二甲酯发生甲基化反应,最终将甲基苯基硫醚高选择性地氧化成亚砷,得到聚芳硫醚合成的新型中间体 4-(苯硫基)苯甲亚砷(PSO),产品总产率达 68%~75%。该方法开发了一条合成聚芳硫醚新型中间体 PSO 的绿色环保型新路线,与其他路线相比较,解决了使用液溴、硝酸等物质导致设备腐蚀问题的同时,提高了产品的产率,是一条具备工业化价值的实用路线。

参考文献:

- [1] MACALLUM A D. A dry synthesis of aromatic sulfides: Phenylene sulfide resins [J]. *J. Org. Chem.*, 1948, **13**(1): 154-159.
- [2] ZUO P, TCHARKHTCHI A, SHIRINBAYAN M, et al. Overall investigation of poly (phenylene sulfide) from synthesis and process to applications—A review [J]. *Macromol. Mater. Eng.*, 2019, **304**(5): 1 800 686.
- [3] RAHATE A S, NEMADE K R, WAGHULEY S A. Polyphenylene sulfide (PPS): State of the art and applications [J]. *Rev. Chem. Eng.*, 2013, **29**(6): 471-489.
- [4] YOSHINO K, YUN M S, OZAKI M, et al. Carrier mobility in poly-*p*-phenylenesulfide [J]. *Japanese J. Appl. Phys.*, 1984, **23**(1A): L55.
- [5] TSUCHIDA E, YAMAMOTO K, JIKEI M, et al. Oxidative polymerization of diphenyl disulfides with quinones: Formation of ultrapure poly(*p*-phenylene sulfide)s [J]. *Macromolecules*, 1990, **23**(4): 930-934.

- [6] TSUCHIDA E, YAMAMOTO K, NISHIDE H, et al. Poly (*p*-phenylene sulfide)-yielding polymerization of diphenyl disulfide by SS bond cleavage with a Lewis acid [J]. *Macromolecules*, 1987, **20**(8): 2 030-2 031.
- [7] AIDA F, TAKATORI Y, KIYOKAWA D, et al. Enhanced catalytic activity of oxovanadium complexes in oxidative polymerization of diphenyl disulfide [J]. *Polym. Chem.*, 2016, **7**(11): 2 087-2 097.
- [8] QIU X, GAO Y, WANG X, et al. Cyclic (phenylene sulfide) treated carbon fiber for facile preparation of high performance PEEK based anti-wear composites [J]. *Master. Chem. Phys.*, 2022, **278**: 125 665.
- [9] CHOI M, LEE J, RYU S, et al. Fabrication and applications of polyphenylene sulfide (PPS) composites: A short review [J]. *Comp. Res.*, 2020, **33**(3): 91-100.
- [10] HORIUCHI S, YAMAMOTO D, KAIHO S, et al. Well-controlled synthesis of poly (phenylene sulfide) (PPS) starting from cyclic oligomers [C]. *Macromol. Symp.*, 2015, **349**(1): 9-20.
- [11] DING Y, HAY A S. Novel synthesis of poly (p-phenylene sulfide) from cyclic disulfide oligomers [J]. *Macromolecules*, 1996, **29**(13): 4 811-4 812.
- [12] TSUCHIDA E, SHOUJI E, YAMAMOTO K. Synthesis of high-molecular-weight poly (phenylene sulfide) by oxidative polymerization via poly (sulfonium cation) from methyl phenyl sulfoxide [J]. *Macromolecules*, 1993, **26**(26): 7 144-7 148.
- [13] YAMAMOTO K, SHOUJI E, NISHIDE H, et al. Aryl sulfide bond formation using the sulfoxide-acid system for synthesis of poly (*p*-phenylene sulfide) via poly (sulfonium cation) as a precursor [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**(13): 5 819-5 820.
- [14] MIYATAKE K, OYAZU K, NISHIMURA Y, et al. Polymerization of methyl phenyl sulfoxide under acidic conditions: Synthesis and X-ray structure analysis of a phenylene sulfonium polymer [J]. *Macromolecules*, 2001, **34**(5): 1 172-1 179.
- [15] 刘烨, 卢建军, 葛超, 等. 以可溶性聚硫阳离子为前驱体合成高分子量线型聚苯硫醚的研究 [J]. *塑料工业*, 2019, **5**: 153-157.
- [16] JÍLEK J, HOLUBEK J, SVÁTEK E, et al. Potential metabolites of the neuroleptic agents belonging to the 8-methylthio-10-piperazino-10, 11-dihydrodibenzo [b,f] thiepin series; synthesis of 2-hydroxy and 3-hydroxy derivatives [J]. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1985, **50**(10): 2 179-2 190.

- [17] LU D, ZOU H, GUAN R, et al. Sulfonation of polyether-sulfone by chlorosulfonic acid [J]. *Polym. Bull.*, 2005, **54**(1): 21-28.
- [18] DI MASO M J, REN H, ZHANG S W, et al. Development of a green and sustainable manufacturing process for gefapixant citrate (MK-7264). Part 5: Completion of the API free base via a direct chlorosulfonylation process [J]. *Org. Process Res. Dev.*, 2020, **24**(11): 2 491-2 497.
- [19] UCHIRO H, KOBAYASHI S. Non-aqueous reduction of aromatic sulfonyl chlorides to thiols using a dichlorodimethylsilane-zinc-dimethylacetamide system [J]. *Tetrahedron lett.*, 1999, **40**(16): 3 179-3 182.
- [20] MOSKVICHEV Y, SAPUNOV V, MIRONOV G. Synthesis of aromatic sulfonyl chlorides-monomers for sulfur-containing polycondensation polymers [J]. *J. Appl. Chem. USSR*, 1980, **53**(7): 1 264-1 268.
- [21] KOJTSCHIEFF T, WOLF F, WOLTER G. Zur reaktionsfähigkeit von säureamid-säurechlorid-komplexen auf basis dimethylformamid und sulfurylchlorid [J]. *Zeitschrift Für. Chem.*, 1966, **6**(4): 148-149.
- [22] FANG C, LU C, LIU M, et al. Selective formylation and methylation of amines using carbon dioxide and hydrosilane catalyzed by alkali-metal carbonates [J]. *ACS Catal.*, 2016, **6**(11): 7 876-7 881.
- [23] REDDY P G, PAL S P, KUMAR P, et al. Polyarylenesulfonium salt as a novel and versatile nonchemically amplified negative tone photoresist for high-resolution extreme ultraviolet lithography applications [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2017, **9**(1): 17-21.
- [24] LI Y, RIZVI S A E A, HU D, et al. Selective late-stage oxygenation of sulfides with ground-state oxygen by uranyl photocatalysis [J]. *Angew. Chem.*, 2019, **131**(38): 13 633-13 640.
- [25] MADESCLAIRE M. Synthesis of sulfoxides by oxidation of thioethers [J]. *Tetrahedron*, 1986, **42**(20): 5 459-5 495.
- [26] YUAN Y, SHI X, LIU W. Transition-metal-free, chemoselective aerobic oxidations of sulfides and alcohols with potassium nitrate and pyridinium tribromide or bromine [J]. *Synlett*, 2011, **2 011**(4): 559-564.
- [27] LI Y, WANG M, JIANG X. Controllable sulfoxidation and sulfenylation with organic thiosulfate salts via dual electron-and energy-transfer photocatalysis [J]. *ACS Catal.*, 2017, **7**(11): 7 587-7 592.