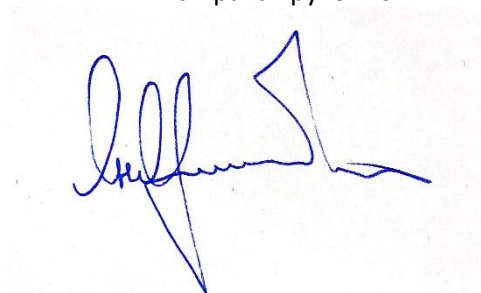


На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, cursive letters and a long horizontal stroke extending to the right.

Охлобыстин Андрей Олегович

Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (АГТУ)

Научный консультант: **Еременко Игорь Леонидович**
доктор химических наук, профессор, академик РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Терентьев Александр Олегович**
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций №13 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Кулов Николай Николаевич
доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, главный научный сотрудник лаборатории теоретических основ химической технологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Лаптев Анатолий Григорьевич
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Казанский государственный энергетический университет

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится 23 июня 2022 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета 02.6.013.95 по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский пр., 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Скан-копии отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте voshkin@igic.ras.ru

Автореферат разослан « 15 » апреля 2022 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических



Покровский Олег Игоревич

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Разработка эффективных способов удаления сернистых соединений из углеводородных сред не теряет своей актуальности в связи с повсеместным ужесточением в мире нормативных требований к экологическим характеристикам нефтепродуктов и необходимостью достижения высокой степени очистки. Сокращение или исключение опасных веществ при получении любых химических продуктов отвечает основным принципам концепции «зеленой» химии. Рациональное использование природных ресурсов с применением экологических и энерго- и ресурсосберегающих эффективных методов требует разработки новых комбинированных подходов к решению данной проблемы.

Наиболее эффективными процессами, направленными на удаление кислых сернистых примесей (сероводорода и тиолов), являются гидрогенизационные процессы, реализуемые на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), обладающих необходимыми мощностями по выработке водорода для гидрогенолиза. Содержания сернистых компонентов в топливе, соответствующих требованиям стандартов, не всегда удается достичь. Для малотоннажных НПЗ, не имеющих технологических установок каталитического риформинга или установок получения водорода, а также гидроочистки, особый интерес представляют способы доочистки прямогонных фракций от сернистых соединений с использованием более усовершенствованных технологий. Альтернативным вариантом является использование экстракционных методов удаления токсичных сернистых примесей, а также применение новых адсорбентов, перспективных окислителей или полифункциональных материалов, сочетающих несколько полезных свойств.

Комплексное решение проблемы извлечения кислых сернистых примесей из углеводородного топлива и применение их в современном органическом синтезе с участием углеводородов (циклоалканов, циклоалкенов, алкенов, аренов) и гетероциклических соединений является актуальным исследованием, способствующем решению новых междисциплинарных задач.

Количество впервые синтезированных органических соединений в мире ежедневно увеличивается более чем на 15 тысяч, способствуя получению новых лекарственных препаратов, материалов для электроники, катализаторов процессов нефтегазопереработки и других отраслей экономики. Однако, проблема современной химической науки заключается не столько в получении новых соединений, сколько в снижении E-фактора (числа отходов на единицу полезного продукта), понятие которого ввел Роджер Шелдон. Это означает, что возрастает необходимость широкого применения атом- и энергосберегающих подходов для получения соединений, обладающих практически важными свойствами, в том числе биологической активностью. Не менее значима при получении органических соединений и утилизация токсичных отходов производства.

В данной междисциплинарной работе основным направлением исследований является разработка новых принципов технологии удаления кислых сернистых компонентов, содержащихся в нефтепродуктах, и разработке новых фундаментальных основ получения ценных органических соединений серы. Для решения поставленных

задач по сероочистке проработаны вопросы удаления нежелательных примесей из топлив с помощью ионных жидкостей, а также с применением адсорбционных процессов с использованием комплексных соединений переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Zn). Для достижения целей по синтезу сероорганических соединений серы предложены экологически безопасные экспресс-процессы: электро- и микроволновой синтез, которые в последнее время стремительно набирают популярность. В первом случае для инициирования реакций применяется электрический ток, во втором - микроволновое облучение. Данные методы перспективны ввиду снижения продолжительности взаимодействия и расхода материалов, а также возможности управления синтезом. Интерес к электросинтезу органических соединений продиктован переходом к безотходным энергосберегающим технологиям, так как исключает дополнительное привлечение химических окислителей (восстановителей) и позволяет проводить процесс в мягких условиях (давления близкие к атмосферному, температурный режим не требует для поддержания значительных энергоресурсов). В случае использования медиаторных систем, обеспечивающих промежуточный перенос электрона, удастся значительно снизить энергетические затраты. Целесообразность использования СВЧ-активации веществ при отсутствии растворителя обусловлена сокращением времени реакции (в 10-100 раз) и увеличением выхода целевых продуктов. Сероводород и низкомолекулярные тиолы являются доступными сернистыми реагентами для функционализации различных классов углеводородов, что, несомненно, представляет интерес как для органического синтеза, так и для глубокой и безотходной переработки нефтепродуктов.

Цель и задачи. Цель данного диссертационного исследования состоит в разработке новых подходов к извлечению сероводорода и тиолов из углеводородных фракций, а также получении практически полезных органических соединений серы на основе извлеченных сернистых компонентов (сероводорода и тиолов) с использованием энергосберегающих и экологически чистых методов синтеза (электро- и микроволнового).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка эффективных способов извлечения сернистых примесей с использованием ионных жидкостей для получения углеводородного топлива, соответствующего действующим экологическим требованиям;
- использование новых адсорбентов, модифицированных карбоксилатами (ацетатами, пивалатами, малонатами) и комплексами переходных металлов с редокс-активными лигандами, для удаления сероводорода и тиолов из углеводородного сырья;
- детальное изучение предложенных синтетических, адсорбционных и экстракционных процессов позволит предложить инновационные решения по комплексной переработке сероводорода и тиолов с использованием новейших теоретических и экспериментальных подходов различного профиля;
- проведение электросинтеза практически полезных органических соединений серы с участием кислых сернистых реагентов (сероводорода и тиолов) и углеводородов (алкенов, циклоалкенов, циклоалканов, ароматических соединений) и халькогенсодержащих соединений (дикетонов и гетероциклов) при использовании различных способов редокс-активации реагентов;

- применение новых электромедиаторов различной природы (комплексов переходных металлов с редокс-лигандами, замещенных ароматических аминов, бромид-аниона и др.) для снижения энергетического барьера реакции сероводорода (тиолов) с органическими соединениями;
- применение СВЧ-активации сероводорода и тиолов в синтезе органических соединений серы;
- построение принципиальных технологических схем процессов обессеривания углеводородных топлив с использованием новых экстракционных и адсорбционных подходов.

Научная новизна работы

В диссертационной работе развито новое междисциплинарное направление получения ценных органических соединений серы с использованием экологически безопасных «зеленых» технологических процессов электро- и микроволнового синтеза на основе извлеченных токсичных сернистых компонентов углеводородных топлив, позволяющее значительно повысить их качество.

- ✓ Комплексы переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Zn) с карбоксилатными лигандами, а также металлокомплексы с редокс-активными (бис-аминофенолятными и аминотиофенолятными) лигандами использованы для модификации носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволило снизить содержание кислых сернистых компонентов в модельном дизельном топливе до 5 ppm и в нагретом до 50-80°C мазуте до нормативных значений.
- ✓ Впервые с использованием карбоксилатов цинка (ацетатов, пивалатов), нанесенных с использованием ультразвука на силикагель различной пористости, проведено эффективное обессеривание бензиновых фракций и их модельных аналогов до нормативных значений.
- ✓ Обнаружен синергетический эффект процесса обессеривания модельных и бензиновых фракций при использовании эквимольной смеси пивалатов Zn, Co, Ni в качестве модификаторов силикагеля.
- ✓ Сформирован комплексный подход к решению проблемы удаления и практического использования сернистых примесей углеводородных топлив в органическом синтезе с использованием ионных жидкостей.
- ✓ Проведен электросинтез циклоалкантиолов на основе циклоалканов и циклоалкенов (C₅, C₆) и активированного прямыми и косвенными способами сероводорода, показавший преимущество медиаторного окисления реагента в результате снижения анодного перенапряжения.
- ✓ Впервые применены в качестве электромедиаторов окисления сероводорода при низких электродных потенциалах синтезированные моноанионные парамагнитные комплексы переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с *o*-тиосемихинолятными лигандами, высокоустойчивые к агрессивным сероводороду и тиолам.
- ✓ Изучено взаимодействие моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C₅ – C₈ и изомерных дибутилдисульфидов, позволяющее в условиях анодной активации сероводорода получать биологически активные асимметричные моно- и дисульфиды.

- ✓ Проведена электрохимическая инверсия электрофильных и нуклеофильных свойств сероводорода в реакциях с замещенным пирокатехином и бензиловым спиртом. Выполнена серия электрохимически инициируемых синтезов тиолов из инертных алифатических и ароматических спиртов.
- ✓ Проведены СВЧ-синтезы органических соединений серы на основе циклоалканов. Сопоставлены полученные результаты применения электрохимических или СВЧ способов активации сероводорода и тиолов.
- ✓ Впервые в ионных жидкостях проведена утилизация тиолов в условиях их электрохимического окисления с образованием дисульфидов, а также путем их взаимодействия с алкенами (гексен, циклогексен), аренами (бензолом, толуолом), функциональными производными ароматических углеводов (бензойной кислотой, фенолами, нитробензолом).
- ✓ Для понижения энергетических затрат от 0,6 до 1,5 В при получении симметричных сульфидов и дисульфидов в ионных жидкостях использованы медиаторные системы на основе три-*n*-толиламина, три-*n*-бромфениламина и N,N,N',N'-тетраметилендиамина.
- ✓ Предложены технологические схемы получения новых адсорбентов, проведения экстракционной и адсорбционной очистки от сероводорода и тиолов углеводородных топлив на основе разработанных в работе инновационных подходов.
- ✓ Предложен энергосберегающий электрохимический подход к получению на основе пространственно-затрудненного фенола и сероводорода соединений, обладающих антирадикальной и СОД-протекторной активностью: 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола и дисульфида на его основе, а также дифенилдисульфида.

Практическая значимость

Предложенный в работе подход может быть рекомендован для энергоэффективной и экологически чистой доочистки нефтепродуктов от кислых сернистых компонентов с целью достижения требуемого качества. Разработаны способы получения на основе извлеченных примесей и углеводов ценных органических соединений серы: тиолов, сульфидов и дисульфидов заданной структуры из алкенов, циклоалканов, циклоалкенов, ароматических углеводов, 1,5-дикетонов и гетероциклических соединений с использованием совокупности электрохимических подходов и действия новых электромедиаторных систем. Предложенные решения являются новаторскими и позволяют не только очищать углеводородные фракции от сернистых компонентов до стандартных значений, но и на основе извлеченных сернистых отходов получать полезные серосодержащие соединения. Отработанный после адсорбционной очистки углеводородов от сероводорода силикагель с сульфидом цинка может быть использован для обработки территорий общественного пользования, как профилактическое средство от клещей.

Объекты и методы исследования

Основными объектами исследования являются модельные смеси и нефтепродукты, содержащие примеси токсичных и коррозионно-активных сероводорода и тиолов (этан-, пропан-, изопропан- и бутан-). В качестве субстратов для получения органических соединений серы предложены циклоалканы (C₅-C₈), алкены (гексен-1, октен-1,

циклопентен и циклогексен), ароматические соединения (бензол, толуол, нитробензол, бензойная кислота, анилин, 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин, фенол, бензиловый спирт), замещенные 1,5-дикетоны, пяти- и шестичленные гетероциклические соединения. Рассмотрены медиаторные системы на основе триарилзамещенных аминов, бромида тетрабутиламмония и комплексов Ni (II), Pt (II), Pd (II) с семихиондитиолатными лигандами. Для экстракции сернистых компонентов и электросинтеза использованы ионные жидкости на основе солей пиридиния и имидазолия.

Основные методы исследования: электрохимические методы (циклическая вольтамперометрия и электролиз при контролируемом потенциале), СВЧ-синтез, адсорбция, экстракция. Для идентификации полученных соединений использованы современные физико-химические методы анализа: ИК-, УФ-видимая спектроскопия, ЭПР, ЯМР, масс-спектрометрия, хроматография с колонками на основе ионных жидкостей, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия, химический состав адсорбентов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- разработка способов удаления кислых токсичных сернистых примесей (сероводорода и тиолов) из углеводородных сред с использованием ионных жидкостей и адсорбентов (оксидов алюминия и кремния), модифицированных комплексными соединениями переходных металлов с карбоксилатными (ацетатами, пивалатами и малонатами) и редокс-активными (*о*-амино-, тиоимино- и дитиосемихинолятными) лигандами;

- изучение редокс-активации сероводорода и тиолов с использованием прямых и косвенных методов активации сернистых реагентов и применение новых электромедиаторных систем на основе моноанионных парамагнитных комплексов переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с *о*-тиосемихинолятными лигандами для повышения реакционной способности сернистых примесей;

- проведение электросинтеза в энергетически и экологически благоприятных условиях на основе активированных сернистых реагентов (сероводорода и тиолов) и инертных субстратов (циклоалканов, алкенов, циклоалкенов, ароматических соединений, алифатических и ароматических спиртов, замещенных 1,5-дикетонов, селенофенов и селенохроменов) с целью получения практически полезных органических соединений серы в условиях атом-, энергосбережения, сокращения числа стадий синтеза и трудозатрат;

- исследование реакций сероводорода и тиолов с инертными циклоалканами (C₅-C₈) и пятичленными гетероциклическими соединениями в условиях энергосберегающей СВЧ-активации;

- прогнозирование биологической активности некоторых полученных моно- и дисульфидов.

Апробация работы и публикации. Основные полученные в работе результаты были представлены на 15 международных, 17 всероссийских, а также на 5 региональных конференциях. По материалам диссертации издана одна монография, 21 статья в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, получено 6 патентов на изобретение. Общий список публикаций включает 64 наименования.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 309 страницах и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть и список цитируемой литературы (394 наименования).

Личный вклад автора заключается в выборе темы и постановке ключевых проблем исследования, разработке теоретического и экспериментального алгоритма достижения задач, обобщения и обработки экспериментальных данных в виде научных статей. Основная экспериментальная часть работы выполнена лично автором или под его руководством. Регистрация и интерпретация ЭПР спектров проводилась д.х.н. А.И.Поддельским (ИМХ РАН, Н.Новгород), РСА, рентгеноспектральный микроанализ и синтез ряда карбоксилатов переходных металлов выполнены в ИОНХ РАН, квантово-химические расчеты выполнены к.х.н. К.П. Пащенко (АГТУ), исследования биологической активности сернистых соединений проведены д.х.н. В.П. Осиповой (АГТУ).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 12-03-31381 мол а, 14-03-31930 мол а), Президента Российской Федерации (МК-3044.2009, МК-923.2012, МК-693.2017.3), РНФ (17-13-01168).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1.

Рассмотрены энергосберегающие способы удаления кислых сернистых компонентов нефти и нефтепродуктов, а также способы повышения реакционной способности серосодержащих молекул с целью вовлечения их в синтез практически полезных соединений. Представлены достижения последних лет по применению ионных жидкостей для облагораживания углеводородного сырья и новых адсорбентов для удаления кислых сернистых примесей. Проанализированы современные электрохимические и микроволновые подходы, применяемые в синтезе органических соединений серы.

Глава 2.

Предложены энергоэффективные и экологически безопасные способы обессеривания углеводородного топлива ионными жидкостями на основе пиридиниевых и имидазолиниевых солей и основные аспекты применения новых адсорбентов, полученных пропиткой оксидов кремния и алюминия карбоксилатами переходных металлов (Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II)) и комплексами с редокс-лигандами.

В данной главе рассмотрены электрохимические и СВЧ-синтезы на основе сероводорода и ряда тиолов с участием углеводородов (алициклических, алкенов, циклоалкенов, ароматических, гидроксо-соединений, замещенных 1,5-дикетонов, фурана, тиофена, селенофенов и селенохромонов).

Разработаны принципиальные схемы технологического процесса получения органических производных серы на основе сернистых отходов легких углеводородных фракций.

2.1. Экстракционные и адсорбционные методы удаления сероводорода и тиолов из углеводородных сред.

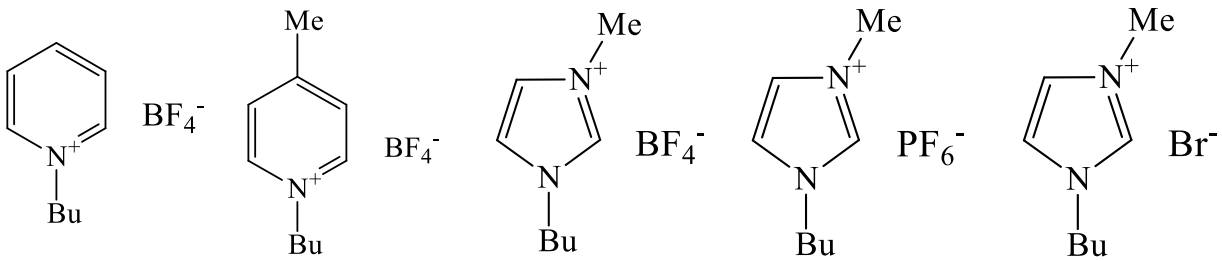
Для извлечения, а также необратимого удаления сероводорода и тиолов из топлив, необходимы экологически и энергетически благоприятные подходы. С этой целью в работе рассматривается применение ионных жидкостей в качестве абсорбентов и новых

адсорбентов, позволяющих проводить обессеривание углеводородных сред с дальнейшим использованием извлеченных компонентов.

2.1.1. Ионные жидкости как экстрагенты для удаления кислых сернистых примесей и среды для проведения электросинтеза

Ионные жидкости, обладая уникальными свойствами, способствуют переводу различных технологий на новый уровень. Это происходит благодаря устойчивости, практически полному отсутствию токсичности, высокой полярности, хорошей растворяющей способности, а также повышенной вязкости, что позволяет рассматривать их в качестве своеобразных матричных систем. В связи с высокой полярностью многие ионные жидкости, состоящие, как правило, из объёмных органических катионов и органических (или неорганических) анионов, не смешиваются с углеводородами. При этом образуются двухфазные или мультифазные системы, способствующие экстракции полярных примесей, в том числе кислых сернистых компонентов (сероводорода и тиолов).

Для экстракционной очистки модельных и моторных топлив от кислых сернистых компонентов в качестве ионных жидкостей применены пиридиниевые и имидазолиевые соли:



[1-BuPy]BF₄; [1-Bu-3MePy]BF₄; [1-Bu-3MeIm]BF₄; [1-Bu-3MeIm]PF₆; [1-Bu-3MeIm]Br

Исследование экстракционных свойств выбранных ионных жидкостей проводилось на модельной смеси на основе гептана, содержащего сероводород, бутантиол-1 и бензилмеркаптан. Последний выбран с целью изучения механизма дальнейших превращений, поскольку бензильные интермедиаты, в силу своего строения и наличию резонансных форм, обладают достаточной стабильностью.

Содержание общей серы во всех образцах до и после экстракции контролировали методами энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Определены ключевые параметры экстракции: время контакта 30 мин., кратность (топливо: ионная жидкость) - 1:1, число ступеней экстракции - 3, оптимальный температурный диапазон экстракции для каждой ионной жидкости. Проведен сравнительный анализ влияния природы катиона и аниона ионной жидкости на адсорбцию тиолов (100 ppm) из гексана после однократной экстракции (рис. 1):

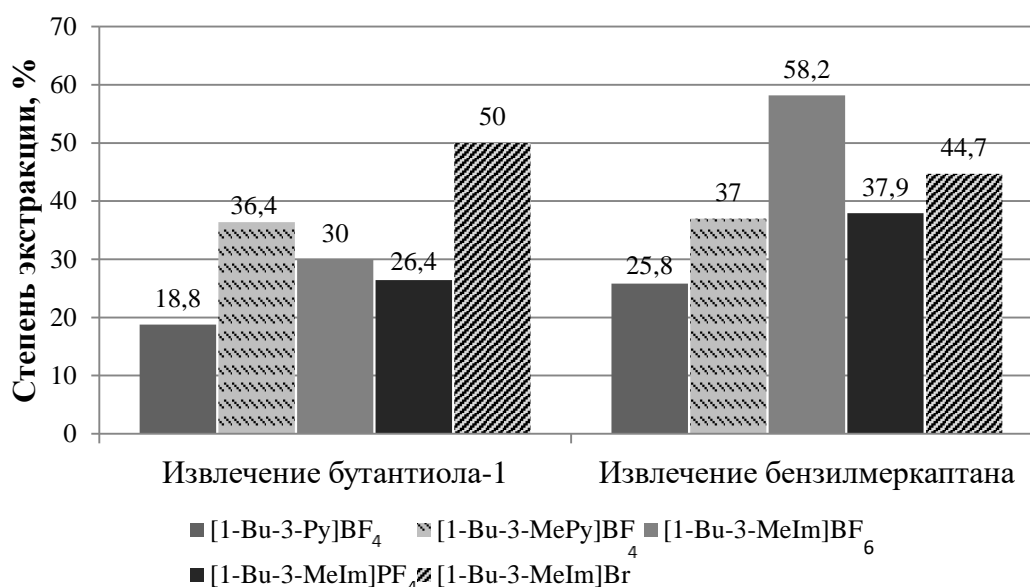


Рис. 1. Сравнительный анализ экстракционных свойств изученных ионных жидкостей

В ряду ионных жидкостей с различными анионами $\text{BF}_4^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{PF}_6^-$ наблюдается уменьшение обессеривающих свойств. Данный факт объясняется тем, что анионы ионных жидкостей BF_4^- и Br^- являются гидрофильными, а PF_6^- гидрофобным. Гидрофобные ИЖ плохо смешиваются с протонными растворителями, а также со многими органическими растворителями, например, гептаном. В свою очередь, катион $[\text{1-Bu-3-MeIm}]^+$ обладает лучшей экстракционной активностью, чем $[\text{1-Bu-3-MePy}]^+$. Согласно экспериментальным данным (рис. 1) наибольшей суммарной обессеривающей способностью обладают соли 1-бутил-3-метилимидазолия: тетрафторборат и 1-бутил-3-метилимидазолия бромид. Строение тиола также влияет на степень его извлечения из гептана. Для экстракции бутантиола-1 более эффективным оказался бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, а абсорбция бензилмеркаптана с большей степенью его извлечения протекает в случае применения тетрафторбората с аналогичным катионом. Соли замещенного пиридиния проявили наименьший эффект в качестве экстрагентов. Дальнейшие исследования проводили с использованием 1-бутил-3-метилбензимидазолия гексафторфосфата, обладающего к тому же и наименьшей коррозионной активностью.

