


Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Астраханский государственный технический университет»

*На правах рукописи*



**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

Диссертация на соискание учёной степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
доктор химических наук,  
профессор, академик РАН,  
**Еременко Игорь Леонидович**

**Москва – 2022**

## Оглавление

Введение .....	6
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ .....	15
Глава 1. Современные адсорбционные и экстракционный методы удаления сероводорода и тиолов из углеводородных сред. Получение полезных сероорганических соединений с применением электрохимических и микроволновых методов. ....	16
1.1. Использование ионных жидкостей в экстракции и электрохимическом синтезе сероорганических соединений. ....	17
1.1.1. Экстракция примесей соединений серы ионными жидкостями из углеводородных сред .....	18
1.1.2. Экстракционные свойства ионных жидкостей на примере модельных топлив .....	21
1.1.3. Экстракционные свойства ионных жидкостей на примере реальных топлив .....	26
1.1.4. Электрохимические процессы в ионных жидкостях .....	30
1.2. Очистка углеводородного сырья от кислых сернистых компонентов с использованием адсорбционных методов. ....	37
1.3. Получение сероорганических соединений с применением химических и электрохимических подходов.....	50
1.3.1. Электрохимическая активация «малых» сернистых молекул .....	52
1.3.2. Перспективы использования металлокомплексов в активации сероводорода и тиолов .....	56
1.3.3. Участие электромедиаторных систем в снижении редокс-потенциалов потенциалов сернистых реагентов .....	59
1.3.4. Построение несимметричных сульфидов и дисульфидов с применением электрохимических подходов.....	63
1.4. Микроволновые подходы к утилизации сероводорода и тиолов. ....	65
1.4.1. Реакции сероводорода с органическими соединениями в условиях микроволнового облучения .....	66
1.4.2. Преимущества метода МВО, используемого для инициирования химических реакций.....	69
1.4.3. Применение метода МВО в химической технологии .....	71
1.4.4. Микроволновый синтез органических соединений серы.....	75
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	79

2.1. Ионные жидкости как экстрагенты для удаления кислых сернистых примесей из углеводородных сред.....	81
2.1.1. Оптимизация условий экстракции сероводорода и тиолов ионными жидкостями.....	84
2.1.2. Проведение экстракции ионными дизельной фракций и мазута.....	90
2.1.3. Примерная технологическая схема установки синтеза ионной жидкости и экстракционной десульфуризации дизельной фракции.....	92
2.2. Обессеривание углеводородных смесей на оксиде кремния, модифицированном комплексами переходных металлов.....	96
2.2.1. Адсорбционная сероочистка с применением силикагеля, пивалатов и ацетатов переходных металлов. Оптимизация условий. ....	97
2.2.2. Подтверждение адсорбции инструментальными и расчетными методами.....	103
2.2.3. Проведение адсорбции сероводорода и тиолов из модельной смеси и реального топлива. ....	112
2.2.4. Регенерация адсорбентов.....	122
2.2.5. Основные стадии подготовки адсорбента, процессов адсорбции и регенерации. ....	124
2.2.6. Предлагаемая технологическая схема адсорбционной сероочистки бензиновых фракций.....	126
2.2.7. Очистка нефтяных углеводородов в гетерогенных и гомогенных условиях от кислых сернистых компонентов с использованием регенерируемых комплексов переходных металлов.....	131
2.2.8. Десульфуризация мазута карбоксилатными комплексами кобальта, меди, никеля в гомогенных условиях. ....	134
2.3. Электросинтез органических соединений серы с участием активированных форм сероводорода и алкилтиолов.....	135
2.3.1. Способы электрохимической активации сероводорода и тиолов.....	136
2.3.2. Электросинтез органических соединений серы с использованием электромедиаторных систем на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами.....	139
2.3.3. Электросинтез органических производных серы с циклоалкильными фрагментами.....	142
2.3.4. Трехкомпонентный электросинтез несимметричных моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C <sub>5</sub> – C <sub>8</sub> , сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов.....	150

2.3.5. Электрохимически инициированное нуклеофильное замещение гидроксигруппы в ароматических спиртах сероводородом. ....	158
2.3.6. Участие активированной формы сероводорода в циклизации 1,5-дикетонов. ....	163
2.3.7. Роль активированной формы сероводорода в рециклизации селенофена (селенохромена). ....	171
2.3.8. Тестирование ионных жидкостей для проведения в их среде электрохимической активации тиолов. ....	179
2.3.9. Электросинтез органических соединений серы в ионных жидкостях на основе сероводорода и тиолов. ....	183
2.4. Микроволновой синтез тиопроизводных алициклических, ароматических углеводородов и гетероциклических соединений с участием сероводорода и дисульфидов ....	190
2.4.1. Исследование влияния продолжительности МВО на выход органических соединений серы. ....	195
2.4.2. Анализ влияния мощности МВО на выход органических производных серы. ....	197
2.4.3. Исследование влияния размера цикла и углеводородных заместителей на выход сераорганических продуктов реакции ....	200
2.4.4. Изучение кинетических закономерностей протекания реакций циклоалканов с $H_2S$ в условиях МВО ....	203
2.4.5. Изучение трехкомпонентных реакций органических соединений с участием сероводорода и серы в условиях МВО ....	205
2.4.6. Исследование трехкомпонентных реакций органических соединений с участием сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов в условиях МВО ....	208
2.5 Описание диаграмм IDEF1 логико-информационной модели энерго- и ресурсосберегающей технологии переработки сернистых компонентов легких углеводородных фракций, а также мазута в органические производные серы ....	216
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ....	227
3.1. Подготовка необходимых реагентов и материалов для проведения электро-/ микроволнового синтеза, абсорбционных и адсорбционных экспериментов. ....	227
3.1.1 Комплексы переходных металлов с парамагнитными лигандами, карбоксилаты (пивалаты, малонаты). ....	227
3.1.2 Подготовка ионных жидкостей и растворителей ....	230

3.1.3. Подготовка электрохимического эксперимента .....	231
3.2. Методы физико-химического анализа, использованные при проведении исследований .....	235
3.2.1. Электрохимический эксперимент .....	235
3.2.2. Микроволновой синтез органических производных серы .....	239
3.2.3. Проведение рентгенофлуоресцентных анализов на содержание серы и металлокомплексов переходных металлов .....	239
3.2.4. Проведение хроматографических анализов .....	241
3.3. Проведение экспериментов по удалению сероводорода и тиолов адсорбционными методами .....	243
3.4 Блок-схема лабораторной установки адсорбционной сероочистки .....	248
3.5. Теоретические исследования. Квантовохимические расчеты .....	250
Выводы .....	252
Список литературы .....	255
Список работ, опубликованных по теме диссертации .....	299

## Введение

**Актуальность проблемы.** 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 углеводов, 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>) 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 о-тиосемихинолятными лигандами, высокоустойчивые к агрессивным сероводороду и тиолам.

✓ Изучено взаимодействие моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> 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 (гексеном, циклогексеном), аренами (бензолом, толуолом), функциональными производными ароматических углеводородов (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-п-толиламина, три-п-бромфениламина и N,N,N',N'-тетраметиленамина.
- ✓ 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 углеводородов ценных органических соединений серы: тиолов, сульфидов и дисульфидов заданной структуры из алкенов, циклоалканов,

циклоалкенов, ароматических углеводородов, 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 (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>), 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, Pt, Pd с семихинондитиолатными 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 (*o*-амино-, тиюимино- 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 *o*-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 (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) 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, 22 статьи в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, получено 6 патентов на изобретение. Общий список публикаций включает 65 наименований.

**Структура и объём работы.** Диссертация изложена на 293 страницах и включает введение, литературный обзор (название), 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).

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

ИЖ – ионные жидкости

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ppm- миллионная доля

ЦВА – циклическая вольтамперограмма

ВЦО – верхнее циркуляционное орошение

АУ – активированный уголь;

ИПС – изопропиловый спирт, пропанол-1;

МОК – металлоорганические каркасы;

УЗ – ультразвуковое воздействие;

$C_0$  – начальная концентрация общей серы в топливе, ppm (мг/кг);

$C_1$  – концентрация остаточного содержания общей серы в очищенном топливе, ppm (мг/кг);

Piv – пивалат, остаток пивалиновой (триметилуксусной, 2,2-диметилпропановой) кислоты;

Ac – ацетат, остаток уксусной кислоты;

DFT- density functional theory, метод функционала плотности

SEM - scanning electron microscopy method, метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy, метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Med - редокс-медиатор

СТС – сверхтонкая структура

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

УФ – спектроскопия поглощения в ультра-фиолетовом диапазоне

ИК – инфракрасный

DFT – теория функционала плотности

SQ - *o*-семихинон; Q – *o*- бензохинон

ISQ- *o*-иминобензосемихинон

IBQ – *o*-иминобензохинон

## **Глава 1. Современные адсорбционные и экстракционные методы удаления сероводорода и тиолов из углеводородных сред. Получение полезных сероорганических соединений с применением электрохимических и микроволновых методов.**

Решение основной проблемы «зеленой» химии и технологии заключается в разработке экологически чистых подходов, в результате реализации которых, отходы одного процесса являются реагентами для следующего и приводят на каждом этапе к получению практически полезных продуктов. Подобная постановка проблемы, как правило, требует комплексного решения и включает комбинированное применение различных методов. При удалении высокотоксичных и высоко коррозионноактивных сероводорода и тиолов из углеводородного топлива происходит облагораживание топлива, но при этом зачастую извлеченные сернистые примеси, либо превращаются в очень ограниченный спектр продуктов (например, серу из сероводорода по процессу Клауса, или в дисульфиды, в случае тиолов), либо просто создают новые токсичные отходы. Следует акцентировать внимание на том, сернистые соединения, содержащиеся в углеводородном топливе, являются ценным исходным сырьем для получения широкого спектра органических соединений серы, которые применяются в производстве лекарственных препаратов, красителей, полупроводников и оптических материалов, защитных покрытий различного типа, антикоррозионных добавок, пищевых отдушек, отбеливающих веществ, косметологических средств и т.д. В связи с этим возникает весьма сложная задача представления объективной и исчерпывающей информации по современному состоянию проблемы исследования в столь широкой области. В данном разделе представлены литературные справки (без претензии на исчерпывающую глубину ввиду ограниченности объёма главы) по двум основным методам извлечения кислых сернистых компонентов из углеводородного топлива (адсорбции и экстракции), а также методам получения органических производных соединений серы на основе



сероводорода и тиолов (электрохимические и микроволновые). Основной акцент делается на экологичность, доступность и экономическую целесообразность тех или иных подходов. Кроме того, учитываются работы последних лет без исторического развития применяемых подходов.

### **1.1. Использование ионных жидкостей в экстракции и электрохимическом синтезе сероорганических соединений.**

В последнее время исследовательский интерес все чаще привлекают ионные жидкости (ИЖ), что обусловлено их уникальными свойствами и возможностью широкого использования в органическом синтезе и химической технологии. Ионные жидкости являются новым поколением химических соединений и вносят весомый вклад в экологичность химико-технологических процессов. Строение ИЖ предполагает разнообразные комбинации различных катионов и анионов, обеспечивающими их многофункциональное использование как идеальных растворителей со специфическими свойствами. Экологическая безопасность использования ИЖ для удаления соединений серы из топлива определяется незначительным давлением пара над ними, способствующее их высокой восстановительной способности и отсутствию загрязнения атмосферы [1]. Ионные жидкости обладают низкой экотоксичностью и высоким потенциалом биоразлагаемости, они пригодны как растворители серосодержащих соединений и их применение в жидкостно-жидкостной экстракции из бензина и дизельного топлива возможно определяется также нерастворимостью ИЖ в углеводородной фазе [2,3]. Уникальность свойств ионных жидкостей и широкий спектр направлений их применения указывают на необходимость изучения возможности их использования при удалении соединений серы из углеводородного сырья в качестве экстрагентов, а также исследования электрохимических и традиционных синтезов органических соединений серы в среде ионных жидкостей.

### 1.1.1. Экстракция примесей соединений серы ионными жидкостями из углеводородных сред

Высокая коррозионная активность, а также токсичность соединений серы, содержащихся в нефтяном сырье, полупродуктах и моторных топливах продиктовала необходимость разработки и внедрения новых стандартов на топливо для двигателей внутреннего сгорания, в связи с чем актуальность поиска новых подходов по удалению примесей соединений серы приобретает все большее значение [4,5].

В данный момент основные промышленные процессы, связанные с удалением органических соединений серы, являются процессы, связанные с их каталитическим обессериванием [6]. При реализации процессов гидродесульфуризации органические соединения серы (тиолы, моно- и дисульфиды, (добензо-)тиофены) преобразуются в соответствующие углеводороды за счет разрыва связи C-S. К недостаткам данного процесса следует отнести высокие давление (20÷70 атм.) и температуру (543÷673 К), применение различных катализаторов (сульфиды молибдена, кобальта, никеля или наноразмерные частицы, нанесенные на оксид алюминия), а также образование  $H_2S$  как побочного продукта [7-12]. Процесс гидродесульфуризации требует больших капиталовложений и тяжелых условий эксплуатации, а также является недостаточно селективным и сопровождается побочными превращениями – гидрирование бензола и олефинов, что ведет к снижению октанового числа топлива. Для адаптации нефте- и газоперерабатывающих заводов к требованиям получения низкосернистого топлива необходимы высокие эксплуатационные расходы и переход к созданию экологически безопасных технологических процессов, направленных на минимизацию негативных выбросов и значительное снижение энергозатрат [13].

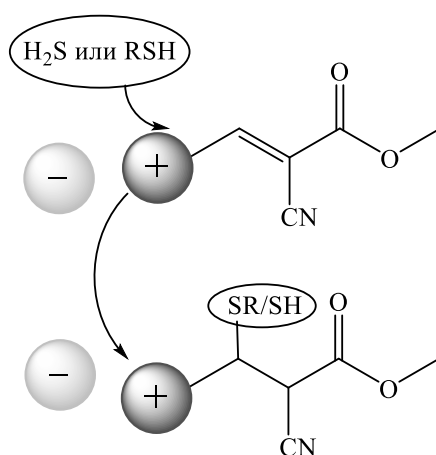
В связи с этим, наряду с классическими методами гидрообессеривания углеводородных фракций широко и подробно исследуется способ

экстрактивного удаления сернистых соединений топлива как эффективный альтернативный метод, реализуемый в мягких и простых условиях, не требующий использования катализатора и водорода. Экстрактивный растворитель избирательно извлекает соединения серы из жидкого топлива, не разрушая при этом другие его компоненты, поэтому экстрагированные соединения возможно рассматривать в качестве сырья для органического синтеза [13, 14]. Основным фактором результативности процесса экстракционной очистки является выбор экстрактивного растворителя. Применение традиционных органических растворителей (полиалкиленгликоль, диметилсульфоксид, пиримидинон, имидазолидинон) нежелательно ввиду их высокой летучести и низкой степени регенерации, что не отвечает требованиям экологической безопасности [15]. В связи с этим, стоит задача замены таких экстрагентов растворителями с низкой летучестью, высокой термической и химической стабильностью [16 - 17].

Ионные жидкости (ИЖ) в последнее время стали в значительной степени перспективны в качестве экстрагентов соединений серы из неполярных сред [18, 19]. Впервые ИЖ охарактеризованы и исследованы относительно недавно [20]. Установлено, что, ионные жидкости, содержащие в своем составе объемные органические катионы и неорганические и органические анионы, проявляют специфические химические свойства. Асимметрия в строении и стехиометрическая изолированность зарядов способствуют формированию жидкой фазы ионного состава. Такое состояние способствует существованию ИЖ с низкими температурами плавления и давления насыщенного пара, электрохимической устойчивостью и высокой электропроводимостью. В силу того, что ионные жидкости негорючи, нетоксичны, невзрывоопасны, термостабильны и нейтральны для окружающей среды, их принято называть «зелеными растворителями».

Благодаря высокой полярности, большинство ионных жидкостей не смешиваются с углеводородами, образуя двухфазные или многофазные системы, за счет чего возможна экстракция из углеводородов полярных

примесей [21]. ИЖ смешиваются с веществами с широкими пределами полярности и могут одновременно растворять как органические, так и неорганические вещества. Эти особенности ионных жидкостей открывают перспективы разработки новых экстракционных процессов и модификации уже существующих. При этом некоторые из процессов экстракции трудноосуществимы или неосуществимы вовсе при использовании традиционных растворителей по причине узкого диапазона их нахождения в жидком состоянии, низкой температуры кипения или плохой смешиваемости, а также высокой токсичности растворителей [22]. ИЖ эффективно используются для очистки горючего природного газа от сероводорода и легких меркаптанов [23] при нанесении их на различные матрицы (рис. 1).



**Рисунок 1.1.** - Очистка сернистых соединений с использованием матрицы ионной жидкости

Кроме сероводорода и тиолов в углеводородном сырье часто встречаются малополярные соединения серы, такие как сульфиды, тиофен и бензотиофен, не являющиеся коррозионноактивными, но снижающие активность катализаторов, которые также чувствительны к данным соединениям при переработке углеводородного сырья. Решение задачи их удаления также актуально и осложнена тем, что требует применения окислителей для увеличения полярности извлекаемых сернистых соединений.

В качестве окислителей, чаще всего, рассматриваются перекисные соединения.

### **1.1.2. Экстракционные свойства ионных жидкостей на примере модельных топлив**

Основной объём исследований экстракционных свойств ионных жидкостей для удаления сернистых примесей осуществлен на модельных топливах. Впервые экстракционные особенности серосодержащих соединений из системы жидкость-жидкость с использованием ИЖ (Oil – Ionic Liquids) были описаны Боссманом и его коллегами [24]. Исследование экстракционных свойств N-бутилпиридиний тетрафторбората на смесях тиофена и дибензотиофена в *n*-октане показало, что снижение концентрации тиофена на 44,5%, дибензотиофена- на 47,2% происходит при времени контакта 15 минут и температуре 30°C. Таким образом, дибензотиофен более эффективно поглощается N-бутилпиридиний тетрафторборатом за счет большего количества ароматических колец в дибензотиофене, по сравнению с тиофеном, путем усиления эффекта взаимодействия с ионной жидкостью.

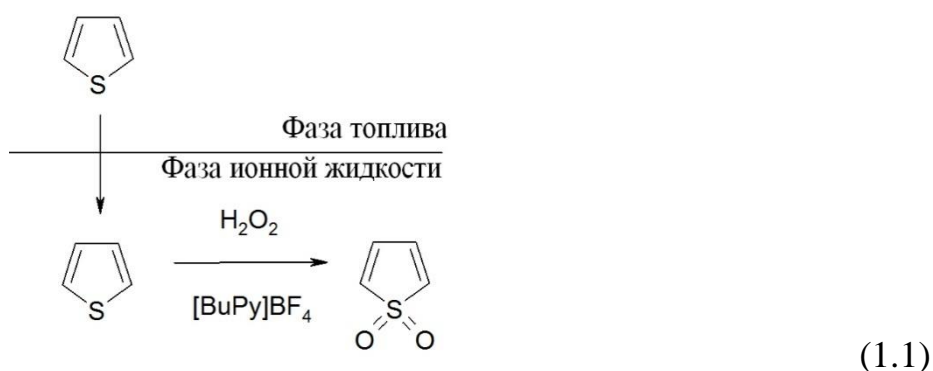
Авторами [25] описаны эксперименты по экстракции дибензотиофена, бензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена из модельных топлив N-бутил-N-метилпиперидиния тетрахлорферратом. В частности, показано, что при 45°C и времени контакта 10 минут степень экстракции дибензотиофена составляет 45,5%. При этом установлено, что эффективность экстракции снижается в ряду дибензотиофен → бензотиофен → 4,6-диметилдибензотиофен.

Охлаждение системы до комнатной температуры позволяет разделить углеводородную фазу и ионные жидкости при этом ионная жидкость переходит в исходное твердое состояние. Координационное взаимодействие атома железа и атома серы дибензотиофена в качестве определяющего фактора механизма экстракции подтверждено методом ИК-спектроскопии и теоретическими расчетами. При этом строение и размер гетероциклического

катиона оказывает положительное, но не существенное влияние на процесс экстракции.

Ионные жидкости, содержащие Cu (I) и Ag(I), проявляют высокую эффективность при экстракции тиофеновых производных за счет склонности к образованию  $\pi$ -комплексов [26].

Увеличению степени экстракции тиофеновых соединений в ионную жидкость способствует добавка перекиси водорода или надкислот [27,28], а также использование пероксвольфрамовых и пероксомолибденовых комплексов, иммобилизованных в ионной жидкости. Добавка  $H_2O_2$  (30%) к ионной жидкости способствует формированию условий для каталитического окисления и экстракции, при этом степень удаления серы увеличивается до 99% [29]:



Экстракция без использования перекиси водорода позволяет достичь 50% извлечения, что указывает на преимущества комбинированных методов окисления и экстракции.

Экстракционные свойства N-бутилпиридиний тетрафторбората в модельных смесях (тиофен в *n*-октане и дибензотиофен в *n*-октане) с использованием  $H_2O_2$  (30%) значительно усиливаются при удалении серы из модельного топлива. Нагревание до  $55^\circ C$  в течение 30 мин позволяет достичь степени очистки от тиофена 78,5%, от дибензотиофена – 84,3% [27].

Для экстрактивного обессеривания модельного топлива путем экстракции при 298 К широко применяют полизамещенные ИЖ на основе достаточно дешевых солей пиридиния, алкилзамещенного пиридиния. Также эффективны имиды, ацетаты, диэтилфосфаты алкилзамещенного имидазолия,

демонстрирующие высокую селективность по отношению к серосодержащим соединениям [30]. Увеличение массового соотношения ИЖ/модельное топливо и многоступенчатая экстракция способствует десульфуризации с применением ИЖ [31]. Экстракционное обессеривание модельных и реальных образцов бензина с использованием ИЖ на основе солей имидазолия также подтверждают, что ключевыми факторами процесса являются количество стадий экстракции и объемное соотношение ИЖ/бензин. Эффективность удаления тиофеновых соединений при оптимальных условиях составила 95,2-96,1% [32]. Производные тиофена целесообразно извлекать из бензина алкилзамещенными фосфатами N-метилимидазолия, которые почти нерастворимы в топливе, однако растворимость топлива в ИЖ достаточно высокая (до  $\approx 267$  мг/г) [33]. Алкилфосфатные ИЖ на основе N-этилимидазолия демонстрируют высокую сероизвлекающую способность, незначительное влияние на составляющие топлива и простоту регенерации путем разбавления водой [34].

Установлено, что увеличение температуры ионных жидкостей способствует снижению вязкости ионных расплавов, сопровождающееся увеличением коэффициента диффузии и ростом электропроводности [35]. В серии наших работ [36-41] проведены исследования по подбору температурных и временных параметров, влиянию концентраций на примере модельных топлив (*n*-гексана с примесями бутилмеркаптана, бензилмеркаптана и тиофена). Показано, что оптимальный температурный режим экстракции лежит в диапазоне от 40 до 50 °С, соотношение *n*-гексан : ИЖ – 1:1, а время контакта от 20 до 25 мин. При использовании 1-бутил-3-метилимидазолий бромида оптимальное температурное окно экстракции составляет 50-80 °С.

Произведена оценка селективности 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората по отношению к другим сероорганическим соединениям [36]. Установлено, что максимальное извлечение каждого из компонентов достигается при соотношении: бутантиол-1, бензилмеркаптан и *n*-

бутилдисульфид за 20 мин при  $t = 40^\circ\text{C}$  и массовом соотношении модельное топливо: ИЖ = 1:1 извлечены на 26,4%, 37,9% и 30,6%, соответственно, этилсульфид за 30 мин при стандартных условиях и массовом соотношении 1:1 - 16,3%. При этом наибольшая остаточная концентрация примесей наблюдается в рафинате, содержащем менее полярный этилсульфид.

Изученные ИЖ являются эффективными экстрагентами по отношению к тиолам и обладают меньшей эффективностью по отношению к сульфидам. Анализ влияния аниона ионной жидкости показал, что наблюдается уменьшение поглощающей способности в ряду  $\text{VF}_4^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{PF}_6^-$ . Для катионов зависимость следующая:  $[\text{BMIm}]^+ \rightarrow [\text{BMPy}]^+ \rightarrow [\text{BPy}]^+$ .

Экстракционная способность  $[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{PF}_6$  уменьшается в ряду: ароматические меркаптаны  $\rightarrow$  дисульфиды  $\rightarrow$  алифатические меркаптаны  $\rightarrow$  сульфиды.

Влияние температуры эксперимента также существенно при экстракционной сероочистке. Произведена оценка влияния температуры (20, 25, 35, 45,  $55^\circ\text{C}$ ) на эффективность извлечения дибензотиофена из *n*-додекана (500 ppm) с помощью 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората [42]. Увеличение температуры с  $20^\circ\text{C}$  до  $35^\circ\text{C}$  повышает степень экстракции, однако дальнейший подъем температуры снижает эффективность процесса, что объясняется тем, что до  $35^\circ\text{C}$  подъем температуры вызывает снижение вязкости ионной жидкости, при этом формируется подвижный вязкий нижний слой. За счет этого переход дибензотиофена в фазу ионной жидкости становится легче. При подъеме температуры выше  $35^\circ\text{C}$  вязкость ИЖ уменьшается и, кроме того, увеличение температуры способствует снижению эффективности удаления дибензотиофена [43].

Изучение экстракционных свойств  $[\text{BMIm}]\text{VF}_4$  показало, что массовое соотношение топлива к растворителю, количество циклов использования ИЖ без необходимости регенерации, многократность экстракции, время контакта также, как и температура влияют на результативность удаления сернистых компонентов.



Один цикл экстракции при 30°C в течение 30 мин и массовом соотношении ИЖ: топливо = 1:1 ведет к снижению концентрации дибензотиофена в н-додекане до 73%. Увеличение циклов экстракции до 3 без регенерации ионной жидкости позволило достичь степени экстракции 97%.

Известно исследование экстракционных свойств ряда ионных жидкостей кислотного типа на основе кислот Льюиса и кислот Бренстеда, в частности, [BMIm]Cl/FeCl<sub>3</sub> и [BMIm]HSO<sub>4</sub> по отношению к сернистым соединениям, особенно производных тиофена. Установлено, что наиболее эффективными экстрагентами оказались кислоты Льюиса [44]. Также изучена экстракционная способность 11 ионных жидкостей – кислот Льюиса (кислотных жидкостей). Установлено, что FeCl<sub>3</sub>-содержащие ионные жидкости эффективно экстрагируют дибензотиофен из жидких углеводородных топлив. [BMIm]Cl/FeCl<sub>3</sub> является оптимальным экстрагентом, так как обеспечивает наибольший процент извлечения дибензотиофена из углеводородной смеси (75,6%). Выявлено, что увеличение алкильной цепи катиона кислотной ионной жидкости ухудшает экстракционную способность ионной жидкости. Экспериментальные данные показывают перспективность применения ионных жидкостей на основе железа для очистки топлив с содержанием серы менее 50 ppm [45].

Однократная экстракция кислотами Бренстеда ([BMIm]HSO<sub>4</sub>, [HMIm]HSO<sub>4</sub>) приводит к снижению концентрации тиофена на 25,5%, дибензотиофена – 30,6%. Китайские исследователи [46] показали, что применение [HMIm]HSO<sub>4</sub> при температуре 60°C, времени экстракции 60 минут и соотношении ИЖ: модельное топливо = 1:1, обеспечивают степень экстракции тиофена до 55,5%.

В работе [47] исследовано глубокое обессеривание (до 90%) систем кислота Льюиса – ионная жидкость, содержащих тетраалюминаты, в частности, с имидазолиевыми солями: [BMIm]Cl/AlCl<sub>3</sub>.

Добавление перекиси водорода в качестве окислителя позволяет увеличить степень очистки прямогонного бензина, а также модельных смесей

(*n*-гексан + *н*-бутил-тиол, *n*-гексан + тиофен). При очистке дизельной фракции (фр.180-350°C) установлено, что 10 мин процесса экстракции с использованием 1-*н*-бутил-4-метилпиридиний тетрафторбората обеспечивает степень извлечения 36%, при этом содержание серы общей снижается с 231 ppm до 147 ppm. Для фракций нк-120°C и 120-230°C с высоким содержанием сернистых примесей (2500 – 5000 ppm) степень экстракции существенно ниже и составляет 10-13%.

Наиболее применимыми для экстракции сернистых соединений серы из моторных топлив ионными жидкостями, как было отмечено выше, являются пиридиниевые и имидазолиевые соли. Холбри и его коллеги изучали влияние структурных особенностей ионных жидкостей на их способность извлекать вещества, имеющие в своем составе атом серы. Коэффициент распределения Нернста при экстракции дибензтиофена из додекана указывает на отличие влияния катионов различных классов (диметилпиридиний > метилпиридиний > пиридиний > имидазолий > пирролидиний), влияние анионов оказывает меньший эффект [48].

### **1.1.3. Экстракционные свойства ионных жидкостей на примере реальных топлив**

Современные промышленные процессы очистки газа от кислых сернистых компонентов (сероводорода и тиолов) основаны на их хорошей растворимости в ионных жидкостях. Улавливание газообразного H<sub>2</sub>S и различных тиолов в большинстве случаев в отсутствие оснований возможно за счет из взаимодействия с функционализированными ИЖ на основе пиридиния и аммония, имеющими акцепторную по Михаэлю группу [49]. Сероводород извлекают с применением различных солей алкилзамещенного имидазолия, которые, несмотря на сильные анион-катионные взаимодействия, обладают значительно большей абсорбционной способностью по отношению к H<sub>2</sub>S по сравнению с другими ИЖ. Растворимость H<sub>2</sub>S в основных или

протонных ИЖ увеличивается с повышением давления до 350 кПа и ослаблении анион-катионного взаимодействия, а уменьшается с увеличением температуры от 293 до 333 К и снижении свободного объема. Специфические взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$ -ИЖ могут изменять структуру поглотителя [50]. В качестве поглотителя применяют ИЖ, содержащие анион  $\text{FeCl}_4$ , которые более эффективны и экономичны по сравнению с процессом окислительной десульфуризации, протекающим в присутствии традиционных железосодержащих катализаторов. Такие ИЖ обладают рядом преимуществ: термическая стабильность, кислотность, низкие эксплуатационные расходы и потери обессеривающей жидкости [51]. Обширная база данных (1334 элемента; 2007–2016 гг.) по растворимости  $\text{H}_2\text{S}$  в различных ИЖ на основе имидазолия и аммония очень важна для проектирования, моделирования и анализа новых процессов очистки газа [52].

В настоящее время большинство экспериментов по удалению сернистых соединений проведено на модельных смесях. Исследование экстракционных свойств ионных жидкостей на примере реальных топлив – очередной этап исследований, отличный от модельных экспериментов тем, что для реальных топлив характерно содержание сернистых соединений различного типа. Имидазолиевые ионные жидкости показывают хорошую экстракционную способность к извлечению ароматических сернистых соединений из моторных топлив [53]. В качестве возможного механизма экстракции предложен подход, который основан на формировании жидких клатратов при  $\pi$ - $\pi$  взаимодействии между ненасыщенными связями в гетероциклических сернистых соединениях и имидазолиевым кольцом ионной жидкости. Полярность увеличивается, и энергия дисперсии  $\pi$ -электронов становится выше, когда размер сопряженного кольца сернистого соединения или алкилзамещенного имидазолия становится больше и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между имидазолиевым катионом ионной жидкости и экстрагируемым компонентом в данном случае становится сильнее.

Проведен сравнительный анализ 6 ионных жидкостей: *N*-бутил-пиридиния нитрат ( $[\text{BPy}]\text{NO}_3$ ), *N*-этил-пиридиния нитрат ( $[\text{EPy}]\text{NO}_3$ ), *N*-бутил-пиридиния тетрафторборат ( $[\text{BPy}]\text{BF}_4$ ), *N*-этил-пиридиния тетрафторборат ( $[\text{EPy}]\text{BF}_4$ ), *N*-бутил-пиридиния ацетат ( $[\text{BPy}]\text{Ac}$ ) и *N*-этил-пиридиния ацетат ( $[\text{EPy}]\text{Ac}$ ) в экстракционной сероочистке бензина. Показано, что  $[\text{BPy}]\text{BF}_4$  проявляет лучшие экстракционные свойства при селективной очистке от сернистых компонентов при стандартных условиях (степень экстракции – 45,5%). Очистка с использованием  $[\text{EPy}]\text{BF}_4$  оказалась наименее эффективной [54].

Показано, что применение *N*-бутил-пиридиния тетрафторбората ( $[\text{BPy}]\text{BF}_4$ ), *N*-гексил-пиридиния тетрафторбората ( $[\text{HPy}]\text{BF}_4$ ) и *N*-октил-пиридиния тетрафторбората ( $[\text{OPy}]\text{BF}_4$ ) эффективно для селективной очистки дизельного топлива от гетероциклических соединений серы тиофенового ряда при стандартных условиях. Отмечено, что структура и размер катиона ионной жидкости в значительной степени влияет на ее способность к поглощению сернистых компонентов, содержащихся в топливе. Экстракционная способность изученных ионных жидкостей уменьшается в ряду  $[\text{OPy}]\text{BF}_4 \rightarrow [\text{HPy}]\text{BF}_4 \rightarrow [\text{BPy}]\text{BF}_4$ . В идентичных условиях эксперимента селективность пиридиниевых ионных жидкостей по отношению к соединениям серы изменяется в ряду дибензтиофен > бензтиофен > тиофен [55]. Использование *3*-метил-пиридиниевых ионных жидкостей может применяться в качестве дополнительного процесса гидроочистки.

Экстракционная очистка бензина и дизельного топлива от серы показала степень обессеривания 55,8% и 70%, соответственно. В качестве пояснения более низкой экстракционной активности по сравнению с модельным топливом авторы приводят аргумент о том, что реальные нефтепродукты содержат больше гетероциклических соединений, которые снижают способность  $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$  к извлечению сернистых соединений [56].

Использование ионных жидкостей в очистке мазута и других тяжелых фракций перегонки нефти и стабильного конденсата от сернистых примесей

можно выделить в отдельное направление исследований. Данный вопрос наиболее актуален в связи с высоким содержанием легких меркаптанов и сероводорода в этих нефтепродуктах при том, что мазут зачастую используется в качестве котельного или судового топлива, в связи с чем требуется минимизировать потенциальное воздействие токсичных примесей на человека при операциях налива и слива. Кроме того, для использования тяжелых фракций в качестве сырья для процессов каталитического крекинга также требуется обеспечить минимальное содержание серы.

Ионную жидкость после экстракции сернистых соединений возможно подвергнуть очистке и повторному использованию в качестве экстрагента.

Следует отметить, что дальнейшие превращения извлеченных сернистых реагентов в ионных жидкостях практически не рассматривались. Поэтому новым и актуальным направлением в исследованиях являются не только экстракционные процессы с использованием ионных жидкостей, но и последующие превращения извлеченных сернистых соединений в целях получения органических соединений серы с заданными свойствами.

Исследованы электрохимические свойства тиолов в ионной жидкости. Выявлено, что *N*-бутил-пиридиний тетрафторборат хорошо подходит для осуществления электрохимических превращений извлеченных сернистых примесей непосредственно в токопроводящем экстракте, что делает данные исследования перспективными в направлении разработки абсолютного нового процесса экстракции сернистых примесей из углеводородных сред и их использованию в синтезе ценных органических производных серы [57,58].

#### 1.1.4. Электрохимические процессы в ионных жидкостях

Электрохимический синтез промышленно- и биологически значимых соединений в последние годы приобретает все большее значение, что связано с высокой энергоэффективностью по сравнению с термическими методами. Электросинтез отличается атомэкономичностью, высокой селективностью, экологической безопасностью, возможностью регулирования выхода, состава и соотношения продуктов реакций и масштабирования при переходе процессов от модельных систем к промышленным установкам [59-63]. Экологически чистая среда – ионная жидкость, полярность и гидрофильность которой можно регулировать комбинацией катиона и аниона, является многообещающей альтернативой традиционным органическим растворителям. В результате использования ИЖ образование отходов значительно снижается, а переработка углеводородного сырья становится более чистым процессом. Применение ИЖ для конкретных задач, например, функционализации различных органических соединений, позволит сделать их не просто реакционной средой, а перспективными каталитическими системами [64]. Наряду с широкими аспектами применения ИЖ, как эффективных экстрагентов или катализаторов, они привлекают большое внимание при использовании в качестве электропроводящих сред для реализации новаторских подходов в органическом электросинтезе [65].

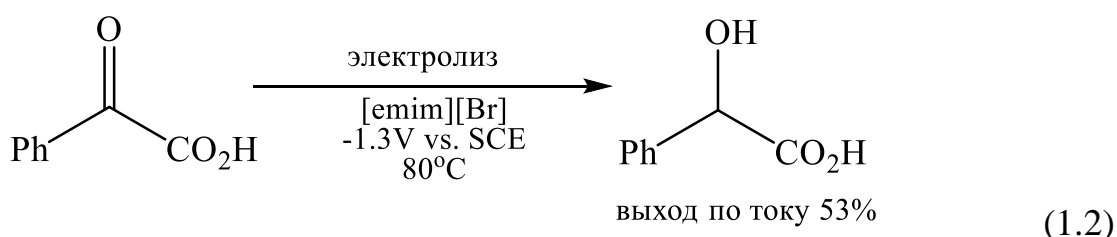
Отличительной особенностью ионных жидкостей является то, что они состоят из «свободных» носителей заряда в виде катионов и анионов, что указывает на перспективы их использования в электрохимических процессах и технологиях, в частности, при производстве источников тока, аккумуляторов, электрохромных и фотоэлектрических приборов. Также возможно их использование в качестве электролитов процессов осаждения и очистки металлов, электровосстановления органических и неорганических веществ [66].

Один из основополагающих принципов «зеленой» химии – применение безвредных вспомогательных веществ для синтеза в случае если нельзя минимизировать или отказаться от их использования [67]. Широкий интервал существования ИЖ в жидком состоянии, низкая воспламеняемость, высокая сольватирующая способность катионов и анионов различной природы, а также хорошая электропроводность делает их привлекательными для применения в электросинтезе. При замене органической среды на ИЖ исключается применение одного из самых дорогих материалов в электросинтезе – индифферентного фонового электролита. Нейтральные ИЖ широко используются для реализации различного типа коммерчески важных химических реакций: изомеризация жирных кислот, крекинг полиэтилена, реакции Дильса-Альдера, нуклеофильного замещения  $S_{N2}$  и Фриделя-Крафтса [68]. Реакции радикального присоединения тиолов к кратным С-С связям проводят достаточно успешно в типичных ИЖ – гексафторфосфате и тетрафторборате алкилзамещенного имидазолия (25-100 °С, УФ-излучение) и хорошей рециркуляции среды [69]. На сегодняшний день хорошо изучены широко применяемые в качестве растворителя и электролита для проведения электросинтеза ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония, пирролидиния, пиперидиния и имидазолия с анионами  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ . Превращения в данной среде происходят благодаря редокс-процессам через генерирование промежуточных ион-радикалов соединений, причем, катионы ИЖ в значительной степени стабилизируют анион-радикалы. Относительная стабильность промежуточных соединений в ИЖ приводит к образованию специфических продуктов реакции с более высокими выходами [70]. Как правило, в ИЖ на основе солей пиридиния (имидазолия) электрохимические реакции с участием органических соединений, реализуемые через стадию одноэлектронного переноса, протекают на Pt-электродах при комнатной температуре. В данном случае кинетические закономерности совпадают с аналогичными процессами в органических полярных растворителях (ацетонитриле, этаноле) [71]. В области электрокатализа в ИЖ имеются огромные возможности для

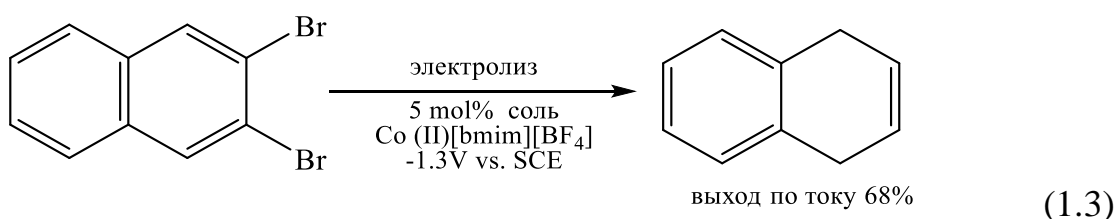
исследования, причем методы физико-химического анализа подтверждают, что механизм превращений одинаков с применением классического молекулярного растворителя, например, DMFA [72, 73].

Так, экстракционно-вольтамперометрический подход использован при определении катехоламинов с применением ионных жидкостей [74,75]. При этом изучено только определение катехоламинов, но не их дальнейшие реакции в ионных жидкостях. Редокс-процессы окисления хинонов и метилзамещенных ароматических соединений в альдегиды в имидазолиевых ионных жидкостях также рассмотрены в работах [76, 77]. Также известны эксперименты по исследованию электрохимических свойств ферроцена в оливковом масле с добавлением ионной жидкости [78].