Известно, что увеличение кратности экстракции позволяет направленно повышать качество рафината. Проведение трехкратной экстракции снижает концентрацию серы в модельной системе до значений 8 ppm и ниже (метод РФА), что позволяет достичь европейских стандартов.

Проведена экстракционная очистка от примесей сернистых соединений прямогонных фракций стабильного конденсата Астраханского ГКМ: фр. НК-120°C и фр.120-230°C и гидроочищенной фр. 180-350°C с помощью $[\text{1-Bu-3-MePy}]\text{BF}_4$. В результате однократной экстракции (25°C) содержание серы во фр.НК-120°C снижается с 1636 ppm до 1290 ppm, во фр.120-230°C с 4781 ppm до 4534 ppm, во фр.180-350°C с 240 ppm до 155 ppm (табл.1). Степень экстракции составляет 21%, 5%, 35%, соответственно. Увеличение температуры до 55°C, времени контакта до 30 мин и кратности экстракции до 3 позволило достичь степени извлечения сернистых примесей 62%, 79% и 95%, соответственно.

Таблица 1. Многократная экстракция дизельной фракции 180-350°С с [1-Bu-4MePy]BF₄.

| Степень экстракции | Содержание серы, ppm | Степень экстракции, % |
|--------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 92 | 62 |
| 2 | 50 | 79 |
| 3 | 12 | 95 |

Температура 55°С, время контакта 30 мин, соотношение ИЖ : топливо – 1:1, количество рециклов ИЖ на каждой ступени - 3, исходное содержание серы в топливе – 240 ppm.

Ввиду высокой вязкости мазута процесс его обессеривания затруднен. Наиболее эффективное извлечение сернистых примесей достигнуто при контакте топлива с [1-Bu-3-MeIm]BF₄ в течение 30 мин при температуре 40°С и массовом соотношении мазута и экстрагента 1:1. (табл.2) При этом удается снизить содержание серы с 13,3% до 2,57%.

Таблица 2. Экстракционная сероочистка мазута с помощью ионных жидкостей (массовое соотношение ИЖ:мазут = 1:1)

| Ионная жидкость | Степень экстракции, % | Температура, °С | Время контакта, мин |
|------------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| [1-BuPy]BF ₄ | 19 | 55 | 30 |
| [1-Bu-3-MeIm]BF ₄ | 22 | 40 | 30 |
| [1-Bu-3-MeIm]Br | 10 | 85 | 15 |

Проведенные исследования указывают на возможность достижения нормативных показателей по содержанию кислых сернистых компонентов в углеводородных топливах за счет применения в качестве экстрагентов ионных жидкостей. В данном энергосберегающем процессе не требуется использование водорода и не происходит изменения химической структуры компонентов топлива. Извлеченные сернистые компоненты могут быть использованы для получения практически полезных продуктов без предварительной обработки, см. раздел 2.2.б.

2.1.2. Обессеривание углеводородных смесей на оксиде кремния, модифицированном карбоксилатами кобальта, меди, никеля, цинка.

В работе изучен экологически чистый и энергосберегающий адсорбционный метод удаления кислых сернистых компонентов (H₂S и RSH) из модельного топлива с использованием силикагеля, на поверхность которого нанесены карбоксилаты металлов методом пропитки под воздействием ультразвука. Координационные соединения 3d-металлов с карбоксилатными лигандами обладают необычными физико-химическими свойствами. Выбор таких комплексов переходных металлов в качестве модификаторов поверхности адсорбента обусловлен хорошей растворимостью и устойчивостью в органических растворителях, что благоприятствует эффективной пропитке адсорбента. В качестве носителя использовали нетоксичный силикагель, модифицированный карбоксилатами переходных металлов:

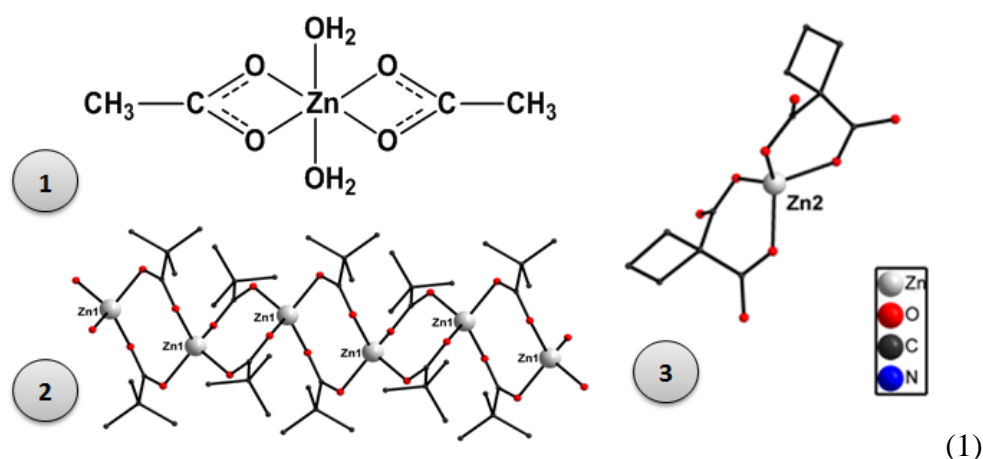


Рис. 2. 1. Ацетат цинка (II); 2. Пивалат цинка (II) – координационный полимер, в котором атомы цинка (II) попарно связаны двумя анионами пивалиновой (триметилуксусной) кислоты; 3. Малонат цинка (II) - (циклобутан-1,1-дикарбоксилат)

Приведенные на рис.2 в качестве примера комплексы цинка характеризуются различным строением и растворимостью в водных и органических растворителях. Ацетаты и малонаты цинка - мономерные соединения, растворимые в воде. Пивалат цинка не растворяется в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях (изопропиловый спирт, четыреххлористый углерод). Также в качестве модификаторов силикагеля исследованы карбоксилаты других переходных металлов, имеющие близкое строение: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $[\text{Cu}(\text{Piv})_2]_n$, $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$, $[\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{piv})_{12}(\text{Hriv})_4]$.

Проведенный эксперимент по изучению поглощения сероводорода диоксидом кремния, модифицированным ацетатом, пивалатом полимерной структуры и мономерным малонатом цинка, показал преимущество полимерного пивалата Zn(II). Образование сульфидов металлов на поверхности и в порах силикагеля в результате адсорбции подтверждено методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного детектором Oxford Instruments X-Max (80 мм^2), при ускоряющем напряжении 20 кВ, величине апертуры 120 мкм и мертвом времени ~ 10 (рис.3). Перед проведением измерений на поверхность образцов наносили слой углерода толщиной $\sim 5 \text{ нм}$.

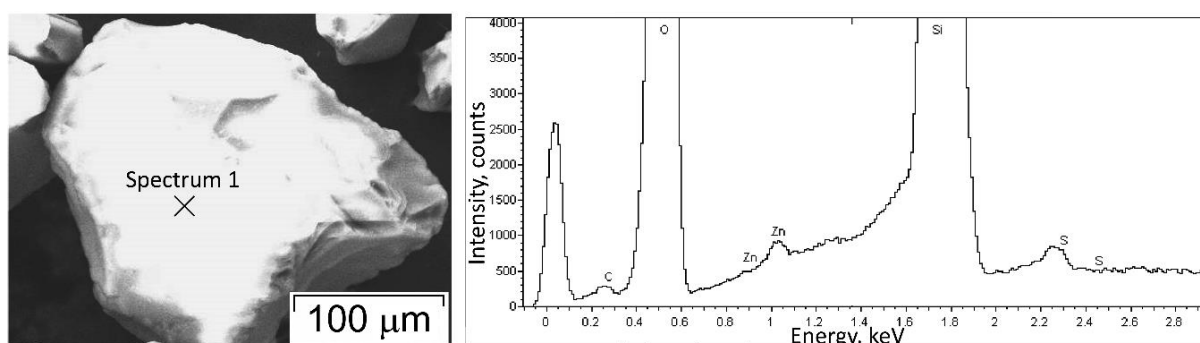


Рис. 3. Данные электронной спектроскопии (РСМА) поверхности адсорбента, модифицированного полимерным пивалатом цинка

Методом функционала плотности (функционал и базис: B3LYP/6-31++G(d,p)), с использованием программы Gaussian 09, при полной оптимизации геометрии, проведены

расчёты, моделирующие адсорбцию карбоксилатов цинка на кластере силикагеля и реакции алкантиолов с указанными комплексами.

Фрагмент структуры сульфида цинка моделировали с помощью кластеров Zn_nS_n ($n = 1, 2, 4, 6$). Расчёты показывают, что с ростом значения n (т.е. с увеличением размера модельного кластера) значение ΔE понижается.

Из результатов расчётов, представленных в табл. 3, следует, что более вероятным маршрутом обессеривания является взаимодействие тиолов с пивалатом цинка, приводящее к образованию ZnS – так как эти реакции характеризуются более низкими значениями ΔE по сравнению с альтернативным маршрутом демеркаптанализации, при котором образуются продукты вида $Zn(SR)_2$. Природа углеводородного радикала, содержащегося в молекуле тиола, не оказывает существенного влияния на энергетику рассматриваемых модельных реакций – соответствующие значения ΔE в случае метантиола, этантиола и пропантиола достаточно близки.

Согласно данным, представленным в табл.3, значения ΔE модельных реакций демеркаптанализации в случае применения малоната цинка намного превышают значения ΔE аналогичных реакций с участием пивалата цинка. Таким образом, с точки зрения энергетики рассматриваемых модельных реакций, малонат цинка должен проявлять заметно меньшую активность в процессах демеркаптанализации по сравнению с пивалатом, что согласуется с экспериментальными данными. Причина этого различия в активности карбоксилатов цинка, по-видимому, заключается в том, что малонат цинка имеет более устойчивую структуру по сравнению с пивалатом и менее склонен к её разрушению.

Таблица 3. Энергетические эффекты (ΔE) реакций различных тиолов с карбоксилатами $Zn(II)$.

| Схема реакции | ΔE , кДж/моль |
|---|-----------------------|
| $CH_3SH + ZnPiv_2 = PivH + PivCH_3 + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | 6,5 |
| $C_2H_5SH + ZnPiv_2 = PivH + PivC_2H_5 + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | -1,3 |
| $n-C_3H_7SH + ZnPiv_2 = PivH + PivC_3H_7 + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | -0,4 |
| $2CH_3SH + ZnPiv_2 = 2PivH + Zn(SCH_3)_2$ | 15,4 |
| $2C_2H_5SH + ZnPiv_2 = 2PivH + Zn(SC_2H_5)_2$ | 16,5 |
| $2 n-C_3H_7SH + ZnPiv_2 = 2PivH + Zn(SC_3H_7)_2$ | 16,6 |
| $CH_3SH + ZnAc_2 = AcH + AcCH_3 + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | 1,4 |
| $C_2H_5SH + ZnAc_2 = AcH + AcC_2H_5 + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | -5,5 |
| $n-C_3H_7SH + ZnAc_2 = AcH + AcC_3H_7 + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | -4,6 |
| $CH_3SH + Zn(cbdc)_2^{2-} =$ $HOOC-cb-COOCH_3 + ^-OOC-cb-COO^- + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | 349,9 |
| $C_2H_5SH + Zn(cbdc)_2^{2-} =$ $HOOC-cb-COOC_2H_5 + ^-OOC-cb-COO^- + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | 342,7 |
| $n-C_3H_7SH + Zn(cbdc)_2^{2-} =$ $HOOC-cb-COOC_3H_7 + ^-OOC-cb-COO^- + ZnS$ (кластер Zn_6S_6) | 343,3 |

Проведенные расчёты, моделирующие адсорбцию карбоксилатов цинка на силикагеле, позволяют получить оптимизированные геометрические параметры моделей адсорбционных комплексов, образующихся между пивалатом, ацетатом, малонатом цинка и кластерами силикагеля. Значения энергии адсорбции для пивалата, ацетата и малоната

цинка составили, соответственно, $-97,9$, $-99,2$ и $-165,0$ кДж/моль, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса.

В случае малоната цинка наблюдается более отрицательное значение энергии адсорбции по сравнению с пивалатом и ацетатом. Это означает, что малонат цинка образует более прочный адсорбционный комплекс и может сильнее удерживаться на поверхности силикагеля, не вступая во взаимодействие с сероводородом и тиолами.

Диоксид кремния обладает развитой поверхностью и различным размером пор, величина которых зависит от способа получения носителя. В работе выбран диоксид кремния, обладающий максимальным поглощением кислых сернистых компонентов модельного топлива при модификации поверхности карбоксилатами переходных металлов (1% масс.), рис. 4:

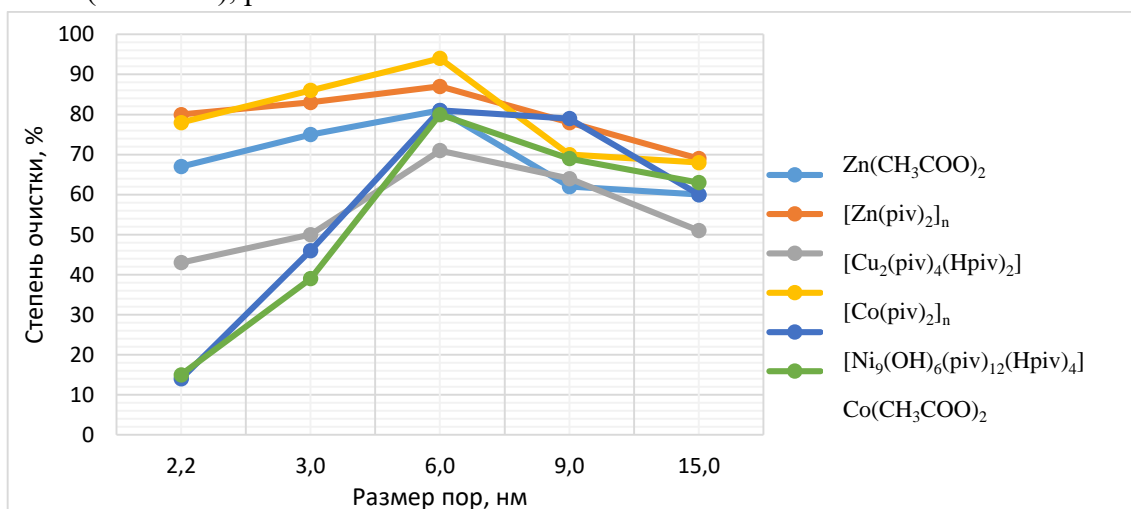


Рис. 4. Зависимость степени поглощения 2-пропантиола от размера пор (нм) модифицированного силикагеля.

Из данных рис.4 следует, что максимальная эффективность поглощения кислых сернистых компонентов наблюдается на силикагеле с размером пор 6,0 нм, что определило выбор данного носителя. Для более прочного и быстрого закрепления комплексов на поверхности диоксида кремния применяли воздействие ультразвука. Эксперимент показал, что для оптимальной модификации поверхности силикагеля ультразвуком мощностью 180 Вт и частотой 40 Гц достаточно 90 мин в случае пивалата цинка.

Разработанные подходы были применены для адсорбции кислых сернистых компонентов бензиновой фракции Астраханского газоперерабатывающего завода (АГПЗ) НК-62⁰С (табл.4).

Таблица 4. Результаты трехступенчатой адсорбции сернистых компонентов бензиновой фракции НК-62⁰С на силикагеле, модифицированном пивалатами цинка и кобальта (Zn(Piv)₂/Co(Piv)₂) силикагелем.

| Параметр | | Сырье | I | II | III | | | |
|--|----|--------------------------------|-------------|------------------------|---------|---------|---------|-----|
| Общая сера, ppm | | 103/102 | 60/34 | 18/20 | 4/5 | | | |
| Степень очистки φ, % | | -/- | 42/67 | 83/80 | 96/95 | | | |
| Физико-химические и эксплуатационные показатели бензиновой фракции | | | | | | | | |
| Октановое число | | ρ 20 °С, кг/ м ³ | ДНП, кПа | Фракционный состав, °С | | | | |
| ИМ | ММ | | | нк | 10% об. | 50% об. | 90% об. | кк |
| 73 | 70 | 703 | 13 | 64 | 75 | 96 | 139 | 161 |

Как видно из табл.4, в результате модификации поверхности силикагеля пивалатами цинка и кобальта получены адсорбенты, позволяющие снижать содержание токсичных сернистых компонентов в бензиновых фракциях до 3-5 ppm.

Суммарное использование смеси пивалатов переходных металлов для модификации силикагеля продемонстрировало наличие синергетического эффекта как при обессеривании модельных смесей, так и бензиновых фракций (табл. 5).

Таблица 5. Результаты адсорбционной сероочистки реальной бензиновой фракции н.к. 64⁰ С на модифицированном смесью пивалатов цинка (II), кобальта (II) и никеля (II) силикагеле (1:1:1).

| Смесь, мас. % | C ^s адс, ppm | Степень очистки, % |
|---------------|-------------------------|--------------------|
| 0,0 | 78 | 78 |
| 0,1 | 94 | 94 |
| 0,5 | 98 | 98 |
| 1,0 | 99 | 99 |
| 5,0 | 98 | 98 |
| 10,0 | 98,5 | 98,5 |
| 15,0 | 98 | 98 |

Из данных табл. 5 следует, что комплексный модификатор обладает положительным синергическим эффектом, позволяющим достигнуть очистки бензиновой фракции от серы до 2 ppm при концентрации пивалатов в два раза меньшей по сравнению с использованием одного комплекса.

В работе рассмотрены также ацетаты переходных металлов, занимающие промежуточное положение между солями органических и неорганических кислот. Полученные значения энергии адсорбции ацетатов цинка (II), кобальта (II) и меди (II) близки и составляют -99,2, -103,3 и -84,1 кДж/моль, соответственно. Прочность образуемых адсорбционных комплексов возрастает в ряду ацетатов: меди (II) < ацетат (II) < кобальта (II).

Проведена адсорбционная сероочистка на модели бензиновой фракции, а также бензиновой фракции 62-180°C. Результаты трехступенчатой адсорбции (a, b, c) кислых серосодержащих компонентов из реального топлива представлены на рис 5. Наименьшие показатели эффективности сероочистки получены для ацетата меди (II).

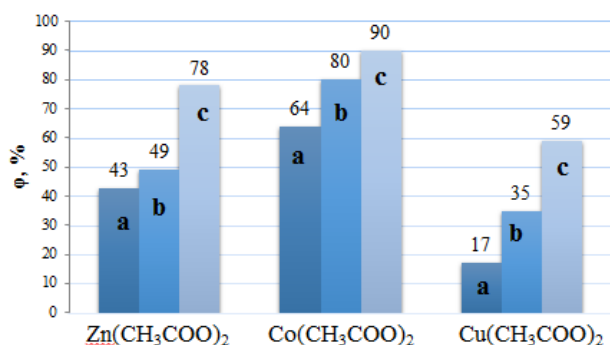


Рис. 5. Степень сероочистки (φ,%) бензиновой фракции 62-180°C на силикагеле, модифицированном ацетатами переходных металлов (Zn, Co, Cu).

Несмотря на более высокую эффективность ацетата кобальта самым перспективными модификаторами следует считать пивалат или ацетат цинка (II). В этом случае при поглощении кислых сернистых соединений происходит превращение в безопасные соединения, обладающие биологической активностью – противоклещевым и противогрибковым действием (Zn(SR)₂).

Силикагель, обработанный координационным полимером - пивалатом цинка (II) или ацетатом цинка (II) может быть рекомендован после адсорбции сернистых примесей, в качестве средства для обработки дорожек и спортивных площадок. Синтез пивалатов цинка коммерчески доступен, а конечный результат позволяет без ущерба природе удалять кислые сернистые примеси на мини-НПЗ, где современные методы гидроочистки экономически невыгодны.

2.1.3. Десульфуризация мазута карбоксилатными комплексами кобальта, меди, никеля в гомогенных условиях.

Содержание сернистых соединений в нефтепродуктах жестко регламентируется во всех странах мира. Согласно требованиям в мазуте крайне важно снизить содержание сероводорода и легких меркаптанов до минимума (не более 5 ppm), что побуждает вести постоянный поиск методов удаления кислых сернистых компонентов. С этой целью в работе для обессеривания мазута предложены поглотители сероводорода и легких тиолов полимерные моноядерные комплексы триметилуксусной кислоты (пивалиновой кислоты) с переходными металлами (Co, Ni, Fe, Cu), рассмотренные в разделе 2.1.2 и полиядерные карбоксилаты переходных металлов на основе солей металлов малоновой кислоты и мостиковых молекул воды $[K_2NiCu_2(H_2O)_9(Me_2Mal)_4]_n$, $[K_8Cu_4(H_2O)_8(Me_2Mal)_4]_n$, $[K_4Co_3Cu_4(H_2O)_{16}(Me_2Mal)_8]_n$, $[BaZn(H_2O)_5(Me_2Mal)]_n$. Из-за низкой растворимости полиядерных комплексов в различных органических растворителях использовали 1% раствор в дихлорметане.

Карбоксилатные (пивалатные) комплексы Zn, Co, Ni, Fe были изучены в лабораторных опытах очистки мазута Астраханского НПЗ от сероводорода и легких меркаптанов. Обессеривание мазута проводили при температурах 50-80°C с перемешиванием в присутствии 1% раствора комплексов в ацетонитриле или дихлорметане (табл. 6). Остаточное содержание кислых сернистых компонентов составило $\approx 0,00005$ масс.%, что соответствует нормативным показателям.

Таблица 6. Содержание кислых сернистых компонентов в мазуте после добавления (1 масс. %) карбоксилатов переходных металлов

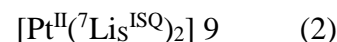
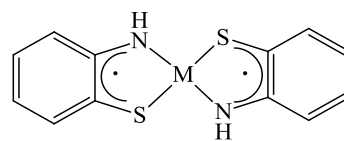
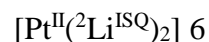
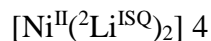
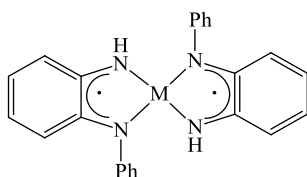
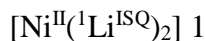
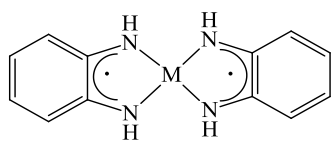
| Соединение | ppm | Соединение | ppm |
|-----------------|-----|---|-----|
| $[Zn(Piv)_2]_n$ | 3 | $[K_2NiCu_2(H_2O)_9(Me_2Mal)_4]_n$ | 18 |
| $[Co(Piv)_2]_n$ | 4 | $[K_8Cu_4(H_2O)_8(Me_2Mal)_4]_n$ | 16 |
| $[Cu(Piv)_2]_n$ | 5 | $[K_4Co_3Cu_4(H_2O)_{16}(Me_2Mal)_8]_n$ | 19 |
| $[Ni(Piv)_2]_n$ | 4 | $[BaZn(H_2O)_5(Me_2Mal)]_n$ | 25 |

Полиядерные карбоксилатные комплексы, как следует из табл.6, проявили существенно более низкую активность по сравнению с гомогенными пивалатами переходных металлов, что связано с различием их растворимости.

2.1.4. Очистка нефтяных углеводородов в гетерогенных и гомогенных условиях от кислых сернистых компонентов с использованием регенерируемых комплексов переходных металлов.

В работе впервые на примере удаления алкантиолов (C_2-C_6) из модельного углеводородного топлива рассмотрены комплексы с редокс-активными лигандами -

семихинондииминовые комплексы Ni(II), Pt(II), Pd(II), а также семихинониминотиолатные комплексы Ni(II) и Pt(II) 1-9:



Обнаружено, что данные комплексы способны полностью превращать тиолы в соответствующие дисульфиды. Анализ электрохимических и спектральных данных на примере комплекса Ni с семихинонолятными лигандами показывает, что комплекс может выступать в качестве одноэлектронного окислителя, а полностью восстановленная дианионная форма комплексов, при этом, способна к самопроизвольному реокислению. После добавления десятикратного избытка этилмеркаптана в электрохимическую ячейку на ЦВА с течением времени наблюдается существенное увеличение тока второй волны окисления. Этот факт объясняется появлением, так называемых, каталитических токов, возникновение которых характерно для каталитических систем. Наличие каталитического эффекта обусловлено изменением энергии обеих молекул при отрыве электрона комплексом от этилмеркаптана. Реакция комплекса с тиолом характеризуется падением токов пиков окисления тиола и комплекса, что обусловлено переходом комплекса в восстановленную форму с последующим его протонированием в результате фрагментации катион-радикала этилмеркаптана с образованием дисульфида. Димеризация этилтиильных радикалов ведет к образованию соответствующего дисульфида. Комплексы 1-9 хорошо работают в течение 5-6 циклов, затем происходит заметное ухудшение каталитической активности за счет деградации комплексов. Проведенные опыты в гомогенной среде имеют больше теоретическую направленность, поскольку суммарного уменьшения серы не происходит, идет только превращение токсичных тиолов в дисульфиды.

Более перспективно рассмотренное в работе использование комплексов 1,3,7,9 для модификации твердых носителей. Комплексы наносились методом пропитки на стандартный γ -алюмооксидный катализатор, обладающий высокой пористостью и удельной поверхностью в хлористом метиле или ацетонитриле при соотношении масс носителя и промотирующей добавки 1:10. На поверхности оксида алюминия адсорбировалось 9-10% комплекса относительно общей массы носителя. Далее готовый катализатор загружался в кварцевый реактор, через который осуществлялась подача бензиновой фракции со скоростью 4-5 л/ч. Время одного прохода 1 ч. Регенерация катализатора осуществлялась продувкой воздухом в течение 30 мин (табл. 7).

Нанесение методом пропитки комплексов 1,3,7,9 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 7) позволило снизить содержание $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ до 3-5 ppm. Для комплексов с редокс-активными лигандами характерно окисление тиолов до нестабильных катион-радикалов с последующим образованием димерных продуктов. Регенерация комплексов в токе кислорода воздуха приводит к восстановлению их каталитической активности.

Таблица 7. Окислительная серочистка модельного топлива (C_7H_{16} , 100 ppm C_3H_7SH), комплексами с редокс-активными лигандами (1% масс.), нанесёнными на $\gamma-Al_2O_3$

| Комплекс | Степень удаления тиола, % | | |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------|----------------|
| | До регенерации катализатора | I регенерация | II регенерация |
| $[Ni^{II}(^1Li^{ISQ})_2]$ (1) | 93,2 | 90,0 | 82,1 |
| $[Pt^{II}(^1Li^{ISQ})_2]$ (3) | 95,1 | 88,3 | 79,9 |
| $[Ni^{II}(^7Li_S^{ISQ})_2]$ (7) | 95,9 | 94,7 | 93,1 |
| $[Pt^{II}(^7Li_S^{ISQ})_2]$ (9) | 96,8 | 95,2 | 94,1 |

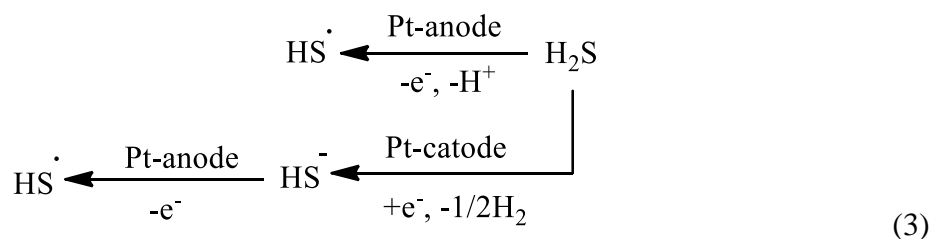
2.2. Электросинтез органических соединений серы с участием активированных форм сероводорода и алкилтиолов

Электросинтез практически важных соединений, в том числе обладающих потенциальной биологической активностью, выгодно отличается своей высокой энергоэффективностью (в сравнении с «тепловыми» методами) требует менее дорогих химических реактивов, взаимодействия протекают в мягких условиях. Селективность электрохимических превращений может контролироваться приложенным значением потенциала, величины силы тока и продолжительностью электролиза, что делает данный метод весьма привлекательной альтернативой традиционным подходам. Превращение кислых сернистых компонентов углеводородного топлива (сероводорода и тиолов) в ценные органические соединения серы с использованием электрохимических методов позволяет предложить новые пути для экономичного и экологичного использования токсичных отходов.

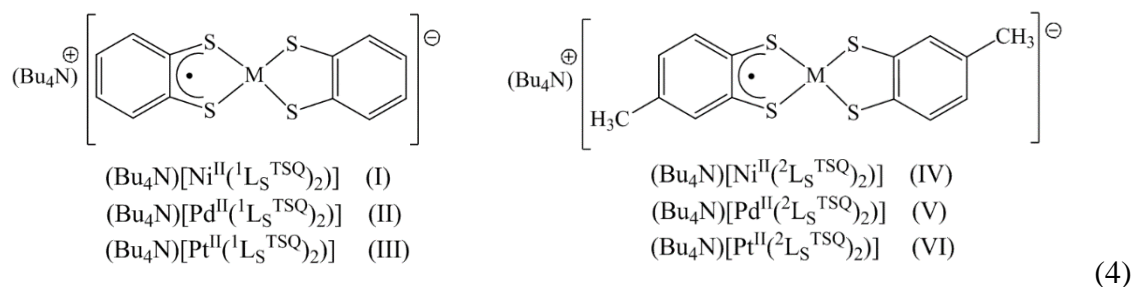
В данном разделе изучены различные электрохимические способы активации сероводорода и тиолов, позволяющие получать ряд производных серы в органических апротонных растворителях и ионных жидкостях с использованием электрохимического лабораторного оборудования. В настоящее время в мировой практике применяются промышленные электролизеры, позволяющие масштабировать электрохимические синтезы до заданных объёмов.

2.2.1. Способы электрохимической активации сероводорода и тиолов

Как хорошо известно, сероводород и тиолы являются низко реакционными соединениями, которые в малополярных средах находятся в молекулярной форме. Ранее нами было показано, что одноэлектронная редокс-активация сернистых молекул способна значительно увеличивать реакционную способность данных соединений. При фрагментации ион-радикалов образуются активные тиильные (алкилтиильные) радикалы и тиолат- (алкитиолат) анионы, которые, в отличие от нейтральных реагентов, легко вступают во взаимодействие с органическими молекулами:



В подавляющем большинстве случаев незамещенные углеводороды окисляются и восстанавливаются значительно труднее кислых сернистых компонентов и не образуют активных форм в редокс-диапазоне соединений RSH. Однако потенциалы окисления (+1.5 - +1.7 В) сернистых реагентов в апротонных растворителях также высоки и для снижения перенапряжения целесообразно применять различные медиаторные системы. Особенностью применения медиаторов является протекание редокс-превращений при более низких потенциалах, сопровождающееся образованием достаточно стабильных радикальных форм, способных активировать молекулу RSH. В качестве медиаторных систем в работе рассмотрены триариламины, N,N,N',N'-тетраметилендиамин, бромид тетрабутиламмония. Впервые в качестве электромедиаторов предложено использовать полученные в работе моноанионные парамагнитные комплексы переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с *o*-дитиосемихинолятными редокс-активными лигандами.



Комплексы I - VI обладают парамагнетизмом $S=1/2^1$ и при 300 К в растворе комплекса I получен спектр ЭПР, представляющий собой синглет с $g_{\text{изо}} = 2.085$ без сверхтонкой структуры, что значительно отличается от значений 2.000-2.004, характерных для лиганд-центрированных радикалов (рис.6). Величина g-фактора и близость значения полуволн комплексов указывает на независимость потенциалов от природы металлов.

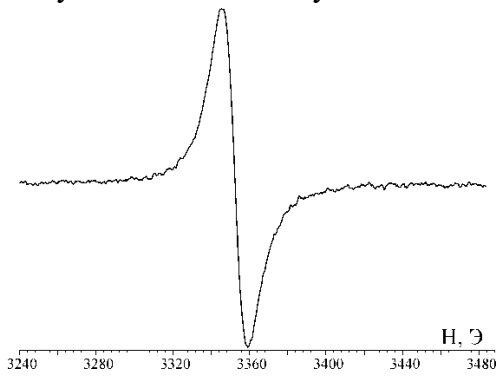
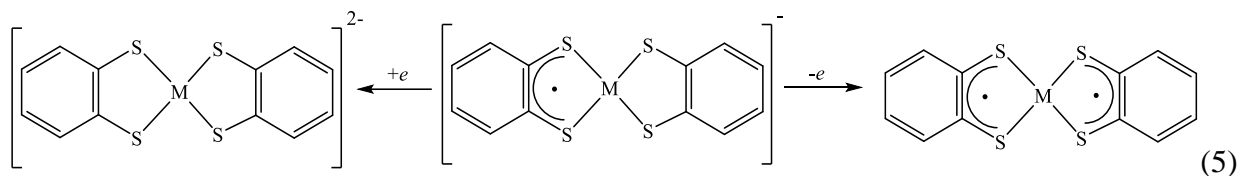


Рис. 6. Спектр ЭПР раствора комплекса $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{}^8\text{L}^{\text{TSQ}})(\text{}^8\text{L}_\text{S}^{\text{BDT-H}})]$ DMF, T= 300K.

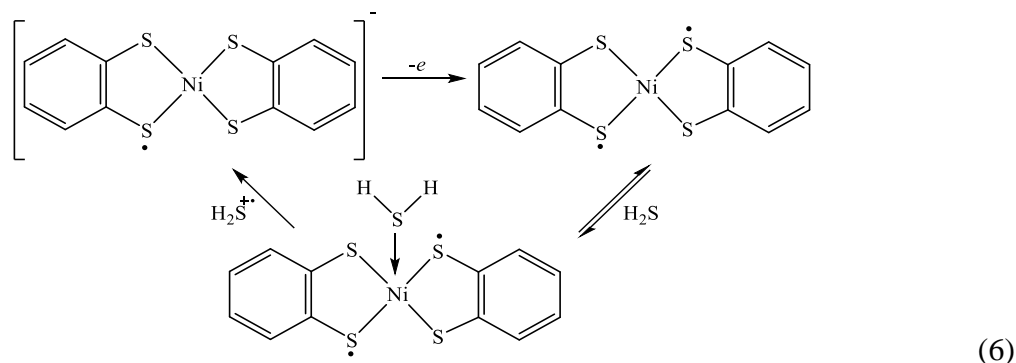
Соединения I - VI, в отличие от представленных в разделе 2.1.5 комплексов переходных металлов с N,N и N,S-координированными лигандами, не принимают участие в окислении сероводорода, что связано с их моноанионным характером. В результате одноэлектронного окисления данных комплексов образуются нейтральные формы, способные активировать молекулы RSH:



Дитиолат-радикал (рис. 6), время жизни которого в свободном виде составляет всего 15 мин при комнатной температуре, а потенциал окисления близок к 0,0 В, обладает высокой реакционной способностью. Введение в окисленный на аноде раствор комплексов сероводорода или алкантиолов приводит к изменению вида ЦВА-кривых, что

¹ ЭПР-исследования выполнены А.И. Поддельским, сотрудником лаборатории ХЭОС ИМХ РАН, Н.Новгород

выражается в трехкратном увеличении тока первого процесса окисления и исчезновению обратимости редокс-перехода. Эти изменения связаны с внутрисферной координацией H_2S (RSH) на металлоцентре и последующим внутрисферным переносом электрона (схема б):



Процесс носит циклический характер, анионный комплекс постоянно регенерируется. Уникальность предложенных комплексов, как электрокатализаторов окисления тиолов, сероводорода, заключается в реализации большого числа циклов (свыше 50).

2.2.2. Электросинтез органических соединений серы с использованием электро-медиаторных систем на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами

Для комплексов переходных металлов (Ni (II), Pt (II), Pd (II)) с дитиолатными лигандами I-VI была проведена оценка их реакционной способности на основании значений окислительно-восстановительных потенциалов и определено значение энергетической щели $\Delta E_{\text{ox-red}}$ между граничными молекулярными орбиталями, показывающее влияния природы металла или лиганда на редокс-поведение металлокомплексов.

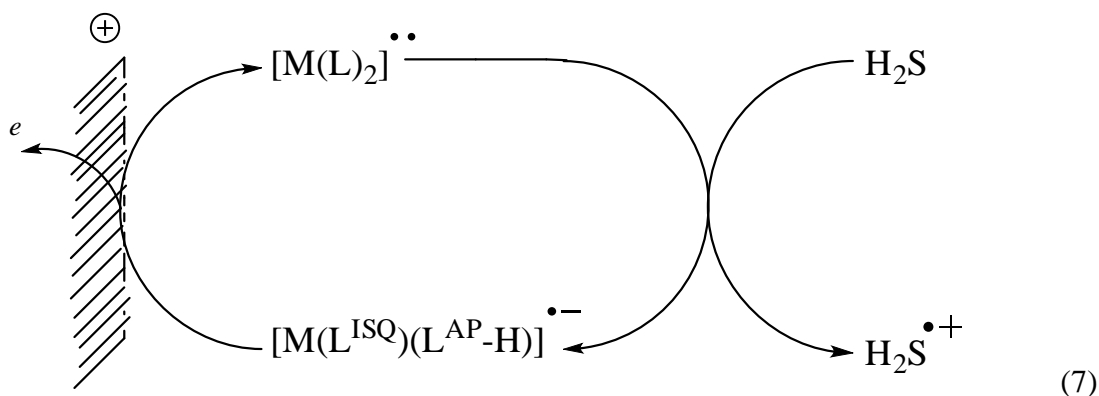
Существенное разделение потенциалов полувольт между лиганд-центрируемыми редокс-процессами (ΔE_{2-1}) (табл. 8) согласуется с высокой степенью металл-лиганд орбитального смешения, характерного для комплексов с редокс-активными лигандами.

Таблица 8. Электрохимические характеристики и значение энергетической щели о-дитиолатных комплексов I-VI ($v=200$ мВ/с, Ag/AgCl , $C=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Pt -электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , CH_2Cl_2)

| № | Комплекс | $E^{1/2}$, В | n_1 | $E^{2/2}$, В | n_2 | $\Delta E_{\text{ox-red}}$, В |
|-----|--|---------------|-------|---------------|-------|--------------------------------|
| I | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{II}}(1\text{L}_S^{\text{TSQ}})(1\text{L}_S^{\text{BDT-H}})]$ | - 0,46 | 1 | 0,46 | 0,8 | 0,92 |
| II | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Pd}^{\text{II}}(1\text{L}_S^{\text{TSQ}})(1\text{L}_S^{\text{BDT-H}})]$ | - 0,32 | 0,9 | 0,47 | 0,8 | 0,79 |
| III | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Pt}^{\text{II}}(1\text{L}_S^{\text{TSQ}})(1\text{L}_S^{\text{BDT-H}})]$ | - 0,47 | 1 | 0,42 | 1 | 0,89 |
| IV | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{II}}(2\text{L}_S^{\text{TSQ}})(2\text{L}_S^{\text{BDT-H}})]$ | - 0,49 | 0,8 | 0,36 | 0,9 | 0,85 |
| V | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Pd}^{\text{II}}(2\text{L}_S^{\text{TSQ}})(2\text{L}_S^{\text{BDT-H}})]$ | - 0,38 | 1 | 0,38 | 0,9 | 0,76 |
| VI | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Pt}^{\text{II}}(2\text{L}_S^{\text{TSQ}})(2\text{L}_S^{\text{BDT-H}})]$ | - 0,51 | 1 | 0,34 | 0,7 | 0,85 |


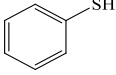
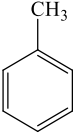
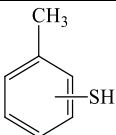
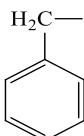
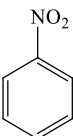
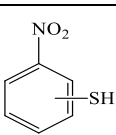
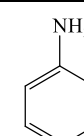
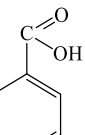
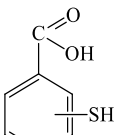
$n_{1,2}$ - число электронов первой и второй стадий относительно стандарта - ферроцена, $E^{1/2}$ - потенциал полувольт восстановления, $E^{2/2}$ - потенциал полувольт окисления

Таким образом, электрохимические данные подтверждают целесообразность использования полученных дитиолатных комплексов в качестве электромедиаторов (схема 7).



Эффективность действия моноанионных парамагнитных комплексов переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с *o*-тиосемихинолятными лигандами как электромедиаторов рассмотрена в реакциях сероводорода с рядом ароматических соединений (табл. 9).

Таблица 9. Результаты гомогенных реакций ароматических соединений с сероводородом в присутствии металлокомплексов I-VI при $t=20^{\circ}\text{C}$, CH_2Cl_2

| Комплекс | Субстрат | Продукты | $E_{\text{па}}$ продуктов, В | Выход, % через 1 ч. | Выход, % через 2 ч. |
|----------|---|---|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| I-III |  |  | 1,76 | 22 | 73 |
| IV-VI |  |  | 1,68 | 13 | 23 |
| | |  | 1,72 | 24 | 50 |
| I-III |  |  | 1,89 | 18 | 68 |
| | |  | 1,10 | 8 | 14 |
| IV-VI |  |  | 1,56 2,31 | 19 | 69 |

Из хроматографического анализа продуктов электролиза толуола следует, что соотношение целевых продуктов реакции близко (соотношение бензилтиол, *o*-, *m*-, *p*-тиокрезолы – 1,5:1,3:1:1,3), что подтверждает радикальный механизм замещения.