При электрохимическом восстановлении бензоилформионовой кислоты в бромиде 1-этил-3-метилимидазолия получена миндальная кислота с выходом до 91%:

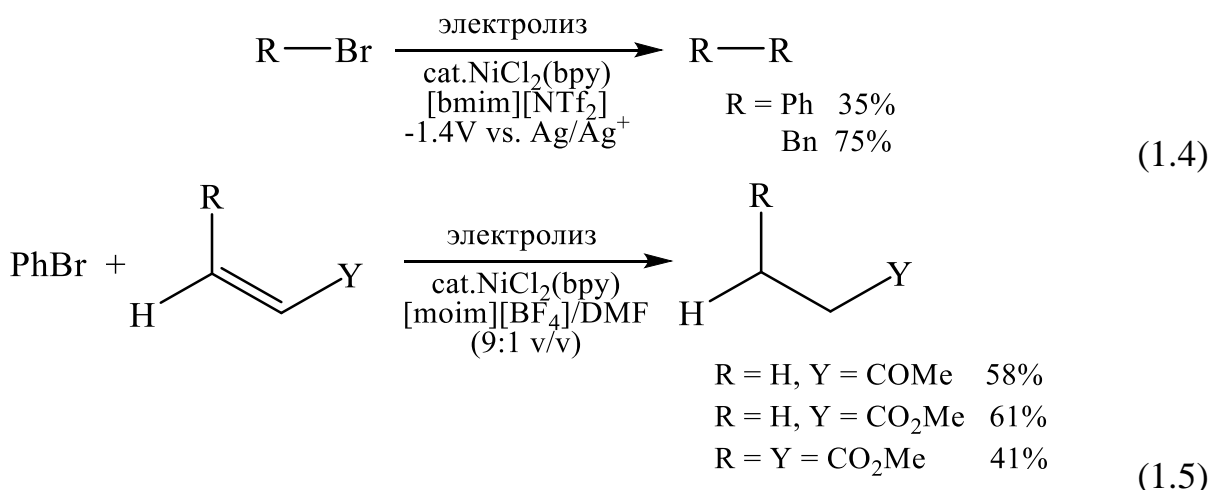


Рассмотрены реакции дегалогенирования органических дигалогенидов в присутствии кобальтсодержащего металлокомплекса в качестве электровосстановления в ионных жидкостях:

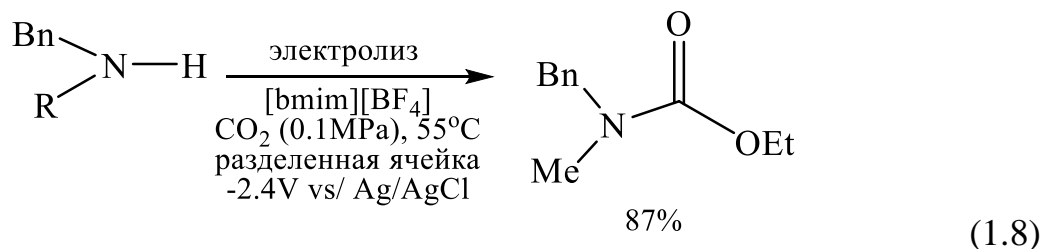
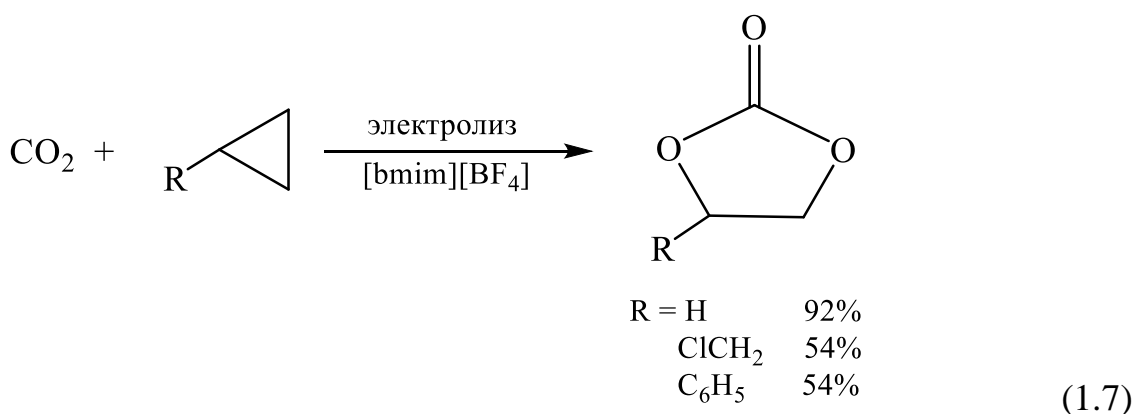
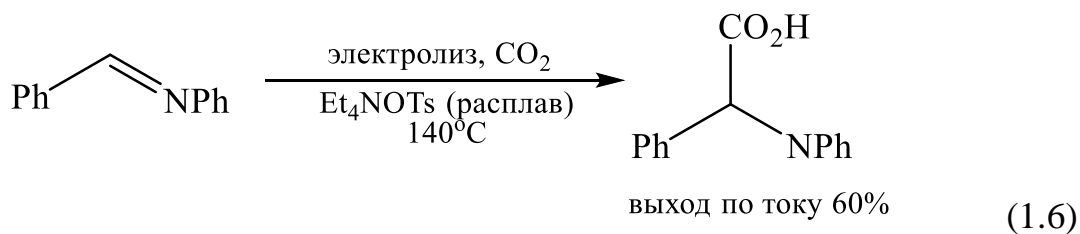


Электросинтезы с металлокомплексами в ионных жидкостях могут эффективно протекать с образованием соответствующих продуктов с С-С связями:





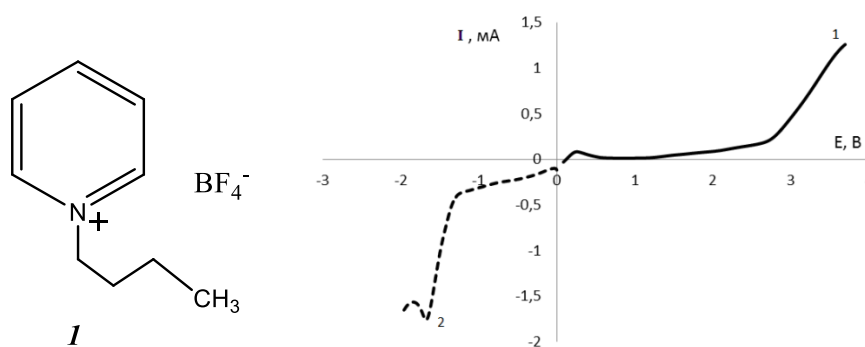
Исследование ионных жидкостей в качестве реакционной среды для электровосстановительного карбоксилирования с использованием в качестве реакционной среды ионных жидкостей позволяет получать карбоксильные соединения с высокими выходами:



Изучены реакции электрохимического фторирования органических соединений и эпексидирования олефинов, а также реакции TEMPO-

медиаторного окисления спиртов до карбонильных соединений в среде ионных жидкостей [79].

Величина «электрохимического окна», как разности анодного и катодного потенциалов окислительно-восстановительного процесса фонового электролита, является одной из важных характеристик растворителя, применяемого для электрохимических исследований [80]. Так, «электрохимическое окно» ионной жидкости N-бутил-пиридиний тетрафторбората составляет 5.1 В (рис. 2).



**Рисунок 1.2.** - Электрохимическое «окно» N-бутилпиридиний тетрафторбората

Большая величина электрохимического «окна» ионных жидкостей позволяет проводить электролизы и электрохимический контроль хода реакций в широком диапазоне значений потенциалов (при потенциале выше 2 В), что не всегда возможно при использовании традиционных растворителей и фоновых электролитов из-за их ранней разрядки. При этом допустимое содержание ацетонитрила или хлористого метилена позволяет снизить вязкость среды и увеличить скорость диффузии реагирующих веществ в растворе.

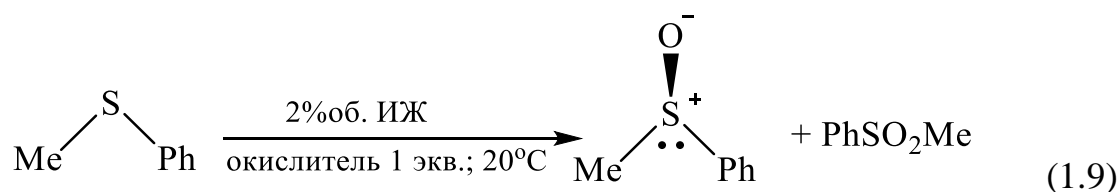
Для ряда ионных жидкостей определены значения электрохимических «окон», характеризующие разность анодного и катодного потенциалов окислительно-восстановительных процессов ИЖ [81].

Ионные жидкости часто рассматриваются в качестве альтернативы летучим органическим соединениям, используемым в качестве растворителей

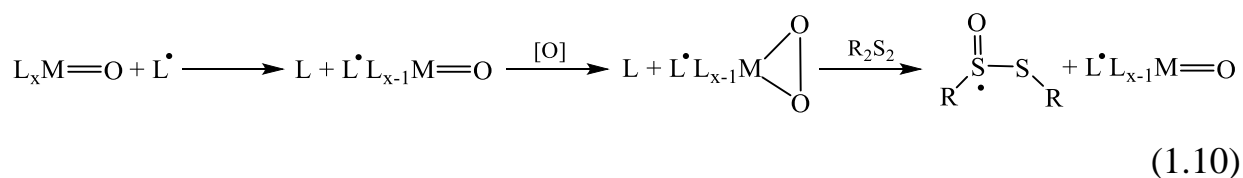
в органическом синтезе. Однако по причине их высокой вязкости ИЖ не позволяют быстро доставлять реакционные частицы к субстратам. Но данную проблему возможно обойти, добавляя некоторое количество апротонного растворителя, достаточное для снижения вязкости среды и ускорения реакции. Было изучено влияние добавок органических растворителей на изменение вязкости и электропроводности ИЖ. Последние исследования показали, что «чистые» ИЖ на основе солей имидазолия являются надмолекулярными полимерными структурами с высокой степенью самоорганизации. При смешении ИЖ с различными растворителями можно получить наноструктурированный материал с полярными и неполярными областями [82]. Добавление органического растворителя способствует сольватации катионов и анионов, происходит их рассредоточение в объеме ИЖ, уменьшение вязкости и увеличение электропроводимости раствора. Добавка растворителя приводит к незначительному уменьшению ширины «электрохимического окна» ИЖ, при этом снижение вязкостных свойств ионной жидкости позволяет улучшить условия для проведения электролиза и облегчить транспорт заряженных реакционных частиц в токопроводящей среде.

На данный момент известно достаточно много работ по синтезу в среде ионных жидкостей, однако, исследований, связанных с получением органических соединений серы не так много [83,84].

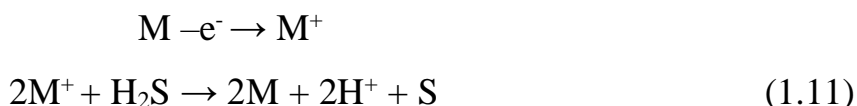
Для стереоселективного окисления сульфидов и дисульфидов используются ионные жидкости с хиральностью в катионе и анионе [85].



Использование пероксидов для окисления дисульфидов в среде хиральных ионных жидкостей позволяет получить тиосульфаты с выходом до 82%.



Для определения сероводорода [86-87] на микроэлектродах в качестве сенсоров возможно использовать медиаторы окисления (M): гидрохинон, N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамин и др.



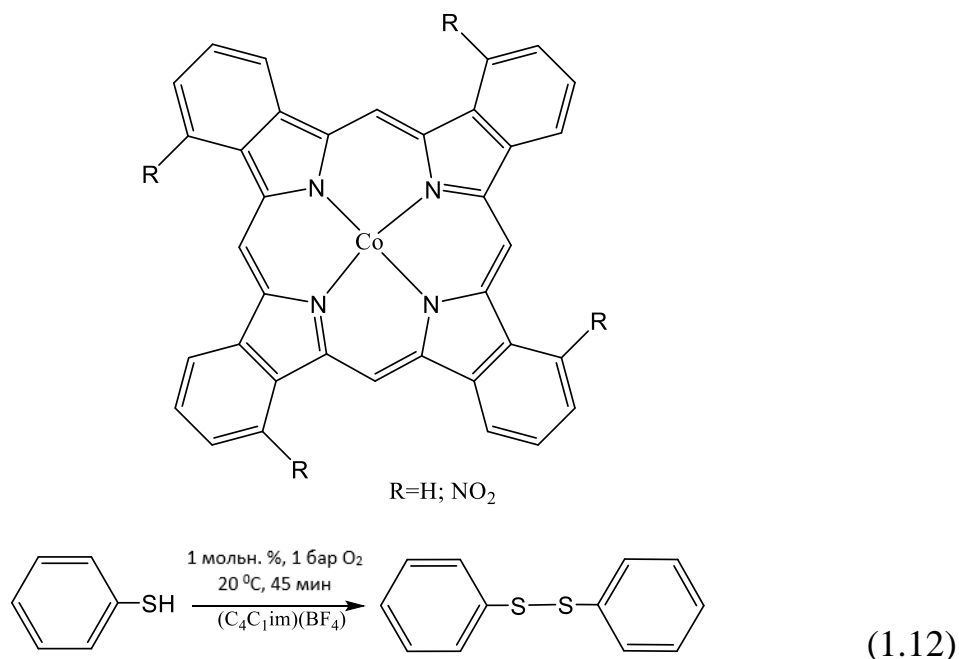
Использование ионных жидкостей в качестве рабочей среды для сенсоров сероводорода и легких меркаптанов позволяет увеличить чувствительность определения сернистых соединений по сравнению данными, полученными в водных средах.

Процессы трансформации элементарной серы и фосфора в неводных средах в присутствии ионных жидкостей были исследованы при действии УФ-излучения. Исследован эффект трансформации элементарной серы в меркаптаны в растворах бензола в присутствии ионных жидкостей под действием ионизирующего излучения [88]. Экспериментально установлено, что в бензольных растворах элементарной серы в присутствии ИЖ ее радиационно-химическая трансформация сопровождается образованием тиофенолов, при этом скорость процесса выше, чем в их отсутствие.

Исследованы процессы трансформации элементарной серы под действием микроволнового излучения в присутствии ионных жидкостей. Образцы систем в специальных реакционных сосудах объемом 5 мл подвергались воздействию микроволнового излучения в течение разного периода времени (максимум до 2,5 ч), температура реакционной смеси составляла 433 К. При указанных условиях элементарная сера трансформируется в различные серосодержащие соединения, в частности, в присутствии бензола в тиофенолы [88].

Изучена реакция окисления ароматических тиолов, катализируемая фталоцианином кобальта, при стандартных условиях в среде имидазолиевой

ионной жидкости [89, 90], приводящая к образованию дисульфидов (выход 95-98%). Время реакции не превышает 45 минут.



При этом выход дисульфидов при окислении тиофенола при использовании фталоцианина кобальта в качестве окислителя в традиционных органических растворителях (ТГФ и ДМФА) составляет 58 и 82%, соответственно. Применение ионной жидкости позволяет увеличить выход дисульфида до 95% и сократить время реакции в 2-3 раза.

Приведенный концентрированный анализ ключевых публикаций, связанных с использованием ионных жидкостей для экстракции сернистых примесей из углеводородного сырья и возможностью проведения электрохимических трансформаций сернистых соединений в практически полезные продукты является мало изученным, но достаточно перспективным направлением исследований.

## 1.2. Очистка углеводородного сырья от кислых сернистых компонентов с использованием адсорбционных методов.

Удалению токсичных кислых серосодержащих соединений из углеводородного топлива уделяется значительное внимание, поскольку

данные соединения проявляют не только высокую токсичность и коррозионную активность, но и вызывают отравление катализаторов при промышленной переработке углеводородов. Постоянное ужесточение требований к минимизации содержания серы в моторных топливах [91,92] побуждает проводить новые разработки путей очистки углеводородного сырья от кислых сернистых соединений и совершенствовать существующие технологии процессов обессеривания. Коррозионноактивные высокотоксичные сероводород и алкантиолы содержатся в лёгких прямогонных фракциях, мазуте и остаточных продуктах вторичных процессов переработки высокосернистого углеводородного сырья или газового конденсата. В промышленности, удаление сернистых компонентов топлива осуществляется, преимущественно, методом гидроочистки. Данный способ весьма эффективен, но характеризуется значительным потреблением энергии и водорода. Гидроочистка позволяет значительно снизить содержание сернистых компонентов, однако в ряде случаев требуется доочистка топлив до нормативных значений с применением альтернативных энергосберегающих и экологически чистых методов, в качестве которых используется окислительное [93-96], экстракционное обессеривание [97-105], биодесульфуризация [106-109], ультразвуковая [110–116] и адсорбционная очистка [118-119]. Следует отметить, что поиск нового типа поглотителей кислых сернистых компонентов, вызывающих коррозию и дезактивацию катализаторов, не теряет своей актуальности в настоящее время. Адсорбционная сероочистка за счет своей доступности, простоты технологии, низкого уровня эксплуатационных и капитальных затрат и отсутствия взрывоопасного водорода может использоваться на нефтеперерабатывающих заводах любой мощности.

Эффективность адсорбционной десульфуризации зависит от свойств адсорбента: адсорбционной способности, селективности, способности к регенерации.

Учитывая перспективность применения адсорбционных методов для удаления сернистых примесей из углеводородного топлива, большое внимание уделяется разработке новых эффективных адсорбентов. В последние годы значительное место в современной научной литературе отводится мезопористым материалам и их композитам, применяемым в качестве адсорбентов сероводорода и тиолов [120-121]. При всех положительных сторонах мезопористых адсорбентов следует учитывать проблему их низкой коммерческой доступности, которая обусловлена многостадийным синтезом, либо высокими энергетическими затратами. Для увеличения эффективности всех типов адсорбентов применяются методы модификации поверхности, такие как кислотная активация, окисление, пропитка солями моно- или биметаллов переходного ряда [122].

Модификация поверхности пористых материалов органическими или неорганическими функциональными группами позволяет варьировать физико-химические свойства адсорбента и реакционную способность поверхностного слоя. Композиции, включающие соли переходных металлов (Zn, Fe) и водорастворимые альдегиды [123], а также карбоксилаты данных металлов (ацетаты и формиаты) [124-127] проявляют положительный эффект в результате использования их в качестве модификаторов пористых носителей при удалении сероводорода и низших тиолов из газовых смесей. Нами ранее было показано [128-130], что комплексы переходных металлов (Ni, Cr, Pt, Pd) с редокс-лигандами хиноидного типа способствуют окислительной активации сероводорода и тиолов до соответствующих катион-радикалов. Последующая димеризация сероцентрированных радикалов ведет к получению полисульфанов из сероводорода, а также симметричных диалкилдисульфидов на основе тиолов. Указанные редокс-катализаторы способны регенерироваться при действии кислорода воздуха.

Для удаления сероводорода из газов и топлив также предлагаются композитные сорбенты из оксидов металлов и пористых сорбентов, таких как активированный уголь [131-136], мезопористый кремнезем [137], цеолиты

[138-139]. Данные сорбенты с пористой структурой имеют высокую площадь поверхности и большой объем пор, что позволяет обеспечить значительную адсорбционную способность, а оксиды металлов, взаимодействуя с сероводородом, образуют сульфиды металлов. Поиску новых подходов к модификации подобных материалов для увеличения их селективности, стабильности, адсорбционной способности и возможности повторного использования уделяется значительное внимание [140-142].

Так, в работе [143] была синтезирована серия бифункциональных адсорбентов ZnO-MgO/активированный уголь для удаления  $H_2S$  при температуре окружающей среды, в динамических анаэробных условиях. Синтез бифункциональных адсорбентов проводился методом пропитки водным раствором  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с различным молярным соотношением Zn/Mg, с последующей сушкой при  $30^\circ C$  и прокаливанием в атмосфере азота при  $350^\circ C$ . Фазовый состав поверхности до и после адсорбции оценивали с помощью рентгенодифракционного анализа. Доказано, что при прокаливании происходило полное разложение нитратов на оксиды металлов. Анализ изотерм адсорбции показал, что осажденные оксиды металлов уменьшают пористость адсорбента. Было установлено, что увеличение молярной доли MgO приводило к уменьшению площади поверхности и пористости адсорбента, за счет блокировки микропор оксидом MgO, и увеличения коэффициента мезопористости. Анализ рентгенограмм поверхности адсорбентов после адсорбции доказывает протекание реакции между ZnO и  $H_2S$ , а также отсутствие реакции между MgO и  $H_2S$  при комнатной температуре. Спектральными методами установлено образование ZnS, S и сульфатов при удалении сероводорода. Наличие сульфатов объясняется каталитическим окислением сероводорода. При варьировании молярного соотношения оксидов магния и цинка была достигнута высокая степень удаления сероводорода (113,4 мг/г) сорбентом. Такая эффективность удаления сероводорода связывается с основностью MgO. Введение MgO



наряду с ZnO повышает основность адсорбента и способствует диссоциации сероводорода, что способствует химической адсорбции на активной фазе ZnO и каталитическому окислению H<sub>2</sub>S до элементарной серы. Ранее было показано, что окисление сероводорода предпочтительно происходит в микропорах, а химическая адсорбция в мезопорах [144].

В работах [145-146] показана эффективность цеолита, модифицированного оксидом цинка для удаления H<sub>2</sub>S при низкой температуре из газового потока. Приготовление адсорбента проводилось методом пропитки раствором нитрата цинка определенной концентрации для получения 10, 20 и 30 % мас. ZnO на цеолите, с последующей сушкой при 105°C и прокаливанием на воздухе при 300°C. Химический состав модифицированных оксидом цинка цеолитных каркасов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что оптимальная концентрация ZnO соответствует 20 % масс., так как дальнейшее увеличение концентрации приводит к разрушению структуры цеолита. Анализ изотермы адсорбции после модификации оксидом цинка цеолита показал уменьшение площади поверхности и объема микропор цеолита, что свидетельствует о присутствии оксида цинка в пористой структуре цеолита и в области внешней поверхности. Исходя из адсорбционно-десорбционных свойств N<sub>2</sub> предполагается, что увеличение концентрации ZnO влияет на размеры пор цеолита.

Получены смешанные адсорбенты [147-148] на основе высоко дисперсного ZnO-CuO, нанесенного на промышленный активированный уголь методом пропитки водными растворами нитратов металлов, с последующей термообработкой при температуре 250°C в потоке инертного газа. Концентрация металлов (Zn, Cu) в модифицированном адсорбенте составляла 10% мас., тогда как относительное содержание Zn и Cu варьировалось, включая адсорбент модифицированный оксидом цинка и оксидом меди.

По сравнению с немодифицированным активированным углем все сорбенты, модифицированные чистыми и смешанными оксидами, проявляли значительно лучшие адсорбционные свойства. В частности, было показано, что сорбент с эквимолярным количеством CuO и ZnO превосходит оба аналога, содержащие 100% Zn или Cu по ёмкости серонасыщения и кинетике сорбции, а также был обнаружен очевидный синергический эффект между двумя оксидами металлов. Из результатов эксперимента следует, что сульфаты Zn и Cu образуются с высокой скоростью в основном на начальном этапе химической адсорбции.

Чжан и коллеги [149-150] синтезировали мезопористые углеродные сферы, которые были модифицированы MgO. Модификация адсорбента включала пропитку водным раствором  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с последующим прокаливанием при  $400^\circ C$  и термообработкой в азоте. Кроме того, были получены адсорбенты, модифицированные неорганическими солями и щелочами, методом пропитки, за исключением термической обработки. Морфология поверхности сорбента характеризуется сферической формой и гладкой поверхностью, без дефектов. После пропитки адсорбента наблюдается снижение пористости за счет заполнения пор более тяжелыми неорганическими солями или оксидами. Адсорбцией  $N_2$  доказано, что все образцы сохраняют значительные мезопористые структуры с высоким объемом пор. Большой объем пор может служить для адсорбции продуктов сероочистки, что способствует увеличению адсорбционной ёмкости сорбентов. Анализ адсорбционной способности сорбентов, модифицированных неорганическими солями и щелочами, показал высокую способность к десульфуризации  $H_2S$ . Сорбционная способность почти в 4-6 раз выше чем у промышленных сорбентов на основе активированного угля [151-152]. Было высказано предположение, что  $H_2S$  сначала диссоциирует на  $HS^-$  во влажной среде на поверхности углерода, а затем ионы  $HS^-$  окисляются радикалами кислорода до элементарной серы. В качестве сорбента  $H_2S$  при  $100^\circ C$  в работе [153] использовались функционализированные железом

углеродные нановолокна. Модификацию углеродных нановолокон проводили методом пропитки водным раствором  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Количество металла в конечном продукте составило 20 % мас. Повышение температуры от  $100^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$  характеризуется увеличением адсорбционной способности по отношению к сероводороду.

В работе [154] изучены синергетические эффекты в композитах оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оксигенированного пористого углерода (ОРС) при удалении  $\text{H}_2\text{S}$  при комнатной температуре. Были получены два типа композитных образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - ОРС смешанные механическим и химическим путем. Оба типа композитов были испытаны на эффективность поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  в условиях окружающей среды, и было проведено исследование синергетических эффектов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ОРС. Образцы, полученные механическим смешиванием компонентов, показали более низкую поглощающую способность  $\text{H}_2\text{S}$ , по сравнению с адсорбционной способностью чистых  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ОРС, что указывает на отрицательный синергетический эффект. Образцы композитов, полученные химическим путем, обладают положительным синергетическим эффектом и демонстрируют максимальную поглощающую способность (95%).

Загрузка оксидов металлов или смешанных оксидов металлов в пористые структуры сорбентов повышает адсорбционную способность  $\text{H}_2\text{S}$  даже при низких температурах за счет образования сильной связи металл-сера. Однако, чрезмерная загрузка оксида металла приведет к блокированию пор или агрегации частиц и снижению эффективности десульфурации. Таким образом, разработка более эффективных пористых материалов, содержащих большие пустоты или каналы для загрузки активных центров, без потери пористости адсорбента, имеет решающее значение для достижения лучшей газотвердой реакции и избежания сопротивления диффузии  $\text{H}_2\text{S}$ . Следует отметить, что существует серьезная проблема в поиске пористого сорбента, обладающего всеми желаемыми характеристиками, включая высокую адсорбционную способность  $\text{H}_2\text{S}$ , значительную селективность и полную

регенерационную способность. При этом, нужно учитывать тот факт, что в большинстве случаев при модификации пористых сорбентов оксидами металлов требуются высокие температуры.

Растворимые в углеводородных средах хелатные соединения металлов применяют в качестве поглотителей сероводорода, связывая серу в комплекс или сульфид. Общее содержание серы при этом не меняется, но уменьшается токсичность и коррозионная активность. Комплексообразователем в таких соединениях являются цинк (II) или железо (III), в роли карбоксилатных групп - нитрилотриуксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, полиаминодисукциновая кислота или глюконовая кислота [155]. В том случае, когда металл находится в высшей степени окисления - происходит окисление сероводорода до серы [156]. В работе [157] сообщается о быстродействующем жирорастворимом поглотителе  $H_2S$  на основе карбоксилатов цинка и железа, которые впрыскиваются в виде раствора в углеводородное сырьё. Эффективность этого метода была показана при очистке нефти от сероводорода. Карбоксилат цинка получен из длинноцепочечной жирной кислоты, повышающей его растворимость. При этом карбоксилат цинка реагирует с  $H_2S$  с образованием тонких транспортируемых в масляной фазе дисперсий  $ZnS$ :



В литературе содержится значительно меньше информации о применении карбоксилатов металлов для очистки углеводородных смесей от меркаптановых примесей по сравнению с очисткой от сероводорода. Так, в работе [158] предлагается использовать для удаления сероводорода, меркаптанов, сульфидов и других серосодержащих соединений из нефти и углеводородных газов карбоксилатов (октоатов, додеканоатов, нафтенатов) переходных металлов, из группы  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ca$ ,  $Mn$  и их смесей.

В последние годы интенсивно ведутся работы по применению в качестве адсорбентов различных соединений [159-160], в том числе сернистых примесей углеводородных топлив [161-162], металлоорганических каркасов

(МОК). Данный тип адсорбентов состоит из супрмолекулярных полимеров, в которые входят координированные органические молекулы-линкеры и металлокластеры или ионы. Привлекательность МОК связана с большой площадью поверхности, множеством топологий, проектируемой архитектурой и возможностью регулировки размера пор и химической модификации поверхности [163]. Для модификации МОК применяют прививку, пропитку, добавление функциональных групп в линкеры, а также создание композитных материалов. В качестве активных центров при хемосорбции сероводорода и тиолов используют ионы или атомы металлов. Большинство МОК изучены при удалении сероводорода и низших тиолов из газообразных сред. Так, в работе [164] для удаления газообразного метилмеркаптана ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) синтезированы и использованы металлоорганические каркасы на основе меди (MOF-199), которые продемонстрировали лучшие характеристики, чем коммерческие углеродные адсорбенты. Для исследования эффективности удаления серосодержащих соединений (диметилсульфида и этилмеркаптана) из газа [165] синтезированы адсорбенты Zn-MOF-74. Концентрация сернистых соединений на входе в реактор с неподвижным слоем адсорбента составляла  $200 \text{ мг/м}^3$ , а на выходе уменьшилась до 1% от исходного входного газа. Регенерация показала, что сульфид удаляется легче этилмеркаптана, что указывает на более сильное взаимодействие последнего с металлическим центром цинка. В данной работе образцы МОК необходимо активировать при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  с помощью азота высокой чистоты. Отмечается, что при использовании цеолитных имидазолатных каркасов (ZIFs), которые классифицируются как подкласс МОК, при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{S}$  наблюдалось разрушение каркаса [166].

Металлоорганические каркасы являются привлекательными материалами для удаления соединений серы посредством адсорбции, катализа или разделения. Тем не менее, практическая применимость МОК ограничена рядом факторов, включая потерю структурной целостности и ограниченную возможность повторного использования отработанных адсорбентов, низкую

термическую и химическую стабильность, например, по отношению к молекулам  $H_2O$ . Также недостатком является высокая стоимость производства МОК, препятствующая их крупномасштабному промышленному применению.

Характер взаимодействия между серосодержащими соединениями и поверхностью сорбента является ключом к пониманию процессов адсорбции сернистых соединений на поверхности сорбента. Однако, эффекты адсорбции сернистых соединений на поверхности оксида кремния, контролируемые термодинамические свойства границы раздела на каждом конкретном носителе, требуют отдельного исследования.

Современные квантово-химические расчеты, в основе которых лежит теория функционала плотности (DFT), являются мощным инструментом для изучения химических процессов, протекающих на поверхности твердых тел, позволяя получать данные о строении, энергетических характеристиках различных конфигураций адсорбата и природе взаимодействий между поверхностями и веществами, адсорбирующимися на ней [167-169].

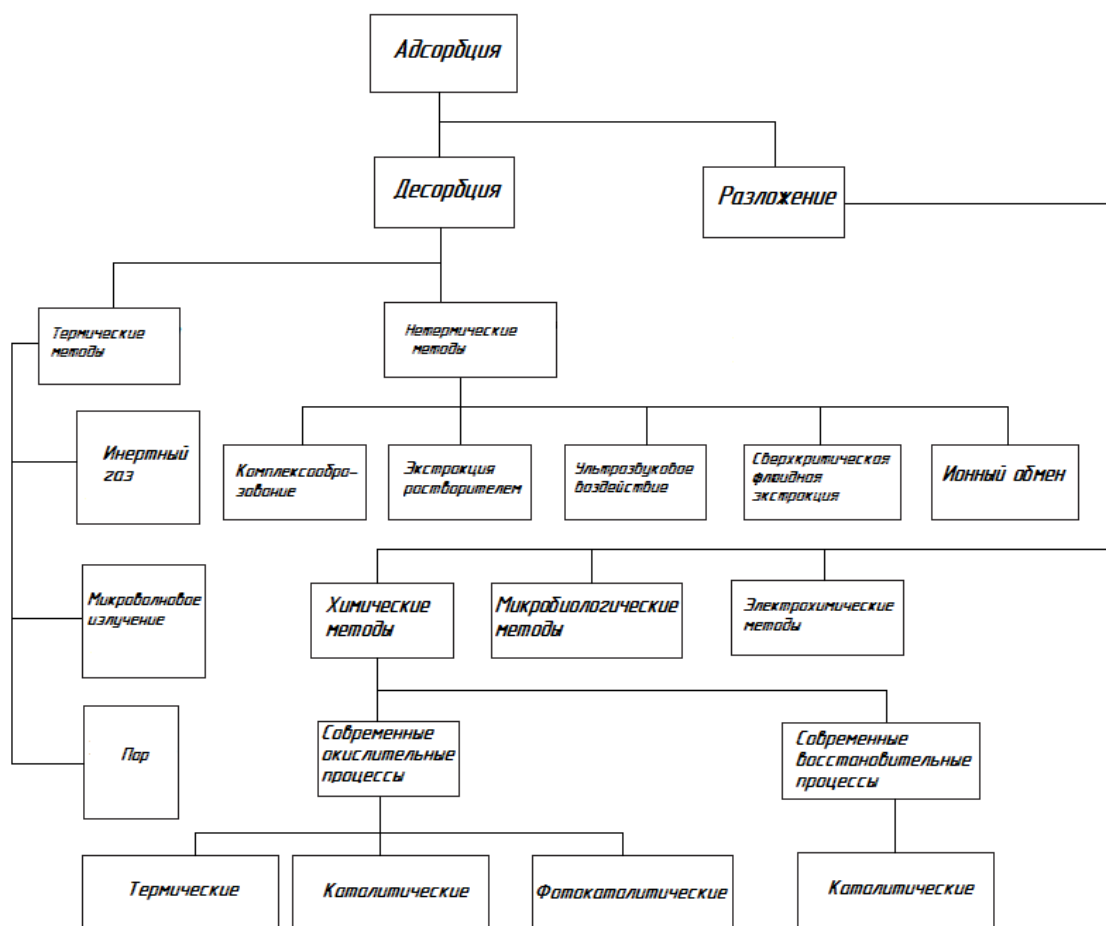
При анализе процессов, происходящих на поверхности адсорбентов, модифицированных переходными металлами, важным аспектом является изучение механизмов взаимодействия атомов этих металлов с поверхностными активными центрами.

За последние три десятилетия кластеры переходных металлов благодаря своей уникальной геометрической структуре, физическим, химическим, электронным и магнитным свойствам привлекли большое внимание в научно-технической области [170]. Системы переходных металлов, нанесенные на аморфный диоксид кремния, являются многообещающими материалами из-за их уникальной поверхностной химической активности. Несмотря на имеющиеся многочисленные исследования, механизмы взаимодействия переходных металлов с носителем для указанного типа материалов еще недостаточно изучены на молекулярном уровне.

В работе [171] были выполнены расчеты в рамках теории периодического функционала плотности для исследования взаимодействия между частицами Co, Ni или Cu (мономерами и кластерами) и поверхностью аморфного кремнезема. Показано, что геометрия, энергетическая стабильность и магнитные свойства разновидностей переходных металлов, осажденных на поверхности аморфного кремнезема, сильно зависят от количества групп MO-Si и, в некоторых случаях, от количества групп M-OH-Si, причем иногда возникает сильное воздействие на поверхность кремнезема, которое вызывает реорганизацию силанольных групп. Среди мономеров атом кобальт является наиболее стабильным на поверхности кремнезема, а среди кластеров наиболее сильно адсорбируется кластер Ni. В исследованиях [172-173], основываясь на подходе периодической концептуальной теории функционала плотности (сDFT), было получено фундаментальное описание механизмов адсорбции и реакционной способности отдельных атомов переходных металлов, нанесенных на полностью гидроксильированную аморфную поверхность диоксида кремния.

При оценке эффективности процесса адсорбционной сероочистки важную роль играет процесс регенерации. Экономическая эффективность десульфуризации зависит от числа циклов регенерации, экологических факторов (использование безопасных растворителей) и температурных значений. Основными целями регенерации являются десорбция адсорбированных соединений или их деструктивное разрушение и восстановление адсорбционной активности адсорбента. Как правило, процессам регенерации в литературе уделяется значительно меньше внимания, чем процессам адсорбции.

Основные типы регенерационных процессов следующие: термические, химические, ультразвуковые и микроволновые, микробная регенерация, озонирование, электрохимическое окисление [174] представлены на схеме 1.1:



**Схема 1.1.** - Основные типы регенерационных процессов.

Однако приведенные методы регенерации при адсорбционной сероочистке не всегда эффективны. Наиболее распространены термический и химический подходы.

При термической регенерации используются высокие температуры (от 100 до 1000°C). При этом важную роль играет термическая стабильность адсорбента. В случае микропористого угля [175] для каждого цикла адсорбционно–термической регенерации наблюдается снижение на 5-15 мас.% слоя активированного угля с последующей потерей адсорбционной способности. В некоторых случаях адсорбированный сероводород удаляется при более высокой температуре от 50°C [176]. Тем не менее, при термической обработке устойчивых цеолитов можно достичь почти 100% регенерации поверхности адсорбента [177-180]. Недостатками данного метода являются образование токсичных отходов, требующих дополнительной системы их



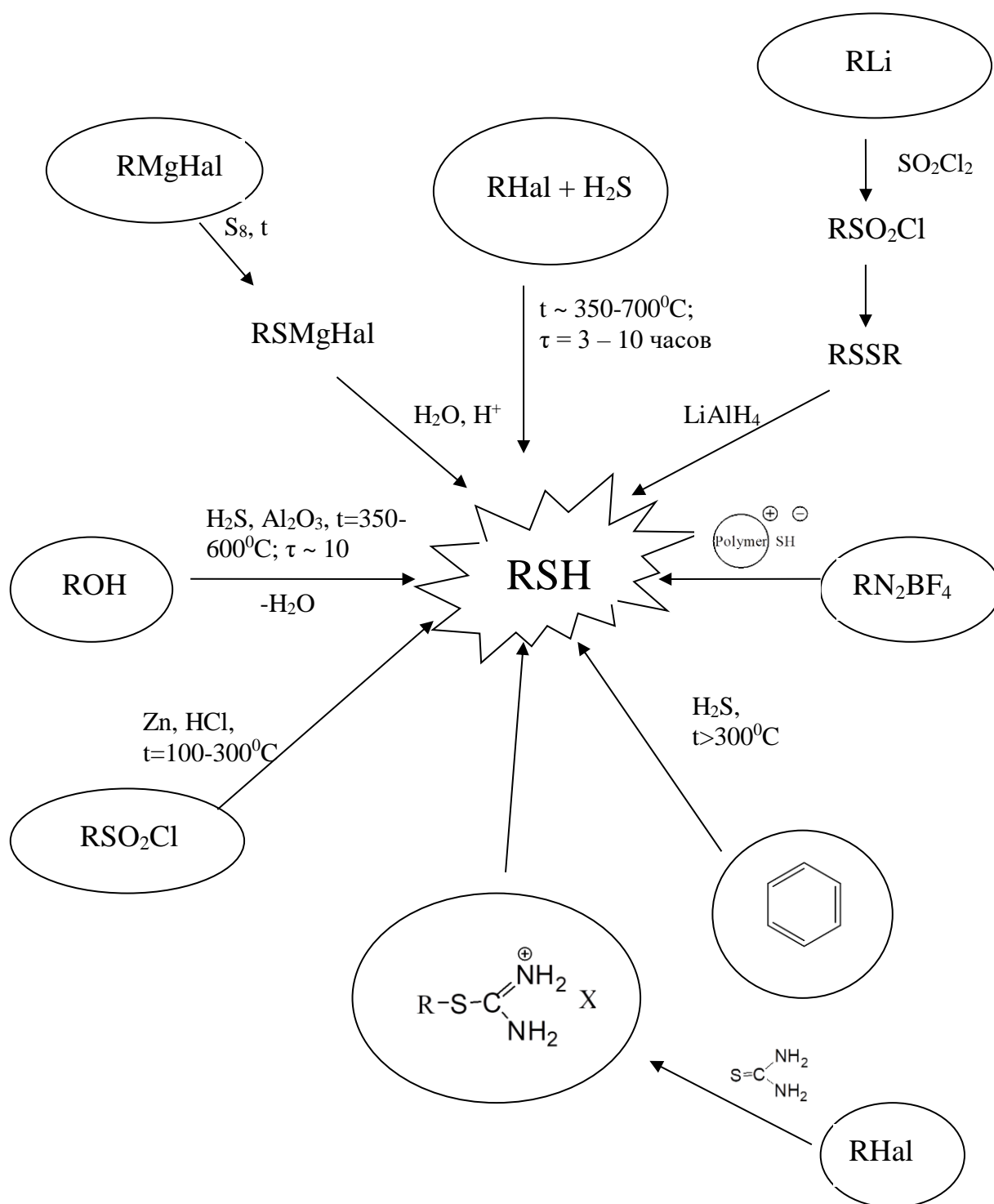
поглощения, применения коррозионно- устойчивого оборудования, высокий риск возникновения детонации и горения в системе регенерации адсорбента при повышенных температурах. Наличие высокотемпературного процесса делает процесс регенерации дорогостоящим, и даже вовсе экономически невыгодным.

Химическая регенерация адсорбентов связана с десорбцией адсорбата при использовании определенных растворителей и/или химических соединений в растворах или путем разложения адсорбированных соединений с использованием химических веществ. Как правило, при химической регенерации адсорбенты непосредственно промываются различными растворителями, такими как этанол, метанол, толуол, дихлорметан и т.д. Метод считается экологически чистым, так как не способствует образованию в газообразном состоянии  $H_2S$  и  $SO_x$  [181]. Промывка растворителем производится для удаления других загрязняющих веществ и компонентов топлива из отработанных адсорбентов. Растворитель может содержать полярное соединение (ацетон, спирты (изопропанол, метанол, этанол и, метилхлорид, этилацетат, и их комбинации) и/или неполярное соединение (гексан, гептан, метилциклопентан, пентан, бензол, толуол, циклогексан и их комбинации) [182]. Практически отсутствуют работы, в которых указан в качестве регенерирующего агента кислород воздуха. Мы в своем исследовании использовали при регенерации адсорбентов, модифицированных комплексами переходных металлов с редокс-активными лигандами регенерацию кислородом воздуха при комнатной температуре [183].

Литературный анализ современных адсорбентов для удаления кислых сернистых компонентов из углеводородного топлива демонстрирует перспективность поиска новых доступных носителей и модификаторов, способных не только эффективно удалять сернистые токсиканты, но и, по возможности, не создавать новых отходов в виде массы отработанных носителей.

### **1.3. Получение сероорганических соединений с применением химических и электрохимических подходов.**

Сернистые соединения являются одними из наиболее проблемных компонентов, присутствующих в нефти и газоконденсате, которые имеют негативное влияние на производительность процессов нефте- и газопереработки, а также во время хранения, транспортировки и разделения сырья. Рост потребления энергии, особенно ископаемого топлива, ведет к увеличению вредных продуктов, вызывающих опасную экологическую ситуацию и повышающих риск ущерба здоровью человека [184, 185]. Сернистые соединения, содержащиеся в нефти, газовом конденсате и природном газе являются доступной сырьевой базой для получения широкого класса сероорганических соединений. Интерес к органическим соединениям серы продиктован применением их в производстве оптических и полупроводниковых материалов, красителей, антикоррозионных добавок, полимерных материалов, защитных покрытий, одорантов газа, ароматизаторов пищевых продуктов, лекарственных препаратов [186-189] и т.д. Для получения сероорганических соединений используются разнообразные химические превращения, протекающие по ионному или радикальному механизмам. Чаще всего сернистая функционализация органических соединений протекает через реакции нуклеофильного замещения, либо путем присоединения сероводорода и тиолов к кратным связям. В любом случае требуется наличие уходящих функциональных групп и достаточно высоких температур, либо агрессивных реагентов (схема 1.2).