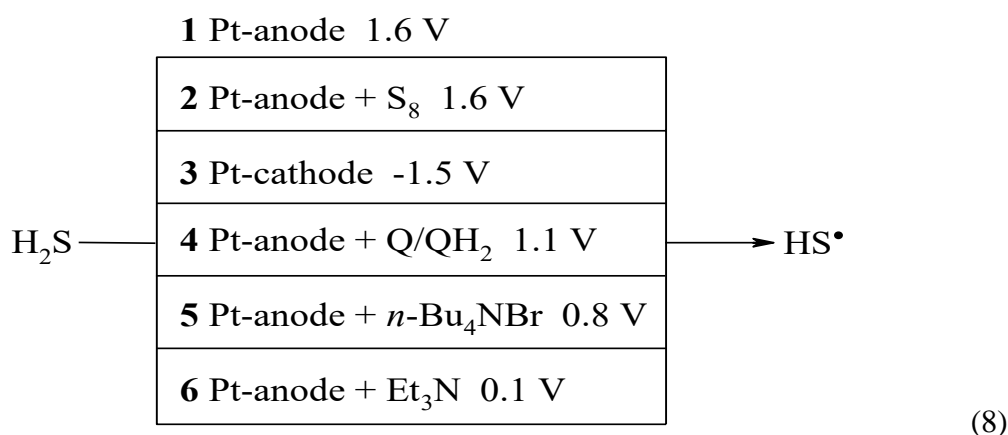
Существенное значение имеет продолжительность электролиза. Так, увеличение времени реакции с 1 ч до 3ч позволяет существенно повысить выход целевых продуктов. Применение дитиолатных комплексов позволяет не только получать целевые соединения с приемлемыми выходами, но и снизить энергетический барьер на 0,8-0,7 В.

2.2.3. Электросинтез органических производных серы с циклоалкильными фрагментами

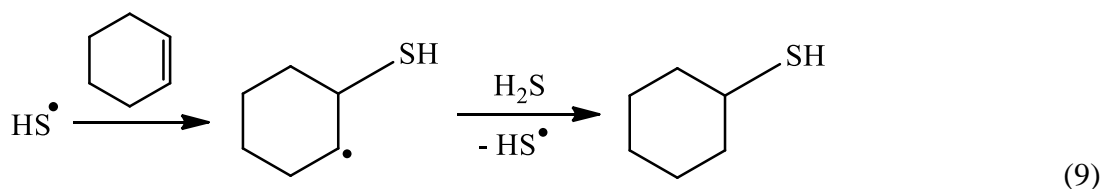
а) Электросинтез тиолов на основе циклоалкенов C₅, C₆ и активированного различными способами сероводорода.

Несмотря на то, что циклоалкантиолы входят в состав регуляторов полимеризации, гербицидов, антисептиков, анальгетиков, антибиотиков, их синтез из циклоалкенов и сероводорода затруднено и требует наличия высокой температуры, давления или облучения. В данном разделе рассмотрены альтернативные электрохимические подходы к активации сероводорода, позволяющие получать циклоалкантиолы из циклоалкенов и H₂S при комнатной температуре и атмосферном давлении.

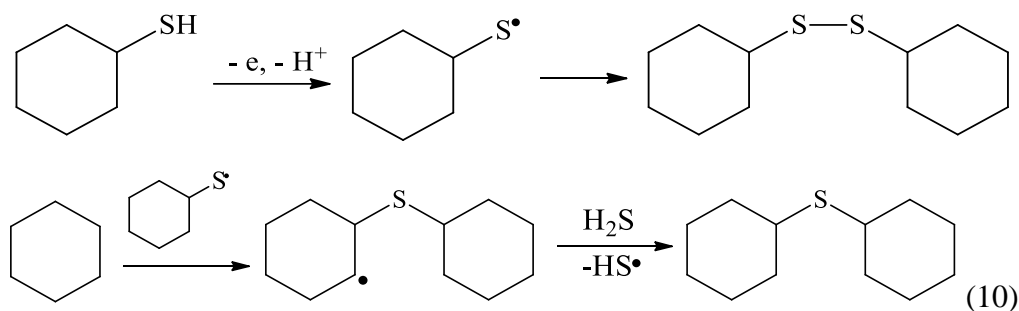
Значение потенциалов циклоалкенов значительно смещено в анодную область (>2,3 В) в CH₃CN по сравнению с сероводородом (1,6 В), следовательно, при электролизе смеси (циклоалкен+H₂S) по способу 1 (схема 8) активации подвергается только реагент. При окислении H₂S на платиновом аноде в CH₃CN образуется нестабильный катион-радикал, подвергающийся фрагментации с образованием тиильного радикала и протона. Электрохимические данные и метод Бордвелла позволили рассчитать кислотность катион-радикала сероводорода. $pK_a = 42,11 - 147,18q_{\max}(H^+)$, где $q_{\max}(H^+)$ – заряд на атоме водорода в молекуле или катион-радикале H₂S. Значение $\Delta pK_a = pK_a(H_2S) - pK_a(H_2S^+)$ составило 18,9, что объясняет суперкислотные свойства и фрагментацию катион-радикала H₂S.



В результате электролиза смеси (циклоалкен+H₂S) в течение 2 ч на платиновом аноде получены циклопентан- и циклогексантиолы, окисляющиеся при потенциалах 1,70; 1,72 В, соответственно (схема 9):



Циклоалкантиолы в условиях электролиза способны к окислению до катион-радикалов, что приводит с увеличением времени реакции (>2 ч) к накоплению дициклоалкилдисульфидов и дициклоалкилсульфидов:



Состав полученной смеси продуктов реакции подтвержден методами циклической вольтамперометрии, газовой хроматомасс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

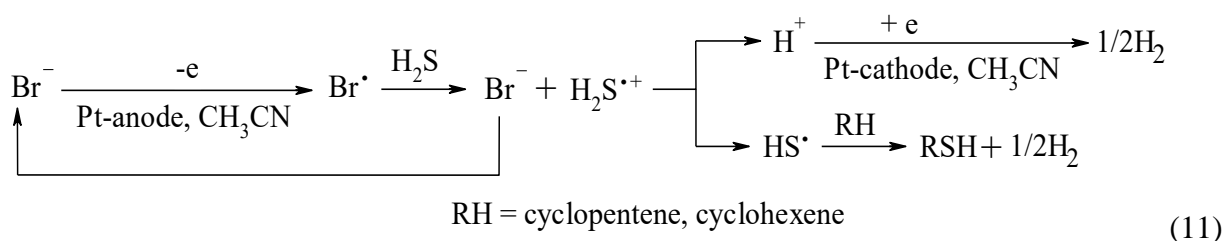
При взаимодействии H_2S с циклоалкенами (способы **1-6**) наряду с серосодержащими органическими соединениями образуются неорганические сульфаны (H_2S_n , где $n = 2 \div 8$) и элементарная сера S_8 . В системе $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_8$ генерирование тиильных радикалов протекает с высокой скоростью, что способствует повышению выхода органических соединений серы.

В связи с этим, исследованы электрохимические превращения H_2S в присутствии циклоалкенов и серы, растворённой в CH_3CN . Синтез циклоалкантиолов, дисульфидов и сульфидов при использовании прямой активации H_2S (способ **2**) сопровождался образованием циклических полисульфидов с выходом 8,1 и 18,8 % для циклопентена и циклогексена, соответственно.

Катодная активация H_2S (способ **3**) проводилась в условиях импульсного электролиза при развертке потенциала в диапазоне от 0,5 до -1,7 В. При этом сероводород необратимо восстанавливается с образованием анион-радикала, распадающегося на тиолат-анион и атомарный водород, в свою очередь, тиолат-анион окисляется на аноде до тиильного радикала при 0,1 В.

Способы 4-6 редокс-активации сероводорода являются косвенными, так как они осуществляются с использованием комбинированных систем, состоящих из платинового анода и химического реагента (окислителя, электромедиатора или органического основания Льюиса). Для активации H_2S в реакции с циклоалкенами была использована редокс-пара: 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинон (Q)/3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехин (QH_2) (способ **4**). Первоначальной стадией превращений является одноэлектронное окисление H_2S хиноном (Q) с образованием QH_2 . Электролиз смеси (циклоалкен + H_2S) проводился при потенциале окисления QH_2 , что позволило снизить анодное перенапряжение электролиза по сравнению со способами **1, 2**.

Реакция H_2S с циклоалкенами в присутствии неорганического электромедиатора – бромида тетрабутиламмония (способ **5**) также протекает через образование тиильного радикала и приводит к получению циклоалкантиолов (схема 11):



При этом наблюдается снижение анодного перенапряжения в сравнении со способами **1, 2, 4**.

Для непрямого генерирования тиольного радикала была использована комбинированная система Pt-анод + (C₂H₅)₃N (способ 6). Выход по току циклоалкантиолов при различных способах редокс-активации H₂S представлен в табл.10.

Таблица 10. Выход по току циклоалкантиолов и снижение анодного перенапряжения (ΔE) для реакций сероводорода с циклоалкенами C₅, C₆ ($\tau = 2$ ч).

| Способ активации H ₂ S | Выход по току циклоалкантиола, % | | ΔE , В [§] |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | циклопентантиол | циклогексантиол | |
| 1 Pt-анод | 28 | 35 | 0 |
| 2 Pt-анод+S ₈ | 36 | 38 | 0 |
| 3 Pt-катод | 28 | 35 | - |
| 4 Pt-анод+Q/QH ₂ | 18 | 23 | 0,5 |
| 5 Pt-анод+n-Bu ₄ NBr | 29 | 33 | 0,8 |
| 6 Pt-анод+Et ₃ N | 39 | 77 | 1,5 |

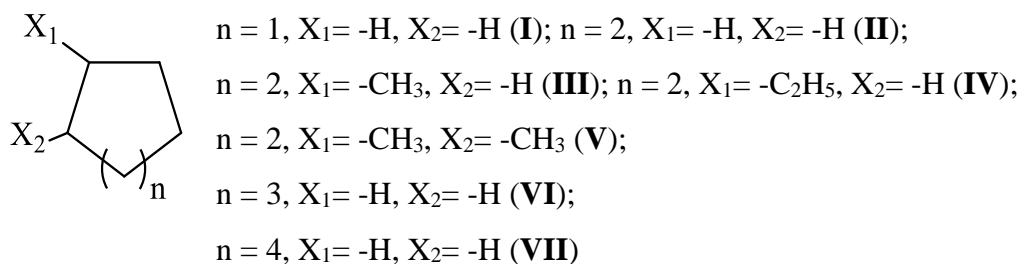
Данные, приведенные в табл. 10, демонстрируют более высокий выход по току циклогексантиола при использовании всех предложенных способов **1-6**. Результаты электрохимических экспериментов коррелируют с данными квантово-химических расчётов. Рассчитанные значения ΔH для реакций H₂S с циклопентеном и циклогексеном показывают, что образование тиолов энергетически не затруднено (-87,6 и -64,7 кДж/моль, соответственно). Циклоалкантиолы участвуют в дальнейших превращениях. Рассчитанные значения ΔH для реакций димеризации циклопентилтиольного и циклогексилтиольного радикалов равны -218,7 и -213,8 кДж/моль, соответственно. Однако, значение ΔH для реакции образования дициклопентилсульфида существенно ниже (-55,0 кДж/моль) по сравнению с аналогичным значением для дициклогексилсульфида (2,7 кДж/моль). Это различие, вероятно, является основной причиной наблюдаемого более низкого выхода циклопентантиола.

Таким образом, продемонстрирована возможность электросинтеза циклоалкантиолов с умеренным выходом на основе сероводорода и циклоалкенов C₅, C₆ при комнатной температуре.

б) Трехкомпонентный электросинтез несимметричных моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C₅–C₈, сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов.

Синтез несимметричных органических моно- и дисульфидов представляет особенный интерес ввиду их высокой биологической активности, связанной с наличием в молекуле различных радикалов и наличием одного или двух мостиков серы. Большую роль данные соединения играют в фармацевтической промышленности как составляющие лекарственных препаратов. Так, моно- и дисульфиды обладают химиопреventивными и/или химиотерапевтическими свойствами, что повышает на них спрос из-за перспективности применения в синтезе новых противораковых агентов, способных не только останавливать, но и предотвращать развитие онкологического процесса. Также данные соединения применяются в качестве прекурсоров при получении сульфоксидов, тиоэфиров и сульфононов, на основе которых изготавливают лекарственные препараты антиневротического, антиастматического и антиаллергенного действия.

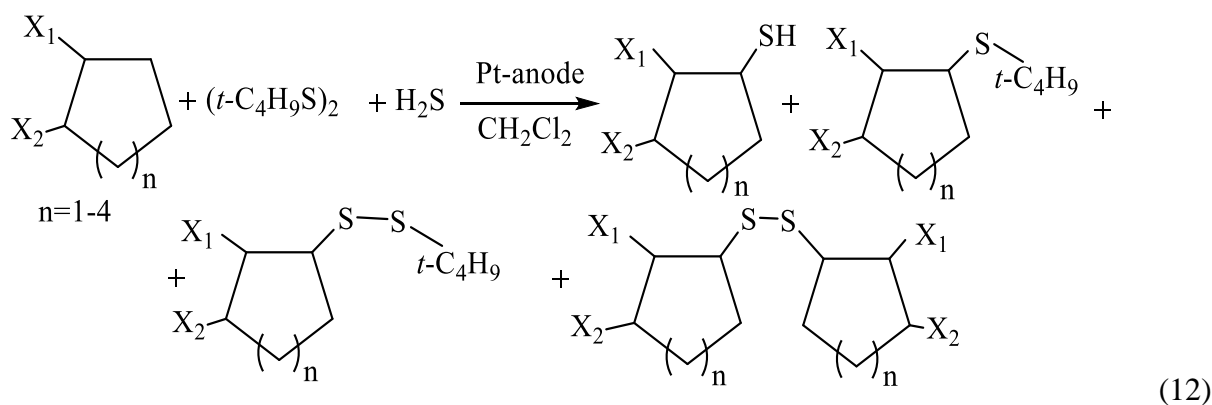
Электрохимические реакции сероводорода с незамещенными и алкилзамещенными инертными циклоалканами C_5-C_8 **I-VII** проводили в присутствии ди(*n*-бутил)дисульфида ($(n-C_4H_9S)_2$) и ди(*tert*-бутил)дисульфида ($(t-C_4H_9S)_2$) в CH_2Cl_2 .



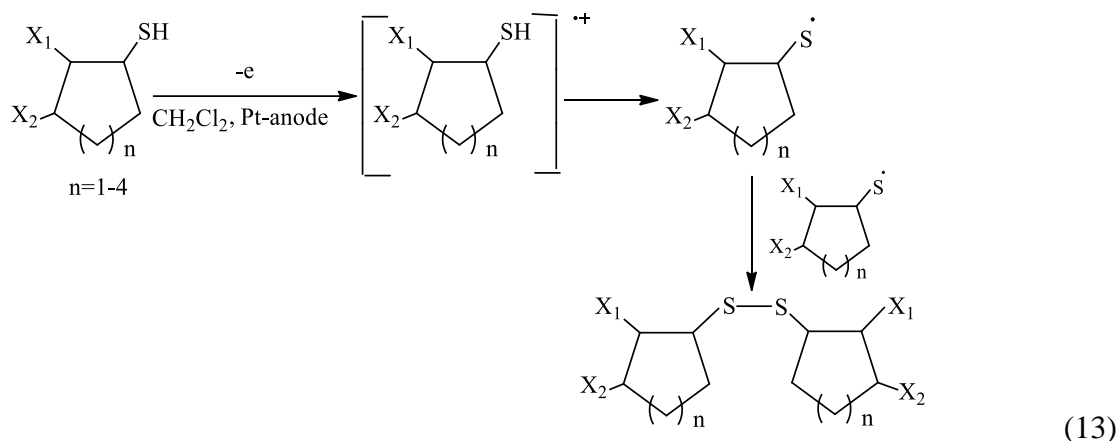
Алициклические соединения **I-VII** инертны в исследуемом диапазоне анодных потенциалов (до 2.4 В). В связи с этим в условиях электролиза трехкомпонентной смеси при потенциале 1.9 В анодной активации подвергаются реагенты – сероводород (1,70 В) и изомерные дисульфиды: $(t-C_4H_9S)_2$ (1,42 В), $(n-C_4H_9S)_2$ (1,54 В). Электролиз (1,5-3 ч) смеси (H_2S + циклоалкан + $(t-C_4H_9S)_2$ ($n-C_4H_9S)_2$) проводили при 25°C. Реакция протекает при недостатке дибутилсульфидов по сравнению с H_2S , что связано с участием $(t-C_4H_9S)_2$ и $(n-C_4H_9S)_2$ в инициировании промежуточной стадии превращений.

Взаимодействие анодно-активируемого H_2S и изомерных дибутилсульфидов с циклоалканами **I-VII** идет по радикальному механизму с образованием смеси продуктов реакции (циклоалкантиола ($R'SH$), моно-($R'SR''$) и дисульфида ($R'S_2R''$) асимметричного строения и симметричного дисульфида (R'_2S_2), образование которых фиксируется на ЦВА.

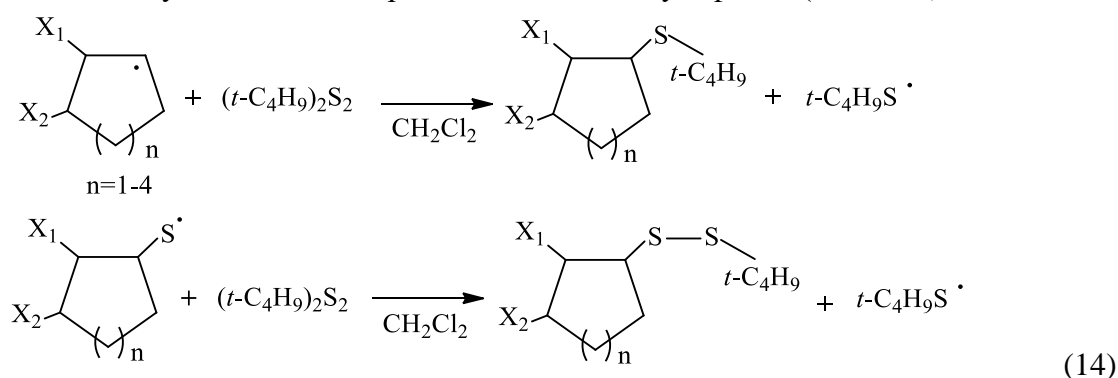
Электрохимические превращения, протекающие через ряд последовательно-параллельных стадий, аналогичны для всех изученных соединений **I-VII** и описываются следующим образом (схема 12 на примере $(t-C_4H_9S)_2$):



Полученные продукты тиолирования циклоалканов C_5-C_8 при потенциале электролиза способны к электрохимическому одноэлектронному окислению до дисульфидов симметричного строения (схема 13).



Образующийся циклоалкилтильный радикал далее взаимодействует с $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$, при этом генерируется трет-бутильный радикал. Реакция диспропорционирования далее приводит к получению асимметричных моно- и дисульфидов (схема 14).



Полученные результаты исследований коррелируют с имеющимися данными по электрохимическим превращениям тиолов и дисульфидов.

Для подтверждения механизма изученных реакций (на примере циклогексана с H_2S и $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2/(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$) проведены квантово-химические расчеты. В связи с тем, что тильный радикал может, наряду с циклогексаном, атаковать дибутилдисульфид, была произведена оценка участия HS^\bullet в генерировании циклогексильного и бутилтильного радикалов. Оказалось, что значения теплового эффекта в первом случае превышают расчетную величину для второго направления превращений на 58.1 $((n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{S}_2)$ и 45.6 кДж/моль $((t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2)$. Следовательно, инициирование трехкомпонентной реакции происходит за счет атаки циклогексана тильным радикалом. Стадия генерирования бутилтильного радикала при взаимодействии $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$ $((t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2)$ с циклогексильным радикалом более термодинамически выгодна, чем реакция с циклогексилтильным радикалом – на 44.0 (29.3) кДж/моль. Это значение свидетельствует о том, что образование асимметричного дисульфида энергетически более затруднено по сравнению с формированием бутилциклогексилсульфида. Результаты проведения электролиза смеси $((t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{циклоалкан } \text{C}_5\text{-C}_8)$, позволившего получить $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$ (1.52-1.56 В), $\text{R}'_2\text{S}_2$ (1.66-1.69 В), $\text{R}'\text{SH}$ (1.78-1.82 В), $\text{R}'\text{SR}''$ (1.95-1.99 В), представлены в табл. 10.

В ряду незамещенных циклоалканов по сравнению с их алкилпроизводными выход циклоклантиолов оказался ниже, при соизмеримом суммарном выходе серосодержащих продуктов реакции.

Таблица 11. Выход продуктов реакции H_2S , ди(*трет*-бутил)дисульфида с циклоалканами C_5-C_8 ($t = 25^\circ C$, CH_2Cl_2 , $\tau = 180$ мин, $E_{эл} = 1.9$ В)

| Соединения | Выход полученных соединений η , % | | | | |
|------------|--|-----------|--------|----------|----------|
| | $R'S_2R''$ | $(R'S)_2$ | $R'SH$ | $R'SR''$ | Σ |
| I | 12.9 | 4.7 | 9.4 | 14.0 | 41.0 |
| II | 11.2 | 8.8 | 16.2 | 17.9 | 54.1 |
| III | 11.7 | 5.3 | 20.6 | 10.7 | 48.3 |
| IV | 14.9 | 5.6 | 14.5 | 25.8 | 60.8 |
| V | 6.1 | 5.8 | 8.9 | 7.7 | 28.5 |
| VI | 11.1 | 6.6 | 7.5 | 10.1 | 30.8 |
| VII | 2.5 | 6.6 | 9.9 | 5.3 | 24.3 |

Примечание: Σ - суммарный выход сераорганических продуктов реакции, определенный по данным ЦВА в расчете на ди(*трет*-бутил)дисульфид.

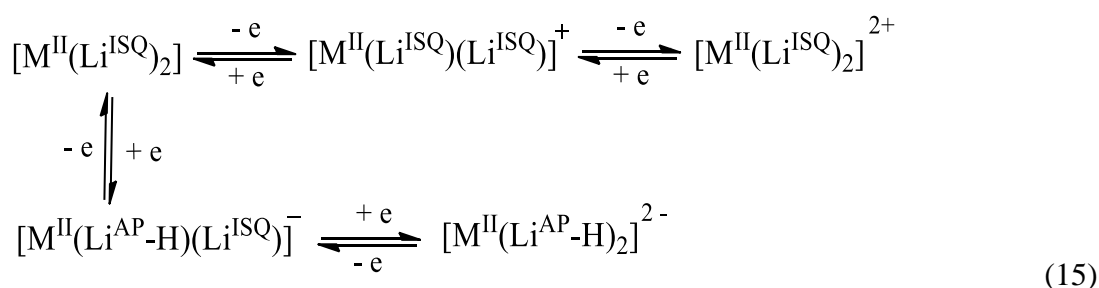
Для асимметричных моно- и дисульфидов программой PASS была произведена оценка их потенциальной биологической активности. Выявлено, что $R'SR''$ и $R'S_2R''$ способны проявлять противоопухолевую активность, могут выступать в качестве мукомембранных протекторов, ингибиторов широкого ряда ферментов: супероксид-дисмутаза, тиоредоксина, ацилкарнитин-гидролазы, гастрин, сахар-фосфатазы и ацетил-эстеразы.

Таким образом, электрохимическая окислительная активация H_2S позволила провести трехкомпонентные реакции с ди(*н*-бутил)дисульфидом (ди(*трет*-бутил)дисульфидом) и циклоалканами C_5-C_8 в мягких условиях (атмосферное давление и комнатная температура).

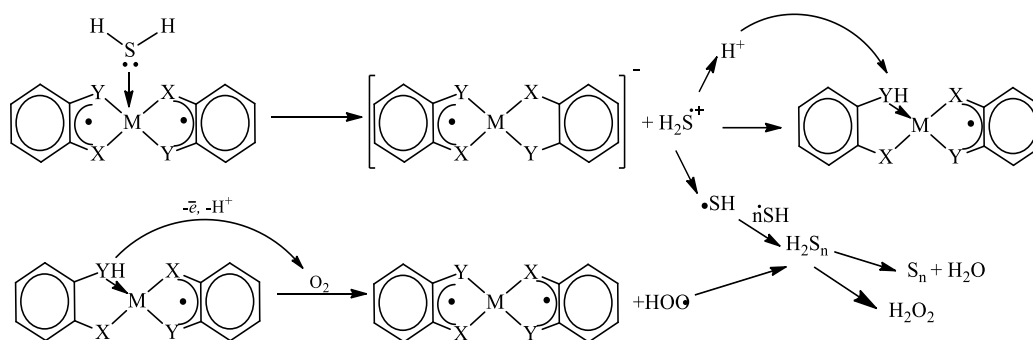
2.2.4. Участие активированной формы сероводорода в циклизации 1,5-дикетонов и рециклизации селенофенов (селенохроменов).

Альтернативой электрохимической активации сероводорода в реакциях с различными субстратами является применение химических одноэлектронных окислителей. В синтезе тиопиранов и их солей из насыщенных 1,5-дикетонов были использованы 2 подхода: химическая и электрохимическая активация сероводорода. Для химической активации применяли комплексы металлов (Ni (II), Pd (II), Pt (II)) с редокс-активными семихинондииминовыми и семихинониминотионовыми лигандами **1-9** (см. раздел 2.1.5).

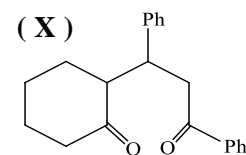
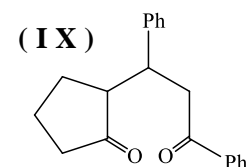
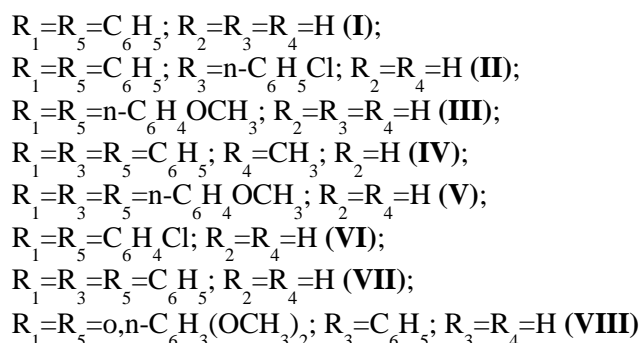
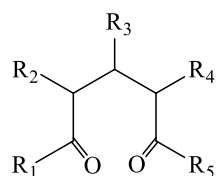
Уникальной особенностью данных комплексов является протекание серии обратимых одноэлектронных переносов, приводящих к пяти бис- (хелатным)-металлокомплексам общей формулы: $[M^{II}-X,Y]Z$ с $z = -2, -1, 0, +1, +2$. Электронные переходы описываются следующими переходами (схема 15):



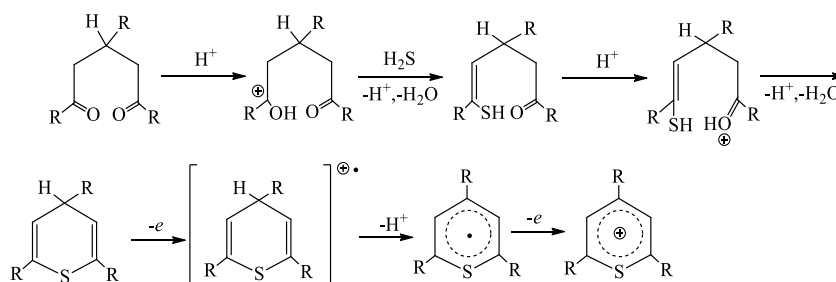
Анализ электрохимических данных с незначительными отличиями величин редокс-переходов комплексов свидетельствует о смешении орбиталей металла и лиганда. В таких системах существует небольшая разница в энергии между $d(\pi)$ ВЗМО орбитали металла и π^* НСМО орбиталями лиганда, между которыми происходят электронные переходы. Близость электронных переходов с одним типом лигандов и разными металлами свидетельствуют о незначительном влиянии металла и близкой природе орбиталей, участвующих в редокс-процессах. Металлоцентр способствует координации молекулы сероводорода, а лиганд принимает участие в окислении до катион-радикала. При действии кислорода воздуха происходит регенерация комплекса до исходного состояния (схема 16):



Комплексы с редокс-активными лигандами рассмотрены в реакциях гетероциклизации следующих замещенных 1,5-пентандионов и их конденсированных производных с сероводородом:



Насыщенные 1,5-дикетоны (I-X) с молекулярной формой сероводорода без дополнительной активации не реагируют, к тому же они весьма устойчивы к окислению - их потенциалы окисления составляют $1,8 \div 2,6$ В, что обеспечивает возможность проведения реакции с окисленной формой сероводорода, которая генерируется при потенциале 1,6В. Предполагаемый механизм реакции при окислении сероводорода комплексами 1-9 можно представить в виде (схема 17):

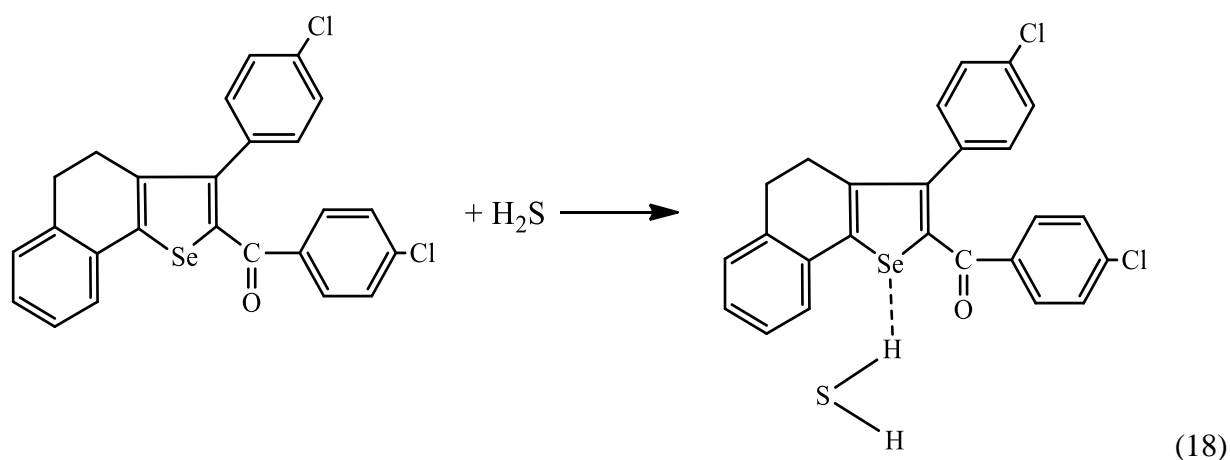


(17)

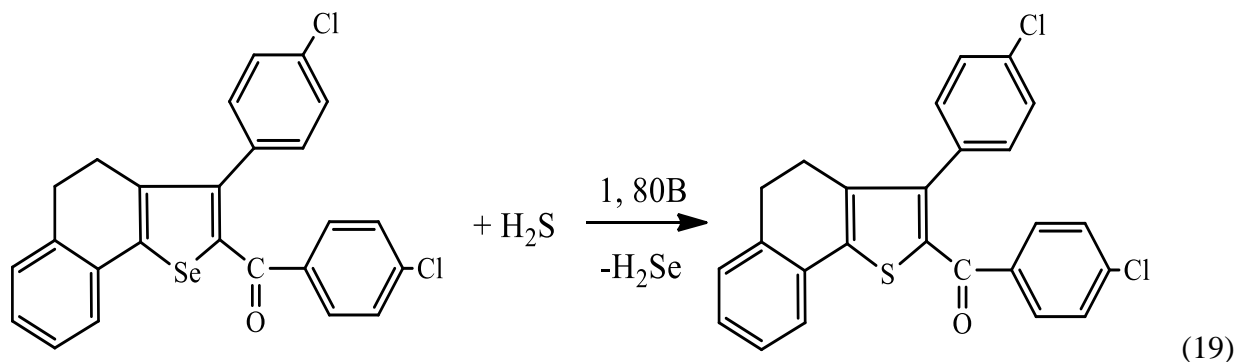
Образующийся при фрагментации тиильный радикал помимо побочных реакций димеризации (полимеризации до полисульфанов), также может атаковать заместители или сам тиапирановый цикл с образованием меркаптозамещённых форм. Выход тиапиранов 45-52%.

Реакции циклизации насыщенных diketонов I-X были также проведены при электрохимическом окислении сероводорода. Выход по току замещенных тиапиранов ($E_{pa} = 1,5 - 1,7$ В) составил 50-62%.

Рассмотрена рециклизация замещенных селенофенов в соответствующие тиофены в условиях электрохимической активации сероводорода в CH_2Cl_2 . При добавлении сероводорода раствор селенофена в хлористом метиле изменяет окраску от желтой до зеленоватой. Отсутствие протона на ЦВА подтверждает образование адсорбционного комплекса селенофена с сероводородом в результате его ориентации по атому селена (схема 18):



В результате электролиза смеси (сероводород + селенофен) при 1.8-1.9В наблюдается изменение вида ЦВА, что обусловлено образованием продуктов реакции (1.54 В и 1.80 В). Потенциалы окисления полученных продуктов смещены в область положительных значений по сравнению с анодными потенциалами исходных субстратов на $0.1 \div 0.2$ В, что объясняется более высоким ионизационным потенциалом серы по сравнению с селеном ($I(S)=10.36$ эВ; $I(Se)=9.72$ эВ). Изменение в электронных спектрах незначительное, что можно отнести к замене гетероатома Se на S и образованию соединения аналогичного строения. Метод ИК-спектromетрии показал образование продукта со следующими показателями: $\nu_1 = 1615$, $\nu_2 = 1577$ и $\nu_3 = 1497$ cm^{-1} , что соответствует тиофену - продукту рециклизации селенофена (схема 19):



Анализ ЯМР ^1H спектров селенофена показал, что в спектрах содержатся сигналы ароматических (6.9-7.8 м.д.) и алифатических (2,6-3,3 м.д.) протонов, что согласуется с классическими представлениями. ЯМР ^1H спектры продуктов электролиза показывают образование сернистого соединения аналогичного строения, что подтверждается сигналами ароматических (7.18-7.94 м.д.) и алифатических (2.88-2.95 м.д.) протонов. Выход [1,2-в]тиофена за 3 часа электролиза составляет $\approx 24\div 28\%$.

Впервые проведен электросинтез 2,4-дифенил-7,8-бензо-4Н-тиохромена и 2-(*n*-хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромена на основе 2,4-дифенил-7,8-бензо-4Н-селенохромена и 2-(*n*-хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохромена и H_2S в условиях окислительной активации реагента. Образование продуктов рециклизации подтверждены методами ЯМР, ЦВА и УФ-спектрофотометрии.

Таким образом, показано, что как химическая активация сероводорода комплексами с редокс-активными лигандами, так и электрохимическая позволяют в мягких условиях осуществлять реакции циклизации дикетонов и рециклизации гетероциклических соединений с заменой гетероатомов кислорода и селена на серу.

2.2.5. Электрохимически инициированное нуклеофильное замещение гидроксигруппы в ароматических спиртах сероводородом.

Получение алифатических и ароматических тиолов прямым взаимодействием соответствующих спиртов с гидросульфидами щелочных металлов ограничивается низкой растворимостью последних в органических растворителях. Эта проблема решается при образовании активного тиолат-аниона в момент выделения (*in statu nascendi*) на катоде путем восстановления сероводорода на платиновом катоде в апротонных растворителях (CH_3CN , CH_2Cl_2 , ДМФА):

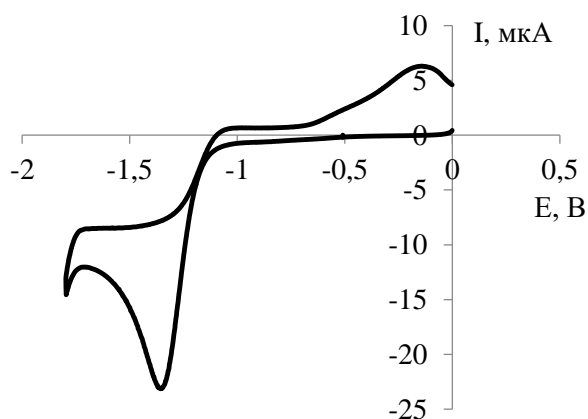
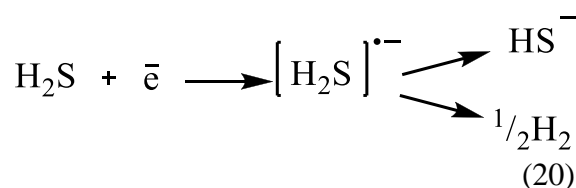


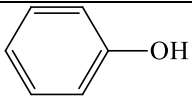
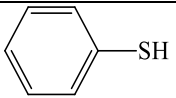
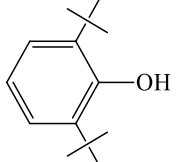
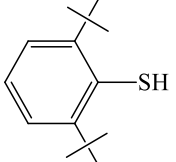
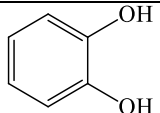
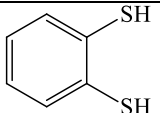
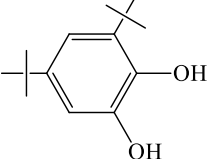
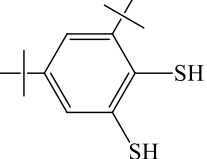
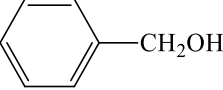
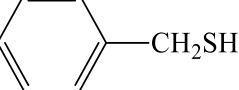
Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма восстановления H_2S ($V=100$ мВ/с; CH_3CN ; Рт-анод; Ag/AgCl ; $0,15$ М NBU_4ClO_4).

На ЦВА (рис.7) регистрируется четкий одноэлектронный пик восстановления сероводорода, на обратной ветви - пик окисления тиолат-аниона:



В условиях генерирования тиолат-аниона на платиновом катоде проведены взаимодействия с фенолом, 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом, незамещенным пирокатехином, 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехином, бензиловым спиртом в ацетонитриле (табл. 12).

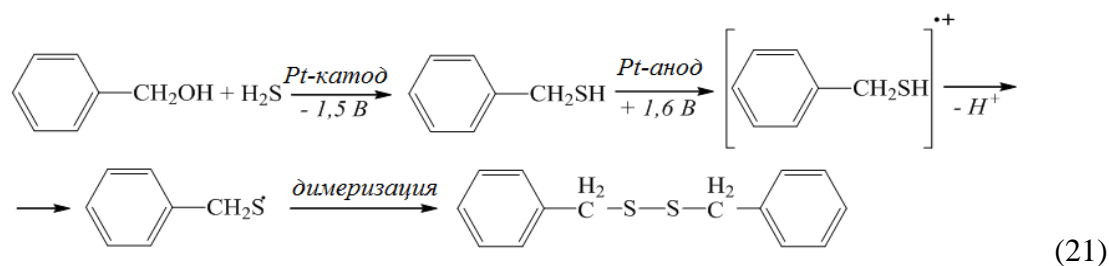
Таблица 12. Электрохимические характеристики исходных ароматических спиртов и полученных тиолов (CH₃CN; Pt-анод; Ag/AgCl; 0,15 М NВu₄ClO₄; C = 5·10⁻³ моль/л)

| Исходные спирты | E' на, В | Тиолы | E'' на, В | Выход по току |
|--|--------------|--|--------------|---------------|
|  | 1,60 |  | 1,76 | 61,2 |
|  | 1,58 |  | 1,62 | 60,3 |
|  | 1,25 1,62 |  | 1,20 1,75 | 68,3 |
|  | 1,25 |  | 1,25 1,80 | 66,1 |
|  | > 2,3 |  | 1,22 | 69,8 |

E' на - пик окисления исходного субстрата

E'' на - пик окисления продукта нуклеофильного замещения

С использованием электрохимического контроля на примере жирноароматического бензильного спирта прослеживается не только нуклеофильное замещение гидроксигруппы на тиольную, но и дальнейшие редокс-превращения образующегося бензилмеркаптана:



Проведенный эксперимент показал эффективность использования токсичного и инертного сероводорода в реакциях нуклеофильного замещения гидроксигрупп в фенолах и жирноароматических спиртах при электрохимическом генерировании тиолат-аниона.

Несмотря на то, что реакции окислительной электрохимической активации сероводорода и тиолов имеют много преимуществ, есть один существенный недостаток – это параллельно протекающие реакции, в результате которых образуются трудноразделимые побочные продукты. Изменение окислительной функции электрода на восстановительную в случае H₂S и RSH позволяет генерировать активные нуклеофильные реагенты и сводить к минимуму число побочных реакций.

Примеры реакций нуклеофильного замещения гидроксигруппы с достаточно инертным сероводородом при комнатных условиях и атмосферном давлении единичны, значительно чаще в таких реакциях используются меркаптаны.

2.2.6. Тестирование ионных жидкостей для проведения в их среде электрохимической активации тиолов

С целью замены токсичных и летучих органических растворителей, применяемых в органическом синтезе, в качестве новых сред все чаще используются ионные жидкости (ИЖ), на основе пиридиниевых или имидазолиевых солей. Большинство ионных жидкостей при температуре ниже 100°C находятся в жидком состоянии. Уникальность ИЖ заключается в их стабильности в широком температурном интервале, невоспламеняемости и способности к регенерации. Высокая растворяющая способность и электропроводность делает их привлекательными для органического синтеза за счет легкой регенерации. Учитывая данные свойства ионных жидкостей, логично было рассмотреть возможность их использования в качестве среды для электрохимических превращений с участием извлеченных из нефтепродуктов сернистых компонентов.

Электросинтез в органических средах всегда требует наличия индифферентного фонового электролита, который повышает электропроводность растворителя, не участвуя при этом в электрохимических превращениях. При выделении полученных продуктов электролиза фоновые электролиты создают определенные трудности. Ионные жидкости уникальны одновременным сочетанием свойств ионного проводника и растворителя.

Для электрохимического синтеза органических соединений серы с участием сероводорода и тиолов в качестве реакционных сред применены ионные жидкости, формулы которых представлены в разделе 2.1.1.