**Схема 1.2.- Основные механизмы получения тиолов**

Особенно трудно и с очень невысоким выходом протекают реакции прямого введения тиольной/алкильтиольной группы в незамещенные ароматические или алициклические соединения. В частности, газофазная реакция бензола с сероводородом при 500–900 С в присутствии угольного катализатора с его неподвижным или движущимся слоем [190] приводит к образованию тиофенола с выходом 2-5%.

В последнее время особое значение приобретают экологически чистые экспресс-методы, требующие минимального расхода реагентов и благоприятного температурного режима. Таким характеристикам полностью соответствуют электрохимические синтезы органических соединений.

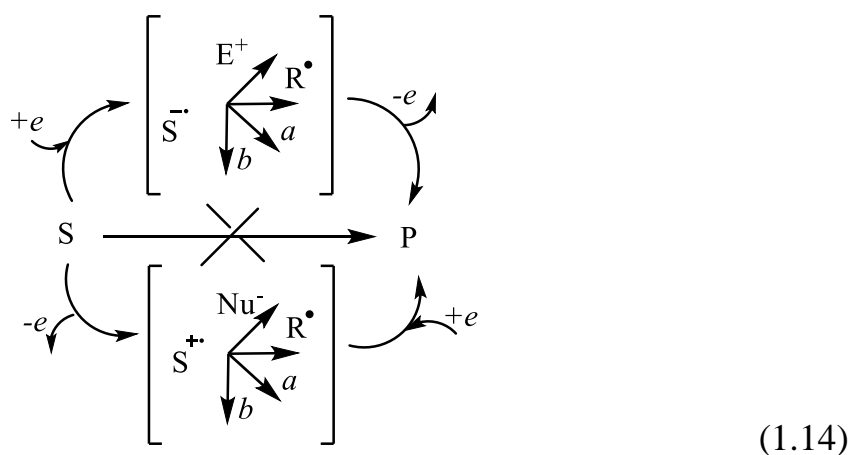
### **1.3.1. Электрохимическая активация «малых» сернистых молекул**

Электрохимический синтез промышленно и биологически значимых соединений в последние годы приобретает все большее значение, что связано с высокой энергоэффективностью по сравнению с термическими методами. Электросинтез отличается атомэкономичностью, высокой селективностью, экологической безопасностью, возможностью регулирования выхода, состава и соотношения продуктов реакций и масштабирования при переходе процессов от модельных систем к промышленным установкам [191-195]. В настоящее время промышленный неорганический синтез значительно более распространен в мире по сравнению с электросинтезом органических соединений, однако целесообразность последнего и несомненные преимущества приводят к неуклонному внедрению его в производство [196-199]. Современная методология проведения научных электрохимических лабораторных исследований и осуществления ряда электросинтезов в промышленных условиях представлена в замечательной монографии Ю.Г. Будниковой [200].

Поскольку тематика данного исследования связана с вовлечением сероводорода и тиолов в синтез органических соединений серы в настоящем разделе приведены наиболее используемые подходы к получению данных соединений. Взаимодействия сероводорода и тиолов  $H_2S$  с органическими соединениями достаточно подробно исследованы [201-204]. Атом серы в  $H_2S$  и тиолах выполняет роль активного реакционного центра с относительно высокой стабильностью C-S-связи, способной расщепляться под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов. Подобные реакции, как правило, протекают в несколько стадий, включают наличие минорных направлений, что снижает выход конечных продуктов [205].

Для увеличения реакционной способности реагирующих молекул используются традиционные методы, связанные с введением в структуру соединений легко уходящей группы, что характерно в основном для гетеролитических процессов, либо применяют каталитические процессы, в том числе биокаталитические. При гомолитической активации связи используется термолиз, радиолиз, фотолиз.

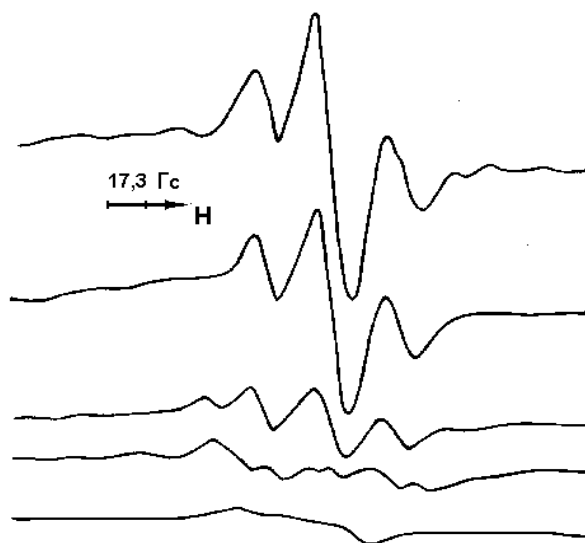
С появлением работ по одноэлектронному переносу в органических реакциях [206-208] стало очевидно, что перевод молекул в ион-радикальное состояние резко увеличивает их реакционную способность. При проведении синтезов с участием «малых молекул», к которым относятся сероводород и низшие тиолы, активация связей может быть реализована при воздействии электромагнитного излучения или потока частиц (электронов, протонов, нейтронов и др.), либо за счет координации на металлоцентре и последующего переноса электрона, при действии химических окислителей/восстановителей или действия электрода (анода/катода). При этом происходит переход молекул в более реакционноспособные формы с меньшей энергией связей, чем в исходном состоянии. Межъядерные расстояния увеличиваются, время жизни таких активированных молекул очень мало, что приводит к их распаду и образованию новых активных частиц [209-210], вступающих во взаимодействие друг с другом, с растворителем, с материалом электрода, либо с различными субстратами [211-213]:



S – субстрат, Nu – нуклеофил, E – электрофил, P – продукт реакции;  
a – окислительно-восстановительная реакция; b – диспропорционирование и др.

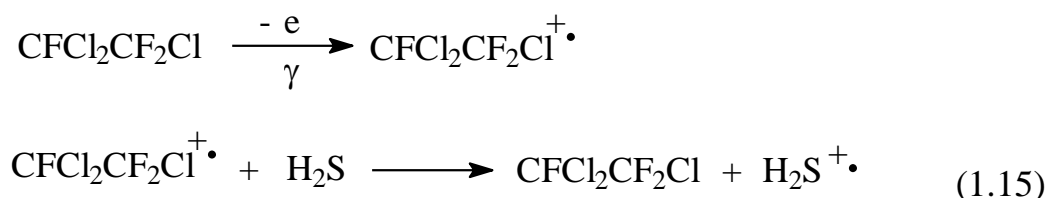
Новым подходом проведения реакций с участием сероводорода было использование окислительной активации достаточно инертной в обычных условиях молекулы сероводорода. Первые данные были опубликованы в 1996 г. [214]. Спустя 3 года появилась теоретическая работа Мартина Саймонса [215], подтверждающая возможность образования катион-радикала сероводорода. Образование катион-радикала  $\text{H}_2\text{S}^+$  было подтверждено экспериментально при низкой температуре (77 К) во фреоновой матрице 113 ( $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ ), содержащей 0,5 % сероводорода [216] (рис.4).

В ЭПР-спектре зафиксирован триплет ( $a_{2\text{H}}=0,28$  Тл), отвечающий катион-радикалу  $\text{H}_2\text{S}^+$ , время жизни которого прослеживается по затуханию спектрального сигнала и в условиях регистрации спектра составляет 15 мин:



**Рисунок 1.4.** - ЭПР-спектр катион-радикала сероводорода (фреон-113 ( $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ ), 0,5%  $\text{H}_2\text{S}$ , 77 К)

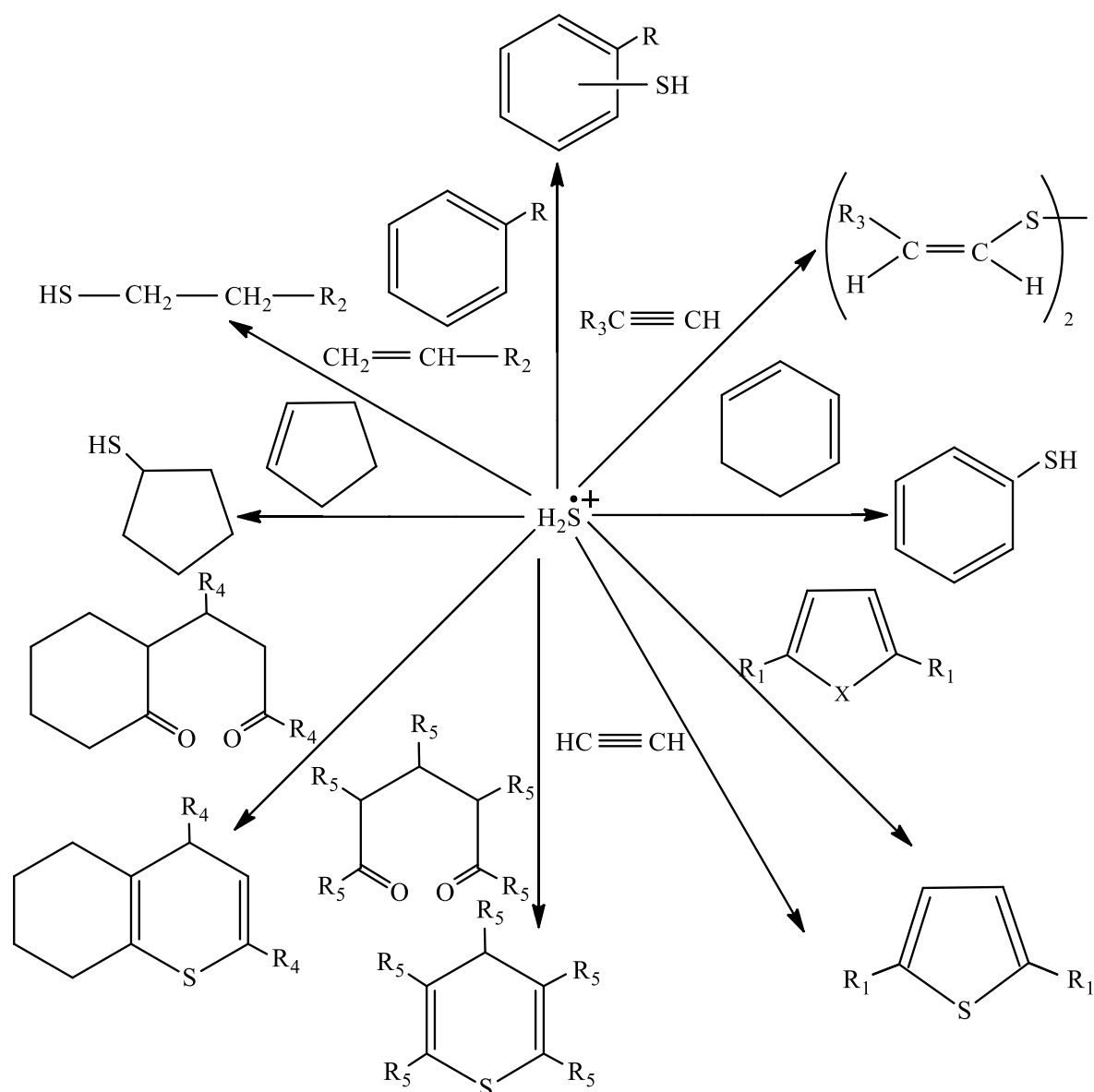
Поскольку значение потенциала ионизации  $\text{PI}(\text{H}_2\text{S}) = 10,5$  эВ ниже, чем у фреона-113 (11,99 эВ), отрыв электрона происходит от молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ , а не фреона. Следовательно, при облучении фреоновой матрицы осуществляется эффективная экзотермическая передача заряда от катион-радикала матрицы к сероводороду с образованием катион-радикала  $\text{H}_2\text{S}^+$ :



Генерирование катион-радикала сероводорода косвенно регистрируется в присутствии окислителя – пространственно-затрудненного *o*-бензохинона при комнатной температуре. Сигнал 3,6-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифеноксильного радикала на ЭПР спектре возрастает за счет образования пирокатехина и его диспропорционирования.

Была рассчитана кислотность образующегося КР электрохимическим способом по разности потенциалов по методу Бордвелла. Полученные данные согласуются с теоретически рассчитанными и подтверждают, что катион-радикал сероводорода очень сильная кислота по сравнению с исходной практически нейтральной молекулой сероводорода ( $\text{pK}_a = -23$ ) [218].

Применение электрохимически генерированного на аноде (платиновом или стеклографитовом) активного катион-радикала сероводорода позволило провести химические реакции с большим числом субстратов в мягких условиях, в одном реакторе и без действия химических окислителей [219-222]:



R = H, OH, Alk, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, COH, COOH

R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>; X = O, NH; R<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sub>3</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Ph;

R<sub>4</sub> = H, Ph; R<sub>5</sub> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>

(1.15)

### 1.3.2. Перспективы использования металлокомплексов в активации сероводорода и тиолов

В настоящее время одним из актуальных направлений химии, связанных с каталитическими процессами, является участие в подобных превращениях комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами. В качестве лигандов в такого рода комплексов применяют катехолы, амины и их тиозамещенные производных, а также дитиолы, легко координирующиеся на атомах переходных металлов. Взаимодействие электронной неподеленной

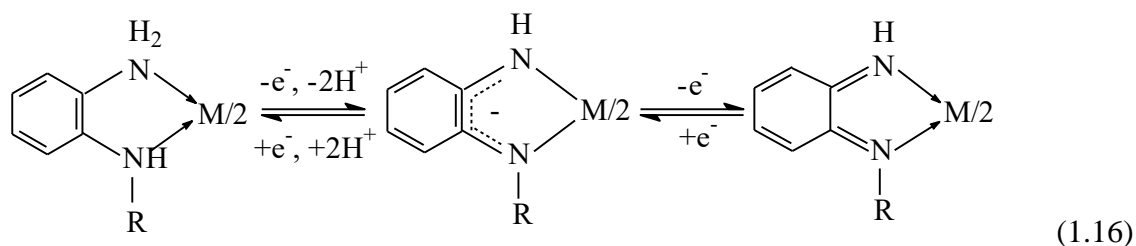


пары с незаполненной орбиталью металла в таких комплексах ведет не только к образованию связи  $L \rightarrow M$ , но и к значительному перераспределению электронной плотности в органическом фрагменте [223-226]. При этом в лигандах заметно повышаются кислотные свойства протонов  $NH_2$ ,  $NHR$  или  $SH$  групп. В составе таких комплексных соединений в ходе редокс-превращений могут возникать малоустойчивые или даже несуществующие в свободном виде интермедиаты, которые являются весьма перспективными посредниками при синтезе различных органических молекул. Немаловажно отметить тот факт, что комплексы с такими органическими радикалами являются наиболее близкими моделями активных центров металлоферментов, осуществляющими в природных системах окислительно-восстановительные процессы. Примерами таких ферментов являются галактозооксидаза [227-228], содержащая ион  $Cu(II)$ , координированный тирозил-радикалами, алкогольдегидрогеназа, содержащая ионы  $Zn(II)$  и обеспечивающая двухэлектронное окисление спиртов до альдегидов, углеродмонооксиддегидрогеназа (CODH), катализирующая реакцию  $CO$  с водой, а метил- $S-CoM$ -редуктаза трансформирует метилкофермент  $M$  в метан и дисульфид [229-230]. С этой точки зрения семихинондииминовые, хиноиминтиононовые и семихинондитиононовые комплексы никеля, платины и палладия могут быть использованы как катализаторы в реакциях каталитического окисления-восстановления, в которых и лиганд, и металл используются как электронные резервуары. Известны катализаторы полимеризации этилена на основе диаминовых комплексов палладия [231]. В то же время полиядерные структуры с атомами платины и палладия, содержащие бидентатные  $S,N$ -лиганды, используются в качестве лекарственных препаратов, обладающих противоопухолевой активностью, среди которых наиболее известен биядерный комплекс  $Pt_2(\mu-S,N-L^1)_4Cl_2$ , где  $HL^1 = 2$ -меркаптопиримидин [232]. Остановимся подробнее на свойствах координированных лигандов.

В указанных выше комплексах часто в качестве лигандов используют органические соединения, способные к двухэлектронному окислительному дегидрированию с превращением бензоидной формы в неароматическую хиноидную через стадию образования анион-радикала *o*-бензосемихинолята, а затем *o*-бензохинона. Таким превращениям подвергаются ароматические молекулы, содержащие в различных сочетаниях в *o*-положениях OH, SH или NH<sub>2</sub>-группы: *o*-катехолы Ar(OH)<sub>2</sub> [233-235], *o*-аминофенолы Ar(OH)(NH<sub>2</sub>) [236-237], *o*-бензодитиолы Ar(SH)<sub>2</sub> [238], *o*-аминотиофенолы Ar(NH<sub>2</sub>)(SH) [239], *o*-диамины [240].

При координации амины отдают свою неподеленную электронную пару для образования донорно-акцепторной связи с металлом, выступая таким образом в качестве  $\sigma$ -донорных лигандов. Первичные алифатические и ароматические 1,2- и 1,3-диамины и их C- и N-замещенные аналоги в подавляющем большинстве случаев имеют хелатную бидентатную координацию [241] и образуют с атомом металла устойчивые пяти- и шестичленные металлоциклы, стабильность которых определяется правилом циклов Л.А. Чугаева [242]. При комплексообразовании амины теряют химические свойства, характерные для них в свободном состоянии. Вместе с тем координация аминов на металлоцентре приводит к существенному перераспределению электронной плотности на связях между донорными и соседними атомами в органическом фрагменте. Это способствует возникновению новых активных центров в координированной молекуле амина, обладающих высокой реакционной способностью, что позволяет управлять реакциями координированных аминов, подбирая соответствующие реагенты. Такими реагентами по отношению к координированной молекуле амина могут быть различные окислители, а также органические молекулы, содержащие неподеленные электронные пары или кратные связи, т.е. фрагменты с повышенной электронной плотностью, например, нитрилы, альдегиды, кетоны, ацетилены.

Ароматические *o*-диамины способны к двухэлектронному окислению с превращением бензоидной формы в неароматическую хиноидную с образованием анион-радикала, а затем *o*-бензохинондиимина [243]:



Электрохимические исследования показали, что аминотиолатные комплексы никеля, палладия и платины подвергаются ступенчатому обратимому двухэлектронному восстановлению и ступенчатому обратимому двухэлектронному окислению, что уже отмечалось для  $[(\text{NH})\text{SC}_6\text{H}_4]_2\text{Pt}$  и в работе [244]. Поскольку лиганды в данных комплексах за счет наличия двух *трет*-бутильных заместителей более обогащены электронами, аминотиолатные комплексы легче окисляются и труднее восстанавливаются. При этом соответствующие значения редокс потенциалов полуволн этих комплексов близки между собой и практически не зависят от природы металлоцентра.

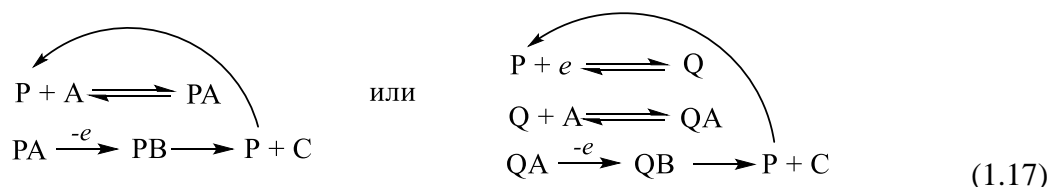
Литературные данные по комплексам с неинноцентными лигандами указывают на перспективность использования данных соединений для активации малых молекул, в частности, сероводорода. Основанием для данного предположения является способность данных комплексов к обратимым редокс-переходам без затрагивания иона металла и способность к достаточно лёгкой последующей регенерации.

### 1.3.3. Участие электромедиаторных систем в снижении редокс-потенциалов потенциалов сернистых реагентов

Для снижения энергетического барьера в процессе электролиза целесообразно использовать окислительно-восстановительные медиаторы, которые позволяют проводить опосредованно электрокаталитические реакции

[245-247]. Подобный подход принято считать косвенной (или непрямой) активацией молекул. Применение электромедиаторов позволяет не только снизить энергозатраты, но и практически не расходовать переносчик электронов (медиатор) в связи с многократным его участием в цикле электрогенерирования. Разработка новых эффективных методов синтеза органических соединений заключается в поиске медиаторов, при использовании которых снижение анодного перенапряжения по сравнению с прямым способом активации соединений на электроде, будет максимальным при минимизации побочных превращений.

При выборе электромедиаторов необходимо руководствоваться следующими требованиями: а) способностью к обратимому окислению (восстановлению) с образованием стабильных ион-радикалов; б) хорошей растворимостью; в) структурным соответствием с реагентом, обеспечивающим перенос электрона; г) собственные редокс-превращения медиаторов должны подчиняться соотношению  $E_{Med} \ll E_R$  ( $E_{Med}$ ,  $E_R$  – потенциалы медиатора и реагента, соответственно) [245-247]. Перечисленные требования способствуют снижению вероятности протекания побочных реакций по сравнению с химическим катализом, что приводит к высокой селективности. Общую схему активации субстрата электромедиатором можно описать следующей схемой [200]:



P – медиатор, Q – катализатор, A – субстрат, C – продукт реакции,  
 PA, PB, QA, QB – промежуточные комплексы

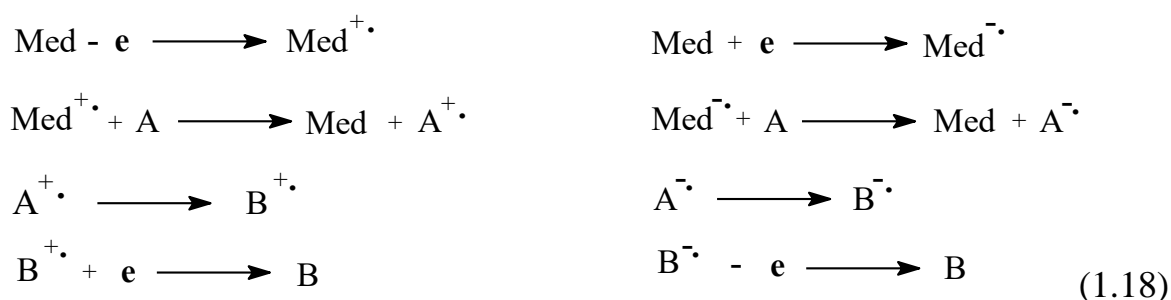
Наиболее изученными органическими электромедиаторами являются триариламины [248-251], 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксильные радикалы, гетероароматические соединения и бензохиноны, способствующие проведению реакций в одном реакторе без утилизации отработанных реагентов [252-257].

При медиаторном электролизе возможно получение целевых продуктов в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством (in-cell). В этом случае идет минимальное расходование электромедиатора, так как он постоянно подвергается регенерации на электроде и практически не участвует в образовании побочных продуктов [261-264]. При этом можно говорить о каталитических количествах медиатора по сравнению с реагентами, количество которых может быть различным. Электролиз проводят при потенциале окисления(восстановления) только медиатора. В случае разделенных анодно-катодных пространств (ex-cell) рабочая концентрация медиатора значительно выше каталитической, что необходимо учитывать при выделении конечных продуктов реакции.

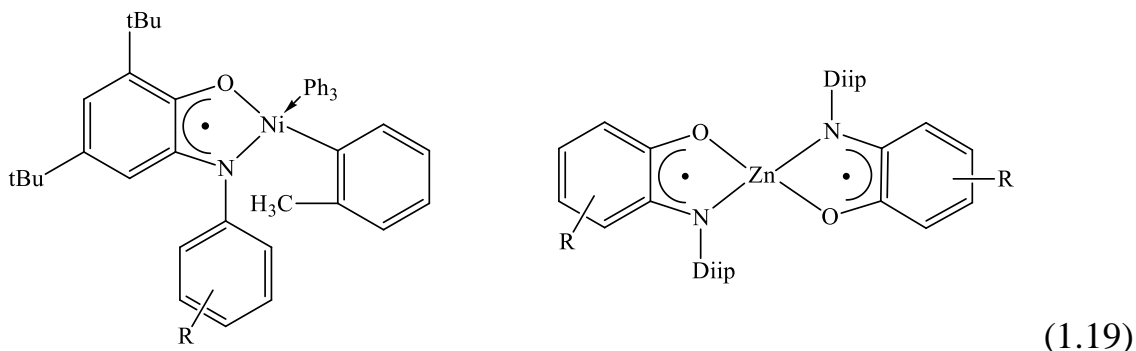
Поведение металлокомплексов в качестве электромедиаторов при модификации поверхности электрода или введении их в раствор случае активации малых молекул O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> [265-266] можно описать посредством внутрисферного и внешнесферного механизмов:

1) По внутрисферному механизму электронный перенос осуществляется металлокомплексом от катализатора на субстрат с образованием промежуточного активированного комплекса, участвующего в химических превращениях с получением конечного продукта.

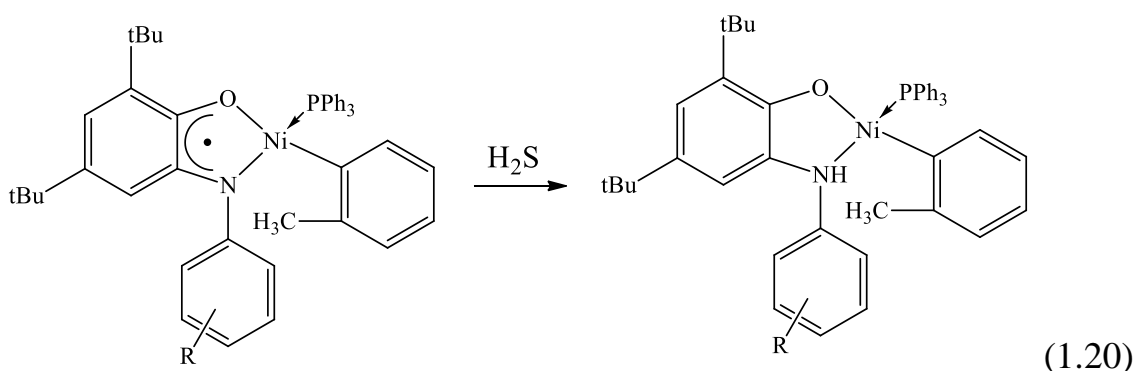
2) По внешнесферному механизму связи между металлокомплексом и реагентом А не образуется, но генерируется активная форма субстрата, которая далее превращается в продукт В и реакция сопровождается регенерацией комплекса:



Удачной иллюстрацией внутрисферного и внешнесферного механизмов служит рассмотрение взаимодействия *o*-аминохинолятных комплексов Ni (II) и Zn (II) с сероводородом [267]:

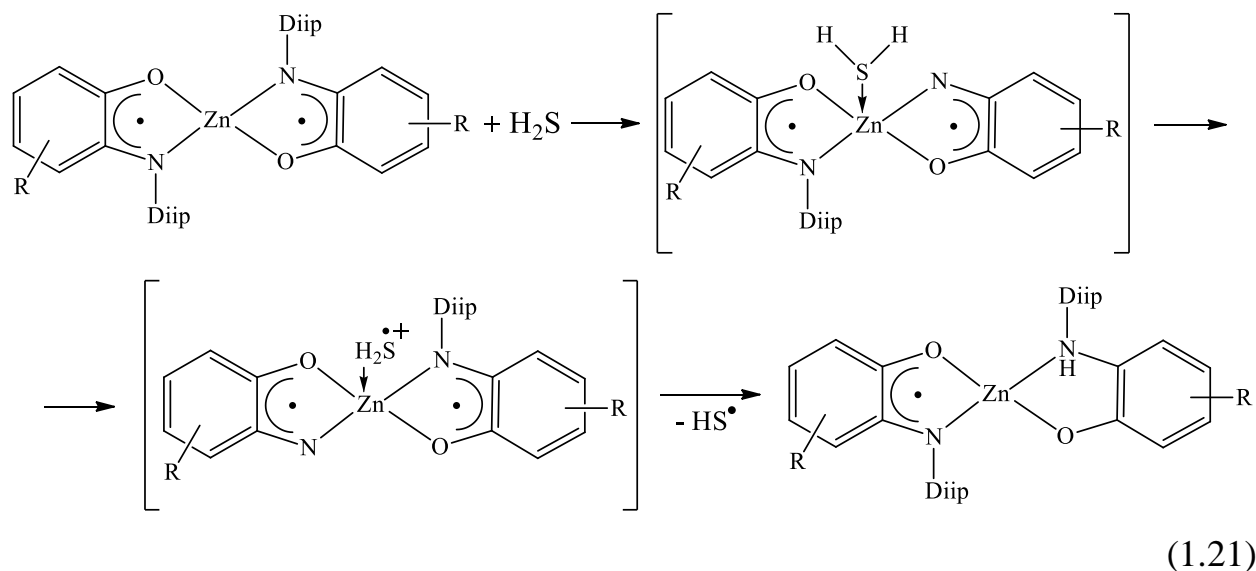


Данные комплексы с редокс-активными лигандами при добавлении сероводорода меняют электрохимическое поведение, электронные спектры поглощения (ЕСП) и характер ЭПР спектров. Так случае комплекса никеля, наблюдается снижение максимумов поглощения, характерных для парамагнитных лигандов, постепенно снижается интенсивность сигнала ЭПР исходного комплекса. Кроме того, наблюдается исчезновение обоих редокс-переходов по лиганду и появляется новый пик окисления (0.54 В) координированного *o*-аминохинолята:



В приведенном примере имеет место доказанный внешнесферный перенос электрона. В случае комплекса цинка при добавлении сероводорода меняется вид ЭПР-спектра: уменьшается интенсивность бирадикальных взаимодействий и появляется дополнительный сигнал, подтверждающий, что

неспаренный электрон локализуется только на одном органическом лиганде [268]:

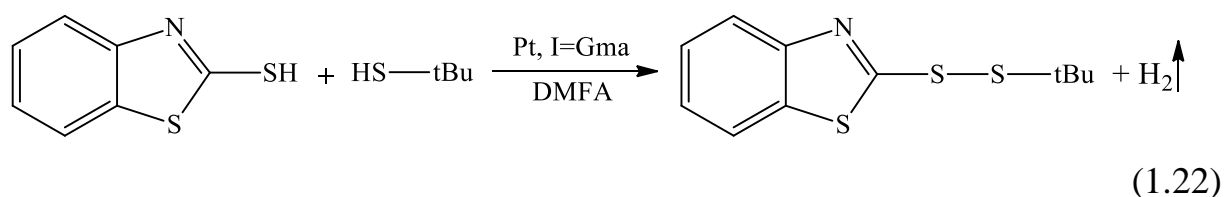


Внутрисферный перенос электрона при взаимодействии с малой молекулой (сероводородом) возможен благодаря доступности металлоцентра. Подобные реакции внутри- и внешнесферного переноса электрона электромедиаторными системами на основе комплексов переходных металлов с парамагнитными лигандами описаны для комплексов рутения и осмия [269]. Совершенно очевидно, что применение электромедиаторов является перспективным направлением, позволяющим осуществлять энергосберегающие электросинтезы органических соединений, исключая прямое взаимодействие субстрата или реагента с поверхностью электрода [270-271].

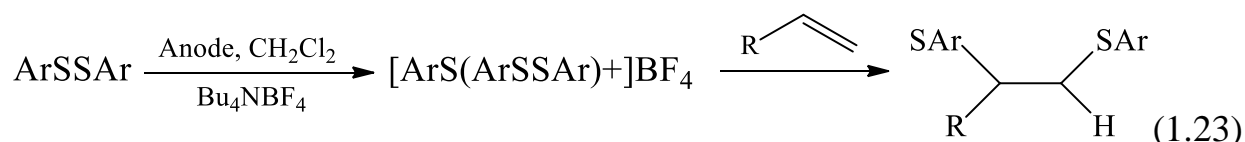
#### 1.3.4. Построение несимметричных сульфидов и дисульфидов с применением электрохимических подходов.

Получение электрохимическим путем органических соединений серы относится к одному из активно развивающихся направлений химии [272-273]. Получение симметричных дисульфидов и сульфидов при электрохимическом окислении тиолов изучается достаточно давно и широко используется как в лабораторной практике, так и в производстве. Работ по электрохимическому

образованию несимметричных сульфидов и дисульфидов сравнительно мало и появились они в основном за последние 20 лет [274-275]. Интерес к подобного рода соединениям продиктован их высокой биологической активностью. Лекарственные препараты часто (примерно 25%) содержат в своем составе серу. Ди- и полисульфиды являются источниками эндогенно образующегося газа-медиатора сероводорода, который активно участвует в биологических процессах [276-277]. Следует отметить обнаруженный сравнительно недавно новый подход к синтезу несимметричных дисульфидов, который заключается в электрохимическом генерировании в ходе анодного окисления симметричных дисульфидов активных сероцентрированных катионов  $R'S^+$ , которые в дальнейшем реагируют с тиолом или другим дисульфидом, образуя несимметричный дисульфид  $R'S_2R''$ . Предложен также электрохимический метод получения в гальваностатическом режиме несимметричных дисульфидов, сочетающих в своей структуре гетероциклический фрагмент, обладающий антимикробной активностью и трет-бутильную группу с другой стороны [278].



Образующиеся при электрохимическом окислении сульфениевые ионы принимают участие в реакциях электрофильного присоединения к олефинам и алкинам [279-281]:



Сведения об электрохимических возможностях получения асимметричных моно- и дисульфидов на основе инертных циклоалканов с участием сероводорода и изомерных дисульфидов представлена только публикацией с участием автора данного исследования [282].



#### 1.4. Микроволновые подходы к утилизации сероводорода и тиолов.

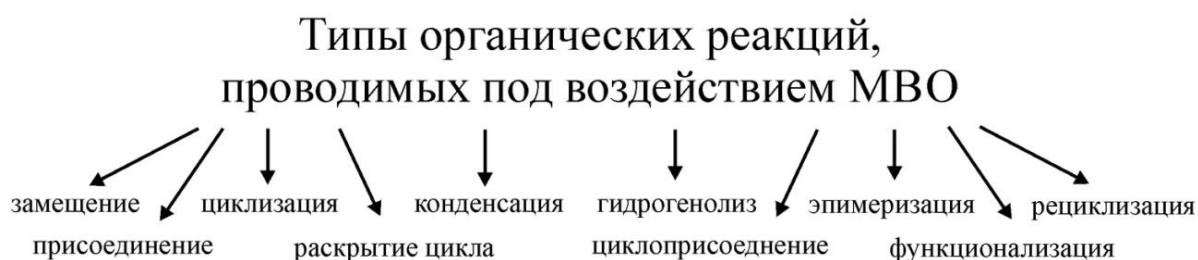
Современный подход к органическому синтезу основывается на разработке новых методов, направленных на сокращение не только материальных и энергетических, но и временных затрат на проведение технологического процесса получения соединений. Указанным требованиям однозначно отвечает микроволновой синтез, который широко применяют для интенсификации процессов в лабораторных и промышленных условиях [284-287]. Микроволновое облучение (МВО) влияет на механизм протекания ключевой химической стадии и позволяет существенно ускорить протекание различных превращений органических соединений и увеличить селективность образования целевых продуктов реакции. Для современного уровня развития технологии важным преимуществом микроволнового синтеза является низкая инерционность и гибкость в регулировании процесса [286-288]. Микроволновой метод получения соединений является простым и рентабельным, экологически безопасным и обеспечивает значительный выход продуктов высокой чистоты [289-290].

Утилизация сероводорода, как отхода газо- и нефтеперерабатывающей промышленности, с использованием синтеза в условиях МВО с точек зрения экологичности и экономичности наиболее перспективна ввиду синтеза практически значимых органических соединений серы.

Важно, что экономичность инициирования химических реакций микроволновым облучением обусловлена затратами энергии только на разогрев реагентов, в то время как реакционный сосуд нагревается слабее по сравнению с традиционными термическими способами синтеза. При этом частую применение МВО позволяет проводить реакции невозможные при обычном нагревании виду низкой термической стабильности продуктов реакции, либо термодинамических ограничений. Иногда отмечается повышение стереоселективности реакций с образованием нового хирального центра в исходном соединении.

В некоторых реакциях, традиционно протекающих каскадно, при синтезе под действием МВО, наблюдается исключение некоторых стадий, наблюдаемых при ведении синтеза с обычным нагревом.

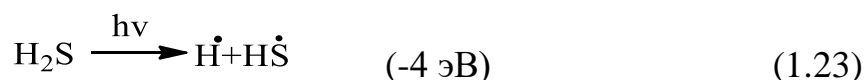
Условия МВО могут исключить протекание эимеризации по имеющимся в структуре соединения хиральным центрам. В случае возможности протекания реакции только в кипящем растворителе, его можно заменить на растворитель, кипящий при более высокой температуре. Отмечено, что применение МВО положительно влияет на стереоспецифичность и региоселективность органических реакций.



#### 1.4.1. Реакции сероводорода с органическими соединениями в условиях микроволнового облучения

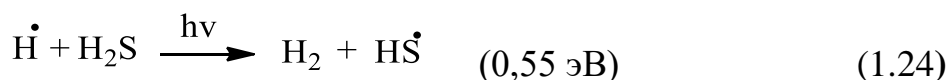
Использование микроволнового облучения в реакциях сероводорода впервые описано в 1994 г. с целью получения водорода на основе  $\text{H}_2\text{S}$ . В патенте [291] описано изобретение, описывающее способ усиления эффективности гетеролитического распада сероводорода на водород и серу за счет увеличения подачи направленного СВЧ-излучения в реакционную зону.

При МВО разложение  $\text{H}_2\text{S}$  протекает по радикальному механизму с выделением энергии по схеме:

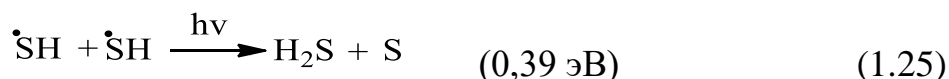


На первой стадии возбуждаются молекулы сероводорода за счёт поглощения квантов энергии. Далее поляризация молекул сероводорода ведёт к образованию диполей с переходом в радикальное состояние.

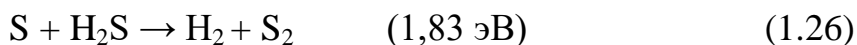
На второй стадии водородный радикал взаимодействует с нейтральной молекулой сероводорода с поглощением энергии с образованием нейтральной молекулы водорода и тиильного радикала:



На стадии обрыва цепи реакции происходит рекомбинация радикалов, либо димеризация с поглощением энергии излучения:



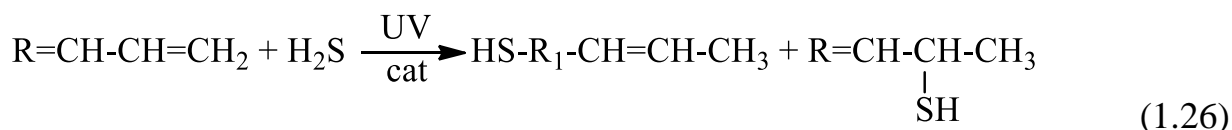
Образовавшаяся молекула сероводорода и атомарная сера вступают в реакцию диспропорционирования, которая приводит к устойчивым молекулам водорода и серы:



Фотокатализ эффективно используется во многих областях химии и технологии. Перспективными являются исследования в области, посвященной изучению способов инициирования замены атома кислорода на серу в структуре органических соединений. При этом в качестве простейшего и эффективного источника серы предложено использовать  $\text{H}_2\text{S}$  [291].

Фотокаталитическая реакция осуществляется с использованием оксида титана  $\text{TiO}_2$  в качестве катализатора окисления. В присутствии воды генерируется гидроксильный радикал, который далее заменяется на тиильный радикал, генерируемый из сероводорода.

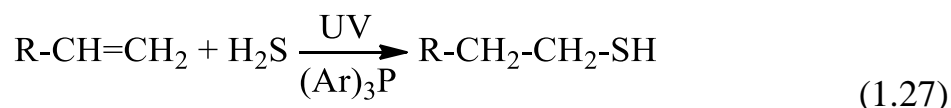
В способе синтеза [292] в результате взаимодействия сероводорода с алкандиенами-1,3 с числом атомов углерода  $\text{C} \geq 4$  образуются алкандитиолы-1,2(1,4) в условиях УФ-облучения ( $\lambda = 300 \div 600 \text{ нм}$ ):



Данный подход характеризуется низкими энергозатратами. Реакция протекает в избытке  $\text{H}_2\text{S}$ , в среду которого распыляют в виде аэрозоля

органические соединения. В роли каталитической системы выступает смесь ароматического кетона (или тиокетона) и триалкилфосфита.

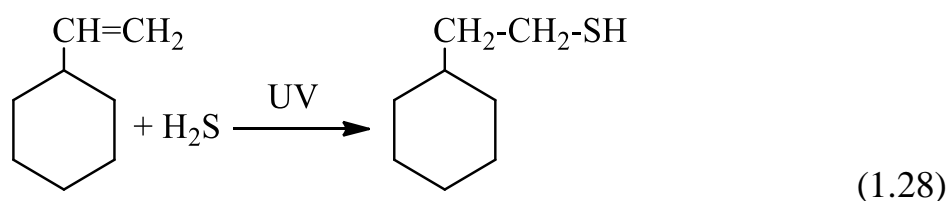
Разработан способ [293] получения алкантиолов, который реализуют реакцией  $\text{H}_2\text{S}$  с алкенами с при действии УФ-облучения. Реакция присоединения тиогруппы к кратной связи субстрата протекает по радикальному механизму:



Присоединение SH-группы к молекуле алкена в условиях фотолиза происходит против правила Марковникова.

За счет УФ-облучения сокращается время реакции, что способствует снижению затрат энергии на проведение технологического процесса. Длина волны УФ-облучения находится в диапазоне 10-380 нм, мощность источника УФ-облучения – 1200 Вт, время реакции – от 6 до 8 ч.

Описан способ [294], основанный на взаимодействии циклоалканов с кратной связью в боковой цепи, содержащей 2-8 атомов углерода или алкенов ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , где  $n = 2-8$ ), например, винилциклогексена с  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии УФ-облучения:



Спектр УФ-излучения лежит в диапазоне ( $\lambda = 10-380$  нм), который меняется в зависимости от типа и мощности источника излучения, строения исходного соединения и др.

Конверсией субстрата возможно управлять варьированием мощности ультрафиолетового облучения. Действие УФ-облучения влияет на селективность реакции и дает возможность получать тиол с выходом больше 90% при довольно низком содержании побочных продуктов реакции. Достоинством предлагаемого способа является относительно невысокая

температура процесса ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ) и экологичность синтеза, обусловленная условиями УФ-облучения.

Превращения сероводорода в условиях фотокатализа были изучены в водном растворе и газовой фазе автором [295]. Благодаря низкому потенциалу ионизации сероводорода ( $\text{ПИ}(\text{H}_2\text{S})=10,5$ ) фотокатализ используется с целью генерирования ион-радикалов и последующего изучения их превращений, имеющих большое значение в биохимии.

Так, из тиолат-аниона  $\text{SH}^-$ , являющегося донором электрона при отсутствии кислорода возможно получение водорода из воды. Таким образом, происходит эффективное совмещение двух технологических процессов: синтез водорода и очистка воды от примесей сероводорода.

Также за счет использования фотокаталитического способа на катализаторе  $\text{TiO}_2$  возможно вести очистку воздуха от  $\text{H}_2\text{S}$ . В аэробной среде в ходе данных превращений в качестве промежуточного соединения образуется  $\text{SO}_2$ , а конечным продуктом является  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Получение серной кислоты на основе  $\text{H}_2\text{S}$  данным методом – перспективный процесс с точки зрения экономики.

Таким образом, применение различных типов облучения (УФ-, СВЧ-) в технологических процессах позволяет достаточно эффективно активировать довольно инертный реагент сероводород как для синтеза органических серосодержащих соединений, так и для получения ценного топлива – водорода.

#### **1.4.2. Преимущества метода МВО, используемого для инициирования химических реакций**

В лабораторных системах чаще всего используется микроволнового облучения с частотой 2,45 ГГц (12,2 см) [296, 297] в радиоволновом диапазоне, при том, что к микроволновому облучению относится облучение с частотой от

300 МГц до 300 ГГц, что соответствует длине волны от нескольких метров до долей сантиметров.

Сероводород и элементную серу относят к достаточно инертным реагентам в реакциях с органическими соединениями в стандартных условиях. Известно, что для их активации необходимы жёсткие условия термолиза, радиолита, фотолиза, способствующие формированию тиольных радикалов, ион-радикалов или дианионов серы. В связи с этим различают несколько способов активации: химический, каталитический, электрохимический, термический, с помощью облучения (УФ- или МВО) или комбинированный (одновременное применение нескольких способов). Наиболее современным подходом к активации инертных соединений является МВО, однако применение данного способа возможно не для всех вариантов реакционных смесей.

Суть метода МВО сводится к тому, что в условиях облучения движение диполей (полярных молекул) приобретает определённую ориентацию за счёт поглощения энергии. При снижении интенсивности МВО возвращается хаотичность движения молекул и при этом выделяется тепловая энергия. Активацию соединений под действием МВО осуществляют в микроволновом реакторе, который обладает источником излучения волн с частотой 2,45 ГГц. При этом значении поведение молекул изменяется, скорость их движения возрастает в  $10^9$  раз в секунду, что ведёт к быстрому и значительному разогреву материала. МВО способствует гомолизу связей в молекулах, при котором повышается концентрация свободных радикалов, являющихся основными реакционными частицами в реакциях с органическими соединениями.

Результаты исследований интенсификации физико-химических процессов под действием МВО говорят о необходимости его использования в промышленности. Эффективность использования МВО для нагревания, выпаривания, высушивания, отверждения материалов является оправданной для малотоннажных производств. Направления применения МВО в

нефтегазовой отрасли разнообразны: от разведки месторождений до нефте- и газохимических технологий и процессов переработки углеводородсодержащих отходов [298].

Рентабельность применения МВО заключается в значительном сокращении продолжительности реакции. Основные достоинства МВО представлены на рис. 5.



**Рисунок 1.5.** - Преимущества органического синтеза в условиях микроволнового облучения

Микроволновая активация реакционных смесей повышает выход целевых продуктов реакций и увеличивает селективность процесса [299]. Таким образом, актуальность и практическая значимость технологических разработок, основанных на использовании метода МВО, очевидна.

### 1.4.3. Применение метода МВО в химической технологии

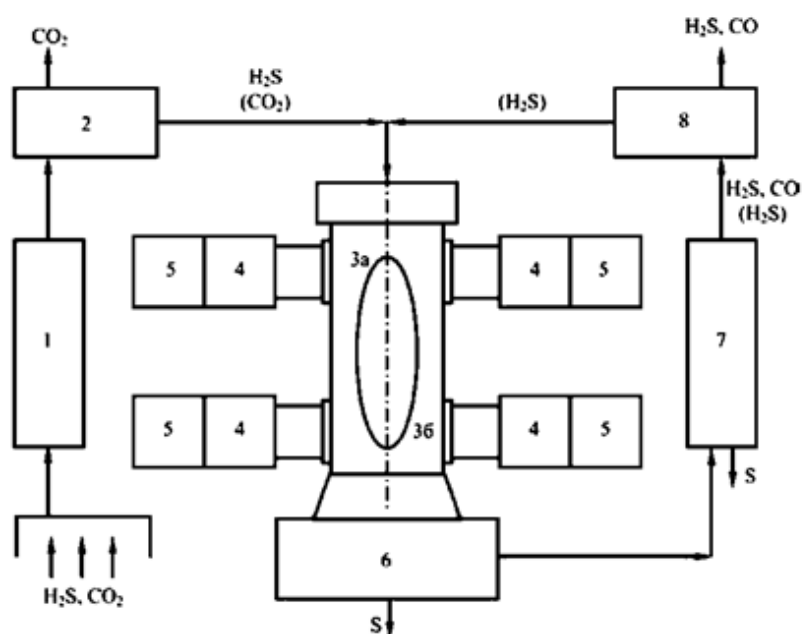
В работе [300] приводится описание высокоэффективной технологии, направленной на отделение, переработку и утилизацию сероводорода, получаемого при очистке нефти от сернистых соединений, при очистке природного газа, а также в ряде технологических процессов металлургической отрасли. Авторами приводится описание высокочастотной (ВЧ) и

сверхвысокочастотной (СВЧ) установок, используемых для переработки сероводорода, разработанных совместно «ВНИИ токов высокой частоты им. В.П. Вологодина» и РНЦ «Курчатовский институт».

Предложенный технологический процесс плазменно-мембранной переработки сероводородсодержащих газов, включает в себя стадии:

- 1) отделение сероводорода с помощью специальных мембран;
- 2) разложение  $H_2S$  на водород и серу;
- 3) выделение указанных продуктов.

Авторами разработана блок-схема промышленной установки переработки сероводородсодержащих газов (рис. 6):



1 – узел очистки и осушки газа; 2 – узел мембранного разделения смеси «сероводород-углекислый газ»; 3 – плазмохимический блок, 3а и 3б – микроволновые плазмотроны; 4 – магнетронные генераторы; 5 – источники питания магнетронных генераторов; 6 – сероконденсатор; 7 – система очистки газа от серного аэрозоля; 8 – блок мембранного разделения смеси «водород – окись углерода – сероводорода»

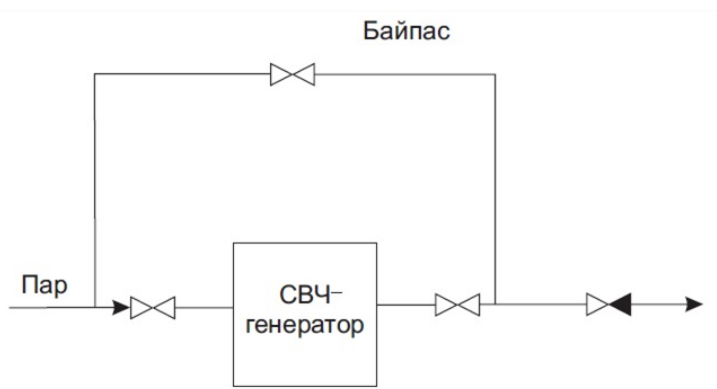
**Рисунок 1.6.** - Блок-схема промышленной установки получения водорода и серы из сероводорода (мощность 500 кВт, частота 915 МГц)

В работе [301] произведена оценка эффективности способа извлечения высокомолекулярных углеводородов из битуминозных пород при воздействии МВО. Установлены особенности изменения структурно-группового и



углеводородного состава битумов в зависимости от их химических типов и режимов микроволнового воздействия (145, 230, 360°C).

В статье [302] рассмотрены СВЧ-реакторы промышленного типа и эффективность их применения в нефте- и газохимических процессах. Установка для СВЧ-активации пара (рис. 7) мощностью 5-10 кВт монтируется непосредственно перед печью пиролиза прямогонного бензина для повышения технико-экономических показателей процесса.



**Рисунок 1.7.** - Блок-схема промышленной СВЧ-установки подготовки пара для процесса пиролиза (мощность 5-10 кВт)

Данное технологическое решение приводит к увеличению выхода этилена, снижению образования побочных продуктов – неароматических углеводородов и тяжелой смолы пиролиза; увеличению выхода бензола при неизменном суммарном выходе фракции ароматических углеводородов  $C_6-C_8$ ; снижению образования кокса, что, сокращает энерго- и материальные затраты на переработку сырья.

В качестве перспективного направления в экологической химии много исследований посвящено разработке методов очистки почв от нефтяных загрязнений с помощью МВО, которые заключаются в разложении загрязнителя или в переводе его в менее токсичную форму.

Так, в работе [303] предложен метод обезвреживания загрязнителей почв органической природы (мазут, содержащий наибольшее количество трудноразлагаемых высокомолекулярных компонентов нефти) с помощью микроволнового облучения, позволяющий снижать концентрацию мазута в 2–

2,5 раза и энергозатраты на очистку загрязненной почвы. Продуктами химического разложения мазута являются легколетучие углеводороды,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и кокс, не наносящие большого вреда окружающей среде.

Изучен процесс пиролиза бензинового сырья и пропан-бутановой смеси под действием электромагнитного поля в СВЧ диапазоне [304]. Блок-схема технологической линии процесса пиролиза углеводородов с использованием двух микроволновых излучателей (МВИ) представлена на рис. 8.



**Рисунок 1.8.** - Схема подключения двух микроволновых аппаратов в технологическую линию пиролиза углеводородного сырья

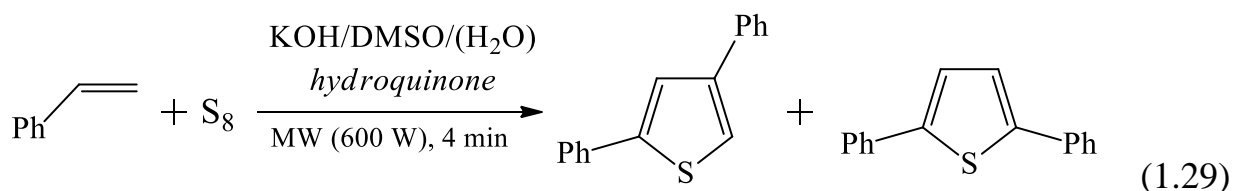
Возможность использования СВЧ-излучения в каталитических процессах изучена в работе [305] для синтеза металлоксидных катализаторов с заданными свойствами (алюмохромовый катализатор дегидрирования низших парафинов). При этом назначение микроволновой энергии разнопрофильно: гидротермально-микроволновый синтез, активация катализатора, спекание компонентов катализатора, микроволновая сушка.

Подобные примеры использования микроволнового облучения в технологических процессах указывают на перспективность данного подхода и указывают на необходимость развития аналогичных технологий.

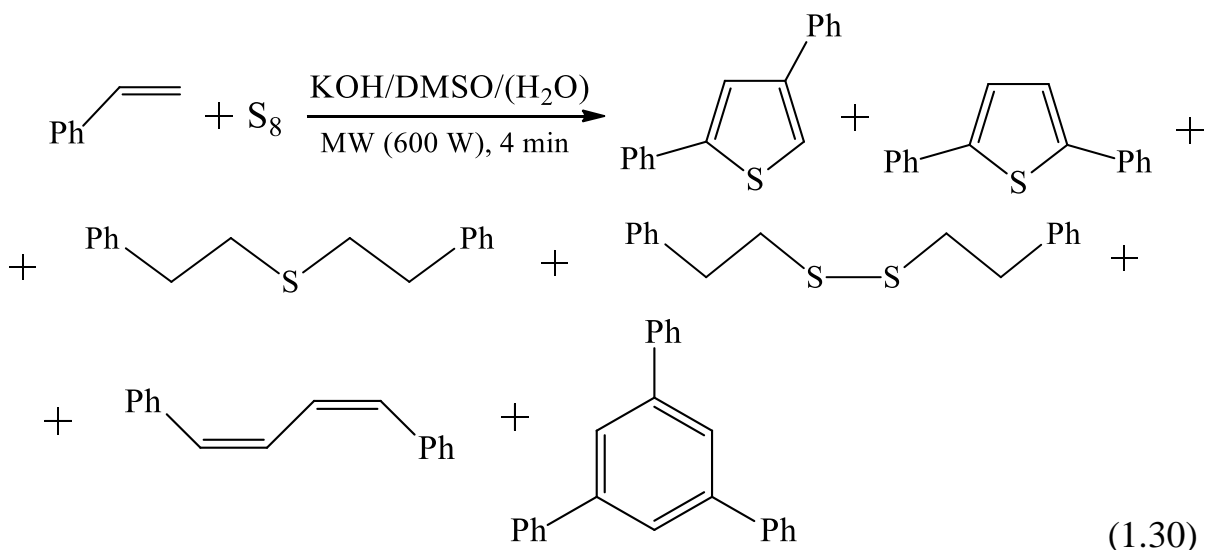
#### 1.4.4. Микроволновый синтез органических соединений серы

Рассмотрены [306] реакции серы и полисульфидов натрия с ароматическими углеводородами, содержащими кратную связь в боковой цепи, в условиях микроволнового облучения.

В частности, предложен метод микроволнового инициирования реакции стирола с элементарной серой в системе KOH-DMCO в присутствии небольших количеств воды и гидрохинона. В результате реакции образуется смесь 2,4- и 2,5-дифенилтиофенов:

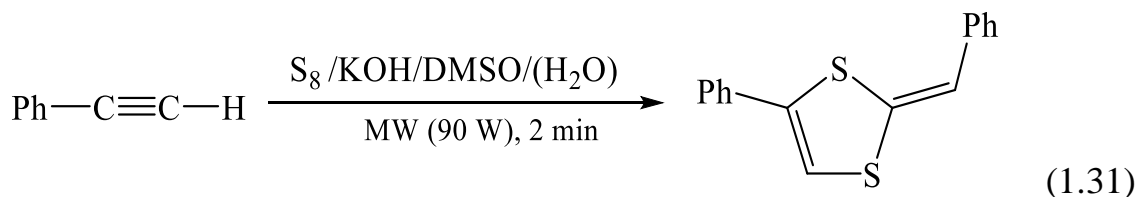


Отмечено, что реакция в отсутствие гидрохинона протекает с низкой селективностью. В результате, наряду с тиофенами, образуются бис(2-фенилэтил)сульфид, бис(2-фенилэтил)дисульфид, 1,4-дифенилбутадиен-1,3 и 1,3,5-трифенилбензол:

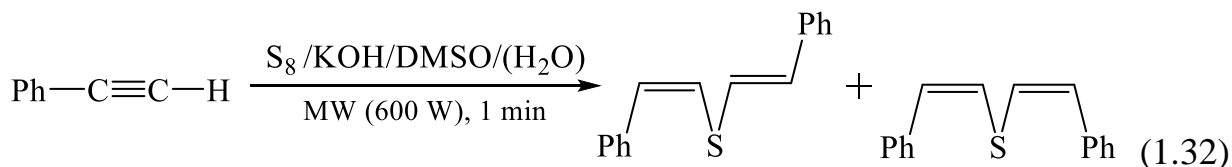


При этом при обычном нагревании (85-90 °С, 6 ч) в аналогичных условиях, но без микроволнового облучения, реакции, представленные на схемах 7-8, не идут. В данных условиях преимущественно происходит полимеризация стирола.

Изучено [307] влияние микроволновой активации на селективность реакции фенилацетилена с серой в системе КОН-ДМСО-Н<sub>2</sub>O. Показано, что микроволновое облучение позволяет управлять селективностью и эффективностью процесса. Воздействие МВО (90 Вт, 2 мин) на реакционную смесь приводит к образованию 4-фенил-2-[(Z)-фенилметилдиен]-1,3-дитиола:

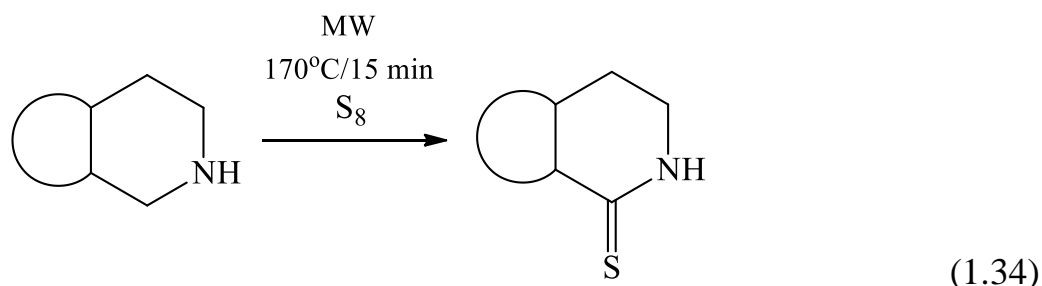
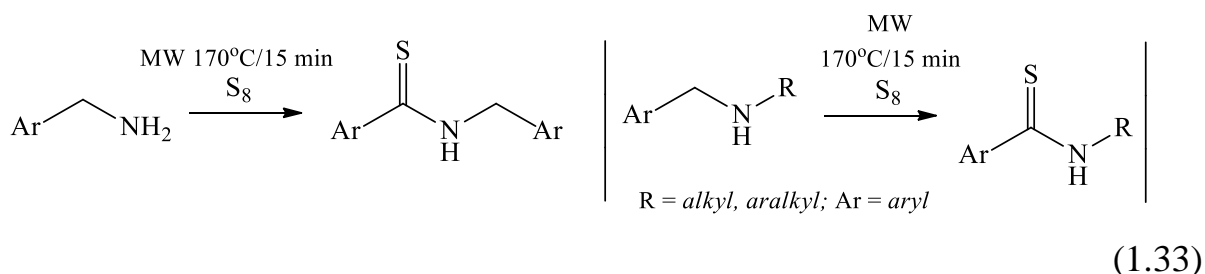


Под действием МВО (600 Вт, 1 мин) образуется смесь E,Z- и Z,Z-изомеров дистирилсульфида в соотношении 2:1:

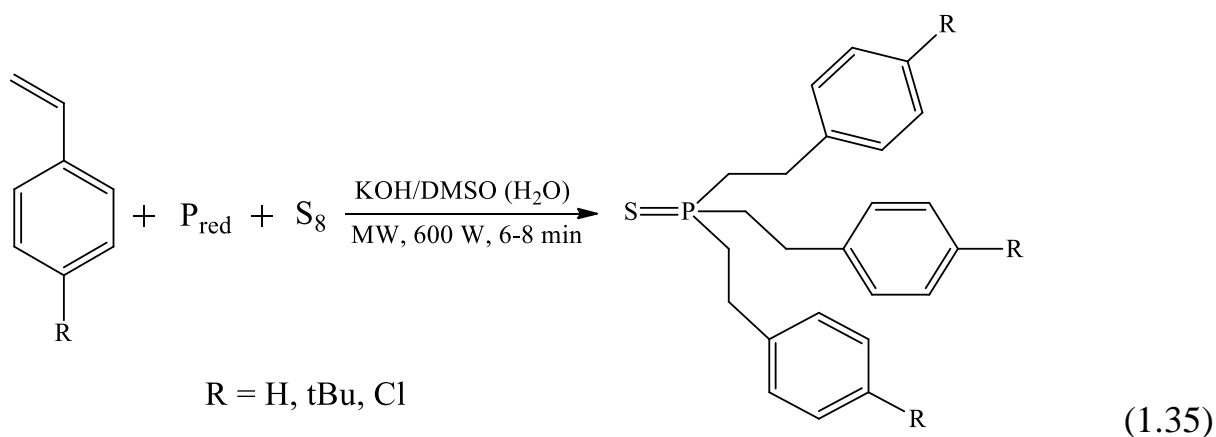


В условиях обычного нагрева (48-52 °С, 3 ч) даёт смесь E,Z- и Z,Z-изомеров дистирилсульфида и 4-фенил-2-[(Z)-фенилметилдиен]-1,3-дитиола с незначительным выходом. Основное преимущество синтеза в условиях МВО заключается в возможности управления селективностью целевой реакции и эффективностью процесса.

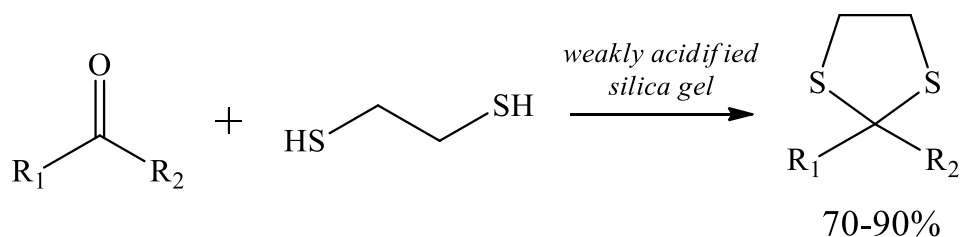
Получены [308] тиамины с умеренно-хорошим выходом из бензиламинов или производных бензиламина обработкой серы в микроволновой печи и в условиях отсутствия растворителя при 170 °С в течение 15 минут:

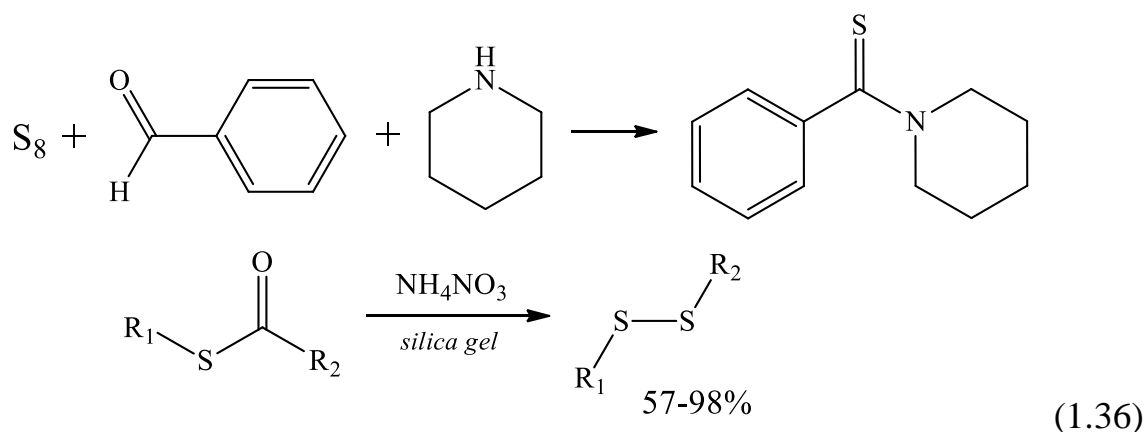


Ароматические алкены (винилбензол, 1- (трет-бутил)-4-винилбензол, 1-хлор-4-винилбензол) реагируют с красным фосфором и элементарной серой в сверхосновной системе KOH – ДМСО (H<sub>2</sub>O) при микроволновом облучении (600 Вт, 6 –8 мин) в присутствии гидрохинона [309] с получением *трис*(2-фенилэтил)-, *трис*[2-(4-*t*Bu-фенил)этил]- и *трис*[2-(4-Cl-фенил)этил] фосфинсульфидов:



Авторами [310, 311] проведён анализ органических реакций под действием микроволнового облучения, приводящих к образованию серосодержащих соединений:





R, R<sup>1</sup>– метил-, фенил-, циклоалкил-; R<sup>2</sup>–арил-, циклоалкил-

Установлена целесообразность применения микроволнового облучения в синтезе сероорганических соединений с использованием в качестве сернистых реагентов: элементарной серы или её сочетания с катализаторами Фриделя-Крафтса, а также дитиолов. Получены продукты сульфидирования исходных субстратов: алифатические дисульфиды, гетероароматические тионы и замещённые тиопираны.

Анализ литературных данных по вовлечению серы в органический синтез показал, что сера перспективна для использования в микроволновых процессах. Под действием микроволнового облучения происходит активация серы, которая участвует в разных типах превращений: реакциях S-гетероциклизации, S-функционализации и сульфидирования.

## ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная проблема, связанная с обессериванием углеводородного сырья заключается в образовании на основе сернистых отходов новых твердых и газообразных отходов, требующих утилизации. Накапливаемые отходы, вступая в химические реакции с веществами, содержащимися в окружающей среде, могут образовывать вторичные токсиканты, нанося значительный вред биоте, включая человека. Большинство подходов к совершенствованию технологий сероочистки направлены только на эффективное извлечение и оптимизацию параметров процессов, но не рассматривают дальнейшую переработку извлекаемых отходов. Однако, сероводород и алкантиолы, образующиеся в виде отходов нефте- и газопереработки, являются эффективными сульфорирующими агентами для получения продуктов функционализации органических соединений различных классов. Стоит отметить отсутствие публикаций, посвященных вопросам утилизации отходов сероочистки углеводородного сырья в ценные органические производные серы. В настоящее время одним из перспективных направлений исследований является сочетание эффективных методов извлечения сернистых примесей (сероводорода и тиолов) из углеводородного топлива с дальнейшим получением на их основе новых и эффективных способов органических производных серы, обладающих практически полезными свойствами.

Для извлечения кислых сернистых примесей из углеводородных топлив в работе предлагается два основных подхода: экстракция и адсорбция. Применение данных подходов основывается на доступности, достаточной простоте аппаратного оформления, экологичности, а также осуществлению их в мягких условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для процессов экстракции будут рассмотрены в качестве растворителей экологически чистые, устойчивые и способные к многократной регенерации ионные жидкости. В случае адсорбционной очистки рассматриваются новые адсорбенты, полученные при модификации силикагеля и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

комплексами переходных металлов с индифферентными. Подобные адсорбционные системы для обессеривания углеводородного топлива в научной литературе не описаны.

Абсолютно новым решением является дальнейшее использование извлеченных кислых сернистых примесей в электрохимическом и микроволновом синтезе практически полезных органических соединений серы.

В процессе выполнения данной работы ставилась задача по использованию доступных химических реагентов, подходов и аппаратного сопровождения с применением современных экспресс-методов. В качестве соединений для сернистой функционализации в первую очередь были рассмотрены углеводороды, содержащиеся в нефтяных фракциях, конденсате, природном газе, такие как циклоалканы, алкены, ароматические соединения. Для подтверждения эффективности выбранных подходов и более широкого их применения рассмотрены и другие доступные субстраты: дикарбонильные соединения, гетероциклические соединения и производные ароматических соединений с различными функциональными группами. В качестве реагентов, которые одновременно являются и извлекаемыми сернистыми токсикантами, выбраны сероводород и тиолы. Данные соединения требуют особо тщательного удаления из углеводородных топлив, поскольку влияют на окружающую среду, токсичны, коррозионно-активны и оказывают негативное влияние на работу дорогостоящих металлосодержащих катализаторов, вызывая их отравление. Вовлечение извлеченных сернистых токсикантов предложенными современными методами (электрохимическими и микроволновыми) приводит к органическим соединениям серы, которые традиционными методами получаются значительно сложнее, в несколько стадий и требуют использования химических окислителей или восстановителей, достаточно высоких температур и применения дорогостоящих катализаторов.



В работе приводится алгоритм приготовления адсорбентов сернистых примесей, примерные технологические схемы процессов абсорбции ионными жидкостями и адсорбции модифицированными адсорбентами сероводорода и тиолов, а также логико-информационная модель, в которой представлены возможные пути сочетания различных подходов для достижения поставленных целей.

Все решения настоящего исследования претендуют на экологичность, энерго- и атомсберегающие решения, которые могут быть рекомендованы для дальнейшего более глубокого исследования в специализированных НИИ нефтегазового профиля и при изучении курса «Процессы и аппараты химических технологий» профильных вузов.

## **2.1. Ионные жидкости как экстрагенты для удаления кислых сернистых примесей из углеводородных сред.**

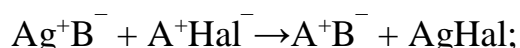
Ионные жидкости, обладая уникальными свойствами, способствуют переводу различных технологий на новый уровень. Это происходит благодаря устойчивости, практически полному отсутствию токсичности, высокой полярности, хорошей растворяющей способности, а также повышенной вязкости, что позволяет рассматривать 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 в первую очередь полярных примесей, в том числе кислых сернистых компонентов (сероводорода и тиолов). Для наших исследований, связанных с удалением токсичных и коррозионно-опасных кислых компонентов, применение ионных жидкостей в качестве экстрагентов представляет несомненный интерес. Более того, как было показано выше (раздел 1.1.), ИЖ могут быть успешно применены в качестве растворителей

без дополнительного введения фоновых электролитов в качестве среды для дальнейшего электросинтеза с участием извлеченных сернистых соединений в качестве реагентов и различных углеводов в качестве субстратов. Обзор литературы показал, что среди большого многообразия ионных жидкостей для экстракции сернистых соединений из моторного топлива чаще всего используют пиридиниевые и имидазолиевые соли. Данные соединения достаточно несложно получать в лабораторных условиях, а также приобретать как коммерчески доступные реагенты.

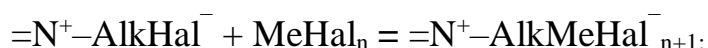
В настоящее время существует достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу различных по составу и структуре ионных жидкостей, в том числе комбинаторному синтезу и скринингу ионных жидкостей в каталитических реакциях. Особо следует отметить патент фирмы Syntex [312], в котором описано большое число ионных жидкостей и обсуждается целый ряд каталитических реакций, в которых они могут быть использованы. Потенциально количество ионных жидкостей практически безгранично и лимитируется лишь доступностью подходящих органических молекул (катионные частицы) и неорганических, органических и металлокомплексных анионов. По различным оценкам количество возможных комбинаций катионов и анионов в таких ионных жидкостях может достигать  $10^{18}$ .

Все основные методы синтеза ионных жидкостей условно объединяют в три основные группы [313-314]:

1) реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион  $B^-$ , и галогенпроизводным с необходимым катионом  $A^+$ :



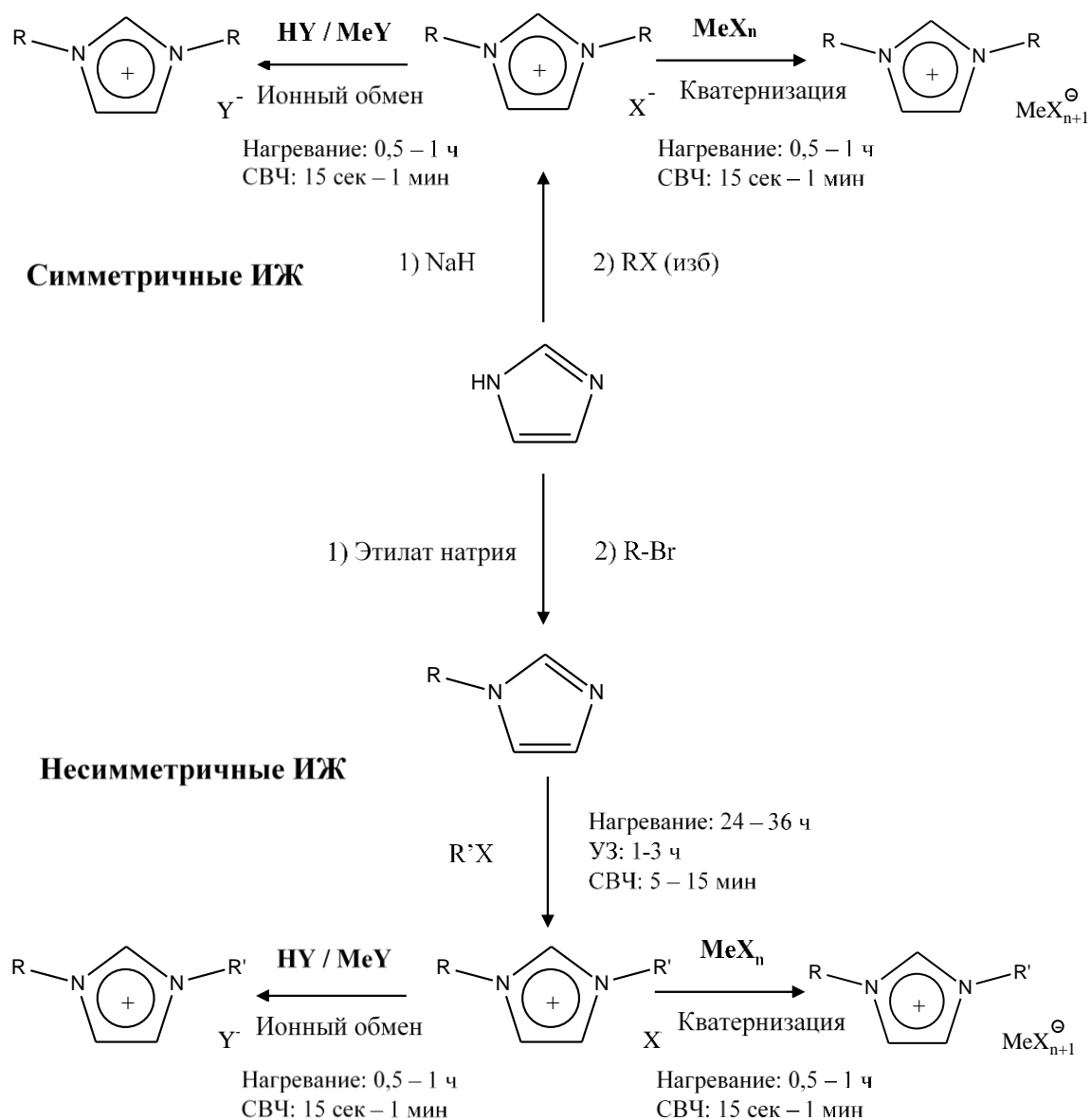
2) реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла:



3) реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

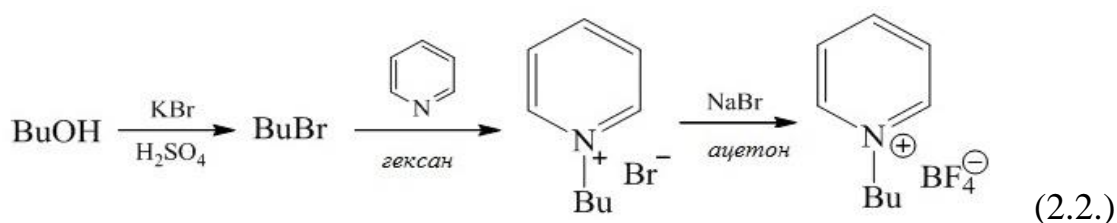
Общая схема методов синтеза на примере имидазолиевых ионных жидкостей представлена на схеме 2.1.

В периодической литературе подробно описаны технологии синтеза отдельных ионных жидкостей.

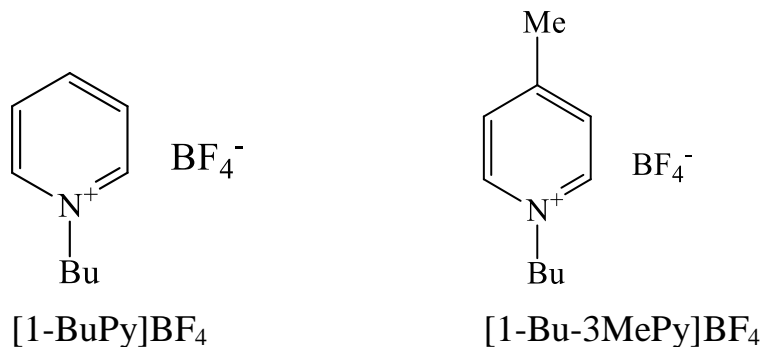


(2.1.)

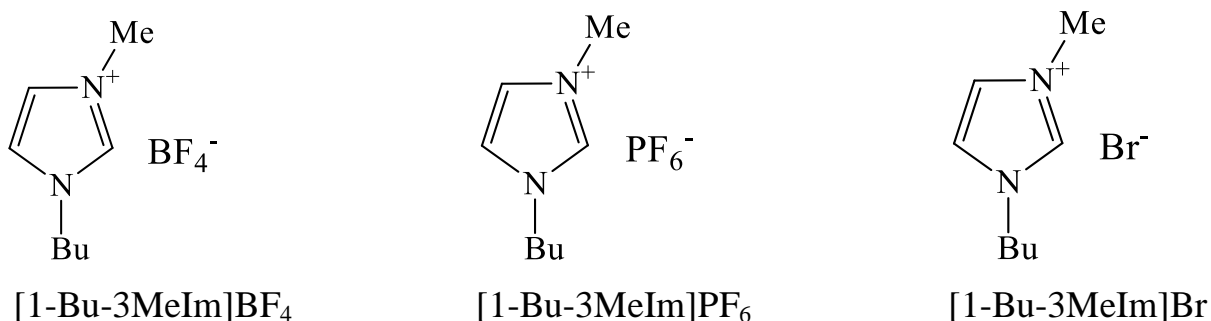
Наиболее доступными в лабораторных и промышленных условиях являются синтезы пиридиниевых ионных жидкостей [29], которые проводили в лаборатории самостоятельно в необходимых для экспериментов количествах:



Для экстракционной очистки модельных и реальных моторных топлив от кислых сернистых компонентов в качестве ионных жидкостей в данной работе применены следующие пиридиниевые:



и имидазолиевые соли:

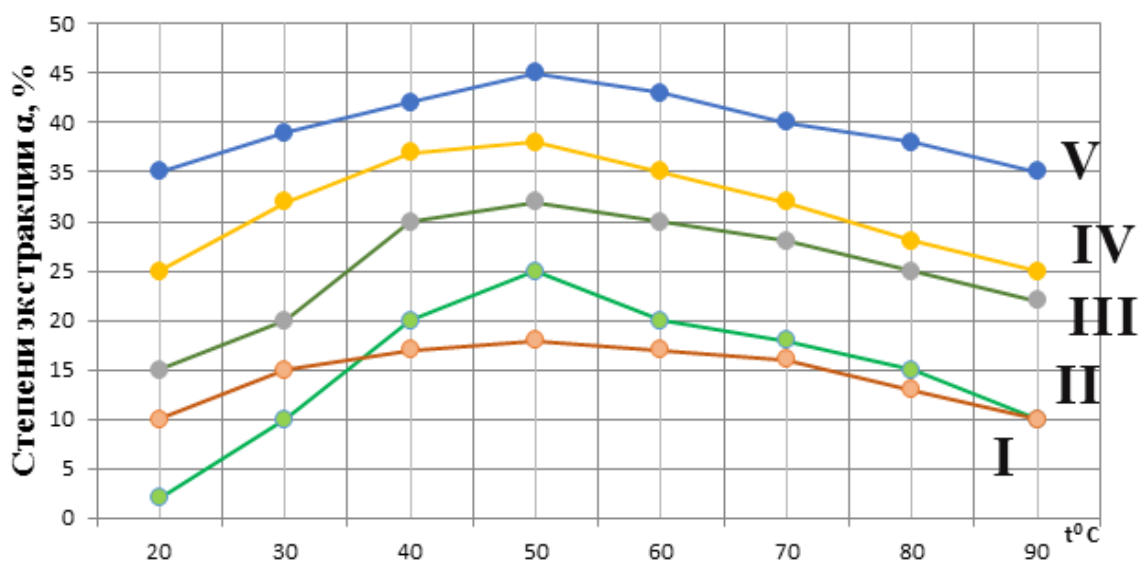


### 2.1.1. Оптимизация условий экстракции сероводорода и тиолов ионными жидкостями

Исследование экстракционных свойств выбранных ионных жидкостей проводилось на модельной смеси на основе *n*-гептана, содержащего следующие тиолы: пропантиол-1, бутантиол-1, пентантиол-1, гексантиол-1, гептантиол-1, тиофенол (фенилмеркаптан) и фенилметантиол (бензилмеркаптан). Последний выбран с целью изучения механизма дальнейших превращений, поскольку бензильные интермедиаты, в силу своего строения и наличием резонансных форм, обладают достаточной

стабильностью. Выбор оптимальных условий экстракции (температуры процесса экстракции, времени контакта, массового соотношения топлива к растворителю, количества циклов использования ИЖ без необходимости регенерации, многократности экстракции) проводили с использованием двух тиолов: бутантиола-1 (модельная смесь 1) и бензилмеркаптана (модельная смесь 2) с целью экономии реактивов и сокращения времени эксперимента. Содержание общей серы во всех образцах до и после экстракции контролировали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на и методом циклической вольтамперометрии.

Температура процесса экстракции при сероочистке ионными жидкостями играет важную роль, поскольку оказывает существенное влияние на изменение их вязкости и текучести. Каждая ионная жидкость имеет свой оптимальный температурный диапазон экстракции. На рис 2.1 приведены температурные зависимости для двух реперных тиолов (бутилтиола и фенилметантиола), которые демонстрируют различный температурный интервал и степень экстракции от природы ИЖ строения углеводородного радикала тиола.