Для данных ионных жидкостей были определены величины электрохимических «окон», представляющие разность анодного и катодного потенциалов. В полезном окне потенциалов данная соль является редокс-инертной. В табл.13 приведены значения электрохимических «окон» (ΔE), полученные методом циклической вольтамперометрии.

Таблица 13. Значения электрохимических диапазонов ионных жидкостей (Pt-электрод, Ag/AgCl).

| Ионная жидкость | E_{ox}^{max} , В | E_{red}^{max} , В | ΔE , В |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|----------------|
| [1-BuPy]BF ₄ | 3,5 | -1,6 | 5,1 |
| [1-Bu-4MePy]BF ₄ | 3,7 | -1,7 | 5,4 |
| [1-Bu-3MePy]BF ₄ | 3,0 | -3,0 | 6,0 |
| [1-Bu-3MePy]PF ₆ | 3,4 | -3,5 | 6,7 |
| [1-Bu-3MePy]Br | 1,0 | -1,2 | 2,2 |

Данные таблицы 13 указывают на достаточно широкий диапазон потенциалов для проведения электрохимических измерений ($\Delta E = 5,0-6,0$ В), что связано с электрохимической стабильностью катионов и анионов. Подобный диапазон для электролиза недостижим в обычных апротонных растворителях. В случае бромид-аниона, который легко окисляется, потенциальное окно значительно меньше. Из-за высокой вязкости ИЖ, скорость диффузии веществ мала, а, следовательно, малы регистрируемые редокс-токи. При добавлении апротонных растворителей происходит наноструктурирование ионной жидкости и распределение по объёму сольватированных растворителем катионов и анионов, что приводит к уменьшению вязкости среды, увеличению электропроводности и скорости диффузии реагентов к электродам. Таким

образом, введение органического растворителя в среду ионной жидкости заметно повышает электропроводность за счет скорости диффузии соединений к электроду и ведет к увеличению тока.

2.2.7. Электросинтез органических соединений серы в ионных жидкостях на основе сероводорода и тиолов.

Окисление сероводорода и тиолов в ионных жидкостях протекает аналогично апротонным органическим растворителям по ранее доказанному механизму через образование катион-радикала с последующей фрагментацией на протон и алкил(арил)-тиильный радикал, но при потенциалах на 0,2-0,3 В положительнее. Исчерпывающий электролиз тиолов на платиновом аноде приводит к дисульфидам симметричного строения и сульфидам. В частности, конверсия бензилмеркаптана (75%) в ионной жидкости в дисульфид достигается за 17 мин, а для реакции в ацетонитриле необходимо 2 часа.

Проведение сравнительных электролизов ароматических соединений с сероводородом при потенциале его окисления в ацетонитриле и ИЖ [1-BuPy]BF₄ демонстрирует преимущество использования ионной жидкости: сокращается продолжительность электролиза и повышается выход целевых продуктов (табл. 14).

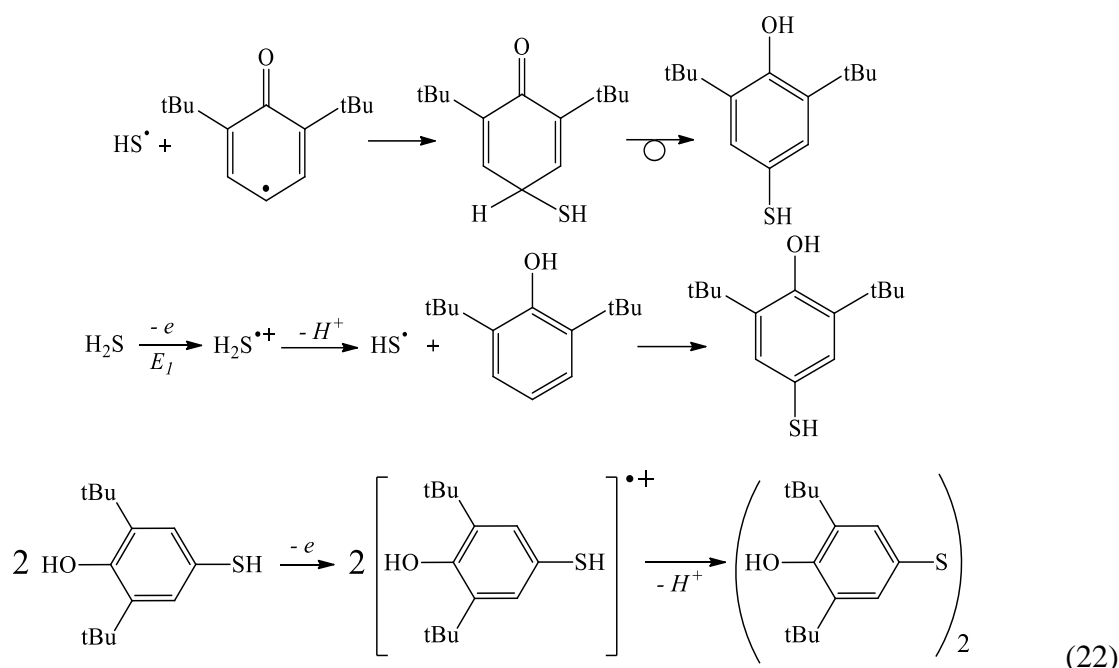
ГЖХ-Анализ сернистых соединений проводили на хроматографе Кристалл Люкс 4000 с пламенно-фотометрическим детектором и капиллярной колонкой SLB-IL111 (15м × 0.1 мм, 0.08 мкм) с использованием в качестве активной фазы ионной жидкости 1,5-ди(2,3-диметилимидазолий)пентанбис(трифторметилсульфонил)имида. Регенерацию ионных жидкостей проводили методом ступенчатой или дробной рекстракции с использованием десятикратного объема ацетонитрила при 70°C и 70 мбар. Время одного цикла экстракции составляло 1–2 мин.

Таблица 14. Электрохимические свойства исходных ароматических соединений и продуктов их электролиза с сероводородом в CH₃CN / [1-BuPy]BF₄* (Pt-электроды S=70 мм², C_{субстр} = 5·10⁻³ моль/л, t=90/30 мин.

| № | Субстрат | E _{па} (субстрат), В | E _{па} (продукт), В | Выход по току, % |
|---|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
| 1 | Бензол | 2,6/2,8 | 1,76/1,88 | 75,03/81,22 |
| 2 | Толуол | 2,2/2,68 | 1,68/1,82 1,78/2,02 | 78,25/83,60 |
| 3 | Фенол | 1,6/1,78 | 1,57/1,69 | 53,45/73,63 |
| 4 | 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-фенол | 1,58/1,76 | 1,62/1,78 | 48,20/58,8 |
| 5 | Нитробензол | > 2,5/2,72 | 1,89/2,03 | 65,50/77,3 |
| 6 | Бензойная кислота | > 2,5/2,85 | 1,71/1,88 | 80,00/83,00 |
| 7 | Тиофенол | 1,66/1,79 | 1,64/1,78 | 25,28/72,30 |

*В ацетонитриле применяли фоновый электролит 0,1 М Bu₄NPF₆; ИЖ - без фонового электролита.

Для бензола и 2,6-ди-*трет*-бутил-фенола были проведены исчерпывающие электролизы и выделены целевые тиолы и дисульфиды для последующего изучения их биологической активности. При потенциале окисления сероводорода в случае пространственно-затрудненного фенола идет окисление как субстрата, так и реагента и с количественным выходом (92% по току) идет образование 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-меркаптана:



Образующийся при более глубоком окислении катион-радикал 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола фрагментируется с отщеплением протона по более кислой меркаптогруппе, затем идет димеризация.

Проведено изучение антирадикальной активности 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола и дисульфида на его основе, а также дифенилдисульфида с использованием ДФПГ и CUPRAC тестов, показавшее высокую активность тиола и дисульфида с пространственно-затрудненными фенольными фрагментами.

С алкенами в ИЖ синтез идет аналогично апротонным растворителям. Отличительная особенность наблюдается при взаимодействии с циклогексеном: после окончания электролиза с сероводородом в ИК-спектре исчезает полоса колебания двойной связи (1650 см^{-1}) и остается только циклогексантиол, что указывает на электрофильное присоединение образующегося катион-радикала сероводорода. В апротонных растворителях данные реакции протекают по смешанному механизму: ионному и радикальному.

Для снижения энергетического барьера реакций в ионных жидкостях, учитывая высокие потенциалы окисления сернистых реагентов, целесообразно использовать молекулы-переносчики электронов – электромедиаторы. В качестве медиаторных систем в ионных жидкостях рассмотрены три-*n*-толиламин, три-*n*-бромфениламин и N,N,N',N'-тетраметилендиамин (табл.15).

Таблица 15. Электрохимические характеристики и снижение энергетического барьера в реакциях окисления H_2S (1,78 В), $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ (1,83 В) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ (1,92 В) в присутствии органических медиаторов ($V=200 \text{ мВ/с}$, Ag/AgCl , $C=5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, Pt-электрод)

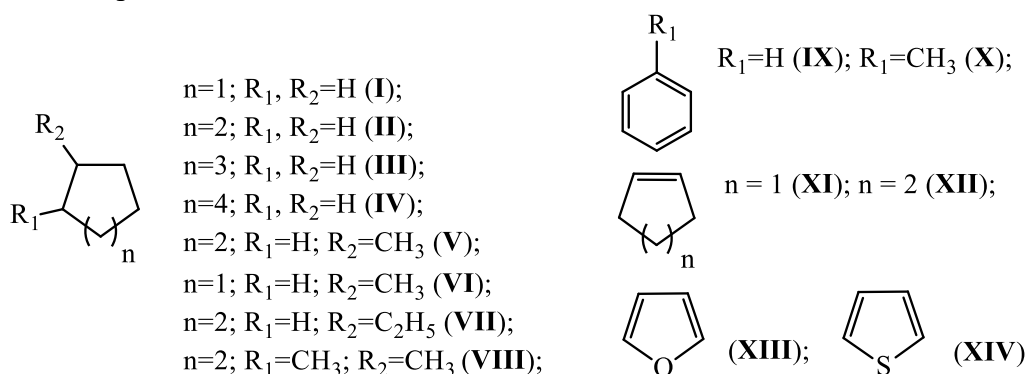
| Электрохимические показатели | $E_{\text{па}}$, В | ΔE^* , В | | |
|--|------------------------------|----------------------|---------------------------------|--|
| | | H_2S | $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ |
| Медиатор | [1-Bu-4-MePy]BF ₄ | | | |
| Три- <i>n</i> -толиламин | 0,90 | 0,88 | 0,97 | 1,08 |
| Три- <i>n</i> -бромфениламин | 1,25 | 0,53 | 0,62 | 0,73 |
| N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамин | 0,25; 0,85 | 1,53 | 1,58 | 1,73 |

* $\Delta E^* = E_R - E_M$, где E_M - потенциал окисления медиатора; E_R - потенциал окисления реагента

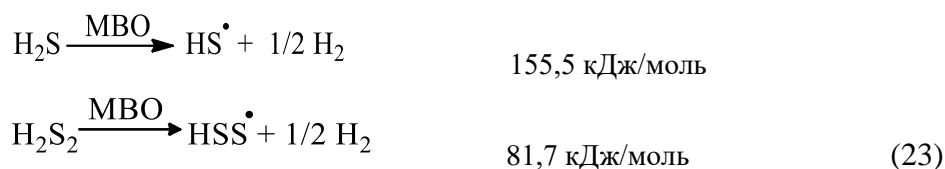
Учитывая, что потенциалы окисления меркаптанов в ионных жидкостях высокие, применение медиаторов целесообразно и позволяет существенно снизить энергетический барьер процесса.

2.3. Микроволновой синтез тиопроизводных алициклических, ароматических углеводов и гетероциклических соединений с участием сероводорода

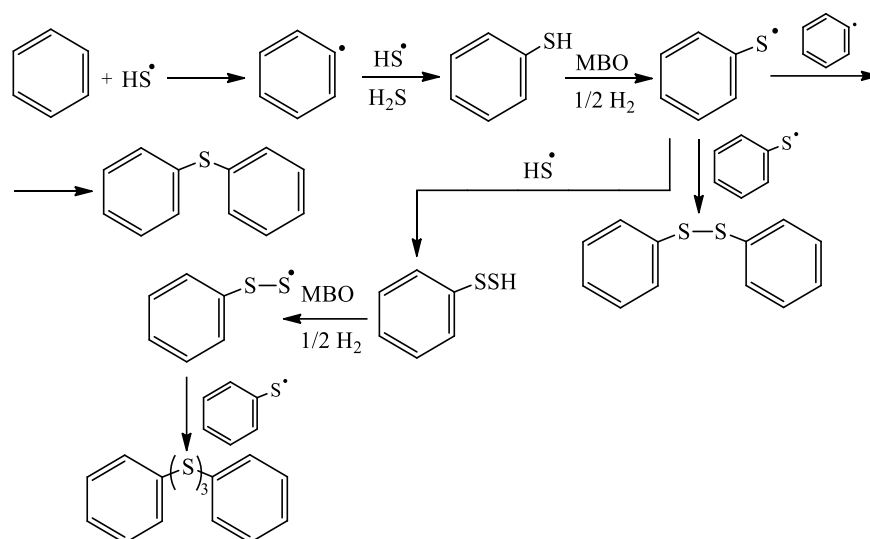
В последнее время микроволновой синтез вызывает особый интерес благодаря значительному сокращению времени реакции, исключению растворителей и катализаторов, возможности проведения одностадийного процесса. В работе изучены превращения инертных алициклических (незамещенные и алкилзамещенные циклоалканы C₅-C₈, циклоалкены C₅, C₆), ароматических (бензол, толуол) углеводов и пятичленных гетероциклических соединений (фуран, тиофен) в присутствии сероводорода в условиях его микроволновой активации.



Исследуемые двух-(H₂S+субстрат) и трехкомпонентные (с использованием H₂S; изомерных дибутылдисульфидов ((t-C₄H₉)₂S₂, (n-C₄H₉)₂S₂ или серы в качестве второго сернистого реагента + субстрат) реакции проводили в реакторе для микроволнового синтеза SEM Focused Microwave Synthesis System (модель Discover) при варьировании мощности и продолжительности микроволнового облучения (МВО) для обеспечения равномерного нагрева реакционной смеси. Ввиду низкой полярности субстраты (I-XII) не подвергаются микроволновой активации, в то время как гетероциклические соединения (XIII, XIV) способны к иницированию под действием МВО. Реакции с участием H₂S в условиях МВО проводили либо в среде CH₃CN, CH₂Cl₂, либо в отсутствии органических растворителей. Ключевой стадией реакций в условиях МВО является гомолиз связи H-S и образование тиольных радикалов, димеризация которых ведет к дисульфану, который также подвергается гомолитическому распаду (схема 23).



Квантово-химические расчеты теплового эффекта (ΔH) реакций свидетельствуют о возрастании способности к отщеплению атома водорода в молекуле H₂S_n при увеличении числа атомов серы в сульфидной цепи. Превращения алициклических и ароматических углеводов протекают по аналогичному радикальному механизму последовательно-параллельных стадий (схема 22 на примере взаимодействия бензола с H₂S) с образованием соответствующих тиолов, моно-, ди- и полисульфидов симметричного строения (рис. 8,9):



(24)

При МВО ($W=700$ Вт, $t=22$ мин) реакционной смеси (бензол+ H_2S) получены тиофенол, дифенилсульфид и дифенилдисульфид в соотношении 1,0:0,4:0,8. Возрастание времени МВО ведет к наращиванию сульфидной цепи и образованию биологически активных полисульфидов.

Варьирование мощности МВО от 420 до 700 Вт способствует расширению спектра и увеличению выхода серосодержащих производных циклоалканов и циклоалкенов (рис. 8).

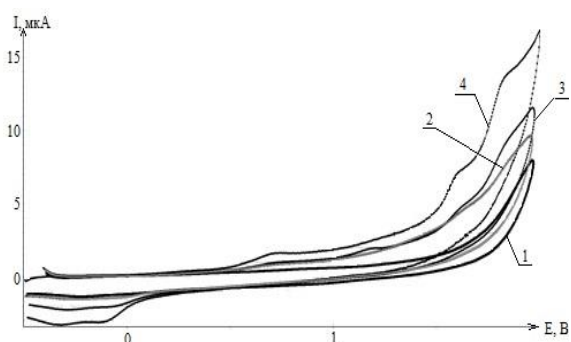


Рис. 8. ЦВА окисления: 1-фонового электролита, 2 –продуктов реакции циклогексана с H_2S ($t=1,5$ мин); 3 – 2 мин; 4 – 3 мин (CH_2Cl_2 , Pt-анод, Ag/AgCl, 0,1n- Bu_4NClO_4 , мощность МВО – 700 Вт)

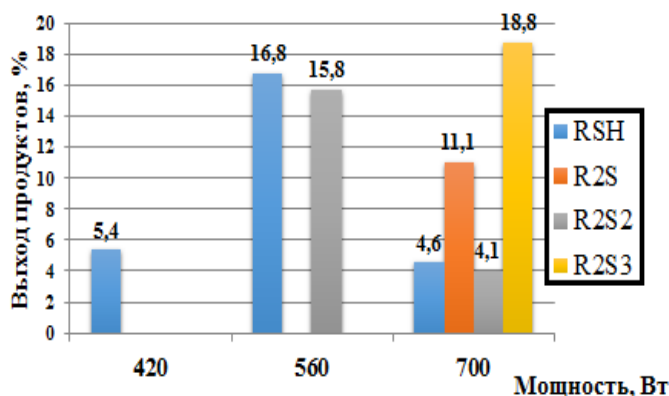
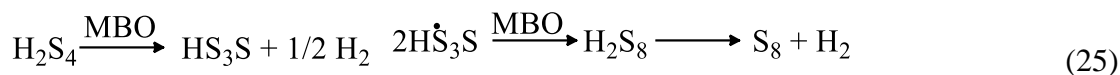


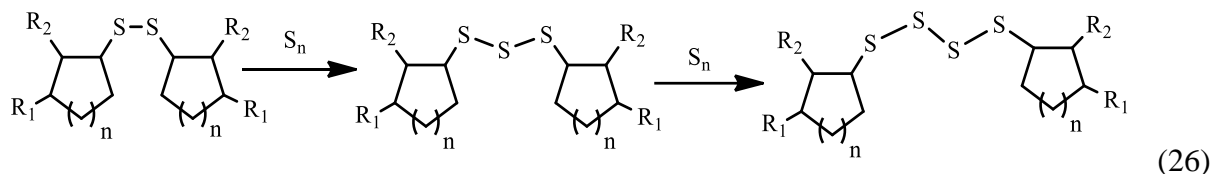
Рис. 9. Зависимость выхода серосодержащих продуктов реакции циклогексана с H_2S от мощности МВО ($t=12$ мин)

Скорость димеризации циклоалкилтильных радикалов выше, чем скорость их рекомбинации с циклоалкильными радикалами, поэтому дисульфиды в смеси продуктов исследуемых реакций фиксируются при меньшей мощности, чем сульфиды. Реакционная способность незамещенных циклоалканов в условиях МВО зависит от размера цикла углеводородов и увеличивается в ряду $C_5 < C_6 < C_7 < C_8$. При мощности $W=700$ Вт и времени МВО $t=3$ мин выход продуктов тиолирования возрастает от C_5 к C_8 в 6 раз.

МВО способствует образованию ди-, полисульфанов и серы, причем более низкая устойчивость H_2S_4 по сравнению с H_2S_2 к гомолизу объясняется повышенной стабильностью HSS-радикалов, которые стабилизируются с помощью трех электронных π -связей (схема 25).



Образующаяся сера реагирует с R_2S_2 , что приводит к органическим три- и тетрасульфидам (схема 26) на примере взаимодействия циклоалканов с H_2S):



Для образования R_2S_3 и R_2S_4 необходимым условием является увеличение времени МВО, способствующее накоплению S_8 . В масс-спектре продуктов реакции метилциклогексана с H_2S регистрируются молекулярные ионы – m/z : 116 (RSH); m/z : 230 (R_2S_2); m/z : 294 (R_2S_4). Факт отсутствия RS_3R объясняется их диспропорционированием с образованием ди- и тетраполисульфидов (схема 27).



Значения теплот образования (ΔH , кДж/моль) R_2S_3 и R_2S_4 также подтверждают данный результат (**I**: -146,5 (R_2S_3), -160,6 (R_2S_4); **II**: -187,7 (R_2S_3), -223,1 (R_2S_4); **III**: -199,3 (R_2S_3), -218,9 (R_2S_4); **IV**: -195,2 (R_2S_3), -212,6 (R_2S_4)). Выход продуктов реакции зависит от мощности (W) и продолжительности МВО. Соотношение $\text{RSH}:\text{R}_2\text{S}_2$ для различной мощности изменяется следующим образом 1:7 (700 Вт), 1:3 (560 Вт), 1:4 (420 Вт). Выход продуктов димеризации возрастает при увеличении мощности МВО. С увеличением продолжительности микроволновой активации реагента выход тиолов и симметричных дисульфидов увеличивается (рис. 10). На селективность реакции образования трисульфида также влияет мощность МВО: при $W=700$ Вт с увеличением времени содержание R_2S_2 возрастает значительно, чем концентрация RSH , что и приводит к повышению выхода R_2S_3 (рис. 11).