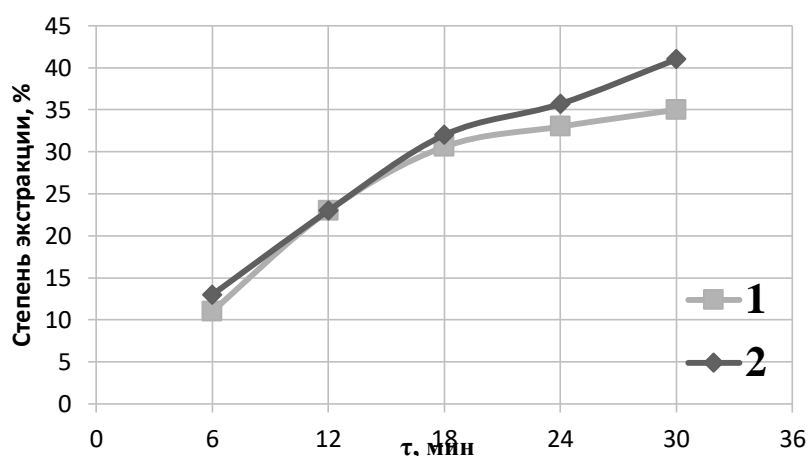


**Рисунок 2.1.** Зависимость степени экстракции из гексана бутантиола (I - [1-BuPy]BF<sub>4</sub>, II - [1-Bu-4MePy]BF<sub>4</sub>, III - [1-Bu-3MeIm]BF<sub>4</sub>) и фенилметантиола (IV - [1-Bu-4MePy]BF<sub>4</sub>, V - [1-Bu-3MeIm]BF<sub>4</sub>) от температуры

Для солей пиридия наибольшая абсорбция тиолов наблюдается при температурах 50-55°C, для солей имидазолия от 30 до 35°C. Плавный рост степени экстракции при повышении температуры связан с уменьшением вязкости и, следовательно, увеличением текучести ионной жидкости, что приводит к формированию подвижного вязкого нижнего слоя. Подобные изменения физических характеристик абсорбента облегчают переход тиолов в фазу ионной жидкости. При увеличении указанных интервалов температур текучесть ионных жидкостей меняется незначительно и даже приводит к небольшому уменьшению степени экстракции.

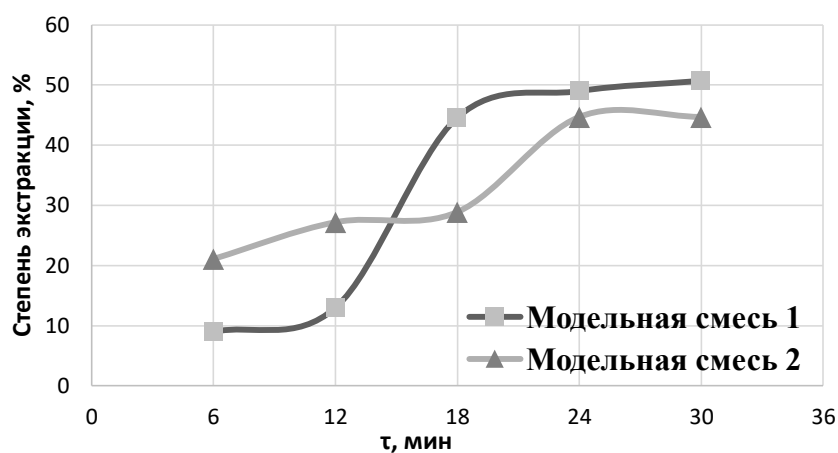
Ионная жидкость 1-бутил-3-метил имидазолия бромид находится в твердом агрегатном состоянии. В связи с этим рабочая температура экстракции совпадает с температурой плавления данной соли - 85°C.

Изучение влияния продолжительности экстракции на степень извлечения тиолов ионными жидкостями из *n*-гептана с использованием прибора Orbital Shaker ELMi S-0.2 (скорость 250 rpm) показало, что как для пиридиновых, так и для имидазолиевых солей оптимальным является время 25-30 мин (рис. 2.2).



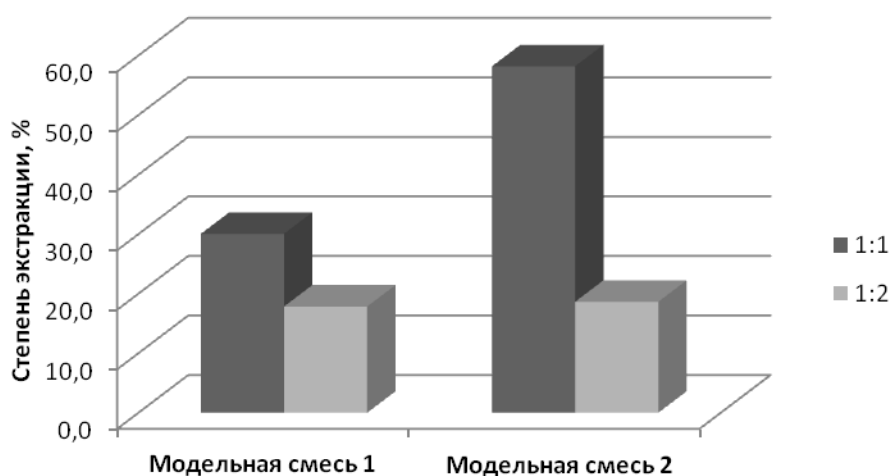
**Рисунок 2.2.** Зависимость степени экстракции для: 1 – BuSH; 2 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH

В случае бромида 1-бутил-3-метил имидазолия 18-20 минут контакта ионной жидкости с модельными смесями, содержащими тиолы, достаточно для достижения положительного эффекта (рис. 2.3).

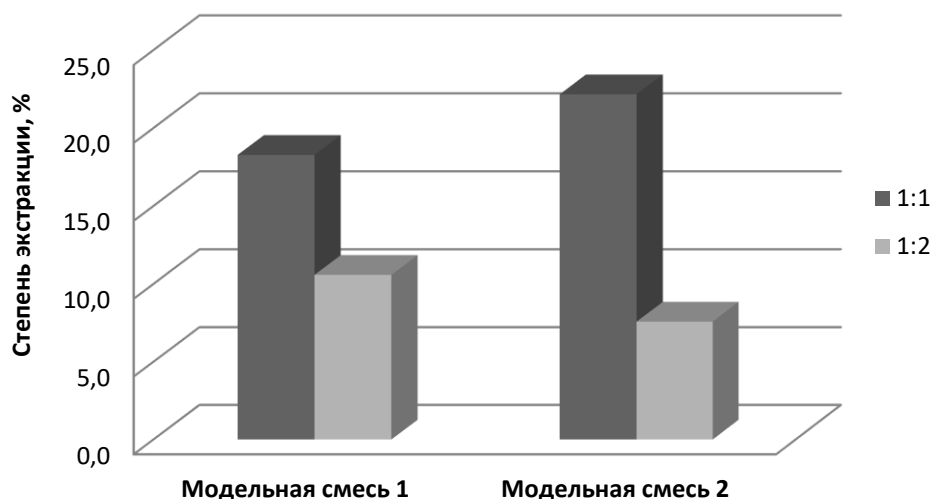


**Рисунок 2.3.** Зависимость степени экстракции для [1-Bu-3-MeIm]Br: 1 – BuSH; 2 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH

Изменение поглощающей способности изучаемых гетероциклических солей от соотношения ионная жидкость: сырье представлено на рис.2.4-2.5.



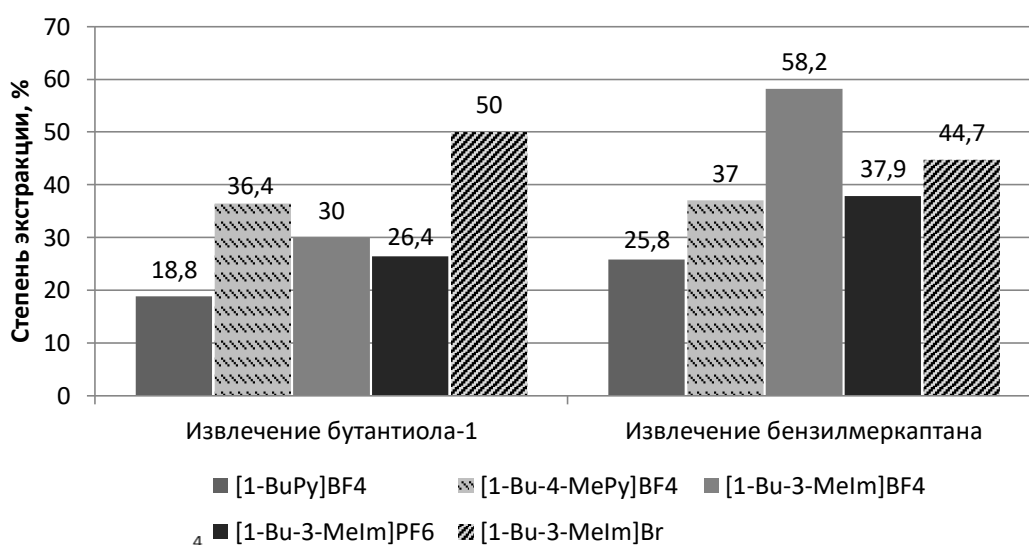
**Рисунок 2.4.** Зависимость степени экстракции от массового отношения ионной жидкости к сырью для [1-Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub>.



**Рисунок 2.5.** Зависимость степени экстракции от массового отношения ионной жидкости к сырью для [1-Bu-3-MeIm]PF<sub>6</sub>

Из рисунков наглядно видно, что оптимальное массовое отношение ионной жидкости к сырью - 1:1. Аналогичная закономерность выявлена и для других ионных жидкостей.

Проведен сравнительный анализ влияния природы катиона и аниона ионной жидкости к адсорбции тиолов (100ppm) из *n*-гептана после однократной экстракции.



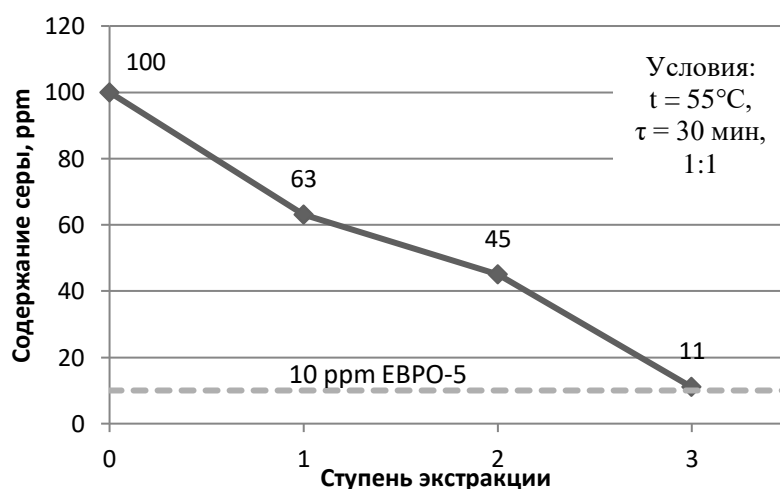
**Рисунок 2.6.** Сравнительный анализ экстракционных свойств изученных ионных жидкостей

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  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{Br}^-$  являются гидрофильными, а  $\text{PF}_6^-$  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.2.6) 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.

Известно, что увеличение кратности экстракции позволяет направленно повышать качество рафината. Проведение трехкратной экстракции снижает концентрацию серы в модельной системе до значений 10 ppm и ниже (метод РФА), что позволяет достичь европейских стандартов (рис. 2.7).



**Рисунок 2.7.** Многократная экстракция модельного топлива 2 с помощью  $[\text{1-Bu-4-MePy}]\text{BF}_4$

Влияние строения углеводородного радикала в тиолах ионными жидкостями на степень экстракции из гептана приведена в табл.2.1.

**Таблица 2.1.** Степень извлечения тиолов ( $\alpha$ , % масс.) при одноступенчатой экстракции из модельной смеси углеводородов (*изо*-октан -90%, *н*-гептан – 10%) 1-бутил-4-метилпиридиния тетрафторборатом [1-Bu-4-MePy]BF<sub>4</sub>

Тиол	$\alpha$ , %	Тиол	$\alpha$ , %
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH	42,2	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> SH	39,8
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	44,9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	59,4
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SH	41,8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SH	64,3
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SH	41,3		

Анализ экстракции различных тиолов из модельных смесей, имитирующих высокооктановый бензин, показывает, что длина алифатического углеводородного радикала практически не влияет на степень абсорбции тиолов ионной жидкостью, в то время как для соединений ароматического ряда наблюдается максимальная степень экстракции. Кроме того, замена гептана на изобутан также увеличивает экстракцию тиолов.

Таким образом, на модельных смесях были экспериментально определены ключевые параметры экстракции: время контакта 30 мин (для [1-Bu-3-MeIm]Br – 15 мин.), кратность топливо:ионная жидкость 1:1, число ступеней экстракции -3, температура экстракции для пиридиниевых солей 50°C, для имидазолиевых – 35-40°C, для 1-бутил-3-метил имидазолия бромиды - 85°C.

### 2.1.2. Проведение экстракции ионными дизельной фракций и мазута

С учетом выбранных рекомендаций было проведено обессеривание гидроочищенной фракции 180-350 (табл.2.2) с использованием 1-бутил-4-метилпиридиния тетрафторбората.

**Таблица 2.2.** Многократная экстракция дизельной фракции

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

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

Проведена экстракционная очистка от примесей сернистых соединений прямогонных фракций стабильного конденсата Астраханского ГКМ: НК-120°C и 120-230°C и гидроочищенной фр.180-350°C с помощью 1-бутил-4-метилпиридиния тетрафторбората [1-Bu-4-MePy]BF<sub>4</sub>. В результате однократной экстракции (25°C) содержание серы во фракции НК-120°C снижается с 1636 ppm до 1290 ppm, во фракции 120-230°C с 4781 ppm до 4534 ppm, во фракции 180-350°C с 240 ppm до 155 ppm. Степень экстракции составляет 21%, 5%, 35%, соответственно. Увеличение температуры до 55°C, времени контакта до 30 мин. и кратности экстракции до 3 позволило достичь степеней извлечения сернистых примесей 82%, 62% и 96%, соответственно. Обессеривание мазута протекает труднее, ввиду его высокой вязкости. Наиболее эффективное извлечение достигнуто при контакте топлива с [1-Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub> в течение 30 минут при температуре 40°C и массовом соотношении мазута и экстрагента 1:1. (табл.2.3.) При этом удается снизить содержание серы с 13,3% до 2,57 %.

**Таблица 2.3.** – Экстракционная сероочистка мазута с помощью ионных жидкостей (массовое соотношение ИЖ:мазут = 1:1)

Ионная жидкость	Степень экстракции α, %	Температура, °C	Время контакта, мин
[1-BuPy]BF <sub>4</sub>	19	55	30
[1-Bu-3-MeIm]BF <sub>4</sub>	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.

На основании экспериментальных данных по исследованию экстракции сероводорода (алкантиолов) и изучению методов электро- и микроволнового синтеза с их участием, разработана логико-информационная модель технологического процесса получения органических производных серы. Предложенная технология синтеза органических соединений серы различного строения отличается применением экологически безопасного технологического процесса переработки сернистых отходов легких углеводородных фракций, включающего две ключевые стадии: экстракцию сероводорода (алкантиолов) с использованием ИЖ (органических растворителей) и последующим синтезом (электро- или микроволновом) целевых продуктов реакции на основе сернистых компонентов. Наиболее эффективным является применение ИЖ в качестве экстрагента и растворителя высокой электропроводности, регенерация которой обеспечивает снижение негативного влияния на окружающую среду и значительное повышение выхода серосодержащих соединений наряду с конверсией исходных органических веществ.

### **2.1.3. Примерная технологическая схема установки синтеза ионной жидкости и экстракционной десульфуризации дизельной фракции**

Технологическая схема установки синтеза ИЖ и экстракционной десульфуризации дизельной фракции (рис. 2.8.) была разработана на основе

описанных в литературе принципов проведения процесса экстракции ионными жидкостями [313-315].

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

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 в теплообменниках до  $60^\circ C$  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  $40^\circ C$  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.

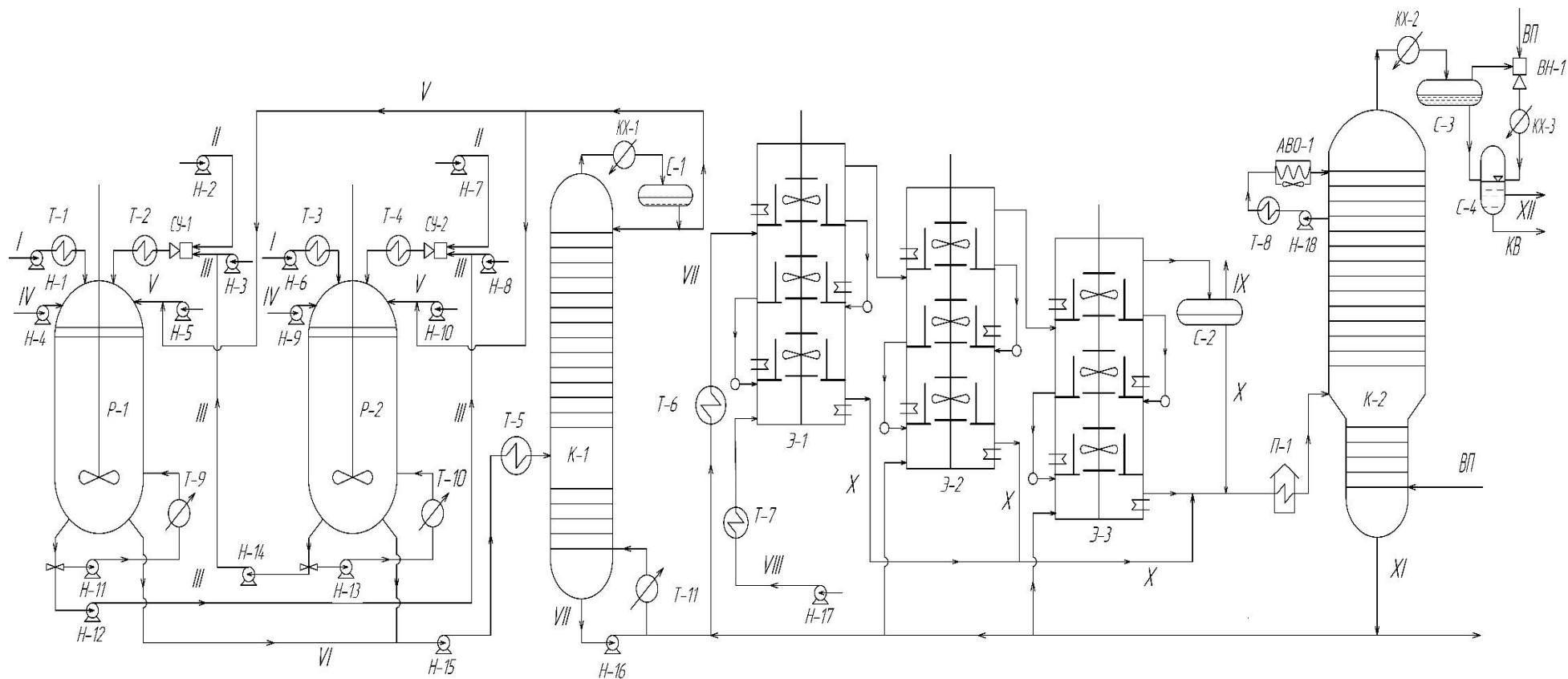
Ионная жидкость VII нагревается в теплообменнике Т-6 до  $55^\circ C$  и поступает в верхнюю часть экстрактора Э-1. В многоступенчатом экстракторе

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 рециркулята. 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.



**Рисунок 2.8.** – 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; Н-1 – Н-18 – насосы; Т-1 – Т-8 – теплообменники; Т-9 – Т-11 – ребойлеры; С-1 – С-3 – сепараторы; С-4 – трехфазный сепаратор; КХ-1 – КХ-3 – конденсатор-холодильники; ВН-1 – вакуумный насос; П-1 – печь; АВО-1 – аппарат воздушного охлаждения; СУ-1 – СУ-2 – смешительные устройства; I – бутилбромид; II – метилпиридин; III – гексан; IV – тетрафторборат натрия; V – ацетон; VI – ИЖ+ ацетон; VII – ИЖ [ВМРy]BF<sub>4</sub>; 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, КВ – конденсат водяного пара

## **2.2. Обессеривание углеводородных смесей на оксиде кремния, модифицированном комплексами переходных металлов.**

Поскольку гидроочистка углеводородного топлива от нежелательных сернистых компонентов, не смотря на свои явные преимущества, характеризуется высокими энергозатратами и необходимостью использования водорода, интерес к альтернативным адсорбционным методам очистки не теряет своей актуальности за счет простоты технологии и оборудования, доступности, низкого уровня капитальных и эксплуатационных затрат, а также возможности осуществления процесса без участия водородсодержащего газа в относительно мягких условиях. Современные тенденции в подборе носителей в большинстве своем связаны с использованием мезопористых материалов и их композитов, которые даже без применения модификаторов являются хорошими адсорбентами сероводорода и тиолов, что отражено в литературной справке. Однако технология получения мезопористых материалов достаточно энергоемка и представляет собой многоступенчатый процесс, как это отмечалось выше в литературном обзоре. Переходные металлы, чаще всего в виде неорганических солей, регулярно применяют для модификации мезопористых носителей. Среди мезопористых адсорбентов наиболее часто исследуются для удаления кислых сернистых компонентов активированный уголь и металлоорганические каркасы (МОК). Активированный уголь трудно регенерировать из-за его горючести и наличия твердых соединений серы при модификации некоторыми реагентами.

МОК отличают хорошие характеристики, но обладают структурной нестабильностью при высоких температурах и низкой механической прочностью. Практическое использование МОК в качестве адсорбентов для десульфуризации также затруднено, так как химическая адсорбция тиолов с применением МОК приводит к необратимому разрушению структуры и изменению цвета, что делает невозможным восстановление МОК после поглощения.



Отличительными особенностями данного исследования являются: а) использование коммерчески доступного силикагеля; б) применение в качестве модификаторов силикагеля солей переходных металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  с ацетатным анионом и полимерных солей пивалиновой (триметилуксусной) кислоты, в) использование в качестве модификаторов носителей и поглотителей комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами.

### **2.2.1. Адсорбционная сероочистка с применением силикагеля, пивалатов и ацетатов переходных металлов. Оптимизация условий.**

Интерес к полиядерным молекулярным системам на базе карбоксилатных комплексов 3d-металлов, особенно имеющих структуру координационных полимеров, обусловлен повышенной концентрацией активных металлоцентров на поверхности носителя, а также способностью металлоцентров участвовать в окислительных процессах.

Выбор данных модификаторов при удалении сернистых соединений из газообразных и жидких топлив продиктован также хорошей растворимостью в органических растворителях, высокой адсорбируемостью на поверхности и в порах носителя, а также доступностью синтеза выбранных карбоксилатов. Обработка поверхности пористых материалов соединениями, включающими органический и неорганический фрагмент (металлоцентр) позволяет варьировать физико-химические свойства адсорбента и реакционную способность поверхностного слоя.

В работе изучен экологически чистый и энергосберегающий адсорбционный метод удаления кислых сернистых компонентов ( $H_2S$  и  $RSH$ ) из модельного топлива с использованием пористого силикагеля, на поверхность которого нанесены карбоксилаты металлов методом пропитки под воздействием ультразвука. Силикагель является нетоксичным адсорбентом, а карбоксилаты переходных металлов при взаимодействии с

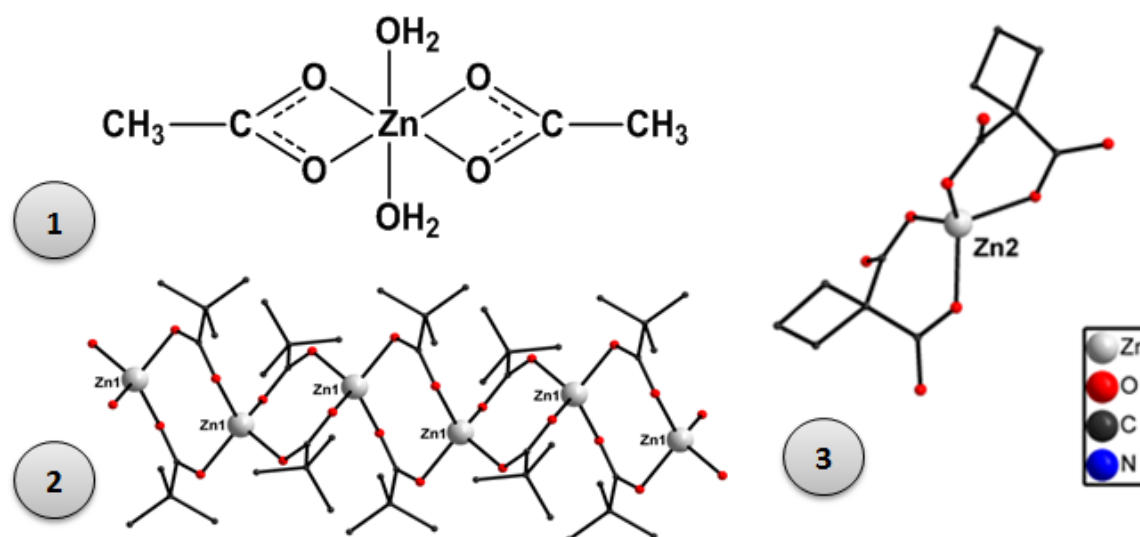
кислыми сернистыми соединениями образуют сульфиды и тиолаты, обладающие потенциальной биологической активностью. Особое внимание уделено карбоксилатам цинка, способным образовывать при взаимодействии с сероводородом и тиолами соединения, обладающие описанной в литературе биологической активностью [315-317]. Все карбоксилаты переходных металлов получены в ИОНХ им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, строение установлено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [318-323].

В табл.2.4. приведены для предоставленных пивалатных комплексов переходных металлов значения процессов парообразования и термолиза [318], подтверждающие стабильность применения данных соединений в достаточно широком температурном режиме.

**Таблица 2.4** - Характеристики пивалатов металлов

Название	Формула	Температура сублимации, °С	Продукт разложения или сублимации	Молекулярные формы в газовой фазе
Пивалат цинка (II)	$[Zn(Piv)_2]_n$	210	$[Zn(Piv)_2]_n$	$Zn_2(Piv)_4$
Пивалат кобальта (II)	$[Co(Piv)_2]_n$	190-220	$Co_8(\mu_4-O)(\mu_2-Piv)_6(\mu_3-Piv)_6$	$Co_4(\mu_4-O)(Piv)_6$
Пивалат никеля (II)	$[Ni(Piv)_2]_8$	322	NiO	Форма, содержащая более четырех атомов Ni
Пивалат меди (II)	$[Cu(Piv)_2]_n$	230	Cu, Cu <sub>2</sub> O, CuO	$Cu_3(Piv)_6$

В зависимости от природы карбоксилатного аниона и способа получения комплексы имеют различные каркасные структуры.

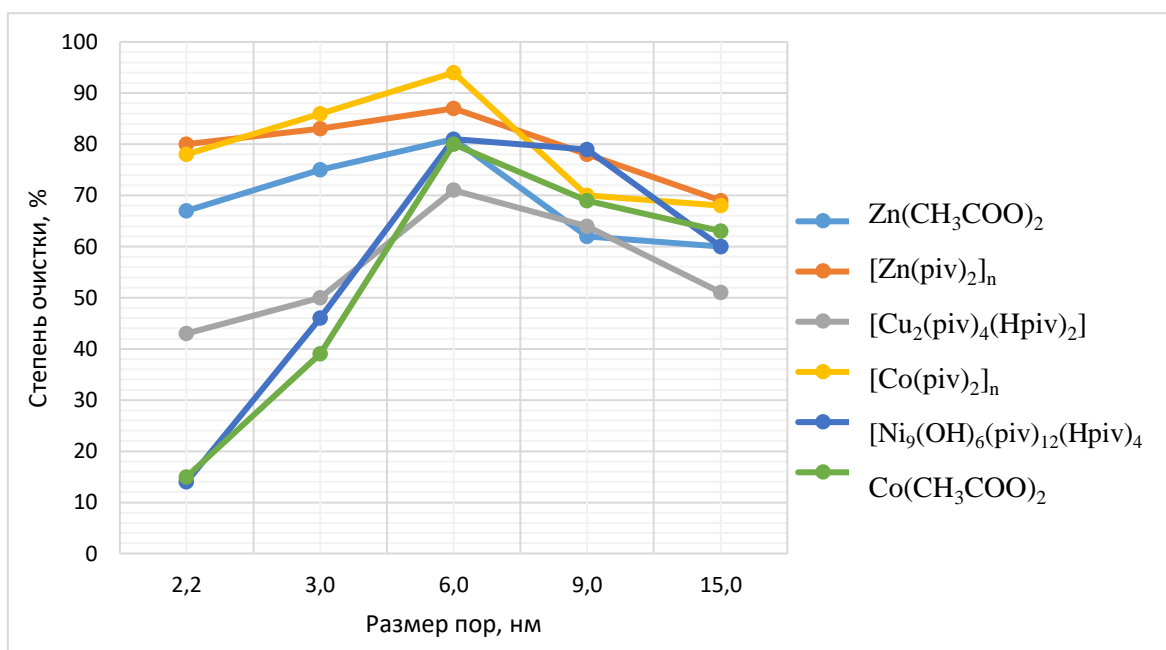


**Рисунок 2.9** - Структурные формулы карбоксилатов цинка: 1. Ацетат цинка (II); 2. Пивалат цинка (II) – координационный полимер; 3. Малонат цинка (II) - (циклобутан-1,1-дикарбоксилат)

Приведенные на рис.2.9 комплексы цинка характеризуются также различной 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).

Для проведения адсорбционной очистки модельного и реального углеводородного топлива необходимо было оптимизировать условия процессов: размер пор носителя, время пропитки, воздействие ультразвука, концентрация карбоксилатов.

i) Выбор пор носителя. Диоксид кремния обладает развитой поверхностью и различным размером пор, величина которых зависит от способа получения носителя. В работе проведен выбор наиболее оптимального диоксида кремния, обладающего максимальным поглощением кислых сернистых компонентов модельного топлива при модификации поверхности карбоксилатами переходных металлов (1% масс.), рис 2.10:



**Рисунок 2.10** - Зависимость степени поглощения 2-пропантиола от размера пор (нм) модифицированного силикагеля.

Из данных рис.2.10 следует, что максимальная эффективность поглощения кислых сернистых компонентов наблюдается на силикагеле с размером пор 60 нм, что определило выбор данного носителя. Данная тенденция сохраняется независимо от природы металла и строения комплекса. Из рисунка следует, что наименьшая степень очистки характерна при пропитке силикагеля комплексом пивалата меди (II).

ii) Воздействие ультразвука на закрепление карбоксилатов металлов на поверхности и в порах носителя.

Для более прочного и быстрого закрепления комплексов на поверхности диоксида кремния применяли воздействие ультразвука. Определение максимальной степени закрепления карбоксилатов переходных металлов на поверхности адсорбента в зависимости от продолжительности ультразвукового воздействия проводили методом пламенной атомно - абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре повА 300 с использованием методики измерений валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля и марганца в почвах, донных отложениях и

осадках сточных вод методом пламенной атомно-абсорбионной спектрометрии. (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02).

Эксперимент показал, что для оптимальной модификации поверхности силикагеля ультразвуком мощностью 180 Вт и частотой 40 гц, достаточно 90 мин. С увеличением продолжительности обработки ультразвуком концентрация (табл.2.5) наблюдается содержание карбоксилатов металлов практически не меняется.

**Таблица 2.5** - Влияние продолжительности ультразвуковой обработки на адсорбционную способность силикагеля, модифицированного карбоксилатами переходных металлов (1% масс.).

Концентрация ионов в твердой фазе (носитель оксид кремния), мг/дм <sup>3</sup>	Время воздействия ультразвука, мин						
	50	60	90	120	150	180	210
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	45,91	45,73	41,28	43,34	39,28	40,61	39,96
[Zn(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	50,42	56,98	68,73	67,14	64,77	63,26	65,51
[Cu(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	30,81	35,65	40,37	49,85	42,76	56,17	45,12
[Co(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	33,22	41,94	56,88	63,23	70,37	76,61	71,19
[Ni <sub>9</sub> (OH) <sub>6</sub> (piv) <sub>12</sub> (Hpiv) <sub>4</sub> ]	51,58	58,29	64,71	66,25	70,31	67,68	67,02
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	30,82	35,69	40,44	49,87	46,78	56,23	45,12

Проведение исследований поглотительной способности сероводорода и тиолов из модельного топлива силикагелем, модифицированным карбоксилатами переходных металлов при различной продолжительности воздействия ультразвука (табл.2.6) также подтвердили целесообразность дальнейшего использования обработки, выбранное время - 90 мин.

**Таблица 2.6** - Изменение адсорбции сероводорода и изопропилтиола на модифицированном карбоксилатами переходных металлов (1% масс.) в зависимости от продолжительности воздействия УЗ.

Комплекс	$Zn(CH_3COO)_2$		$[Zn(Piv)_2]_n$		$[Cu(Piv)_2]_n$	
$t_{\text{возд. УЗ, мин}}$	Степень очистки, %					
	$H_2S$	RSH	$H_2S$	RSH	$H_2S$	RSH
50	62	69	70	78	34	39
60	59	63	72	84	41	45
90	58	62	73	91	45	51
120	61	65	73	85	55	63
150	55	59	70	82	48	54
180	57	61	68	80	62	71
210	56	60	71	83	50	57
Комплекс	$[Co(Piv)_2]_n$		$[Ni_9(OH)_6(piv)_{12}(Hpiv)_4]$		$Co(CH_3COO)_2$	
$t_{\text{возд. УЗ, мин}}$	Степень очистки, %					
	$H_2S$	RSH	$H_2S$	RSH	$H_2S$	RSH
50	23	42	38	46	42	37
60	27	53	43	54	52	46
90	36	72	49	60	61	54
120	40	80	72	89	65	60
150	45	89	76	94	90	80
180	49	97	64	79	75	67
210	45	90	59	76	73	65

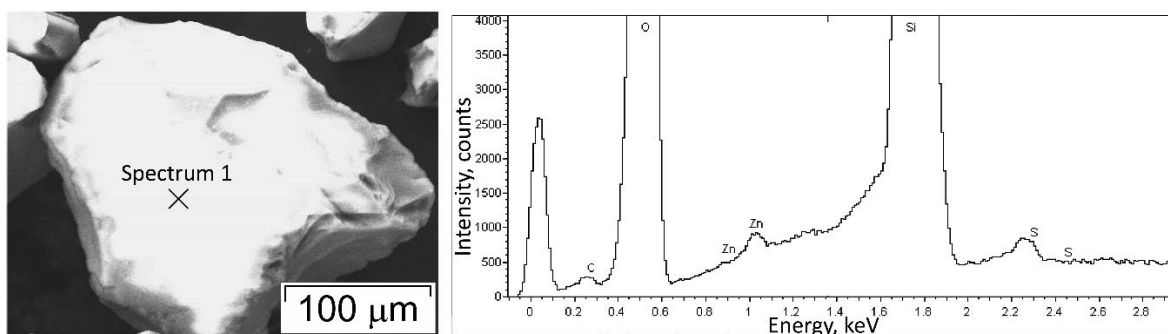
Как следует из данных таблиц 2.5 и 2.6, ацетаты цинка и кобальта обладают более низкой адсорбцией на силикагеле по сравнению с аналогичными полимерными комплексами триметилуксусной кислоты. Кроме

того, ацетаты гидролизуются на воздухе и плохо растворяются в органических растворителях.

Из литературных данных известно [26], что ультразвуковая обработка может существенно влиять на каталитические свойства катализаторов, что связано с более тонкодисперсным распределением модификаторов на поверхности катализатора. В нашем случае, вероятнее всего, ультразвуковая обработка способствует не только увеличению скорости диффузии модификатора в поры носителя, но и более равномерному распределению модификатора по поверхности носителя.

### 2.2.2. Подтверждение адсорбции инструментальными и расчетными методами

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<sup>2</sup>), при ускоряющем напряжении 20 кВ, величине апертуры 120 мкм и мертвом времени ~10 (рис 2.11). Перед проведением измерений на поверхность образцов наносили слой углерода толщиной ~5 нм.



**Рисунок 2.11** - Данные электронной спектроскопии (РСМА) поверхности адсорбента, модифицированного полимерным пивалатом цинка

Адсорбционные характеристики комплексов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота, при этом получены следующие значения удельной поверхности исследуемых образцов: 500 м<sup>2</sup>/г, 640 м<sup>2</sup>/г и 680 м<sup>2</sup>/г для силикагелей, модифицированных пивалатами цинка (II), кобальта (II), никеля (II) соответственно. Данные по степени адсорбции 2-пропантиола и сероводорода демонстрируют слабую зависимость степени адсорбции от удельной поверхности носителя.

Эффективность адсорбции серосодержащих соединений из модельных смесей на модифицированном силикагеле можно оценить, исследуя адсорбцию в равновесном режиме. Исследование адсорбции в равновесном режиме обеспечивает нахождение максимального количества адсорбированного вещества и позволяет рассчитать термодинамические параметры адсорбции в небольшом интервале температур, в котором они считаются неизменными. В условиях достаточно продолжительного контакта адсорбтива с поверхностью адсорбента состояние системы очень близко к равновесию. Глубина очистки, достигнутая в процессе формирования адсорбционного равновесия, соответствует максимально большой эффективности адсорбции серосодержащих соединений из данной смеси для конкретного адсорбента.

В таблице 2.7 представлены значения эффективности адсорбции 2-пропантиола из модельной смеси на модифицированном карбоксилатами металлов (Zn, Cu, Co, Ni) силикагеле. Адсорбционная способность рассчитывалась по формуле (2.3):

$$\varphi = \frac{\Delta[S]}{[S]^{\circ}} \cdot 100(\%) \quad (2.3)$$

где  $\Delta[S]=[S]^{\circ}-[S]$ , (мг/кг),  $[S]^{\circ}$  - концентрация общей серы в неочищенном сырье, мг/кг,  $[S]$  – концентрация остаточного содержания общей серы в очищенном сырье, мг/кг,  $\Delta[S]$  - концентрация адсорбированной общей серы (по отношению к массе сырья, т.е.  $\Delta[S]=m(S)M$ ), мг/кг,  $M$  – масса сырья, кг;  $m(S)$ – масса общей серы, мг. Расчёт адсорбции ( $a$ ) проводили по формуле (2.4):



$$a = \frac{\Delta[S] \cdot M}{m_{\text{адс}}}, (\text{мг/г})$$

$m_{\text{адс}}$  – масса адсорбента, г. (2.4)

**Таблица 2.7** - Результаты равновесной адсорбции серосодержащей модельной смеси на модифицированном карбоксилатами металлов силикагеле.

Температура, °C	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>		[Zn(Piv) <sub>2</sub> ]		[Cu(Piv) <sub>2</sub> ]		[Co(Piv) <sub>2</sub> ]		[Ni <sub>9</sub> (OH) <sub>6</sub> (piv) <sub>12</sub> (Hpiv) <sub>4</sub> ]	
	φ, %	a, мг/г	φ, %	a, мг/г	φ, %	a, мг/г	φ, %	a, мг/г	φ, %	a, мг/г
20	21	0,045	34	0,11	25	0,07	20	0,05	16	0,03
40	28	0,055	69	0,23	34	0,07	40	0,10	39	0,08
65	34	0,065	92	0,26	46	0,12	59	0,15	87	0,16
80	20	0,036	51	0,15	38	0,09	30	0,08	67	0,14

Результаты экспериментов по адсорбции в равновесном режиме силикагелем, модифицированным ацетатом и пивалатами металлов, свидетельствуют о повышенной эффективности пивалата цинка по отношению к тиолам. Методом функционала плотности (функционал и базис: B3LYP/6-31++G(d,p)), с использованием программы Gaussian 09, при полной оптимизацией геометрии, проведены расчёты, моделирующие адсорбцию карбоксилатов цинка на кластере силикагеля и реакций алкантиолов с указанными комплексами (расчеты выполнены доц. К.П. Пащенко АГТУ и магистром А.Н. Камышниковой).

**Таблица 2.8** - Энергетические эффекты ( $\Delta E$ ) реакций различных тиолов с карбоксилатами, Zn(II).

Схема реакции	$\Delta E$
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{ZnPiv}_2 = \text{PivH} + \text{PivCH}_3 + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	6,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{ZnPiv}_2 = \text{PivH} + \text{PivC}_2\text{H}_5 + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	-1,3
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{ZnPiv}_2 = \text{PivH} + \text{PivC}_3\text{H}_7 + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	-0,4
$2\text{CH}_3\text{SH} + \text{ZnPiv}_2 = 2\text{PivH} + \text{Zn}(\text{SCH}_3)_2$	15,4
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{ZnPiv}_2 = 2\text{PivH} + \text{Zn}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	16,5
$2 \text{n-C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{ZnPiv}_2 = 2\text{PivH} + \text{Zn}(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$	16,6
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{ZnAc}_2 = \text{AcH} + \text{AcCH}_3 + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	1,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{ZnAc}_2 = \text{AcH} + \text{AcC}_2\text{H}_5 + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	-5,5
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{ZnAc}_2 = \text{AcH} + \text{AcC}_3\text{H}_7 + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	-4,6
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{Zn}(\text{cbdc})_2^{2-} =$ $\text{HOOC-cb-COOCH}_3 + ^-\text{OOC-cb-COO}^- + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	349,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{Zn}(\text{cbdc})_2^{2-} =$ $\text{HOOC-cb-COOC}_2\text{H}_5 + ^-\text{OOC-cb-COO}^- + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	342,7
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{Zn}(\text{cbdc})_2^{2-} =$ $\text{HOOC-cb-COOC}_3\text{H}_7 + ^-\text{OOC-cb-COO}^- + \text{ZnS}$ (кластер $\text{Zn}_6\text{S}_6$ )	343,3

Фрагмент структуры сульфида цинка моделировали с помощью кластеров  $\text{Zn}_n\text{S}_n$  ( $n = 1, 2, 4, 6$ ). Расчёты показывают, что с ростом значения  $n$  (т.е. с увеличением размера модельного кластера) значение  $\Delta E$  понижается. Из результатов расчётов, представленных в табл. 2.8, следует, что более вероятным маршрутом обессеривания является взаимодействие тиолов с пивалатом цинка, приводящее к образованию  $\text{ZnS}$  – так как эти реакции характеризуются более низкими значениями  $\Delta E$  по сравнению с альтернативным маршрутом демеркаптанализации, при котором образуются продукты вида  $\text{Zn}(\text{SR})_2$ . Природа углеводородного радикала, содержащегося в молекуле тиола, не оказывает существенного влияния на энергетику

рассматриваемых модельных реакций – соответствующие значения  $\Delta E$  в случае метантиола, этантиола и пропантиола достаточно близки.

Согласно данным, представленным в табл.2.8, значения  $\Delta E$  модельных реакций демеркаптанизации в случае применения малоната цинка намного превышают значения  $\Delta E$  аналогичных реакций с участием пивалата цинка. Таким образом, с точки зрения энергетики рассматриваемых модельных реакций, малонат цинка должен проявлять заметно меньшую активность в процессах демеркаптанизации 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.

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.

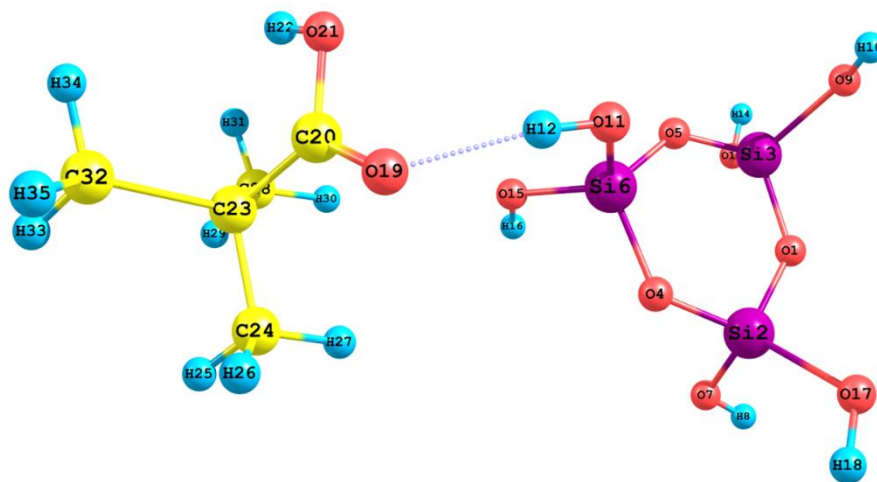
В случае малоната цинка наблюдается более отрицательное значение энергии адсорбции по сравнению с пивалатом и ацетатом. Это означает, что малонат цинка образует более прочный адсорбционный комплекс и может сильнее удерживаться на поверхности силикагеля, не вступая при этом во взаимодействие с сероводородом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

Содержание ионов металлов в твердой фазе силикагеля определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе novAA 300, Analytic Jena AG (табл. 2.9).

**Таблица 2.9** - Концентрация ионов Zn, Co, Ni в твердой фазе модифицированного силикагеля

$\tau$ , мин	$C^{2+}_{Me}$ , мг/дм <sup>3</sup>		
	$[Zn(Piv)_2]_n$	$[Co(Piv)_2]_n$	$[Ni_9(OH)_6(Piv)_{12}(HPiv)_4]_n$
50	50.42	33.22	51.58
60	56.98	41.94	58.29
90	68.73	56.88	64.71
120	67.14	63.23	66.25
150	64.77	70.37	70.31
180	63.26	76.61	67.68
210	65.51	71.19	67.02

В работе проведено квантово-химическое моделирование адсорбции мономерных пивалатов меди и кобальта и цинка на кластере состава  $Si_3O_9H_3$ , воспроизводящем фрагмент поверхности силикагеля, а также адсорбционного комплекса, образованного пивалиновой кислотой с диоксидом кремния. Расчеты проводились сотрудником каф. Химия АГТУ к.х.н. К.П.Пащенко и магистром кафедры А.Камышниковой

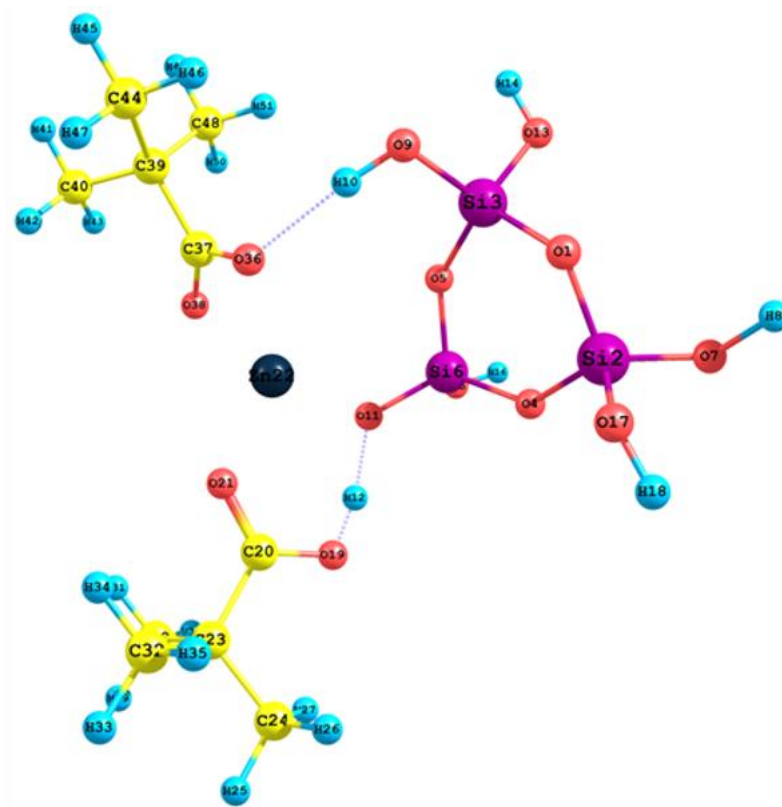


**Рисунок 2.12** - Оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса между молекулой пивалиновой кислоты и кластером, моделирующим поверхность силикагеля

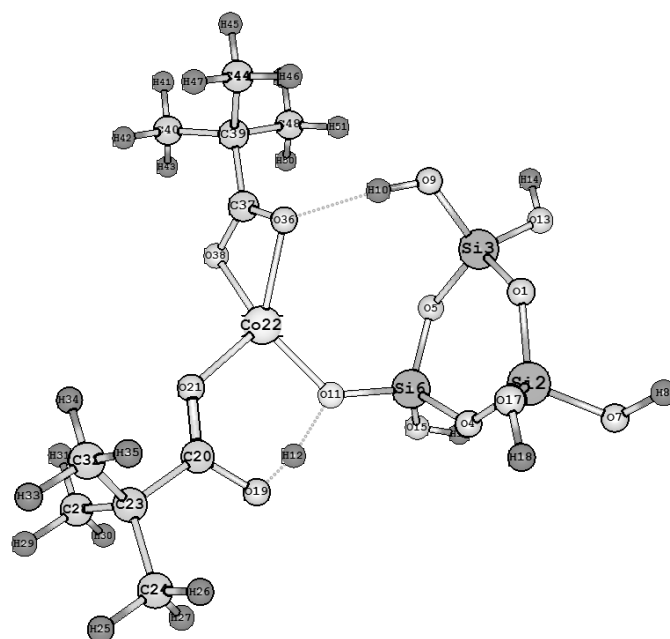
Процесс комплексообразования между молекулой пивалиновой кислоты и активным центром силикагеля экзотермический, на что указывает рассчитанная энергия адсорбции, равная -31,5 кДж/моль. Адсорбция происходит благодаря образованию водородной связи между атомом H12 силанольной группы кластера силикагеля и атомом O19 молекулы

пивалиновой кислоты. (рис. 2.12). Вычисленное расстояние между атомами Н12 и О19 составляет 1,833 Å – что является вполне типичным значением для подобных межмолекулярных взаимодействий с участием атомов водорода и кислорода.

На рис.2.13 представлена полученная путём расчётов возможная структура адсорбционного комплекса между молекулой пивалата цинка и активным центром поверхности силикагеля. Энергия адсорбции данного комплекса составляет -97,9 кДж/моль, что в три раза превышает энергию, выделяющуюся в случае адсорбции молекулы пивалиновой кислоты силикагелем. Адсорбция протекает по смешанному механизму, включающему образование водородных связей и связи между атомом цинка и атомом кислорода одной из силанольных групп силикагеля. Длина водородной связи Н10-О36 составляет 1,840 Å. Длина связи Н12-О19 составляет 1,047 Å, что ближе к характерным значениям длин обычных ковалентных связей Н-О. При этом одновременно резко увеличивается длина связи О11-Н12 в силанольной группе силикагеля – до 1,465 Å. Расстояние между атомами Zn22 и О11 в адсорбционном комплексе составляет 1,898 Å, что меньше длины связи Zn-О в исходной молекуле пивалата.



**Рисунок 2.13** - Оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса между молекулой пивалата цинка и кластером, моделирующим поверхность силикагеля



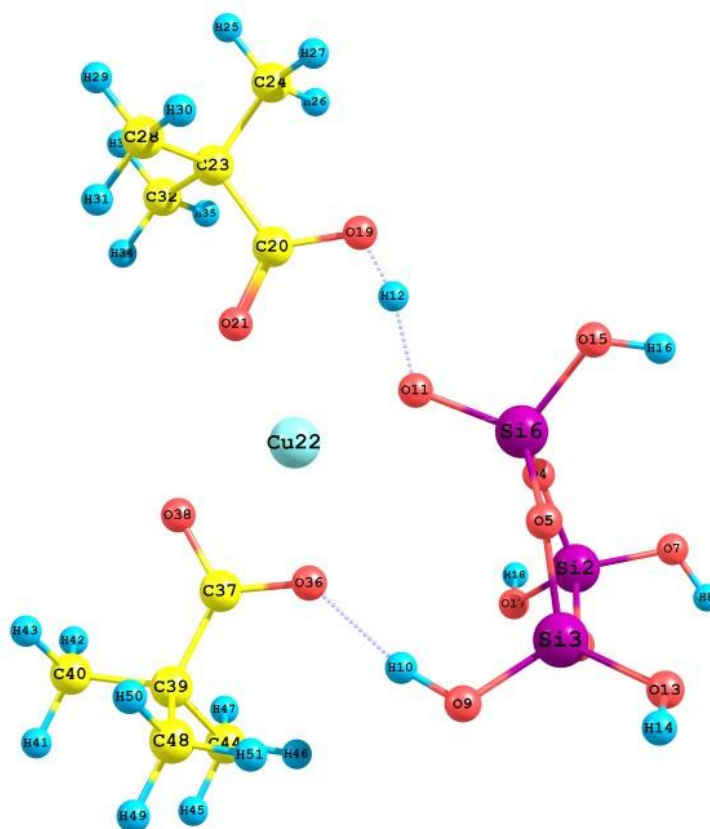
**Рисунок 2.14** - Оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса между молекулой мономерного пивалата кобальта и кластером, моделирующим поверхность силикагеля.

Расчитанное значение энергии адсорбции пивалата кобальта составляет 102.0 кДж/моль.

Как следует из результатов расчётов, адсорбция мономерного пивалата кобальта на силанольных группах поверхности силикагеля может происходить по трехточечному механизму, включающему образование водородных связей и связи между атомом кобальта и атомом кислорода одной из силанольных групп кластера силикагеля. Атом кобальта в адсорбционном комплексе находится в координационном окружении четырёх атомов кислорода (геометрия искаженного тетраэдра), три из которых принадлежат остаткам пивалиновой кислоты, а четвертый – кластеру силикагеля (рис.2.14).

Длина водородной связи Н10–О36 составляет 1,836 Å (что является вполне типичным значением для сильных Н – связей с участием атомов кислорода). Длина связи Н12 – О19 составляет 1,046 Å, что ближе к характерным значениям длин обычных ковалентных связей Н–О. При этом одновременно резко увеличивается длина связи О11–Н12 в силанольной группе силикагеля – до 1,472 Å. Фактически имеет место переход атома водорода Н12 с силанольной группы на остаток пивалиновой кислоты. Расстояние между атомами Со22 и О11 в адсорбционном комплексе составляет 1,902 Å, что даже меньше длины связи Со–О в исходной молекуле пивалата.

При образовании адсорбционного комплекса происходит перенос электронной плотности с молекулы адсорбата на кластер силикагеля: сумма маллиkenовских зарядов на атомах пивалата кобальта составляет 0.067.



**Рисунок 2.15** - Оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса между молекулой мономерного пивалата меди и кластером, моделирующим поверхность силикагеля.

Пивалат меди, имеющий широко распространённый для карбоксилатов строение «китайского фонарика» [324], также достаточно прочно удерживается поверхностью диоксида кремния (рис.2.15).

Проведенные предварительные экспериментальные и теоретические исследования позволили выбрать оптимальный алгоритм исследования процесса обессеривания с использованием новых поглотительных систем.

### **2.2.3. Проведение адсорбции сероводорода и тиолов из модельной смеси и реального топлива.**

Для лабораторных исследований рассмотрены смеси гексана, гептана и изооктана с сероводородом и 1-пропантиолом (табл. 2.10).



**Таблица 2.10** – Влияние углеводородного состава модельного топлива на эффективность адсорбции

Адсорбент	Углеводород					
	Гексан		Гептан		Изооктан	
	φ, %					
	H <sub>2</sub> S	RSH	H <sub>2</sub> S	RSH	H <sub>2</sub> S	RSH
Zn(Piv) <sub>2</sub>	69	86	73	87	43	50
Co(Piv) <sub>2</sub>	47	95	49	97	48	95
Cu(Piv) <sub>2</sub>	62	71	58	65	56	64
Ni(Piv) <sub>2</sub>	69	81	76	89	69	75
Zn(Ac) <sub>2</sub>	62	69	62	70	52	59
Co(Ac) <sub>2</sub>	81	80	82	79	55	50
Cu(Ac) <sub>2</sub>	50	65	52	67	52	68

Из данных таблицы 2.10 следует, что самая эффективная адсорбция наблюдается из гексана и гептана и несколько ниже из изооктана. Объяснение различного действия модельного топлива связано с пространственным фактором углеводородных молекул: скорость диффузии в углеводородах разветвленного строения ниже по сравнению с линейными молекулами. В дальнейшем в качестве модельного топлива были использованы гексан и гептан.

Влияние природы комплексов переходных металлов на эффективность адсорбции серосодержащих соединений из модельных смесей на модифицированном силикагеле исследована в ходе трехступенчатой адсорбции (табл.2.11).

**Таблица 2.11** - Результаты трехступенчатой адсорбции сероводорода и 2-пропантиола из гептана ( $C_S = 100$  ppm).

Модификатор	a, %	
	H <sub>2</sub> S	RSH
[Zn(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	78	94
[Co(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	78	91
[Ni <sub>9</sub> (OH) <sub>6</sub> (Piv) <sub>12</sub> (HPiv) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	82	92

Из данных табл. 2.11 следует высокая эффективность по отношению к 2-пропантиолу пивалата цинка, в том время как для сероводорода максимальная степень очистки зафиксирована при использовании пивалата никеля.

В табл. 2.12 приведены результаты адсорбции серосодержащих соединений из аналога бензиновой и реальной фракции на модифицированном полимерными пивалатами металлов силикагеле.

**Таблица 2.12** - Результаты многоступенчатой адсорбции сернистых компонентов модельной смеси, имитирующей бензиновую фракцию и бензиновой фракции н.к. 60°C

Модификатор	a, %	
	Модельная смесь	Бензиновой фракции н.к. 60°C
[Zn(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	90	96
[Co(Piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	94	95
[Ni <sub>9</sub> (OH) <sub>6</sub> (Piv) <sub>12</sub> (HPiv) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	93	90

Высокая адсорбционная способность характерна для всех трех карбоксилатных комплексов (табл. 2.12), что, в свою очередь, согласуется с результатами произведенных квантово-химических расчетов.

Разработанные подходы были применены для адсорбции кислых сернистых компонентов бензиновой фракции Астраханского газоперерабатывающего завода (АГПЗ) н.к. 64<sup>0</sup>С (табл.2.13).

**Таблица 2.13** - Результаты трехступенчатой адсорбции сернистых компонентов бензиновой фракции н.к. 64<sup>0</sup>С на силикагеле, модифицированном пивалатами цинка и кобальта (Zn(Piv)<sub>2</sub>/Co(Piv)<sub>2</sub>) 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		Плотность при 20 °С, кг/ м <sup>3</sup>	Давление насыщенных паров, кПа	Фракционный состав, °С				
по исследовательскому методу	по моторному методу			нк	10% об.	50% об.	90% об.	кк
73	70	703	13	64	75	96	139	161

Как видно из табл. 2.13 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 реальных бензиновых фракций.

**Таблица 2.14** - Результаты адсорбционной сероочистки бензиновой фракции н.к. 62<sup>0</sup>С на модифицированном смесью пивалатов цинка (II), кобальта (II) и никеля (II) 1:1:1 на силикагеле.

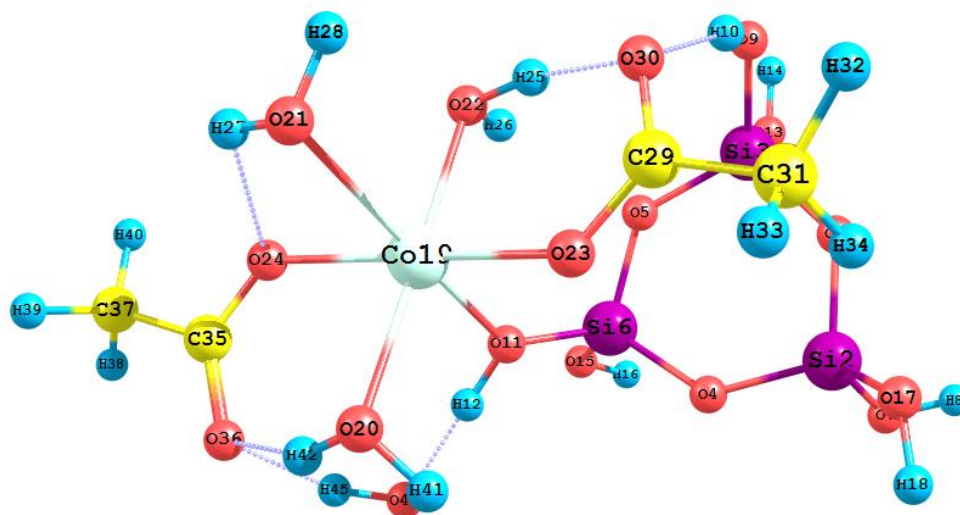
ω композиции пивалатов цинка(II), кобальта(II) и никеля (II) на силикагеле, мас. %	C <sup>s</sup> <sub>адс</sub> , ppm	а, %
0,0	78	78
0,1	94	94
0,5	98	98
1,0	99	99
5,0	98	98
10,0	98,5	98,5
15,0	98	98

Из данных таблицы 2.14 следует, что комплексный модификатор обладает положительным синергическим эффектом, позволяющим достигнуть очистку серы до 2 ppm при концентрации пивалатов в два раза меньшей по сравнению с использованием одного комплекса.

Ацетаты переходных металлов занимают промежуточное положение между солями органических и неорганических кислот, являются коммерчески доступными соединениями, но тем не менее, недостаточно изученными и мало используемыми в процессе обессеривания. Следует отметить то, что ацетаты переходных металлов могут быть растворены в воде и ионизированы с образованием ионов металлов и ацетат-анионов, что повышает адсорбционную способность в процессе пропитки адсорбента солью металла. С целью уточнения механизма удерживания рассматриваемых ацетатов на поверхности силикагеля проведены квантово-химические расчеты, моделирующие адсорбцию ацетатов цинка (II), кобальта (II) и меди (II) на кластере силикагеля (Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>H<sub>6</sub>) и реакции ацетатов с сероводородом и алкантиолами.

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: ацетат меди < ацетат цинка < ацетат кобальта.

Согласно результатам расчетов, ацетаты цинка (II), кобальта (II) и меди (II) образуют адсорбционные комплексы близкого строения, в связи с чем, в качестве примера, приведено описание строения адсорбционного комплекса ацетата кобальта. Оптимизированная геометрия представлена на рис. 2.16.



**Рисунок 2.16** - Оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса между молекулой тетрагидрата ацетата кобальта (II) и кластером силикагеля

Как следует из результатов расчётов, адсорбция ацетата кобальта (II) на силанольных группах поверхности силикагеля может происходить по трехточечному механизму, включающему образование водородных связей и связи между атомом кобальта и атомом кислорода одной из силанольных групп кластера силикагеля. Атом кобальта в адсорбционном комплексе находится в координационном окружении четырёх атомов кислорода (геометрия искаженного тетраэдра), три из которых принадлежат остаткам уксусной кислоты, а четвертый – кластеру силикагеля.

Длина водородной связи H10–O23 составляет  $1,852$  Å (что является вполне типичным значением для сильных H–связей с участием атомов

кислорода). Длина связи Н12–О19 составляет 1,048 Å, что ближе к характерным значениям длин обычных ковалентных связей Н–О. При этом одновременно резко увеличивается длина связи О11–Н12 в силанольной группе силикагеля – до 1,465 Å. Фактически имеет место переход атома водорода Н12 с силанольной группы на остаток уксусной кислоты. Расстояние между атомами Со22 и О11 в адсорбционном комплексе составляет 1,901 Å, что даже меньше длины связи Со–О в исходной молекуле ацетата.

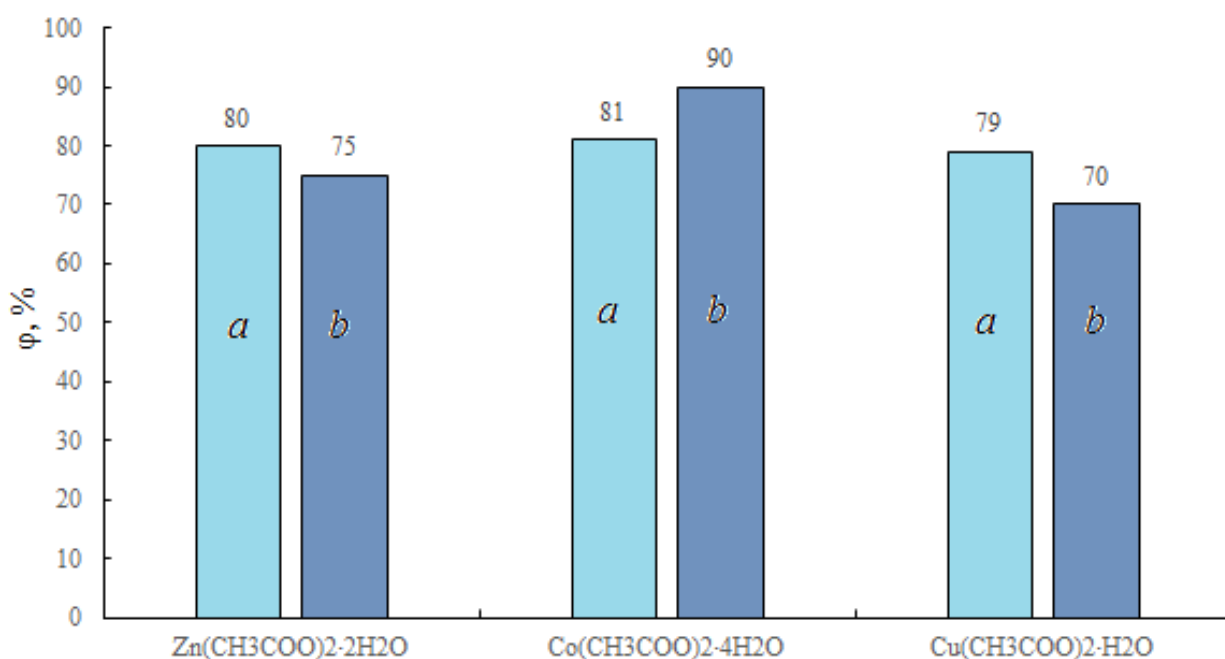
При образовании адсорбционного комплекса происходит перенос электронной плотности с кластера силикагеля на молекулу адсорбата: сумма маллиkenовских зарядов на атомах ацетата кобальта (II), цинка (II) и меди (II) имеет отрицательный знак и составляет –0,054, –0,085 и –0,114 соответственно.

Полученные значения энергии адсорбции и параметров геометрического строения адсорбционных комплексов свидетельствуют о способности рассматриваемых ацетатов переходных металлов достаточно прочно удерживаться на поверхности силикагеля.

Квантово-химическое моделирование реакций сероводорода и алкантиолов (метантиол, этантиол, пропантиол) с ацетатами цинка (II), кобальта (II) и меди (II), позволило оценить энергетику возможных путей превращений серосодержащих соединений в процессе адсорбционной сероочистки. Фрагмент структуры сульфида металла моделировали при помощи кластера  $M_6S_6$  ( $M = Zn, Co, Cu$ ). Полученные результаты расчётов свидетельствуют о том, что разложение сероводорода и алкантиолов с образованием сульфида металла, с энергетической точки зрения, более вероятно. Значения  $\Delta E$  реакций взаимодействия ацетата кобальта с метантиолом, этантиолом, пропантиолом составляют 65,3, 57,5, 58,4 кДж/моль соответственно. Разность между энергиями образования тиолатов  $M(SR)_2$  и сульфидов металлов  $MS$  составляет 15-20 кДж/моль.

Согласно полученным значениям  $\Delta E$ , разложение сероводорода энергетически более выгодно (34,3 кДж/моль), чем разложение алкантиолов (65,3 кДж/моль).

Влияние природы ацетатов переходных металлов на эффективность адсорбции серосодержащих соединений из модельной смеси на модифицированном силикагеле исследовано в ходе трехступенчатой адсорбции (рис. 2.17).

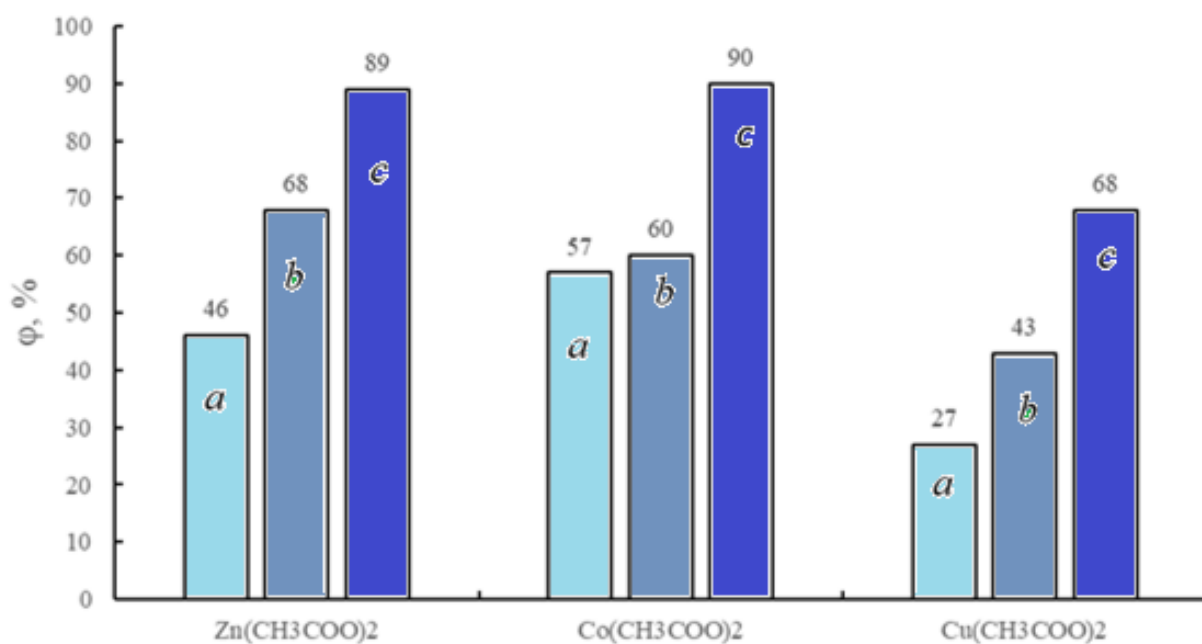


**Рисунок 2.17** - Степень сероочистки ( $\phi$ ,%) модельной смеси (а-  $C_3H_7SH$ , б-  $H_2S$ ) с применением силикагеля, модифицированного ацетатами переходных металлов Zn (II), Co (II), Cu (II).

Максимальная степень сероочистки достигается при адсорбции сероводорода (рис. 2.17, б) из модельной смеси на силикагеле, модифицированном ацетатом кобальта (90%). Меньшим сродством по отношению к  $H_2S$  обладает ацетат цинка (75%) и ацетат меди (70%). Способность модифицированных адсорбентов по удалению  $H_2S$  из модельной смеси снижается в ряду следующим образом:  $Co(Ac)_2/SiO_2 > Zn(Ac)_2/SiO_2 > Cu(Ac)_2/SiO_2$ .

Исследуемые адсорбенты по отношению к изопропилтиолу (рис. 2.17, а) проявили одинаковую адсорбционную активность. По отношению к меркаптанам адсорбционная способность по сравнению с сероводородом, меньше, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов.

Проведена адсорбционная сероочистка на модельном аналоге бензиновой фракции, с компонентным составом: сероводород, пропил- и изопропилтиолы (общее количество серы в пределах 100 ppm). Групповой состав фракции (% мас.): н-алканы-28,73, ароматические углеводороды-26,87, изо-парафины-22,50, циклоалканы-21,49, алкены-0,41. Данные по трехступенчатой адсорбции серосодержащих компонентов из модельной смеси, имитирующей бензиновую, представлены на рис. 2.18.

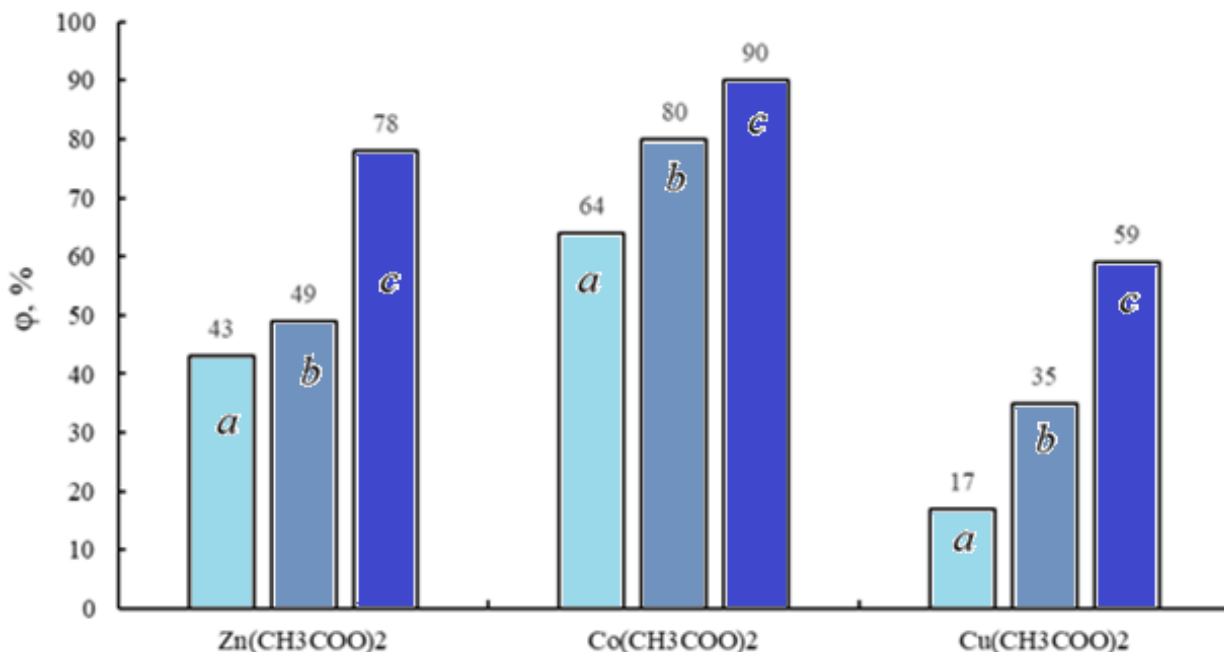


**Рисунок 2.18** - Степень сероочистки (φ,%) модельной смеси на силикагеле, модифицированном ацетатами переходных металлов (Zn, Co, Cu)

Трехступенчатая адсорбция сернистых компонентов из модельной бензиновой фракции, модифицированным ацетатами цинка (II), кобальта (II) и меди (II) силикагелем, демонстрирует снижение содержания общей серы на 89% и 90% для ацетата цинка (II) и кобальта (II) соответственно. Наименьшие показатели эффективности сероочистки получены для ацетата меди (II).



Исследована эффективность модифицированных адсорбентов в процессе удаления сернистых компонентов из бензиновой фракции 62-180°C. Результаты трехступенчатой адсорбции кислых серосодержащих компонентов из реального топлива приведены на рис 2.19.



**Рисунок 2.19** - Степень сероочистки (φ,%) бензиновой фракции 62-180°C на силикагеле, модифицированном ацетатами переходных металлов (Zn, Co, Cu). Адсорбционная способность ацетата кобальта (II) и цинка (II) больше по сравнению с ацетатом меди. Степень сероочистки в случае применения ацетата кобальта (II) составляет 90%, что эквивалентно содержанию сернистых соединений не более 10 ppm.

Тем не менее, на наш взгляд самым перспективным модификатором следует считать пивалат цинка. В этом случае при поглощении кислых сернистых токсикантов происходит превращение комплексов в безопасные соединения, обладающие биологической активностью – противоклещевым и противогрибковым (ZnS), а также антиоксидантным действием (Zn(SR)<sub>2</sub>) [315-317]. Силикагель, обработанный координационным полимером - пивалатом цинка, может быть рекомендован после адсорбции сернистых примесей и удаления следов углеводородов, 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 не выгодны.

#### 2.2.4. Регенерация адсорбентов

Как отмечалось в литературном обзоре к наиболее эффективным методам при регенерации адсорбентов следует отнести термические и химические методы. Исходя из поставленной цели нашего исследования – энергосбережение – в работе рассмотрен метод химической регенерации с использованием органических растворителей.

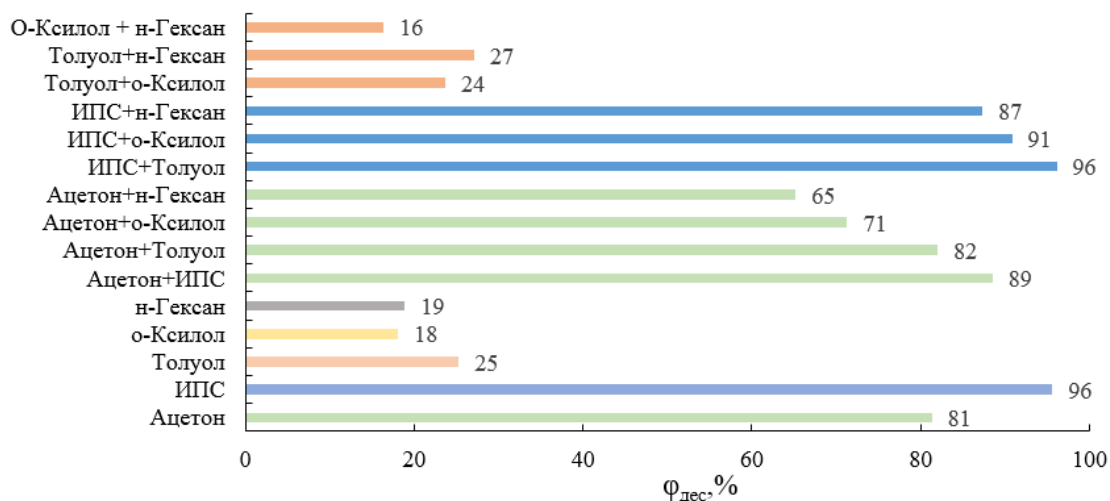
Используя модель поляризуемого континуума РСМ (Polarized Continuum Model) проведено квантово-химическое моделирование процесса сольвентной регенерации насыщенных адсорбентов. Ацетон, изопропиловый спирт, толуол, о-ксилол, н-гексан, как наиболее часто используемы в процессах регенерации сорбентов, рассмотрены в данной работе.

**Таблица 2.15** - Результаты расчетов энергии сольватации молекул серосодержащих соединений методом РСМ ( $\Delta E_1$ ) и энергии образования комплексов между молекулами изопропилмеркаптана и растворителя ( $\Delta E_2$ )

Растворитель	$\Delta E_1$ , кДж/моль		$\Delta E_2$ , кДж/моль
	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -SH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ZnS <sub>2</sub>	
Ацетон	-12,42	-84,35	-9,7
Изопропиловый спирт	-12,42	-83,74	-10,2
Толуол	-4,51	-34,72	-4,0
о-Ксилол	-7,82	-37,55	-4,3
н-Гексан	-6,50	-25,81	-0,5

Значения  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  (табл.2.15) указывают, что максимальные значения энергии образования комплекса между молекулами растворенного вещества и растворителя характерны для изопропилового спирта и ацетона.

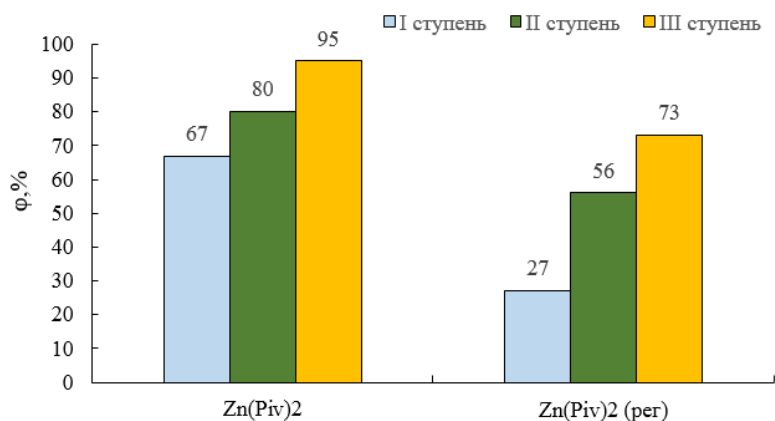
Были также рассмотрены смеси двух растворителей для выявления аддитивности действия двух растворителей. Полученные данные представлены на рис. 2.20.



**Рисунок 2.20** - Эффективность десорбции серосодержащих соединений с поверхности адсорбента различными растворителями и их смесями

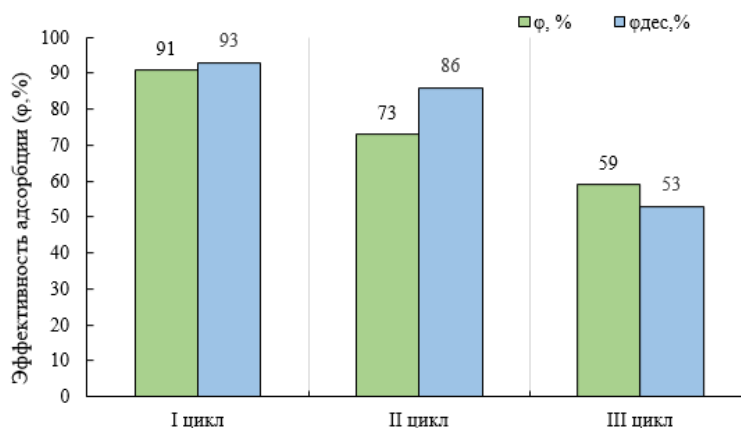
Анализ полученных данных указывает, что низкая эффективность десорбции (<30%) наблюдается для толуола, о-ксилола, н-гексана и их смесей, а лучше всего десорбирует сернистые примеси изопропиловый спирт (ИПС).

Была проведена регенерация адсорбента изопропиловым спиртом после адсорбции серосодержащих соединений из бензиновой фракции 62-180°C в динамическом режиме в сравнении с нерегенерированным адсорбентом.



**Рисунок 2.21** - Эффективность адсорбции нерегенерированного и регенерированного адсорбента

Проведены эксперименты по определению количества возможных циклов адсорбции/регенерации адсорбента. Полученные данные представлены на рисунке 2.22.



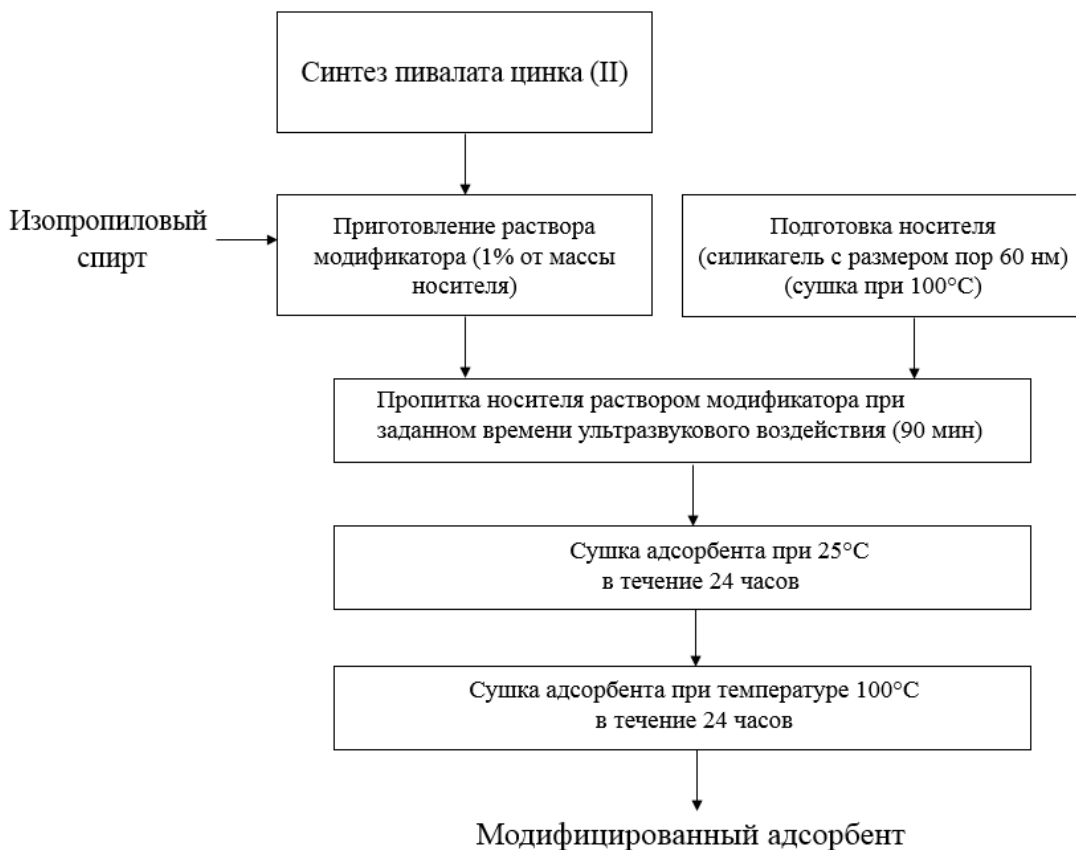
**Рисунок 2.22** - Зависимость эффективности адсорбции от количества циклов адсорбции/регенерации.