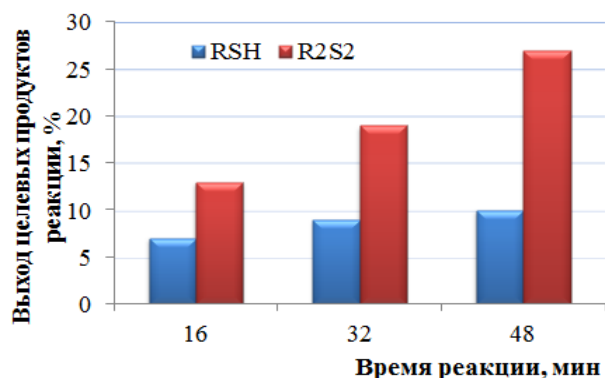


Рис. 10. Зависимость выхода продуктов реакции H_2S с соединением **II** от времени реакции ($W = 560$ Вт)

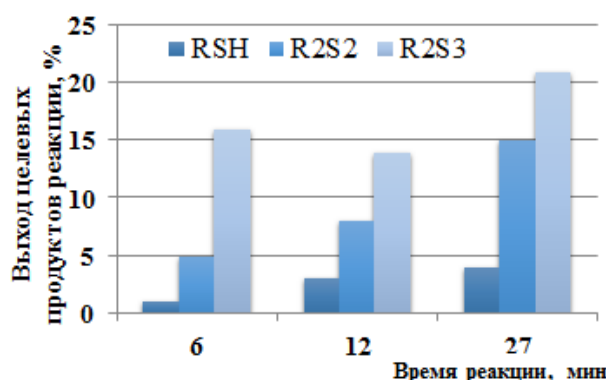
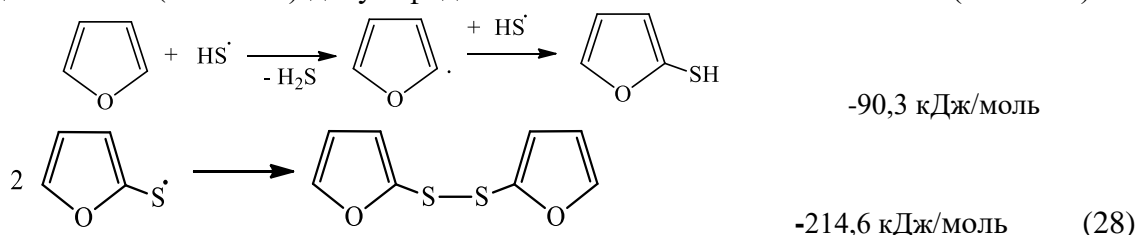


Рис. 11. Зависимость выхода продуктов реакции H_2S с соединением **II** от времени МВО ($W = 700$ Вт)

При $W=700$ Вт содержание RSH возрастает во времени с более высокой скоростью по сравнению с мощностью МВО $W=560$ Вт. Выход R_2S_3 колеблется в ходе реакции из-за трансформации в ди- и тетрасульфиды. При $W = 700$ Вт установлена зависимость реакционной способности субстратов **II-IV** от числа и строения заместителей в цикле. Выход серы, полученной при взаимодействии H_2S с соединениями **I-IV**, колеблется от 0,8 до 1,6% и не зависит от строения субстрата. Увеличение продолжительности и мощности МВО не приводит к возрастанию содержания серы, так как она участвует в синтезе органических полисульфидов. Отличием метода микроволнового синтеза от способа

редокс-активации H_2S в реакциях с органическими соединениями является более низкий выход S_8 ввиду более легкого ее вовлечения в синтез R_2S_n .

Изучены реакции системы $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8$ с (гетеро-)ароматическими соединениями (**IX**, **X**, **XIII**, **XIV**) в условиях МВО при варьировании времени облучения. Микроволновой нагрев ($W=420$ Вт) системы $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8$ (в CH_3CN) в присутствии субстратов способствует увеличению скорости генерирования тиольных радикалов и выходу биологически активных подисульфидов за счет роста сульфидной цепи. Реакция фурана с системой $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8$ протекает через тиолирование субстрата с образованием 2-фурантиола, который легко превращается в бис(2-тиенил)-дисульфид за счет гомолиза связи $\text{S}-\text{H}$ в тиоле (схема 28):

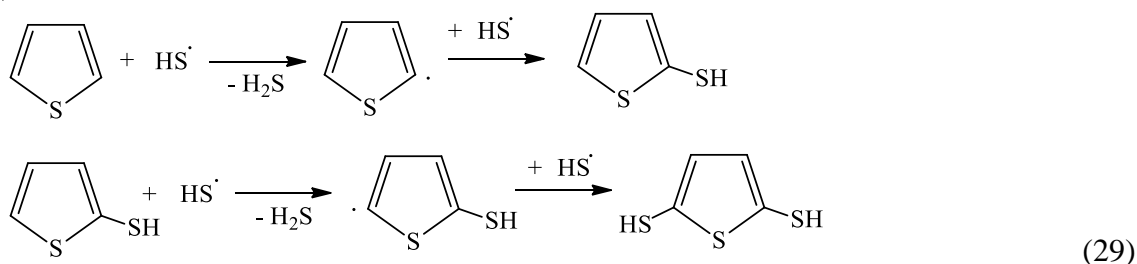


В отличие от анодной активации H_2S при взаимодействии с фураном под действием МВО не происходит гетероциклизации субстрата, которая обеспечивалась протонированием кислородсодержащего гетероцикла в условиях электролиза за счет фрагментации катион-радикала H_2S . Состав и выход серосодержащих продуктов реакции фурана с системой $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8$ зависит от времени МВО (табл. 16).

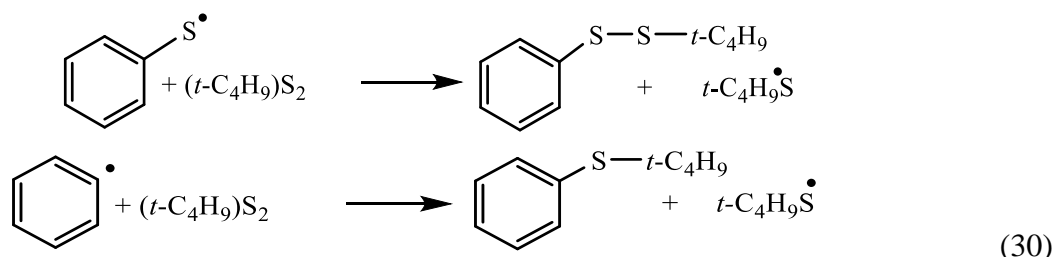
Таблица 16. Зависимость выхода продуктов реакции фурана с системой $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8$ от времени МВО ($W=420$ Вт)

| t, мин | Выход продуктов реакции, % | | |
|--------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | фурантиол-2 | бис(2-тиенил)-дисульфид | бис(2-тиенил)-трисульфид |
| 8 | 15,9 | 14,1 | - |
| 16 | 8,1 | 10,0 | 47,4 |
| 24 | 10,1 | 16,0 | 53,4 |

Увеличение времени МВО не приводит к заметному возрастанию содержания 2-фурантиола и бис(2-тиенил)-дисульфида, так как трехкомпонентная реакция протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. Высокий выход трисульфида по сравнению с концентрацией RS и R_2S_2 подтверждает участие S_8 в наращивании сульфидной цепи. Выход 2-фурантиола ($W=700$ Вт, $t=20$ мин) составил 62,1 %, а степень превращения субстрата – 57,6%. При увеличении продолжительности МВО ($t=30$ мин) и концентрации H_2S реакция фурана ведет к получению 2,5-дизамещенного гетероцикла. При взаимодействии тиофена с системой $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8$ в условиях МВО наблюдается аналогичный спектр продуктов реакции: соотношение $\text{RSH}/\text{R}(\text{SH})_2$ составило 1:2 ($W=700$ Вт, $t=20$ мин), следовательно, увеличение времени МВО ведет к образованию 2,5-тиофендитиола:



Применение изомерных дибутилдисульфидов $((t-C_4H_9S)_2, (n-C_4H_9S)_2)$ в трехкомпонентных реакциях H_2S с органическими соединениями позволило получить моно- и дисульфиды несимметричного строения (схема 30):



В результате реакции бензола с H_2S и $(t-C_4H_9S)_2$ ($\tau = 22$ мин) была получена смесь серосодержащих соединений: дифенилдисульфид, тиофенол, бутилфенилсульфид и симметричный трисульфид в соотношении 0,4:1,0:0,8:1,5. При взаимодействии толуола с H_2S и $(t-C_4H_9S)_2$ выход продуктов реакции ($W = 200$ Вт, $\tau=30$ мин) преобладал (38%) по сравнению с бензолом (25%) ввиду образования изомерных арентиолов.

Превращения циклоалканов **I-IV** с H_2S и $(n-C_4H_9S)_2$ протекают в условиях МВО ($W = 200$ Вт, $t = 30$ мин) аналогично соединениям **IX, X** по радикальному механизму с образованием смеси серосодержащих продуктов реакции $RSH, R_2S_2, R'SR'', R_2S_3$ (табл. 17).

Таблица 17. Выход серосодержащих соединений для различных исходных циклоалканов **I-V** ($W = 200$ Вт, $t = 30$ мин)

| Соединение | $\eta, \%$ | | | | |
|------------|------------|-------|--------|----------|----------|
| | $R'S_2R$ | RSH | $R'SR$ | R_2S_3 | Σ |
| I | 1,3 | 2,0 | 6,7 | 19,0 | 29,0 |
| II | 0,6 | 1,8 | 6,9 | 18,3 | 27,6 |
| III | 5,4 | 1,2 | 7,5 | 15,6 | 29,7 |
| IV | 2,2 | 2,3 | 8,1 | 17,4 | 30,0 |

Примечание: Σ - суммарный выход серосодержащих продуктов реакции; $R = \text{cyclo-Alk}, R = -(t-C_4H_9)$

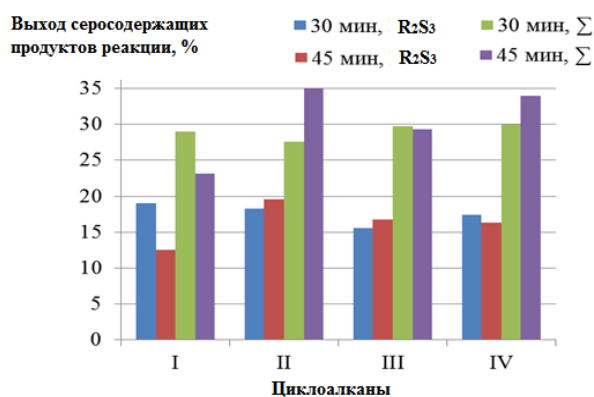
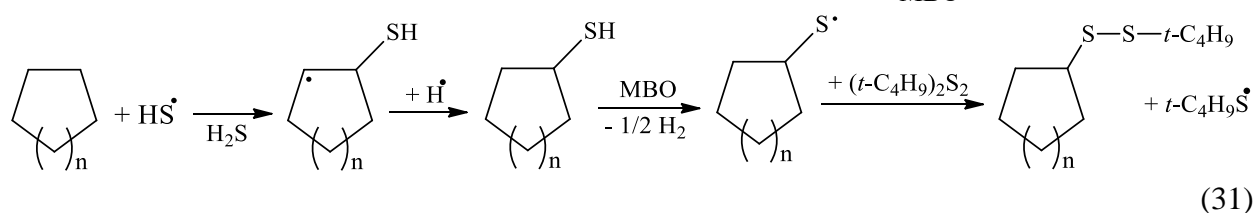


Рис. 12. Содержание трисульфидов и суммарный выход продуктов реакции с участием $H_2S, (t-C_4H_9)_2S_2$ и циклоалканов **I-V** от времени воздействия МВО ($W=200$ Вт)

Доминирующими продуктами оказались R_2S_3 , наибольший выход зафиксирован в реакции C_5H_{10} . Выход $R'SR''$ соизмерим для алициклов C_5-C_8 . При увеличении времени облучения от 30 до 45 мин соотношение продуктов реакции не изменялось, а выход серосодержащих соединений возрастал (рис. 12). Повышение продолжительности МВО по-разному влияет на превращения соединений **I-V**. В случае C_5 и C_8 выход R_2S_3 снижается, причём, для C_5 эти изменения сопровождаются уменьшением суммарного выхода, а для C_8 - возрастанием. Увеличение мощности МВО от 200 до 300 Вт влияет на выход R_2S_3 (рис. 13).

Для субстратов II-IV увеличение мощности на 100 Вт положительно влияет на R_2S_3 . При взаимодействии ненасыщенных алициклических соединений XI, XII с участием H_2S и $(t-C_4H_9)_2S_2$ в условиях МВО на первой стадии реакции происходит присоединение тиильного радикала по кратной связи субстрата, а далее во взаимодействие с $(t-C_4H_9)_2S_2$ вовлекается циклоалкантиильный радикал, что ведёт к образованию моносульфидов асимметричного строения (схема 31).



Реакция тиолирования циклоалкенов протекает намного легче по сравнению с циклоалканами, поэтому суммарный выход продуктов реакции для соединений XI, XII оказался выше, чем для насыщенных аналогов.

Таким образом, в работе предложен альтернативный способ микроволновой активации H_2S в двух-, трёхкомпонентных реакциях с участием органических соединений различных классов. Выход и соотношение полученных органических производных серы (тиолов, моно-, ди- и полисульфидов) зависят от строения субстратов, размера и степени насыщения алицикла, наличия заместителя в алицикле (или ароматическом кольце), мощности и времени МВО. В условиях МВО побочными продуктами в реакциях H_2S с органическими соединениями являются неорганические полисульфаны и сера, способствующая образованию биологически активных органических три- и тетрасульфидов, применяемых в синтезе лекарственных препаратов (противоастматических, гастроэнтерологических, сердечно-сосудистых). При взаимодействии изученных органических соединений с H_2S и изомерными дибутилдисульфидами в условиях МВО удалось получить моно- и дисульфиды несимметричного строения. Разработанный способ микроволнового синтеза позволяет регулировать спектр целевых серосодержащих продуктов реакции путем варьирования мощности или времени облучения. Выход серы не зависит от строения исходного соединения, а растет при повышении мощности и времени МВО, что влияет на конверсию субстратов в трисульфиды.

2.4 Принципиальная технологическая схема установки синтеза ионной жидкости и экстракционной десульфуризации дизельной фракции

Установка состоит из нескольких секций: реакционный блок синтеза ИЖ, блок отгона ацетона, блок экстракции сернистых соединений из дизельной фракции и блок регенерации ИЖ. (рис.14).

Основными аппаратами блока синтеза ИЖ являются 2 реактора смешения, которые работают попеременно в стадии синтеза $[BMPy]Br$ и синтеза $[BMPy]BF_4$. На первом этапе в реактор Р-1 или Р-2 (в зависимости от стадии цикла) подаются предварительно нагретые

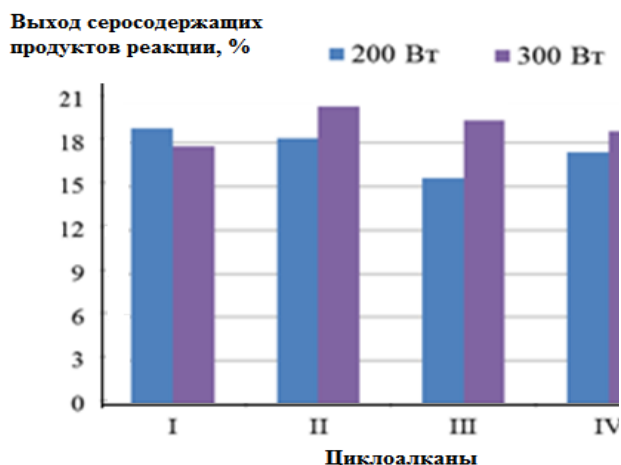


Рис. 13. Зависимость выхода R_2S_3 в реакции циклоалканов I-IV с H_2S и $(t-C_4H_9)_2S_2$ от мощности МВО

в теплообменниках до 60°C бутилбромид I, метилпиридин II и гексан III. Перемешивание реагентов ведется в течение 12 часов. Для поддержания температуры снизу реактора отводится часть потока, которая после нагрева в ребойлере Т-9 или Т-10 (в зависимости от стадии цикла) возвращается обратно в реакционную смесь. По истечении заданного времени нагрев смеси и перемешивание прекращается, гексан III удаляется из реактора. Затем в реактор, в котором получен 1-бутил-4-метилпиридиния бромид, поступает тетрафторборат натрия IV и ацетон V. Перемешивание реакционной смеси ведется в течение следующих 12 часов.

Далее образовавшаяся смесь 1-бутил-4-метилпиридиния тетрафторбората и ацетона VI насосом Н-15 прокачивается через теплообменник Т-5, где нагревается до 40°C и поступает в ректификационную колонну К-1, в которой происходит отгон ацетона. Пары охлаждаются в конденсаторе-холодильнике КХ-1, далее ацетон V собирается в сепараторе С-1, откуда часть потока отправляется на верхнюю тарелку колонны К-1 в качестве острого орошения, а вторая часть отправляется в реакторный блок и смешивается с потоком V. С низа колонны К-1 очищенная ионная жидкость VII поступает в блок экстракции. Для поддержания температуры низа колонны К-1 часть потока ионной жидкости нагревается в ребойлере Т-11 и поступает под нижнюю тарелку.

Ионная жидкость VII нагревается в теплообменнике Т-6 до 55°C и поступает в верхнюю часть экстрактора Э-1. В многоступенчатом экстракторе О'Коннеля Э-1 камеры перемешивания находятся внутри камер отстаивания. Располагаются камеры вертикально, образуя аппарат в виде колонны. Внутри аппарата помещен вал с мешалками. В нижнюю часть колонны насосом Н-17 подается подогретая в теплообменнике Т-7 гидроочищенная дизельная фракция VIII с содержанием серы 200 ppm. Ионная жидкость VII поступает в камеру перемешивания верхней ступени, затем в камере отстаивания скапливается на дне. В следующие ступени ионная жидкость перекачивается насосами, расположенными на трубопроводах, соединяющих ступени. Температура жидкостей регулируется с помощью змеевиков. Для полноты экстракции сернистых соединений топливо проходит через 3 подобных экстрактора, снизу которых на регенерацию отбирается загрязненная ионная жидкость X.

В результате экстракции на выходе из экстрактора Э-3 получают дизельную фракцию с содержанием серы 10 ppm IX (целевой продукт установки) и насыщенную сернистыми соединениями ионную жидкость с малым содержанием (от 2 до 10%) топлива X. Для удаления следов ИЖ поток IX отстаивается в сепараторе С-2.

Поток X нагревается в печи П-1 и поступает в вакуумную колонну регенерации К-2. Вакуумный насос ВН-1 откачивает газы и пары из сепаратора С-3, в который с верха колонны поступает сконденсированный поток паров. После разделения этого конденсата в сепараторе С-4 на сернистые соединения XII и конденсат водяного пара они выводятся из отстойника. На верху вакуумной колонны для отвода тепла циркулирует ВЦО.

Регенерированная ионная жидкость XI уходит с низа колонны К-2 и далее смешивается с потоком VII в качестве рецикулята. Часть потока регенерированной ИЖ отправляется в резервуарный парк для дальнейшей реализации. Извлеченные сернистые соединения XII в дальнейшем могут быть подвергнуты глубокому окислению и использованы для производства серной кислоты.