К сожалению, эффективность адсорбентов после регенерации снижается, особенно после третьей ступени. Вероятно, происходит одновременная потеря с растворителем части активных металлцентров с поверхности адсорбента.

### **2.2.5. Основные стадии подготовки адсорбента, процессов адсорбции и регенерации.**

Поскольку для пивалата цинка была достигнута максимальная степень обессеривания (96%), все стадии рассмотрены с участием данного полимерного соединения.

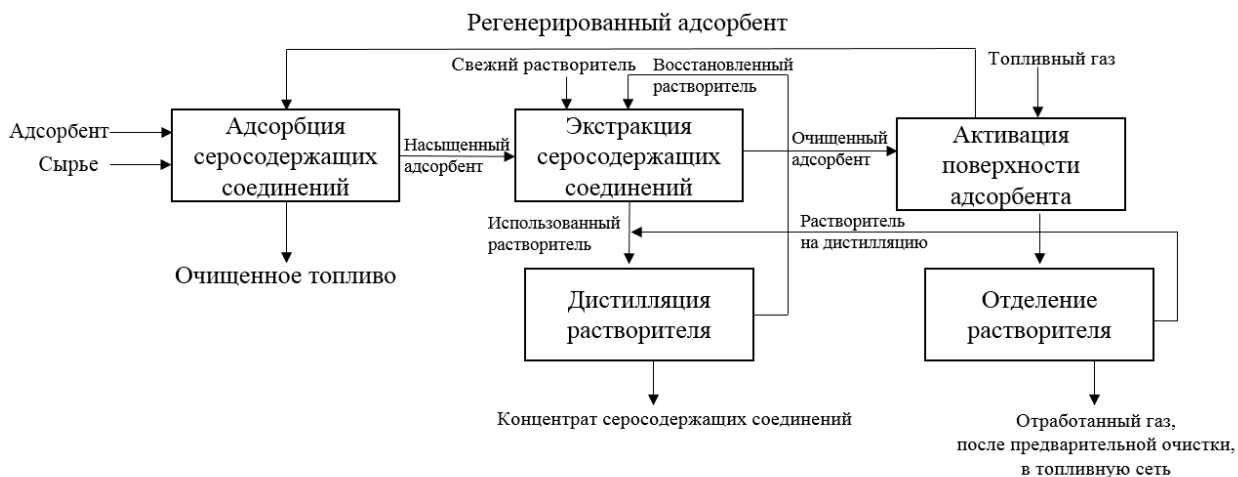
А) Получение адсорбента



**Рисунок 2.23** - Схема получения адсорбента сероочистки

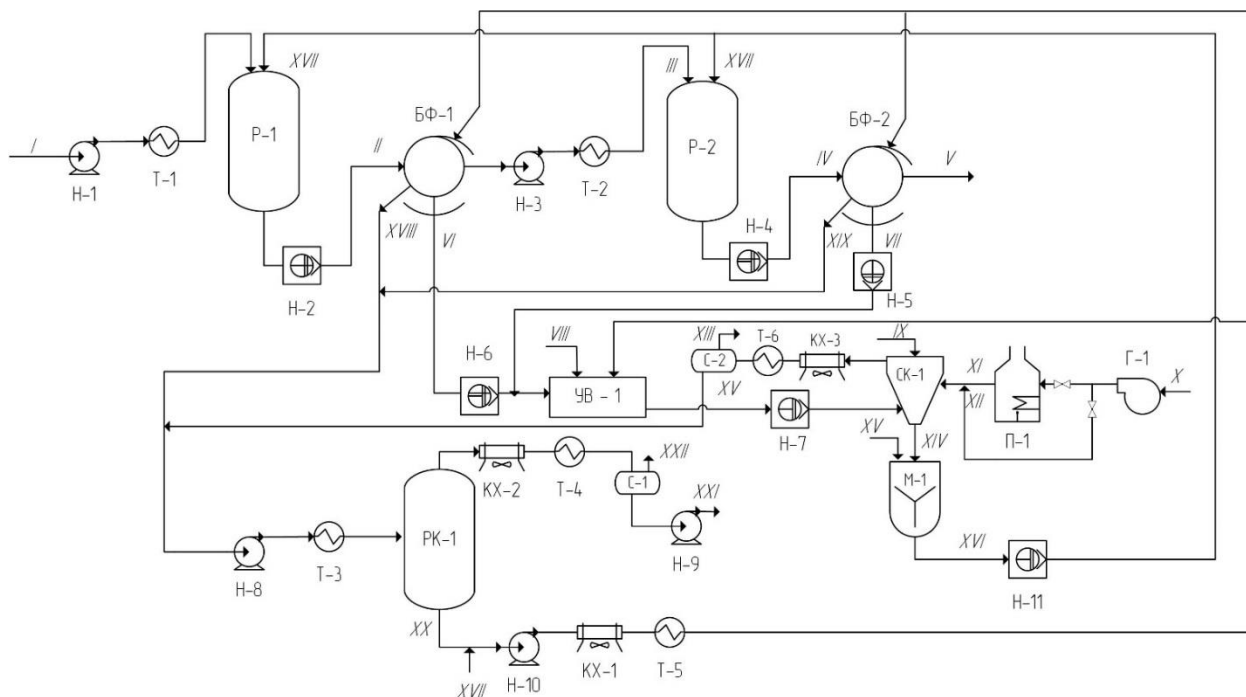
Б) Регенерация насыщенного адсорбента. Процесс включает две стадии: десорбцию (экстракцию) серосодержащих соединений с поверхности адсорбента и удаление затем растворителя продувкой топливным газом при 100°.

В) Этапы процесса адсорбционной очистки



**Рисунок 2.24** - Блок-схема адсорбционной сероочистки бензиновой фракции

## 2.2.6. Предлагаемая технологическая схема адсорбционной сероочистки бензиновых фракций.



**Рисунок 2.25** - Принципиальная технологическая схема адсорбционной сероочистки

Р-1 – Р-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 изопропиловый спирт; XVIII, XIX – изопропиловый спирт на восстановление; XX – восстановленный изопропиловый спирт; XXI – концентрат серосодержащих соединений; XXII – несконденсированные газы в печь дожига;

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.

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 воздуходувкой -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.

Полный цикл адсорбционной сероочистки сводится к пяти стадиям:

1. Адсорбция — насыщение адсорбента серосодержащими соединениями.
2. Десорбция — выделение серосодержащих соединений с поверхности адсорбента, осуществляемое за счет промывки растворителем.
3. Восстановление адсорбента – подпитка раствором модификатора.
4. Сушка адсорбента — удаление остатка растворителя, образовавшегося на стадии подпитки, топливным газом при температуре 100°C.
5. Охлаждение адсорбента перед повторным использованием продувкой топливным газом с температурой 25°C.

Для сларри-процесса использованы классические приемы процессов и аппаратов химической технологии [325-326].

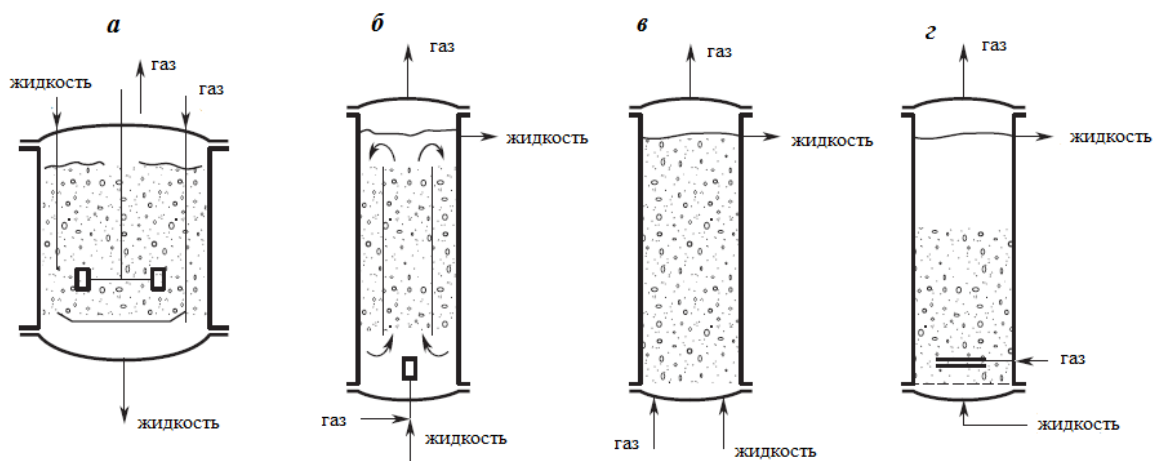
Аппаратурное оформление процесса следующее.

*Сларри-реактор (реактор суспензионного типа)*

В данном процессе используется реактор с суспендированным слоем адсорбента (сларри-реактор). Сларри-реакторы типа газ-жидкость (GLS) и жидкость-твердое тело (LS) широко используются в химической, тонкой химической и фармацевтической промышленности. Сларри-реакторы применяют в процессах гидрогенизации (частичного) окисления, конденсации, этерификации, ферментативной конверсии, гидроконверсии.

Существует четыре основных типа сларри-реакторов: реактор с механическим перемешиванием, петлевой реактор, реактор с барботером и реактор с трехфазным псевдооживленным слоем (рисунок 2.26).





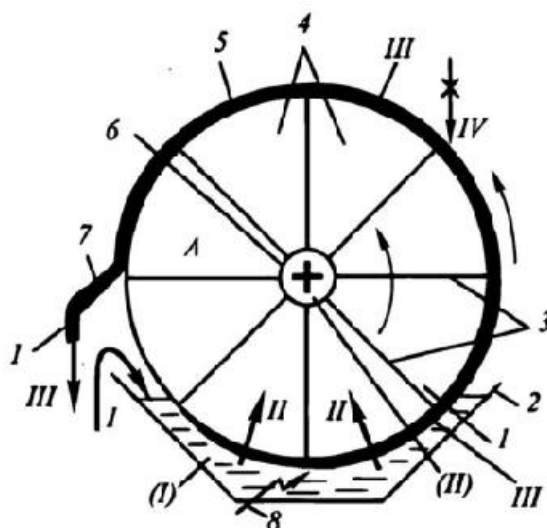
**Рисунок 2.26** - Сларри - реакторы: а - реактор с мешалкой; б - петлевой реактор; в – реактор с барботером; г - трехфазный реактор с псевдоожиженным слоем

Реакторы с механическим перемешиванием и с барботером, чаще всего используются для реакций газ-жидкость-твердое тело, и, в целом, незначительно отличаются от реакторов, применяемых для смесей газ-жидкость. Отличительной особенностью является присутствие частиц катализатора, взвешенных в жидкости. Преимущество петлевого реактора состоит в том, что внутренняя циркуляционная труба заставляет жидкость циркулировать с высокой скоростью (20 м/с и выше), увеличивая ощутимо при этом массоперенос. В трехфазном реакторе с псевдоожиженным слоем жидкость вводится в реактор через распределитель в нижней части реактора и псевдоожижает частицы катализатора [325-326].

В данном случае, для применения в процессе адсорбционной сероочистки, предполагается использование сларри-реактора с механическим перемешиванием. Образующаяся суспензия адсорбента в бензиновой фракции поступает на разделение в барабанный вакуумный фильтр.

#### *Барабанный вакуумный фильтр*

Барабанный вакуум-фильтр (рис. 2.27) представляет собой медленно вращающийся (с частотой порядка 1 мин<sup>-1</sup>) горизонтальный барабан 1, помещенный в ванну 2 с суспензией.



**Рисунок 2.27** – Барабанный фильтр; 1 - барабан, 2 - ванна, 3 - радиальные стенки, 4 - секторы, 5 - фильтрующая поверхность, 6 - полый вал, 7 - нож-лоток, 8 - перемешивающее устройство, 9 - диск;

I - суспензия, II - фильтрат, III - осадок, IV - промывная жидкость;

Барабан разделен радиальными стенками 3 на отдельные секторы 4, в которых поддерживается разрежение. Фильтрующей является боковая (цилиндрическая) поверхность барабана 5: чаще всего это перфорированная металлическая поверхность, покрытая снаружи фильтрующей тканью. Барабан вращается (на рисунке - против часовой стрелки) на пустом валу 6, соединенном отверстиями с полостями секторов. В ванне размещено перемешивающее устройство 8, предотвращающее выпадение в ней осадка. Диаметр барабана достигает 3 м, длина по образующей - 4 м, поверхность фильтрации - 40 м<sup>2</sup>.

В барабанный вакуум-фильтр непрерывно подается (на схеме - слева) исходная суспензия I. При вращении барабана на части его боковой поверхности, опущенной в ванну, накапливается постоянно утолщающийся слой осадка III - вследствие движения фильтрата II через фильтрующую перегородку под действием разрежения. Фильтрат из фильтра выводится через полый вал. Осадок при необходимости промывают посторонней жидкостью IV.

Далее, двигаясь вместе с боковой поверхностью барабана, осадок слегка подсушивается. Выгрузка осадка происходит, когда соответствующий сектор барабана попадает в положение А. Здесь осадок, расположенный слоем на поверхности барабана, набегаем на нож-лоток 7, срезается и отправляется (поток II) в приемную емкость (на схеме не приведена). При этом с помощью специального устройства в секторе, находящемся в положении А, отключается вакуум (часто даже дается небольшое избыточное давление) - это разрыхляет осадок и облегчает его отделение от фильтрующей поверхности.

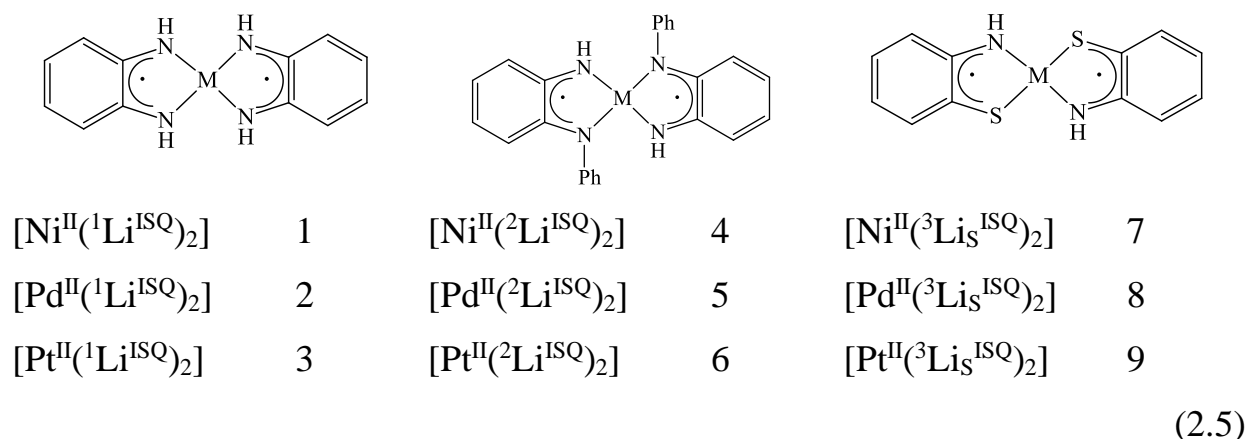
Фильтрующая поверхность при вращении барабана опять погружается в ванну с суспензией, и на ней снова начинается накопление осадка. В барабанном фильтре работает боковая поверхность, но торцевая в процессе фильтрования не участвует.

Таким образом, в работе приводится примерная технологическая схема, включающая подготовку адсорбента, проведение процесса адсорбции и регенерация отработанного адсорбента. Работа подразумевает, что полученный адсорбент, представляющий собой силикагель с адсорбированным сульфидом цинка может быть отправлен на дальнейшую переработку: удаление растворителя, органических остатков. Твердый остаток не является отходом, а представляет полезный материал, который может быть рекомендован к дальнейшему применению, например, для обработки прогулочных дорожек и тд. В работе данному вопросу не уделено отдельное внимание, и можно рассматривать только как пожелание для дальнейшего развития. Главное, что отработанный адсорбент не будет представлять собой не утилизируемые отходы нефтегазовых производств. Для построения принципиальной технологической схемы применены классические методы

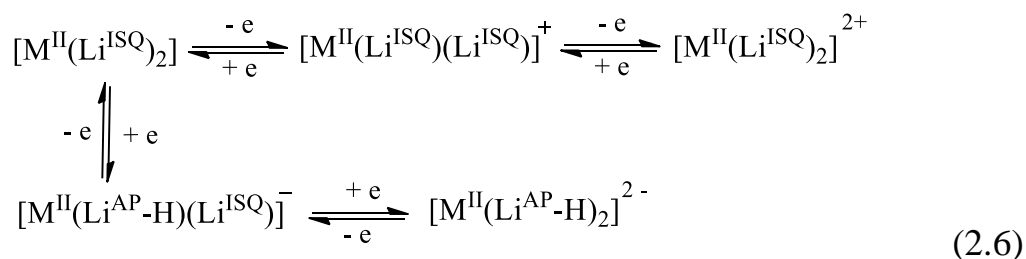
#### **2.2.7. Очистка нефтяных углеводородов в гетерогенных и гомогенных условиях от кислых сернистых компонентов с использованием регенерируемых комплексов переходных металлов.**

а) В работе впервые на примере удаления тиолов (этил-, пропил-,бутил-, гексил-) из модельного углеводородного топлива рассмотрены комплексы с

редокс-активными лигандами - семихинониминотиолатные комплексы Ni(II), Pt(II), Pd(II), а также семихинондитиолатные комплексы Ni(II) и Pt(II) 1-9 [327-328].:



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



Данные комплексы способны полностью превращать тиолы в соответствующие дисульфиды. Анализ электрохимических и спектральных данных на примере комплекса Ni с аминофенолятными лигандами показывает, что комплекс может выступать в качестве одноэлектронного окислителя, а полностью восстановленная дианионная форма комплексов, при этом, способна к самопроизвольному реокислению кислородом воздуха. 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. Дальнейшая реакция комплекса с тиолом характеризуется суммарным падением тока окисления тиола и комплекса, что обусловлено переходом комплекса в моно- и дианионную формы и фрагментацией катион-радикала этилмеркаптана и образованием дисульфида. Механизм действия комплексов 1-9 при десульфуризации представлен ниже в разделе 2.3.1.

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.

б) Более перспективно использование комплексов с парамагнитными лигандами 1-9 для модификации твердых носителей. Комплексы наносились методом пропитки на стандартный  $\gamma$ -алюмооксидный катализатор, обладающий высокой пористостью и высокой удельной поверхностью в хлористом метиле или ацетонитриле при соотношении массы носителя к массе промотирующей добавки 1:10. На поверхности оксида алюминия оседало 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 течении 30 мин.

Нанесение методом пропитки комплексов 1-6 на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило снизить содержание кислых сернистых компонентов до 3-5 ppm. Для комплексов хиноидной структуры характерно окисление тиолов до нестабильных катион-радикалов с последующим образованием димерных продуктов. Каталитическая активность комплексов восстанавливается в токе кислорода воздуха.

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

Содержание сернистых соединений в нефтепродуктах жестко регламентируется во всех странах мира. В мазуте крайне важно, согласно требованиям, необходимо 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 от сероводорода и легких тиолов предложены полимерные моноядерные комплексы триметилуксусной кислоты (пивалиновой кислоты) с переходными металлами (Co, Ni, Fe, Cu), рассмотренные в разделе 2.2.1. 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 ГПЗ от сероводорода и легких меркаптанов. Обессеривание мазута проводили при температурах 50-80°C с перемешиванием в присутствии 1% раствора комплексов в ацетонитриле или дихлорметане. Остаточное содержание кислых сернистых компонентов составило  $\approx 0,00005$  масс.%, что соответствует нормативным показателям.

**Таблица 2.16** - Содержание кислых сернистых компонентов в мазуте после добавления (1 масс. %) карбоксилатов переходных металлов

Соединение	ppm	Соединение	ppm
$[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$	3	$[\text{K}_2\text{NiCu}_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{Me}_2\text{Mal})_4]_n$	18
$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	4	$[\text{K}_8\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Me}_2\text{Mal})_4]_n$	16
$[\text{Cu}(\text{Piv})_2]_n$	5	$[\text{K}_2\text{Co}_3\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{Me}_2\text{Mal})_8]_n$	19
$[\text{Ni}(\text{Piv})_2]_n$	4	$[\text{BaZn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Me}_2\text{Mal})]_n$	25

Полиядерные карбоксилатные комплексы, как следует из табл.2.16, проявили существенно ниже активность по сравнению с гомогенными пивалатами переходных металлов, что связано с различием их растворимости.

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

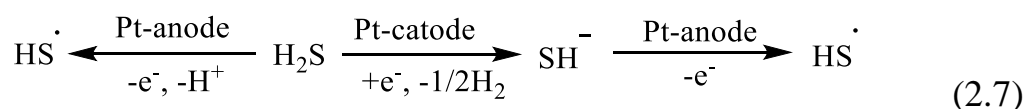
Электрохимические методы синтеза практически важных соединений, в том числе и с потенциальной биологической активностью, отличаются своей высокой энергоэффективностью, требуют менее дорогих химических реактивов, протекают в более мягких условиях, а их селективность может контролироваться приложенным потенциалом и продолжительностью электролиза, что делает их весьма привлекательной альтернативной заменой традиционным методам синтеза [375]. Превращение кислых сернистых компонентов углеводородного топлива (сероводорода и тиолов) в ценные органические соединения серы с использованием электрохимических подходов позволяет предложить новые пути экономичного и экологичного использования токсичных отходов.

В данном разделе рассматриваются различные электрохимические способы активации сероводорода и тиолов, позволяющие осуществлять синтез с рядом органических субстратов в органических апротонных растворителях и ионных жидкостях с использованием электрохимического лабораторного

оборудования. С активированными подходящим электрохимическим способом реагентами (сероводородом или тиолом) проводились взаимодействия с большим спектром органических субстратов: алкенами, циклоалкенами, циклоалканами, ароматическими соединениями) и халькогенсодержащими соединениями (дикетонами и гетероциклами). Все эксперименты электросинтезы проводились в одном реакторе - бездиафрагменном миниэлектролизёре в стандартных условиях. В работе применялся метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) для установления механизма реакций и выбора условий электролиза.

### 2.3.1. Способы электрохимической активации сероводорода и тиолов

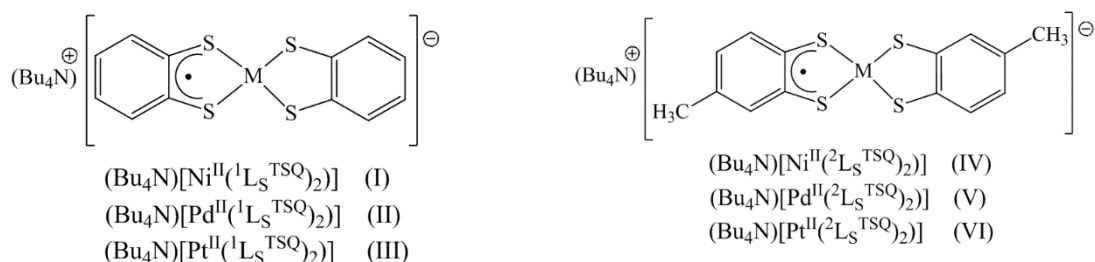
Как хорошо известно, сероводород и тиолы являются низко реакционными соединениями, которые в малополярных средах находятся в молекулярной форме. В ряде работ мы показали, что одноэлектронное окисление или восстановление способно переводить данные молекулы в реакционноспособные ион-радикалы [218]. При 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:



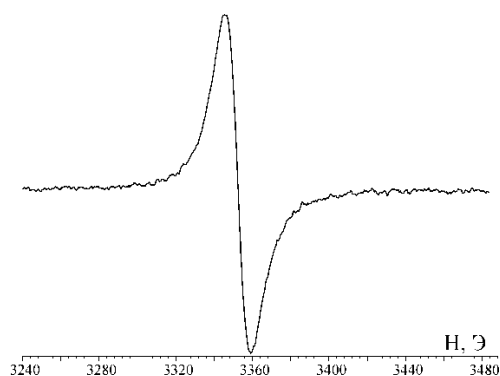
В подавляющем большинстве незамещенные углеводороды окисляются и восстанавливаются значительно труднее кислых сернистых компонентов и не образуют активных форм в редокс-диапазоне соединений RSH. Однако потенциалы окисления (+1.5 - +1.7 В) сернистых реагентов в апротонных растворителях также высоки и для снижения перенапряжения целесообразно применять различные медиаторные системы, которые вступают в редокс-превращения при более низких потенциалах, образуют достаточно стабильные ион-радикальные формы, способные 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 о- дитиосемихинолятными редокс-лигандами [329-330].



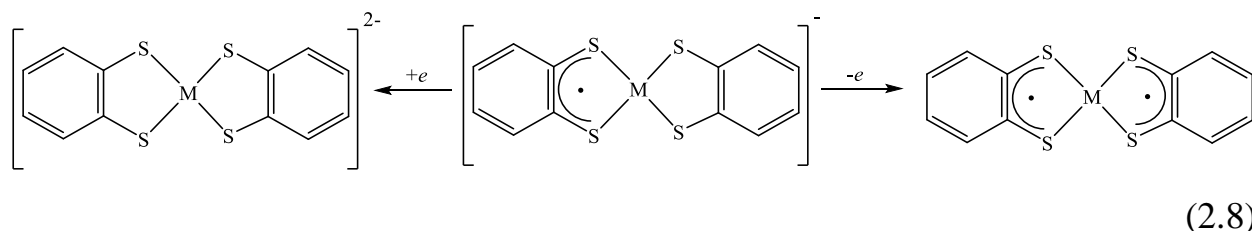
Комплексы I - VI обладают парамагнетизмом  $S=1/2^1$  и при 300 К в растворе комплекса I получен спектр ЭПР, представляющий собой синглет с  $g_{\text{изо}} = 2.085$  без сверхтонкой структуры, что значительно отличается от значений 2.000-2.004, характерных для лиганд-центрированных радикалов (рис.2.28). Величина g-фактора и близость значения полуволн комплексов указывает на независимость потенциалов от природы металлов.



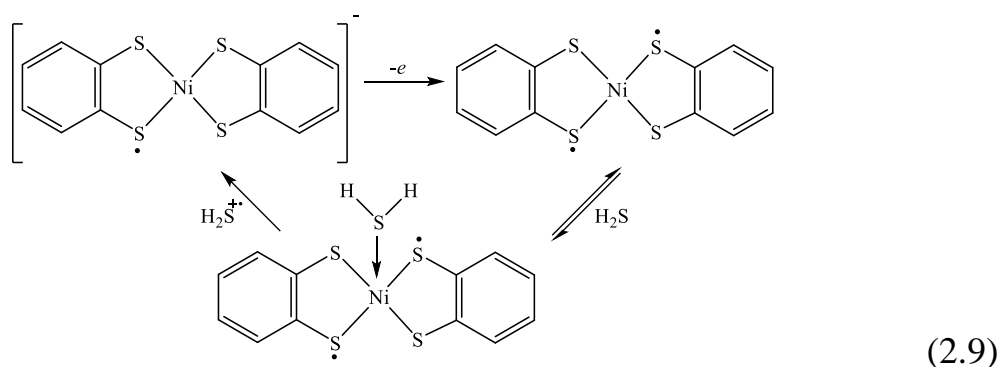
**Рисунок 2.28** - Спектр ЭПР раствора комплекса [Bu<sub>4</sub>N][Ni<sup>II</sup>(<sup>8</sup>L<sup>TSQ</sup>)(<sup>8</sup>L<sub>S</sub><sup>BDT-N</sup>)] DMF, T= 300К.

Соединения I - VI, в отличие от представленных в разделе 2.2.8 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 бирадикальные формы, способные активировать молекулы RSH:

<sup>1</sup> ЭПР-исследования выполнены А.И. Поддельским, сотрудником лаборатории ХЭОС ИМХ им. Г.А. Разуваева, Н.Новгород



Дитиолат-радикал (рис.2.28), 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 алкилтилов приводит к изменению вида ЦВА-кривой, что выражается в трехкратном увеличении тока первого процесса окисления и исчезновению обратимости редокс-перехода. Эти изменения связаны с внутрисферной координацией  $\text{H}_2\text{S}$  (RSH) на металлоцентре и последующим внутрисферным переносом электрона:



В результате электролиза окраска комплексов меняется с зеленой на тёмно-синюю, что косвенно свидетельствует об образовании нейтральных соединений, однако образующаяся нейтральная форма настолько неустойчива, что её невозможно зафиксировать ни электрохимически, ни спектрально. Процесс циклический, анионный комплекс постоянно регенерируется под действием кислорода воздуха. Уникальность предложенных комплексов заключается в реализации большого числа циклов (свыше 50).

### 2.3.2. Электросинтез органических соединений серы с использованием электромедиаторных 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 влияние природы металла или лиганда на редокс-поведение металлокомплексов.

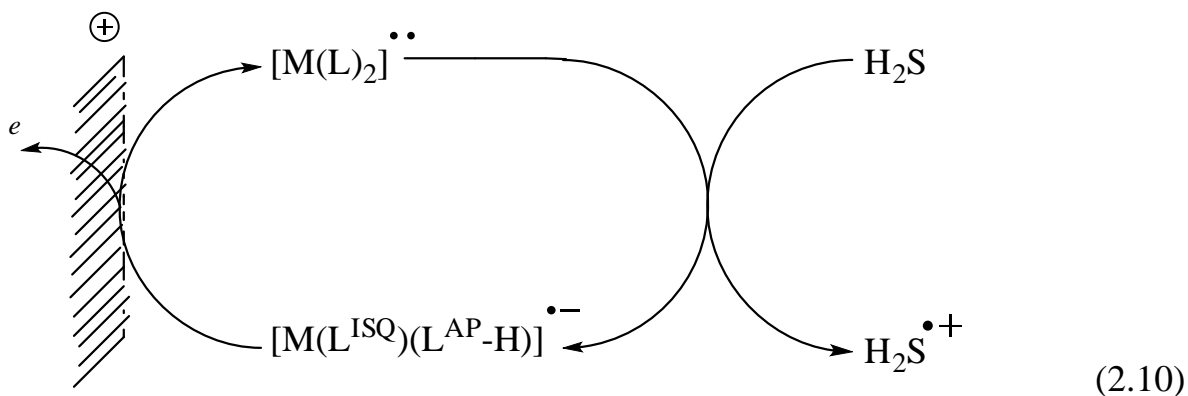
**Таблица 2.17** - Электрохимические характеристики и значение энергетической щели о-дитиолатных комплексов I-VI ( $v=200$  мВ/с, Ag/AgCl,  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Pt-электрод, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

№	Комплекс	$E^{1/2}$ , В	$n_1$	$E^{2/2}$ , В	$n_2$	$\Delta E_{\text{ox-red}}$ , В
<b>I</b>	[Bu <sub>4</sub> N][Ni <sup>II</sup> ( <sup>1</sup> L <sub>S</sub> <sup>TSQ</sup> )( <sup>1</sup> L <sub>S</sub> <sup>BDT</sup> -H)]	- 0,46	1	0,46	0,8	0,92
<b>II</b>	[Bu <sub>4</sub> N][Pd <sup>II</sup> ( <sup>1</sup> L <sub>S</sub> <sup>TSQ</sup> )( <sup>1</sup> L <sub>S</sub> <sup>BDT</sup> -H)]	- 0,32	0,9	0,47	0,8	0,79
<b>III</b>	[Bu <sub>4</sub> N][Pt <sup>II</sup> ( <sup>1</sup> L <sub>S</sub> <sup>TSQ</sup> )( <sup>1</sup> L <sub>S</sub> <sup>BDT</sup> -H)]	- 0,47	1	0,42	1	0,89
<b>IV</b>	[Bu <sub>4</sub> N][Ni <sup>II</sup> ( <sup>2</sup> L <sub>S</sub> <sup>TSQ</sup> )( <sup>2</sup> L <sub>S</sub> <sup>BDT</sup> -H)]	- 0,49	0,8	0,36	0,9	0,85
<b>V</b>	[Bu <sub>4</sub> N][Pd <sup>II</sup> ( <sup>2</sup> L <sub>S</sub> <sup>TSQ</sup> )( <sup>2</sup> L <sub>S</sub> <sup>BDT</sup> -H)]	- 0,38	1	0,38	0,9	0,76
<b>VI</b>	[Bu <sub>4</sub> N][Pt <sup>II</sup> ( <sup>2</sup> L <sub>S</sub> <sup>TSQ</sup> )( <sup>2</sup> L <sub>S</sub> <sup>BDT</sup> -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 полуволн восстановления,  $E^{2/2}$  - потенциал полуволн окисления

Существенное разделение потенциалов полуволн между лиганд-центрируемыми редокс-процессами ( $\Delta E_{2-1}$ ) (табл.2.17) согласуется с высокой степенью металл-лиганд орбитального смешения, характерного для комплексов с редокс-активными лигандами.


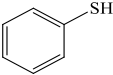
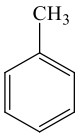
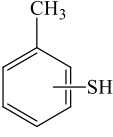
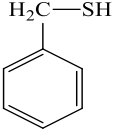
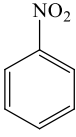
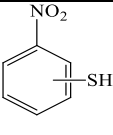
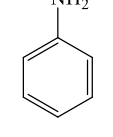
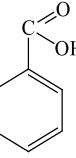
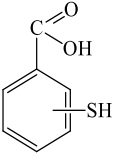
Таким образом, электрохимические данные подтверждают целесообразность использования полученных дитиолатных комплексов в качестве электромедиаторов (схема 2.10):

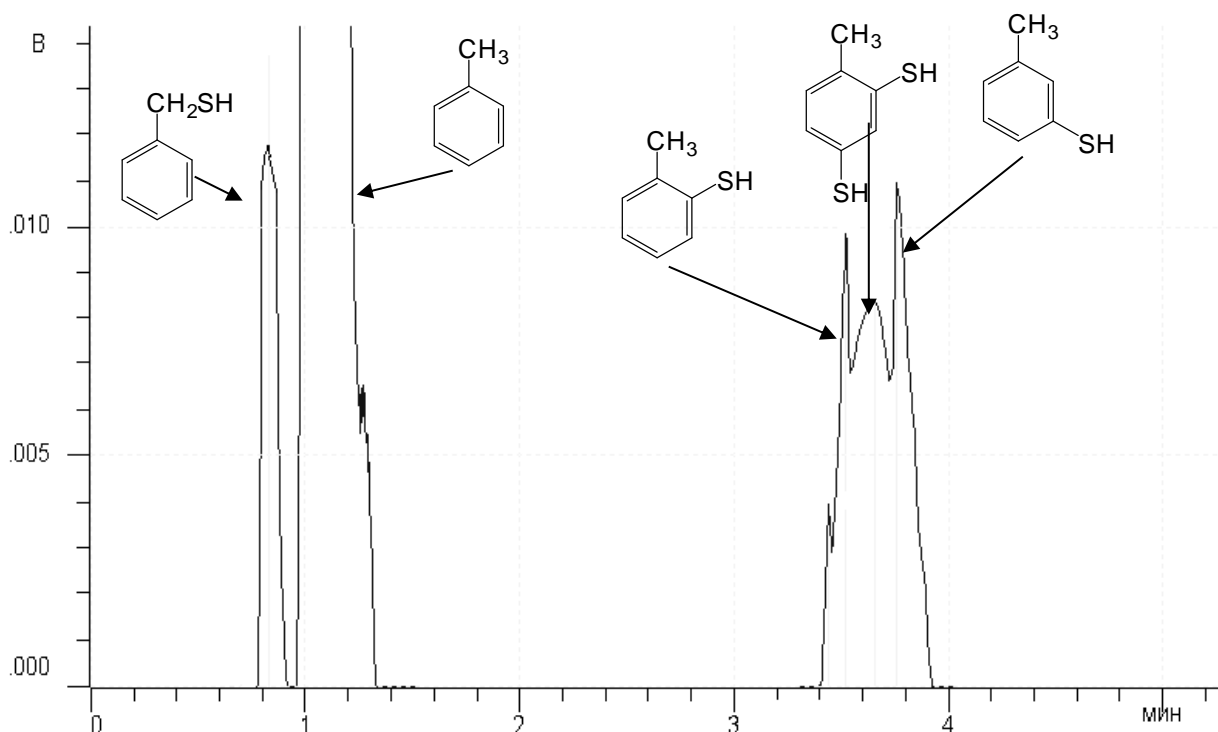


Эффективность действия моноанионных парамагнитных комплексов переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с о-тиосемихинолятными лигандами как электромедиаторов рассмотрена на конкретных реакциях сероводорода с рядом ароматических соединений.

Из хроматографического анализа продуктов электролиза толуола следует, что соотношение целевых продуктов реакции близко (соотношение бензилтиол, о-, м-, п- тиокрезолы – 1,5:1,3:1:1,3), что подтверждает радикальный механизм замещения. Очевидно, что атака катион-радикалом сероводорода маловероятна в дихлорметане и скорость фрагментации его на тиильный радикал и протон является преобладающей (рис.2.29).

**Таблица 2.18** - Результаты гомогенных реакций ароматических соединений с сероводородом в присутствии металлокомплексов I-VI при  $t=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Комплекс (Растворитель)	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



**Рисунок 2.29** - Газовая хроматограмма продуктов электролиза толуола с сероводородом в присутствии дитиолатного комплекса никеля (II) в качестве электромедиатора (Pt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M NBuClO<sub>4</sub>).

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.

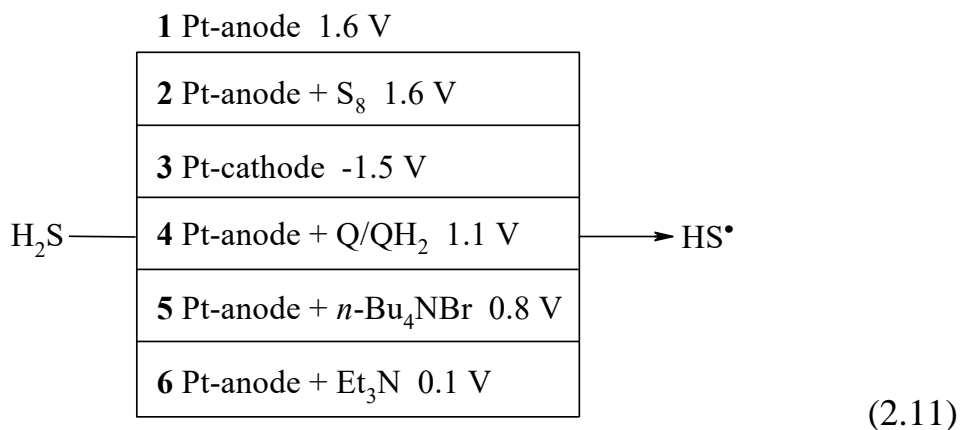
### 2.3.3. Электросинтез органических производных серы с циклоалкильными фрагментами

*а) Электросинтез тиолов на основе циклоалкенов C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> и активированного различными способами сероводорода.*

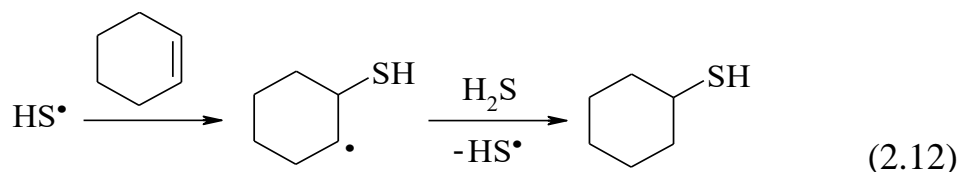
Несмотря на то, что циклоалкантиолы входят в состав регуляторов полимеризации, гербицидов, антисептиков, анальгетиков, антибиотиков, получение их напрямую из циклоалкенов и сероводорода затруднено и требует наличия высокой температуры, давления или облучения. В данном разделе рассмотрены альтернативные электрохимические подходы к активации

сероводорода, позволяющие вести процесс получения циклоалкантиолов из циклоалкенов и  $\text{H}_2\text{S}$  при комнатной температуре и атмосферном давлении [331-332].

Циклоалкены ( $>2,3$  В) окисляются в  $\text{CH}_3\text{CN}$  значительно труднее сероводорода (1,6 В), следовательно, при электролизе смеси (циклоалкен+ $\text{H}_2\text{S}$ ) по способу **1** (схема 2.11) активации подвергается только реагент. При окислении  $\text{H}_2\text{S}$  на платинном аноде в  $\text{CH}_3\text{CN}$  образуется нестабильный катион-радикал, подвергающийся фрагментации с образованием тиильного радикала и протона. Электрохимические данные и метод Бордвелла позволили рассчитать кислотность катион-радикала сероводорода.  $\text{pK}_a = 42,11 - 147,18q_{\text{max}}(\text{H}^+)$ , где  $q_{\text{max}}(\text{H}^+)$  – заряд на атоме водорода в молекуле или катион-радикале  $\text{H}_2\text{S}$ . Значение  $\Delta\text{pK}_a = \text{pK}_a(\text{H}_2\text{S}) - \text{pK}_a(\text{H}_2\text{S}^{\bullet+})$  составило 18,9, что объясняет суперкислотные свойства и фрагментацию катион-радикала  $\text{H}_2\text{S}$ .