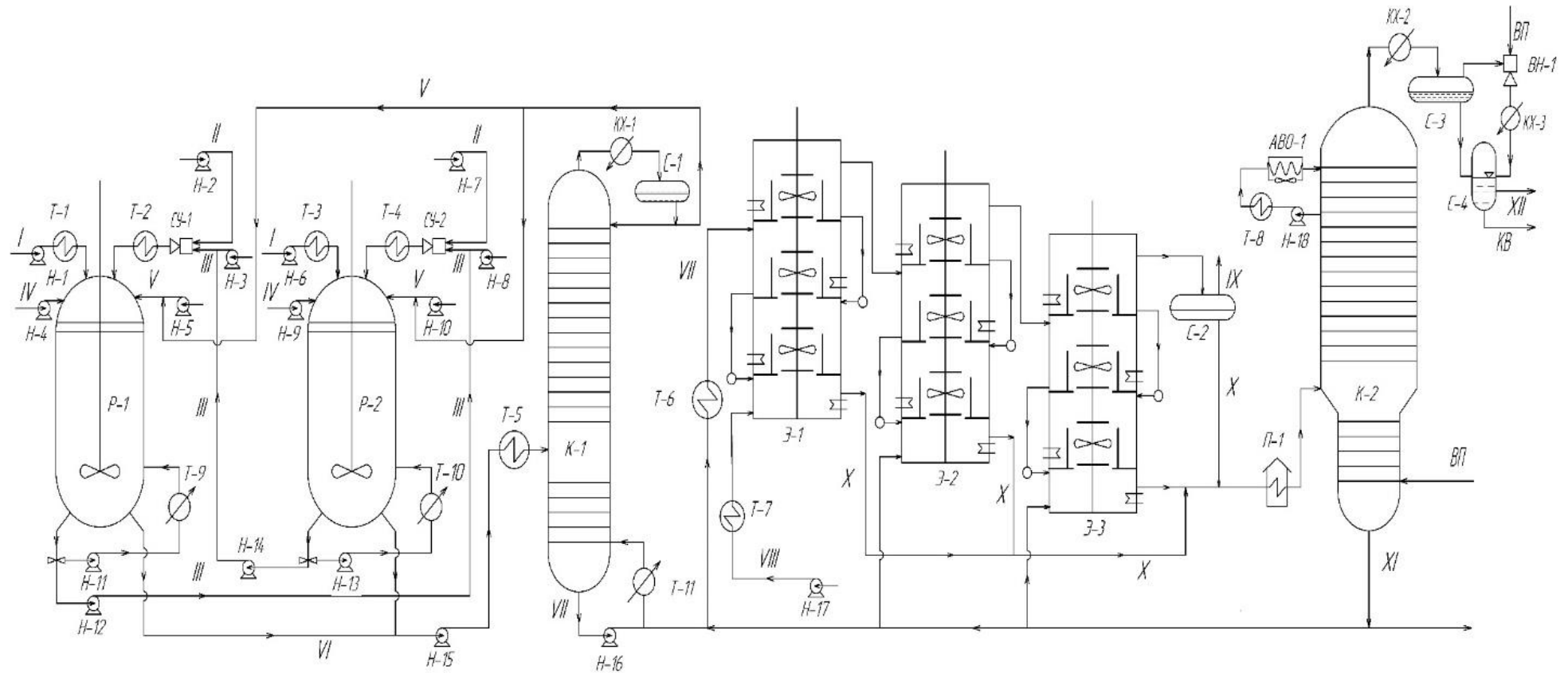


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема установки синтеза ИЖ и экстракционной десульфуризации: P-1 – P-2 – реакторы смешения; K-1 – ректификационная колонна; K-2 – вакуумная колонна регенерации ИЖ; Э-1 – Э-3 – экстракторы О’Коннеля; H-1 – H-18 – насосы; T-1 – T-8 – теплообменники; T-9 – T-11 – ребойлеры; C-1 – C-3 – сепараторы; C-4 – трехфазный сепаратор; KX-1 – KX-3 – конденсатор-холодильники; BH-1 – вакуумный насос; П-1 – печь; ABO-1 – аппарат воздушного охлаждения; СУ-1 – СУ-2 – смесительные устройства; I – бутилбромид; II – метилпиридин; III – гексан; IV – тетрафторборат натрия; V – ацетон; VI – ИЖ+ацетон; VII – ИЖ [ВМРy]BF₄; VIII – гидроочищенная дизельная фракция (200 ppm); IX – дизельная фракция (10 ppm); X – ИЖ на регенерацию; XI – регенерированная ИЖ; XII – извлеченные сернистые соединения; ВП – водяной пар, KB – конденсат водяного пара

2.5. Принципиальная технологическая схема адсорбционной сероочистки бензиновых фракций.

Сырье - фракция 62-180°C, насосом Н-1, проходя через теплообменник Т-1, подается в сларри-реактор Р-1, где и происходит поглощение серосодержащих соединений пивалатом цинка. Суспензия насыщенного адсорбента поршневым насосом Н-2 подается на барабанный вакуумный фильтр БФ-1 на разделение и промывку адсорбента изопропиловым спиртом. Затем бензиновая фракция поступает на доочистку во второй сларри-реактор Р-2 и последующее разделение и промывку в вакуумный фильтр БФ-2.

Далее очищенная бензиновая фракция отправляется на установку изомеризации или риформинга для получения базового компонента бензина (рис.15).

Адсорбент после промывки поступает в ультразвуковую ванну УВ-1 на подпитку раствором пивалата цинка. Суспензия адсорбента в растворе модификатора поступает в сушильную камеру СК-1. Топливный газ газодуходувкой -1 подается в печь П-1, где нагревается до 100°C и поступает в сушильную камеру СК-1 на продувку адсорбента. Топливный газ с температурой 100°C позволяет эвакуировать из адсорбента остатки растворителя (изопропиловый спирт) и воды, присутствующей, в незначительном количестве, в растворителе. Для охлаждения адсорбента предусмотрена продувка топливным газом с температурой 25°C. Поток отработанного газа, после дополнительной очистки, отправляется в топливную сеть. Восстановленный адсорбент смешивается с частью сырья, и полученная суспензия направляется в сларри-реакторы.

Изопропиловый спирт после промывки адсорбента направляется на восстановление в ректификационную колонну РК-1, где при температуре 90°C происходит выделение растворителя. Восстановленный растворитель направляется на смешение с чистым и возвращается в систему. Концентрат серосодержащих соединений отводится сверху колонны и направляется в качестве побочного продукта на предприятия нефтехимической или химической промышленности.

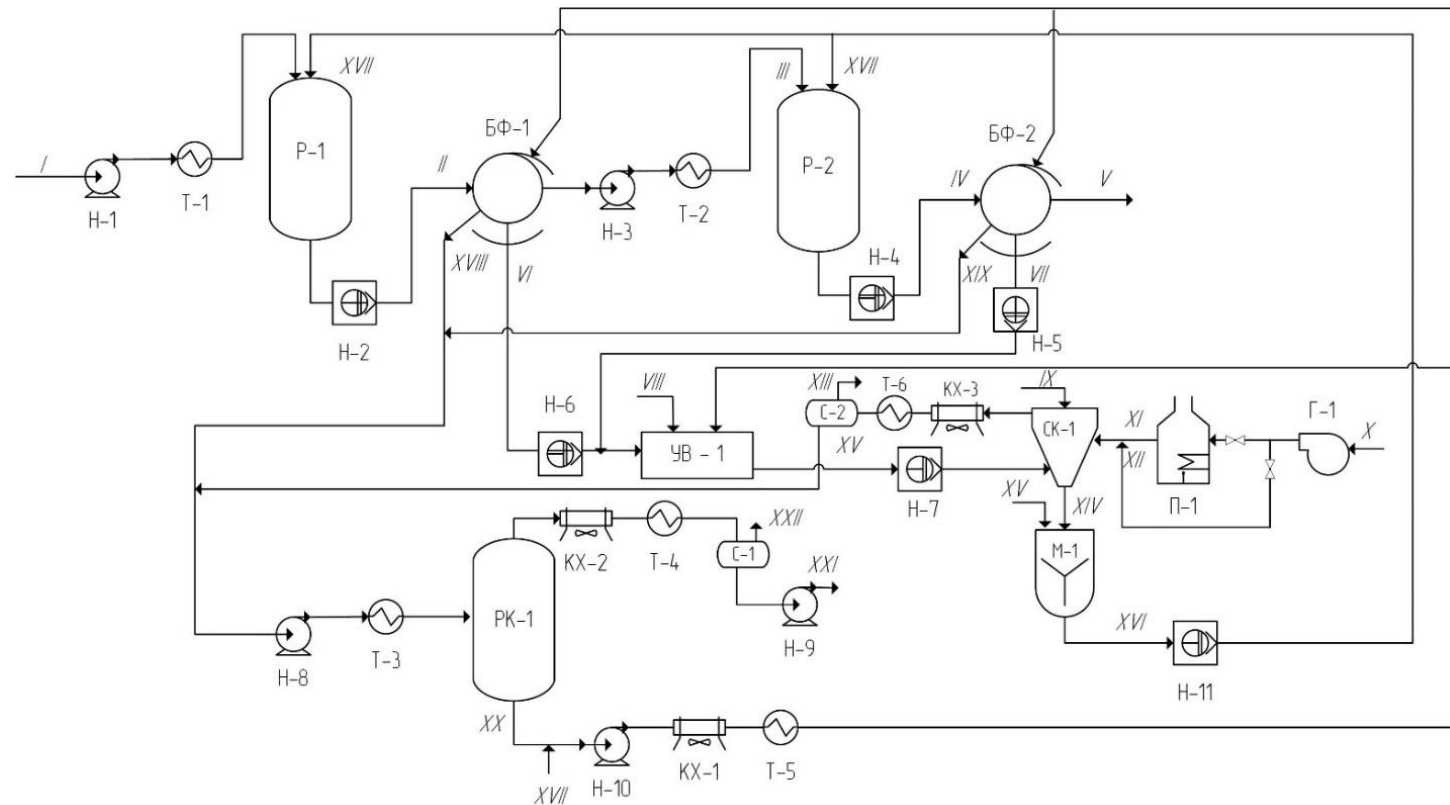


Рис. 15. Принципиальная технологическая схема адсорбционной сероочистки: P-1 – P-2 – сларри-реакторы; БФ-1, БФ-2 – барабанные вакуумные фильтры; РК-1 – ректификационная колонна; СК-1 – сушильная камера; С-1 – сепаратор; М-1 – мешалка; Н-1, Н-3, Н-8 – Н-10 – насосы; Н-2, Н-4 – Н-7, Н-11 – поршневые насосы; Т-1 – Т-5 – теплообменники; КХ-1-КХ-3 - конденсаторы-холодильники; П-1 – печь; Г-1 – газодувка;
 I – бензиновая фракция на очистку; II – суспензия бензиновой фракции с адсорбентом после очистки; III – бензиновая фракция на доочистку; IV – суспензия бензиновой фракции с адсорбентом после доочистки; V – очищенная бензиновая фракция; VI, VII – насыщенный адсорбент на восстановление; VIII – раствор пивалата цинка; IX – свежий адсорбент; X – топливный газ; XI – топливный газ с температурой 100°С на продувку; XII – топливный газ с температурой 25°С на охлаждение; XIII – топливный газ на доочистку и в топливную сеть;
 XIV – восстановленный адсорбент; XV – бензиновая фракция на суспендирование; XVI – суспензия адсорбента в бензиновой фракции; XVII – свежий изопрропиловый спирт; XVIII, XIX – изопрропиловый спирт на восстановление; XX – восстановленный изопрропиловый спирт; XXI - концентрат серосодержащих соединений; XXII - несконденсированные газы в печь дожига;

Прикладные аспекты

Полученные результаты вносят существенный вклад в формирование новой концепции по безотходной переработке нефтегазового сырья, содержащего остаточные включения кислых сернистых компонентов. Разработанные в диссертационном исследовании комбинированные подходы не имеют мировых аналогов и позволяют получать высококачественные нефтепродукты, соответствующие нормативным показателям, и широкий круг органических соединений серы, обладающих в том числе и потенциальной фармакологической активностью с использованием энерго- и атомсберегающих технологий.

Предложено использование извлеченного экстракцией ИЖ сероводорода в электросинтезе соединений, обладающих антирадикальной и СОД-протекторной активностью: 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола и дисульфида на его основе, а также дифенилдисульфида.

Выводы

1. Создано новое научное направление, связанное с разработкой комплексного подхода к проблеме удаления и практического использования токсичных кислых сернистых примесей углеводородного топлива. Пионерский подход базируется на эффективном извлечении сероводорода и низкомолекулярных тиолов из углеводородов абсорбцией ионными жидкостями и адсорбцией носителями, модифицированными карбоксилатами переходных металлов и комплексами с редокс-активными лигандами, а также получении на их основе практически ценных соединений в экологически- и энергетически благоприятных условиях с использованием электро – и микроволнового синтеза.
2. Определены технологические параметры, условия проведения процесса сероводорода и тиолов ионными жидкостями из модельного и реального моторного топлива. Достигнута степень очистки топлива до 5 ppm. Предложен однореакторный электросинтез сульфидов и дисульфидов в пиридиниевых и имидазолиевых ионных жидкостях с участием активированных на электроде реагентов - сероводорода (тиолов) и субстратов: гексена, циклогексена, бензола, толуола, 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, бензойной кислоты, тиофенола. Применение медиаторных систем на основе замещенных триариламинов и N,N,N',N'-тетраметилендиамина позволило уменьшить потенциал электролиза реагентов от 0,8 до 1,0 В.
3. Впервые проведено обессеривание углеводородных смесей на оксиде кремния, модифицированном карбоксилатами (ацетатами, пивалатами, малонатами) кобальта (II), меди(II), никеля(II), цинка(II). Определены оптимальные условия модификации (размер пор носителя, продолжительность и частота воздействия ультразвука, число ступеней обработки, комбинирование карбоксилатов и др.), позволившие довести очистку топлива до стандартных значений. Продемонстрирован синергизм действия эквимольной смеси пивалатов при адсорбции кислых сернистых компонентов на силикагеле.
4. Впервые для сероочистки предложены новые комплексы Ni(II), Pt(II), Pd(II) с редокс-активными – семихинондииминовыми и семихинониминотиолатными

- лигандами, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, способные к регенерации кислородом воздуха, (до 5-6 циклов) при комнатной температуре и обеспечивать степень очистки топлива до 97%.
5. Проведен электросинтез органических производных серы с циклоалкильными фрагментами с использованием комплекса электрохимических методов активации сернистых реагентов: действие анода, катода, наличие медиаторов, присутствие оснований Льюиса. Продемонстрирована возможность обращения химического поведения сероводорода (электрофильных на нуклеофильные) при замене анода на катод в реакциях с 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехином.
 6. Впервые предложено применение устойчивых к сероводороду и тиолам моноанионных парамагнитных комплексов переходных металлов (Ni (II), Pt (II), Pd (II)) с о-тиосемихинолятными лигандами в качестве электромедиаторов, позволяющих снизить электродный потенциал на 1,1-1,3 В при взаимодействии с алкенами (гексен-1, октен-1) и ароматическими углеводородами (бензол, толуол, бензойная кислота).
 7. Проведена однореакторная циклизация 1,5-дикетонов и рециклизация замещенных селенофенов и селенохроменов в соответствующие тиофены и тиапираны в условиях электрохимического окисления сероводорода в органических растворителях.
 8. Предложен альтернативный энергосберегающий и экологически безопасный микроволновый синтез органических моно-, ди- и полисульфидов на основе сероводорода и углеводородов различного строения, позволяющий вести синтез в отсутствии растворителя.
 9. Предложены принципиальные технологические схемы экстракционной и адсорбционной сероочистки, позволяющие в энергосберегающих условиях получать топливо с нормативными показателями по содержанию серы.
 10. Получены электролизом смесей бензола и 2,6-ди-*трет*-бутил-фенола с сероводородом в ацетонитриле и ионной жидкости ([1-BuPy]BF₄) соединения, обладающие антиоксидантной и СОД-протекторной активностью.

Основные публикации по теме диссертации

Монография

1. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы: монография / Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, **А. О. Охлобыстин** – Ростов-на-Дону: Издательство ЮНЦ РАН, - 2009. – 256 с.

Статьи

2. **А. О. Охлобыстин**, А. С. Камышникова, К. В. Олейникова, К. П. Пащенко, В. Н. Стороженко, М.А.Кискин, Н. Т. Берберова, И. Л. Еременко/ Моделирование сорбционной очистки углеводородного топлива от сернистых соединений с использованием пивалатов переходных металлов // ТОХТ, 2022. – Т.56. - №1. – С.90-98.
3. **А.О. Okhlobystin**, A.S. Kamyshnikova, V.N. Storozhenko, Konstantin P. Pashchenko, Oleg N. Kozyrev, Nadezhda T. Berberova / Theoretical and experimental study of the adsorption capacity of transition metal acetates in the process of desulfurization of a model hydrocarbon fuel // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – V. 6. – № 36. P. 23181 – 23190.
4. **А. О. Okhlobystin**, I. L. Eremenko, V. N. Storozhenko, K. V. Oleinikova, A. S. Kamyshnikova, K. P. Pashchenko, E. V. Shinkar', E. N. Zorina-Tikhonova, M. A. Kiskin, A. E. Baranchikov, S. Yu. Kotsov, N. T. Berberova Removal of acidic sulfur-containing components

- from gasoline fractions and their simulated analogs using silica gel modified with transition metal carboxylates//ACS Omega. – 2021 – 6(36) – 23190.
5. Meshalkin, V.; Shinkar, E.; Berberova, N.; Pivovarova, N.; Ismagilov, F.; **Okhlobystin, A.** Logical-Information Model of Energy-Saving Production of Organic Sulfur Compounds from Low-Molecular Sulfur Waste Fuel Oil// Energies. - 2020, - V. 13, 5286.
 6. Е.В. Шинкарь, А.В. Швецова, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Электросинтез моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C5-H8, сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов // Электрохимия - 2020.- Т. 56. - № 4. - С. 308-316.
 7. V.Osipova, M. Polovinkina, A. Osipova, **A. Okhlobystin**, Y. Gracheva / In silico and In vitro evaluation of the biological activity of some organic sulfur-containing compounds // Turkish Journal of Chemistry. - 2019. - №5. - P. 1336-1349.
 8. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т.Берберова, Д.А.Бурмистрова / Сероводород и алкантиолы в реакциях нуклеофильного замещения гидроксигрупп в алифатических спиртах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2019. - Т. 62. - № 8.- С. 61-65.
 9. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, Д.А. Бурмистрова / Сероводород в реакциях нуклеофильного замещения гидроксигрупп в ароматических спиртах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2018. - Т. 61. - № 9-10. - С. 36-41.
 10. A.V. Okhlobystina, **A.O. Okhlobystin**, N.N. Letichevskaya, V.F. Abdulaeva, N.T. Berberova, N.O. Movchan / An alternative method for the desulfurization of hydrocarbon fuels //Mendeleev Communications - 2017. - Т. 27. № 1. - P. 104-105.
 11. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Н. Летичевская, В.Ф. Абдулаева, Н.О. Мовчан, Н.Т. Берберова / Электрохимический синтез ароматических соединений серы в среде ионных жидкостей // Журнал общей химии. - 2016. - Т. 86. - № 2. - С. 263-267.
 12. Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Абдулаева В.Ф./ Окислительные свойства [1,2 - В] селенофенов и 4 Н – селенохроменов и их взаимодействие с сероводородом // Журнал общей химии. - 2014. - Т. 84. - № 3. - С. 460-466.
 13. **А.О. Охлобыстин**, И.В. Смолянинов, А.В. Охлобыстина, Н.Т. Берберова, Ю.Ю. Колдаева, В.Ф. Абдулаева / Электромедиаторы на основе комплексов Ni(II), Cr(III) с редокс-активными лигандами в синтезе органических соединений серы // Координационная химия. - 2013. - Т. 39. - № 1.- С. 36.
 14. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Ю.Ю. Колдаева, Н.О. Мовчан, А.А. Литвин, Н.Т. Берберова / Применение ионных жидкостей для экстракции и синтеза органических соединений серы // Журнал общей химии. - 2013. - Т. 83. - № 11. - С. 1868-1872.
 15. Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Бинарная система органическое основание – анод в окислительной активации сероводорода // Журнал общей химии.- 2012. - Т. 82. - № 5. - С. 705-708.
 16. И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Комплексы переходных металлов с «небезучастными» лигандами в активации сероводорода //Координационная химия. - 2011.- Т. 37. - № 1. - С. 14-26.
 17. А.В. Охлобыстин, Е.В. Шинкарь, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, В.Ф. Абдулаева / Катион-радикалы N-фенилендиаминов в синтезе органических соединений серы // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2011. - Т. 54. - № 10. - С. 81-84.
 18. **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Электромедиаторы в синтезе органических соединений серы на основе сероводорода и тиолов // Доклады Академии наук. - 2010. - Т. 435.- № 3. - С. 352-356.
 19. И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в активации сероводорода // Доклады Академии наук. - 2009. Т. - 427. - № 1. - С. 48-53.

20. М.Е. Никифорова, А.А. Сидоров, Г.Г. Александров, В.Н.Икорский, И.В. Смолянинов., **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Реакции замещения карбоксилатных мостиков на анионы 2-гидрокси-6-метилпиридина в полиядерных пивалатах никеля // Известия Академии наук. Серия химическая. -2007. - № 5. - С. 908-918.
21. Н.Т. Берберова, И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, Н.Н. Летичевская, Е.В. Шинкарь / Структурные особенности и электрохимические характеристики комплексов переходных металлов (Pt,Pd, Ni, Co) с «небезучастными» лигандами // Российский химический журнал. - 2005.- Т. 49. - С. 67.
22. М.О. Talismanova, I.G. Fomina, А.А. Sidorov, G.G. Aleksandrov, I.F. Golovaneva, I.L. Eremenko, I.I., Moiseev, N.T. Berberova, **А.О. Okhlobystin**, E.V. Shinkar / Synthesis and structure of new dinuclear palladium complexes containing no bridging ligands // Russian Chemical Bulletin. - 2003. - V. 52. № 12. - P. 2701-2706.
- Патенты Российской Федерации на изобретение**
23. Н.Т.Берберова, **А.О. Охлобыстин**, В.Н.Стороженко, К.В.Олейникова, А.С.Камышникова, И.Л.Еременко, Е.Н.Зорина-Тихонова / Адсорбент для удаления кислых сернистых компонентов из жидкого углеводородного топлива и способ его получения. // Патент РФ № 2762970, 2021.
24. Н.Т.Берберова, **А.О.Охлобыстин**, В.Н.Стороженко, К.В.Олейникова, А.С.Камышникова, И.Л.Еременко, Е.Н.Зорина-Тихонова / Способ получения адсорбента для удаления низших сернистых соединений из жидкого углеводородного сырья // Патент РФ № 2738720, 2020
25. Н.Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, Ю.И. Ахмедова / Способ деструкции полисульфанов в товарной сере // Патент РФ № 2428374, 2011. Бюл. № 25.
26. Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко, М.А. Кискин, Н.Н. Летичевская, **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь / Способ получения катализатора для меркаптанизации углеводородных смесей // Патент РФ № 257383808.05, 2014.
27. Н.Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, Ю.Ю. Колдаева, Е.А. Васильева, Н.В. Петрова / Электрокаталитический способ получения элементной серы из сероводорода // Патент РФ №2498938, 2013.
28. Н.Т. Берберова, А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Е.В. Шинкарь / Электрохимический способ получения 3,7-диаминофенотиазина // Патент РФ № 2479674, 2011. Бюл. 11.