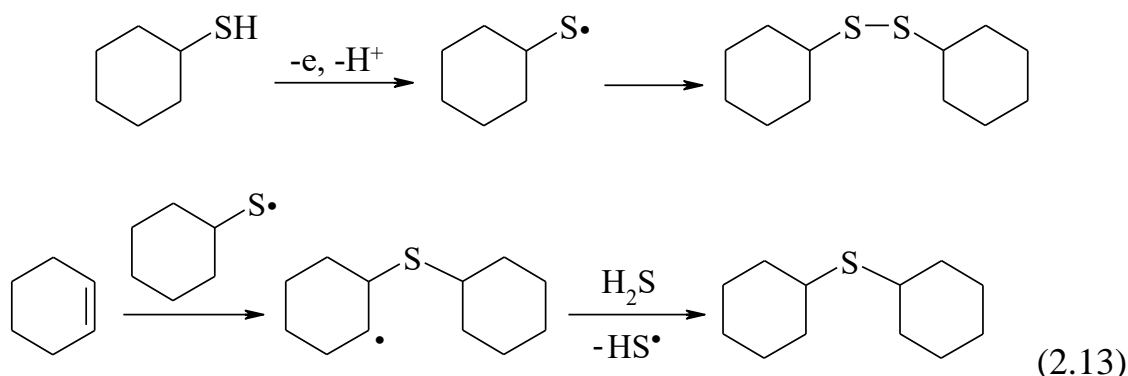


В результате электролиза смеси (циклоалкен+ $\text{H}_2\text{S}$ ; способ **1**) в течение 2 ч на платиновом аноде получены циклопентан- и циклогексантиолы, окисляющиеся при потенциалах 1,70; 1,72 В, соответственно (схема 2.12):



Циклоалкантиолы в условиях электролиза способны к окислению до катион-радикалов, что приводит с увеличением времени реакции ( $>2$  ч) к

накоплению дициклоалкилдисульфидов и дициклоалкилсульфидов, анодные потенциалы которых равны 1,56 (C<sub>5</sub>); 1,60 В (C<sub>6</sub>) и 86 (C<sub>5</sub>); 1,90 В (C<sub>6</sub>):



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

При взаимодействии H<sub>2</sub>S с циклоалкенами (способы 1-6) наряду с серосодержащими органическими соединениями образуются неорганические сульфаны (H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, где n = 2÷8) и элементарная сера S<sub>8</sub>. В системе H<sub>2</sub>S – S<sub>8</sub> генерирование тиильных радикалов протекает с высокой скоростью, что способствует повышению выхода органических соединений серы.

В связи с этим, исследованы электрохимические превращения H<sub>2</sub>S в присутствии циклоалкенов и серы, растворённой в CH<sub>3</sub>CN. Синтез циклоалкантиолов, дисульфидов и сульфидов при использовании прямой активации H<sub>2</sub>S (способ 2) сопровождался образованием циклических полисульфидов с выходом 8,1 и 18,8 % для циклопентена и циклогексена, соответственно.

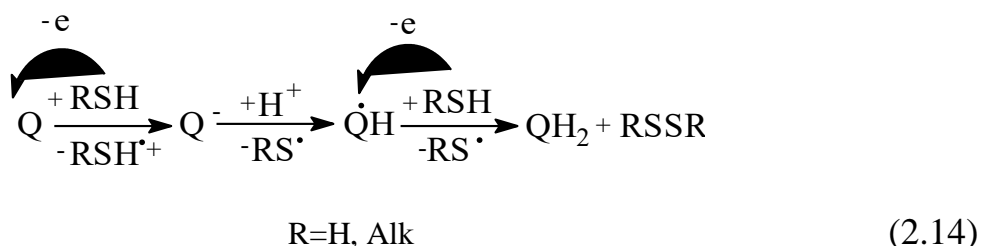
Катодная активация H<sub>2</sub>S (способ 3) проводилась в условиях импульсного электролиза при развертке потенциала в диапазоне от 0,5 до -1,7 В. При этом сероводород необратимо восстанавливается с образованием анион-радикала, распадающегося на тиолат-анион и атомарный водород, в свою очередь, тиолат-анион окисляется на аноде до тиильного радикала при 0,1 В.



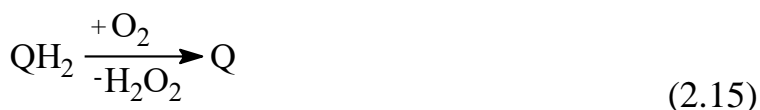
Способы 4-6 редокс-активации сероводорода являются косвенными, так как они осуществляются с использованием комбинированных систем, состоящих из платинового анода и химического реагента (окислителя, электромедиатора или органического основания Льюиса). Для активации  $H_2S$  в реакции с циклоалкенами была использована редокс-пара: 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (Q)/3,5-ди-*трет*-бутил-бензол-1,2-диол ( $QH_2$ ) (способ 4):

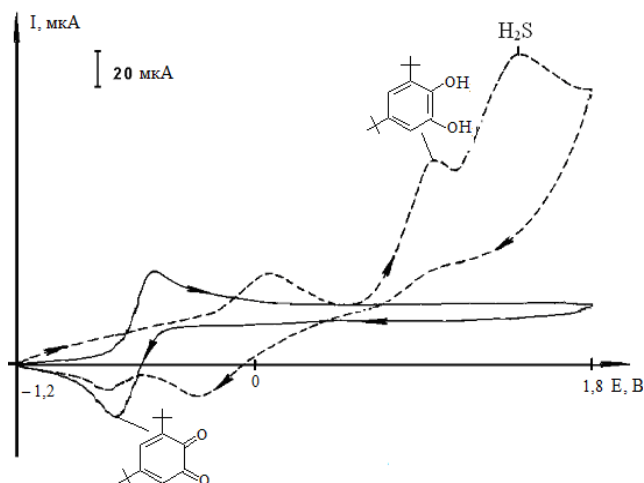


Окислитель 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон обратимо восстанавливается в две одноэлектронные стадии до анион-радикала и дианиона. Активация  $RSH$  ( $R=H, Alk$ ) в присутствии Q, как и при их электрохимическом окислении, ведет к образованию соответствующих катион-радикалов (рис. 2.30). Фрагментация способствует протонированию дианиона *о*-бензохинона с образованием пирокатехина ( $QH_2$ ), окисляющего при потенциале  $E_{па} = 1,1$  В:



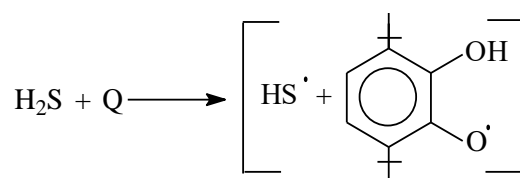
При окислении  $H_2S$  и тиолов *о*-бензохиноном образуется молекулярная сера, в случае алкантиолов – дисульфиды. Активатор Q регенерируется кислородом воздуха:



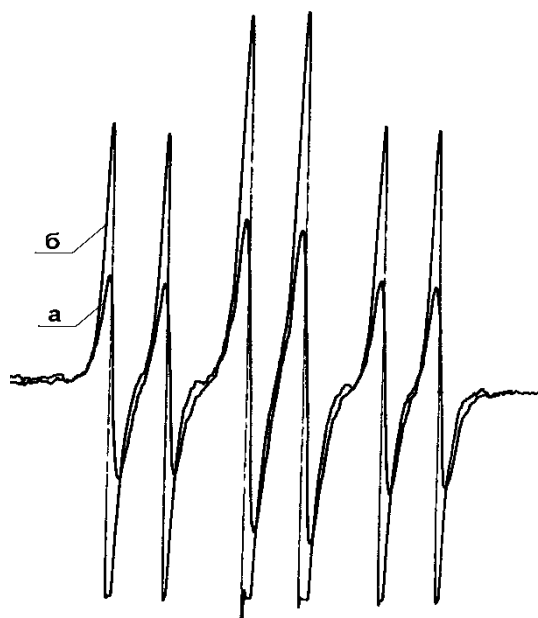


**Рисунок 2.30** – ЦВА взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  соединением  $\text{Q}_1$ : \_\_\_\_\_ восстановление соединения  $\text{Q}_1$ ; \_ \_ \_ \_ после добавки  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Pt, Ag/AgCl, 0,1 М  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{C}(\text{Q}_1) = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $\text{C}(\text{H}_2\text{S}) = 5 \cdot 10^{-3}$  М).

Два альтернативных процесса – перенос атома водорода от молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  к молекуле Q или протона на анион-радикал бензохинона – приводят к образованию ион-радикальной пары. Окисление  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии Q (молярное соотношение 1:1) методом ЭПР приводит к генерированию 3,6-ди-трет-бутил-2-гидроксифеноксильного радикала (рис. 2.31а), сигнал которого возрастает из-за образования *o*-гидрохинона и диспропорционирования (рис.2.31 б):



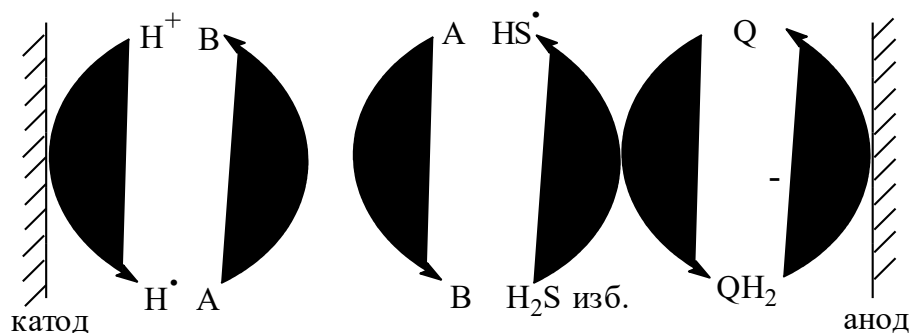
(2.16)



**Рисунок 2.31** - Спектр ЭПР продукта взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  с окислителем Q: а) в начальный момент реакции; б) через 10-15 мин (толуол,  $25^\circ\text{C}$ )

Первоначальной стадией превращений является одноэлектронное окисление  $\text{H}_2\text{S}$  хиноном (Q) с образованием  $\text{QH}_2$ . Электролиз смеси (циклоалкен +  $\text{H}_2\text{S}$ ) проводился при потенциале окисления  $\text{QH}_2$ , что позволило снизить анодное перенапряжение электросинтеза по сравнению со способами 1, 2.

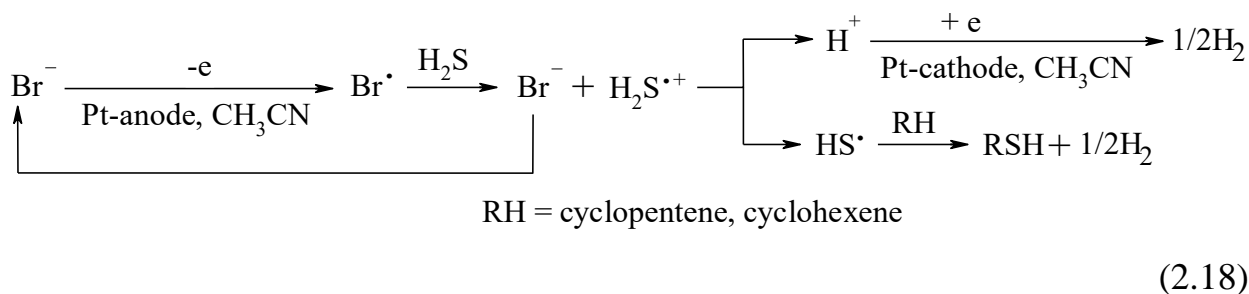
Принцип действия предложенной системы «анод-*o*-бензохинон-сероводород» в  $\text{CH}_3\text{CN}$  возможно описать следующим образом:



A- субстрат, B – продукт реакции

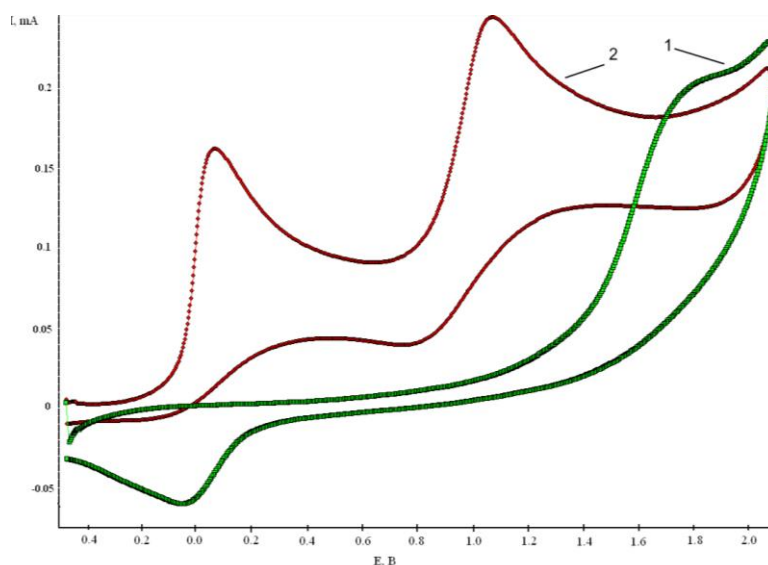
(2.17)

Реакция  $\text{H}_2\text{S}$  с циклоалкенами в присутствии неорганического электромедиатора – бромида тетрабутиламмония (способ 5) также протекает через образование тиильного радикала и приводит к получению циклоалкантиолов (схема 2.18):



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

Для непрямого генерирования тиильного радикала была использована комбинированная система Pt-анод +  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  (способ 6). Триэтиламин, как сильное основание Льюиса, способствует химической реакции образования тиолат-аниона. Поскольку тиолат-анион окисляется практически при нулевом потенциале, данный подход дает хороший выигрыш в энергии.



**Рисунок 2.32** – ЦВА окисления: 1)  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2) смеси  $\text{H}_2\text{S}$  с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  (1:3) ( $\text{C}(\text{H}_2\text{S}) = 5 \cdot 10^{-2}$  М, Pt-анод,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0,1М  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ , Ag/AgCl)

Система «анод-основание-сероводород» успешно использована нами для HS-функционализации ряда циклоалкенов. Выход по току циклоалкантиолов при различных способах редокс-активации H<sub>2</sub>S (табл.2.19). **Таблица 2.19** -Выход по току циклоалкантиолов и снижение анодного перенапряжения ( $\Delta E$ ) для реакций сероводорода с циклоалкенами C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> ( $\tau = 2$  ч).

Способ активации H <sub>2</sub> S	Выход по току циклоалкантиола, %		$\Delta E$ , В <sup>§</sup>
	циклопентантиол	циклогексантиол	
1 Pt-анод	28	35	0
2 Pt-анод+S <sub>8</sub>	36	38	0
3 Pt-катод	28	35	-
4 Pt-анод+Q/QH <sub>2</sub>	18	23	0,5
5 Pt-анод+n-Bu <sub>4</sub> NBr	29	33	0,8
6 Pt-анод+Et <sub>3</sub> N	39	77	1,5

Данные, приведенные в табл.2.19, 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  $\Delta H$  для реакций H<sub>2</sub>S 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  $\Delta H$  для реакций димеризации циклопентилтиильного и циклогексилтиильного радикалов равны -218,7 и -213,8 кДж/моль, соответственно. Однако, значение  $\Delta H$  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.

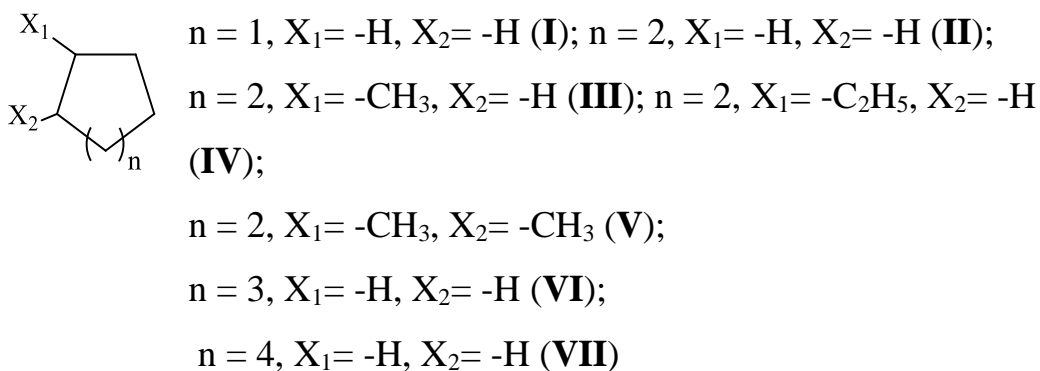
Таким образом, продемонстрирована возможность электросинтеза циклоалкантиолов при использовании различных типов электрохимической активации реагента с умеренным выходом на основе сероводорода и циклоалкенов C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> при комнатной температуре.

#### **2.3.4. Трехкомпонентный электросинтез несимметричных моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C<sub>5</sub>– C<sub>8</sub>, сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов**

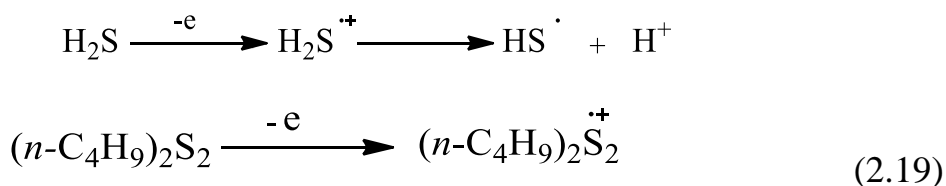
Синтез несимметричных органических моно- и дисульфидов представляет особенный интерес ввиду их высокой биологической активности, связанной с наличием в молекуле различных радикалов и наличием одного или двух мостиков серы. Большую роль данные соединения играют в фармацевтической промышленности как составляющие лекарственных препаратов [333-334]. Так, моно- и дисульфиды обладают химиопревентивными 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 сульфонов, на основе которых изготавливают лекарственные препараты антиневрологического, антиастматического и антиаллергенного действия [335-338]. Важной особенностью органических полисульфидов является обеспечение защитного действия организма против окислительного повреждения клеток за счет их способности генерировать газ-трансммиттер – H<sub>2</sub>S, который относят к внутриклеточным сигнальным молекулам, выполняющим специфические регуляторные функции [276-277, 339-340]. Известные методы получения симметричных органических моно- и дисульфидов, чаще всего основаны на взаимодействии арил- (алкил)галогенидов с тиолами в присутствии катализатора Cu/Fe при 100 °C [341] или в присутствии моноэтаноламина в условиях жидкофазного катализа

Синтез дибензилсульфида на основе бензилхлорида с участием  $\text{H}_2\text{S}$  и моноэтаноламина проводят в условиях жидкофазного катализа [342]. Авторами [343] предложен способ синтеза несимметричных алкиларилсульфидов взаимодействием алканов с арилсульфонилхлоридами в присутствии соли рутения ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Новым подходом к получению сульфидов асимметричного строения является использование пероксидов в качестве инициаторов радикальных превращений. Разработан новый способ получения алкиларилсульфидов путем прямого тиолирования алканов арилсульфонилгидразидами с использованием ди-*трет*-бутилпероксида в качестве окислителя [344]. Трансформация C-H связи алканов в C-S-связь эффективно катализируется ацетилацетонатом палладия при нагревании реакционной смеси до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  [345]. Каталитическое арил(алкил)тиолирование замещенных аренов в присутствии Pd(II) ведет к получению различных асимметричных диарил(алкил)сульфидов благодаря генерированию электрофильного сернистого реагента из сукцинимидов в трифторуксусной кислоте [346]. Достаточно удобным способом получения бис-(2-фенилэтил)сульфида в условиях межфазного катализа является взаимодействие  $\text{H}_2\text{S}$  с 2-бромэтилбензолом в водном растворе N-метилдиэтанолamina в присутствии ионной жидкости – хлорида тригексилтетрадецилфосфония [347]. Предлагаемый в работе подход с использованием электрохимической окислительной активации  $\text{H}_2\text{S}$  до нестабильного катион-радикала и тиольного радикала ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 атм.) в реакциях с органическими соединениями характеризуется слабым негативным воздействием на окружающую среду и отвечает основным принципам современной «зеленой» химии [348].

Электрохимическое взаимодействие сероводорода с незамещенными и алкилзамещенными инертными циклоалканами  $\text{C}_5\text{-C}_8$  **I-VII** проводили в присутствии ди(*n*-бутил)дисульфида и ди(*трет*-бутил)дисульфида в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [282].

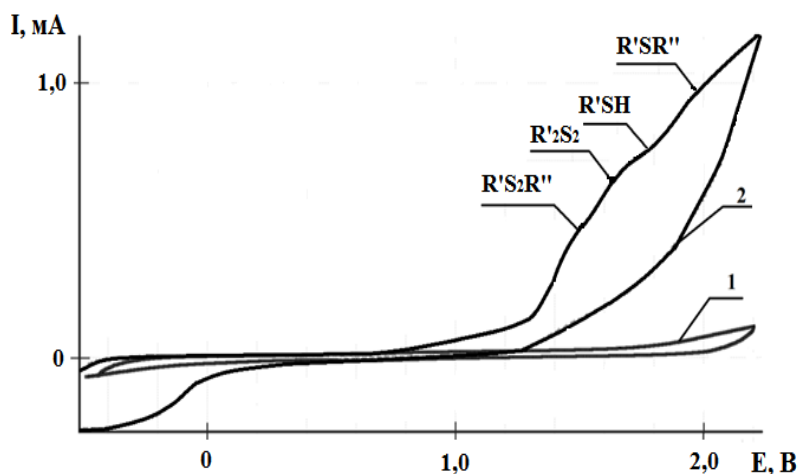


Алициклические соединения **I-VII** инертны в исследуемом диапазоне анодных потенциалов (до 2.4 В), следовательно, в условиях электролиза трехкомпонентной смеси при потенциале 1.9В анодной активации подвергаются только реагенты – сероводород (1,70 В) и изомерные дисульфиды: (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1,42 В), (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1,54 В). Электролиз (1,5-3 ч) смеси (H<sub>2</sub>S + циклоалкан + (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ((n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)) проводили при 25°C. Реакция протекает при недостатке дибутилсульфидов по сравнению с H<sub>2</sub>S, что связано с участием t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> в инициировании промежуточной стадии превращений. Для сероводорода и дибутилдисульфидов на аноде идет образование соответствующих катион-радикалов:



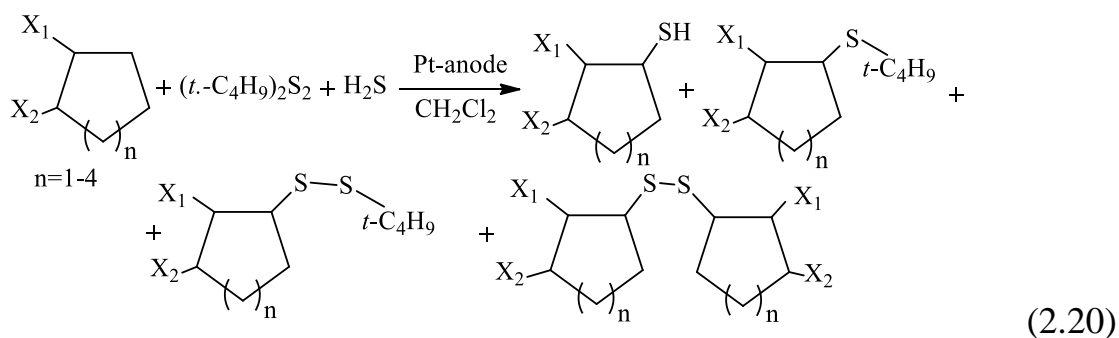
Взаимодействие анодно-активируемого H<sub>2</sub>S и изомерных дибутилсульфидов с циклоалканами **I-VII** идет по радикальному механизму с образованием смеси продуктов реакции (циклоалкантиола (R'SH), моно- (R'SR'') и дисульфида (R'S<sub>2</sub>R'')) асимметричного строения и симметричного дисульфида (R'<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), образование которых фиксируется на ЦВА (рис.2.33):



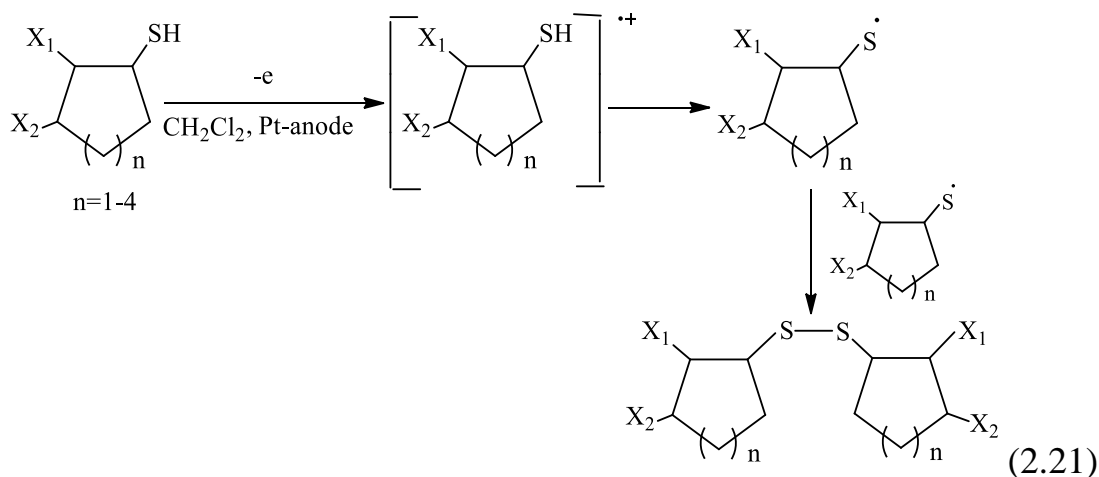


**Рисунок 2.33** - ЦВА-кривые окисления: *1* –  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  ( $C=0.015\text{ M}$ ) *2* – продуктов реакции  $\text{H}_2\text{S}$  и ди( $n$ -бутил)дисульфида с циклогептаном ( $\tau = 3\text{ ч}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Pt-анод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\nu = 0.2\text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ).

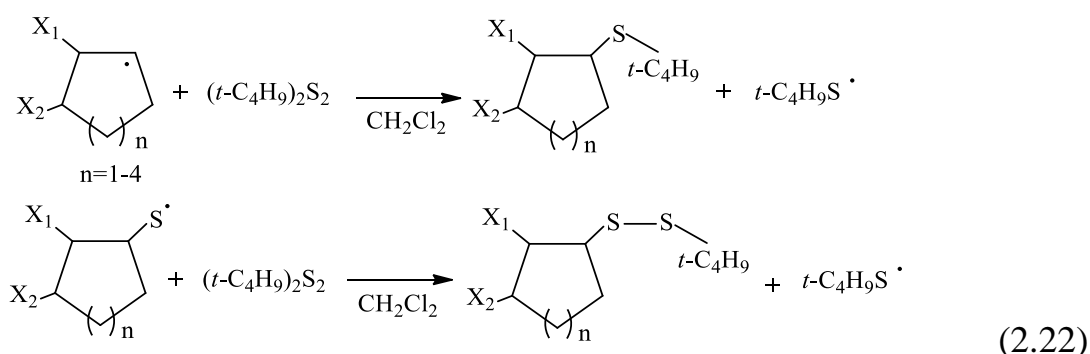
Электрохимические превращения, протекающие через ряд последовательно-параллельных стадий, аналогичны для всех изученных соединений **I-VII** и описываются следующим образом (схема 2.20 на примере  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ ):



Полученные продукты тиолирования циклоалканов  $\text{C}_5\text{-C}_8$  при потенциале электролиза способны к электрохимическому одноэлектронному окислению до дисульфидов симметричного строения (схема 2.21).



Образующийся циклоалкилтиильный радикал далее взаимодействует с  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ , при этом генерируется трет-бутильный радикал. Реакция диспропорционирования далее приводит к получению асимметричных моно- и дисульфидов (схема 2.22).



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

Для подтверждения механизма изученных реакций (на примере циклогексана с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(p\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2/(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ ) проведены квантово-химические расчеты. В связи с тем, что тиильный радикал может, наряду с циклогексаном, атаковать дибутилдисульфид, была произведена оценка участия  $\text{HS}^\cdot$  в генерировании циклогексильного и бутилтиильного радикалов. Оказалось, что значения теплового эффекта в первом случае превышают расчетную величину для второго направления превращений на 58.1 ( $(p\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ ) и 45.6 кДж/моль ( $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ ). Следовательно, инициирование трехкомпонентной реакции происходит за счет атаки циклогексана тиильным радикалом. Стадия генерирования бутилтиильного радикала при взаимодействии  $(p\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  ( $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ )

$C_4H_9)_2S_2$ ) с циклогексильным радикалом более термодинамически выгодна, чем реакция с циклогексилтиильным 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 ( $(t-C_4H_9)_2S_2 + H_2S +$  циклоалкан  $C_5-C_8$ ), позволившего получить  $R'S_2R''$  (1.52-1.56 В),  $R'_2S_2$  (1.66-1.69 В),  $R'SH$  (1.78-1.82 В),  $R'SR''$  (1.95-1.99 В), представлены в табл. 2.20.

**Таблица 2.20** - 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)

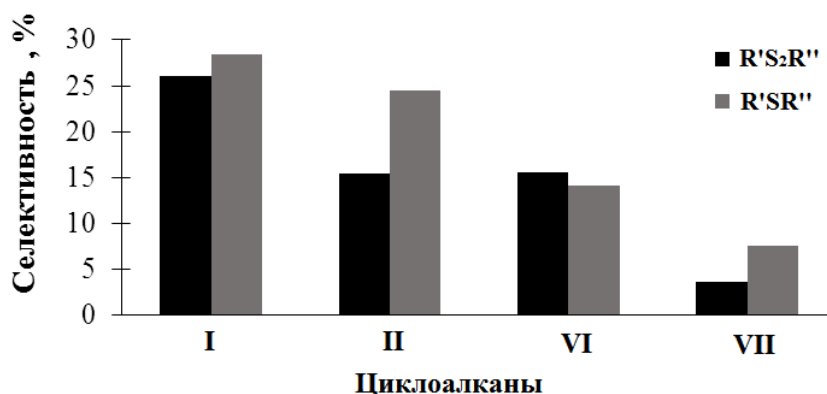
Соединения	Выход полученных соединений $\eta$ , %				
	$R'S_2R''$	$R'_2S_2$	$R'SH$	$R'SR''$	$\Sigma$
I	12.9	4.7	9.4	14.0	41.0
II	11.2	8.8	16.2	17.9	54.1
III	11.7	5.3	20.6	10.7	48.3
IV	14.9	5.6	14.5	25.8	60.8
V	6.1	5.8	8.9	7.7	28.5
VI	11.1	6.6	7.5	10.1	30.8
VII	2.5	6.6	9.9	5.3	24.3

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

Из табл. 2.20 следует, что размер алицикла влияет на активность субстрата и общий выход продуктов реакции. Наибольший суммарный выход серосодержащих соединений достигался в реакции  $H_2S$  и  $(t-C_4H_9)_2S_2$  с этилциклогексаном, что объясняется протеканием параллельных реакций радикального замещения по алициклу и в заместителе. В ряду незамещенных циклоалканов по сравнению с их алкилпроизводными выход циклоалкантиолов оказался ниже, при соизмеримом суммарном выходе серосодержащих продуктов реакции. Результаты электрохимического эксперимента

согласуются с данными квантово-химических расчетов. Так, суммарный выход продуктов реакции (табл.2.20) оказался выше для  $C_5H_{10}$  (41.0%) по сравнению с  $C_7H_{14}$  (30.8%) при одинаковом значении конверсии  $(t-C_4H_9)_2S_2$  ( $\approx 79.0\%$ ), что подтверждается разницей значений теплового эффекта реакций ( $\Delta H$ ) тиильного радикала с соответствующими циклоалканами (5.7 кДж/моль) в пользу гомолога  $C_5$ .

Степень превращения  $(n-C_4H_9)_2S_2$  также варьируется примерно в аналогичных пределах – от 60 до 85%. Селективность реакции ди(*трет*-бутил)дисульфида с незамещенными циклоалканами  $C_5$ - $C_8$  в присутствии  $H_2S$  по двум направлениям – образование асимметричного сульфида и дисульфида, также зависит от строения субстрата (рис. 2.34).



**Рисунок 2.34** - Зависимость селективности реакций образования асимметричных моно- и дисульфидов при взаимодействии  $H_2S$  и ди(*трет*-бутил)дисульфида с циклоалканами  $C_5$ - $C_8$  от размера алицикла.

Как следует из диаграммы, с увеличением размера алицикла снижается вероятность образования моно- и дисульфидов асимметричного строения. Незамещенные циклоалканы по величине реакционной способности в рассматриваемых трехкомпонентных превращениях можно расположить в следующий ряд:  $C_6H_{12} > C_5H_{10} > C_7H_{14} > C_8H_{16}$ .

На примере реакции 1,2-диметилциклогексана с  $H_2S$  в присутствии ди(*n*-бутил)дисульфида изучена зависимость выхода и соотношения серосодержащих продуктов реакции от продолжительности электролиза (табл. 2.21).

**Таблица 2.21** - Зависимость выхода продуктов реакции 1,2-диметилциклогексана с  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  от времени ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $E_{\text{эл}} = 1.9$  В)

Т, мин	Выход полученных соединений $\eta$ , %				
	$\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$	$\text{R}'_2\text{S}_2$	$\text{R}'\text{SH}$	$\text{R}'\text{SR}''$	$\Sigma$
60	2.1	2.5	5.2	3.1	12.9
120	5.5	4.0	8.3	4.8	22.7
180	7.8	4.6	10.0	5.4	27.8

Примечание:  $\Sigma$  - суммарный выход сераорганических продуктов реакции

Из табл. 2.21 видно, что в течение 180 мин суммарный выход продуктов реакции увеличивался. Наибольший выход характерен для стадии образования циклоалкантиола, являющегося промежуточным продуктом реакции. Заметное накопление  $\text{R}'\text{SH}$  в ходе электролиза свидетельствует о высокой скорости стадии тиолирования субстрата. Соотношения  $\text{R}'\text{SH}:\text{R}'_2\text{S}_2$  ( $\approx 1.0:0.5$ ) и  $\text{R}'\text{SH}:\text{R}'\text{SR}''$  ( $\approx 1.0:0.6$ ) оставались во времени постоянными, что объясняется участием циклоалкильного радикала в обоих направлениях превращений циклоалкантиолов. В присутствии  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  доминировала реакция диспропорционирования с участием циклоалкилтиольных радикалов в отличие от димеризации последних. Для рассмотренной трехкомпонентной реакции увеличение продолжительности электросинтеза повышало выход асимметричных моно- и дисульфидов.

В ходе электролиза смеси ( $\text{H}_2\text{S} + 1,2\text{-диметилциклогексан}$ ) в присутствии  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  соотношение продуктов реакции составляло –  $\text{R}'\text{S}_2\text{R}'':\text{R}'_2\text{S}_2:\text{R}'\text{SH}:\text{R}'\text{SR}'' \approx 0.8:0.5:1:0.6$ . При использовании  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  баланс изменялся ( $0.7:0.7:1:0.9$ ) по сравнению с применением  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  в пользу образования асимметричного сульфида, что, вероятно, связано с более высокой стабильностью *трет*-бутильного радикала. В случае  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  соотношение  $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$  и  $\text{R}'_2\text{S}_2$  было смещено в пользу асимметричного дисульфида, а в реакции с участием  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  выход двух соединений оказался соизмеримым. Экспериментальные данные для соединения **V** и двух изомерных дисульфидов указывают на равноценный суммарный выход продуктов реакции, при этом наблюдалось различное соотношение

компонентов смеси. В присутствии  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  селективность по каждому направлению с увеличением продолжительности реакции (от 1.5 до 2 ч) повышалась следующим образом:  $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$  – в 1.3 раза,  $\text{R}'_2\text{S}_2$  – в 2.3 раза,  $\text{R}'\text{SH}$  – в 1.2 раза и  $\text{R}'\text{SR}''$  – в 1.6 раз. Таким образом, наибольшей селективностью отличаются два пути реакции – образование симметричного дисульфида и асимметричного сульфида. Этот факт объясняется тем, что оба соединения формируются за счет стадий димеризации или рекомбинации радикалов, достаточно выгодных с позиций энергетических затрат. Следует отметить, что степень превращения изомерных ди(*трет*-бутил)дисульфидов отличалась для реакций  $\text{H}_2\text{S}$  с соединениями **I-VII**, что согласуется со значениями выхода полученных  $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$  и  $\text{R}'\text{SR}''$ .

При возрастании продолжительности электролиза смеси (циклоалкан +  $\text{H}_2\text{S}$  +  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  ( $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ )) образуются неорганические полисульфаны  $\text{H}_2\text{S}_n$  (0.3-1.2 В) с различным содержанием атомов серы ( $n=2-5$ ) и элементная сера, как побочные продукты исследуемых превращений.

Для асимметричных моно- и дисульфидов программы PASS была произведена оценка их потенциальной биологической активности. Выявлено, что  $\text{R}'\text{SR}''$  и  $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$  способны проявлять противоопухолевую активность, могут выступать в качестве мукомембранных протекторов, ингибиторов широкого ряда ферментов: супероксид-дисмутазы, тиоредоксина, ацилкарнитин-гидролазы, гастриина, сахар-фосфатазы и ацетил-эстеразы.

Таким образом, электрохимическая окислительная активация  $\text{H}_2\text{S}$  позволила провести трехкомпонентные реакции с ди(*n*-бутил)дисульфидом (ди(*трет*-бутил)дисульфидом) и циклоалканами  $\text{C}_5\text{-C}_8$  в мягких условиях (атмосферное давление и комнатная температура).

### **2.3.5. Электрохимически инициированное нуклеофильное замещение гидроксигруппы в ароматических спиртах сероводородом.**

Большинство известных способов получения алифатических и ароматических тиолов основаны на реакциях нуклеофильного замещения галогенпроизводных углеводородов при использовании в качестве

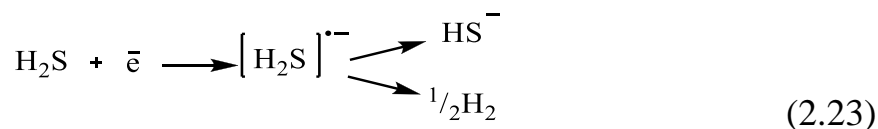
нуклеофильных реагентов тиолата натрия, тиомочевины или ксантогената калия при повышенных температурах, давлении, либо в присутствии катализаторов [348-352]. Получение тиофенолов и 1,2-бензолтиолатов особенно актуально в связи с их высокой биологической активностью. Данные соединения предотвращают окислительный стресс, сопровождающий патогенез многих заболеваний, путем связывания тяжелых металлов и обрыва радикальных процессов, вызванных агрессивными активными радикалами [353-355]. Бензолдитиолы и их производные обладают высокой хелатирующей способностью, что позволяет создавать на их основе металлокомплексы, моделирующие действие металлоферментов [356-359]. В качестве примеров синтеза данных соединений можно привести получение арилтиолов при высокой температуре (500-700 °С), давлении (12-15 атм.) и в присутствии катализаторов (кислот Льюиса). При этом выход целевых продуктов не превышал 25%. Условия процесса были улучшены добавлением металлического никеля: температура понизилась до 150 °С и выход конечного продукта возрос до 60% [360-361]. Применение электрохимического генерирования активного (*in statu nascendi*) тиолат-аниона и введение его во взаимодействие с арил- или алкилгалогенидами позволяет увеличить выход и провести, например, процесс тиолирования циклоалкилгалогенидов сероводородом при комнатной температуре [362]. Галоген замещается на тиогруппу легче, чем гидроксигруппа, что подтверждают эксперименты с ароматическими соединениями, содержащими одновременно в ароматическом ядре Cl- и OH- группы.

Для получения ароматических меркаптанов прямым взаимодействием с сероводородом из моно- или полигидроксифенолов применяют дегидратирующие катализаторы, повышенную температуру (450-700 °С) и повышенное давление. Выход ароматических тиолов при этом составляет 12-36% [363]. Получение циклогексатиола из циклогексанола при действии сероводорода также проводилось в достаточно жестких условиях [364].

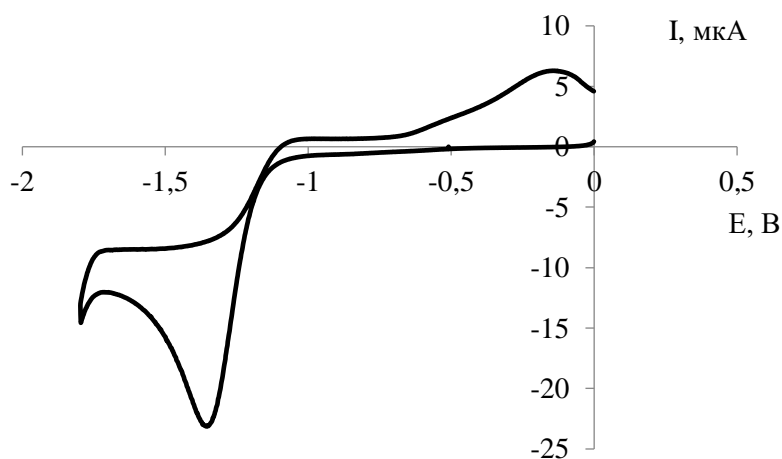
Применение оксофильных кислот Льюиса в качестве катализаторов прямого нуклеофильного замещения гидроксигруппы спиртов на алкил- или арилтиолатную группу требует продолжительного нагрева реакционной смеси в течении 24 часов [365].

Вышеприведенный краткий анализ получения ароматических и алифатических тиолов указывает на перспективность использования электрохимического генерирования HS<sup>-</sup> непосредственно в реакторе - *in statu nascendi* для нуклеофильного замещения гидроксигрупп на тиолат-анион.

В данной работе проводилась одноэлектронная восстановительная активация сероводорода до анион-радикала, который в момент образования фрагментируется с образованием реакционноспособного нуклеофильного реагента – тиолат-аниона:



На ЦВА (рис.2.35) регистрируется четкий одноэлектронный пик восстановления сероводорода, на обратной ветви - пик окисления тиолат-аниона:



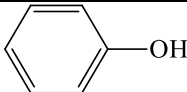
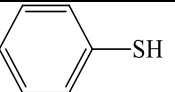
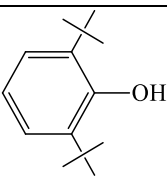
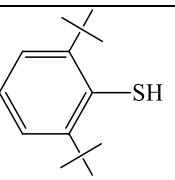
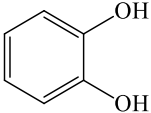
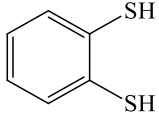
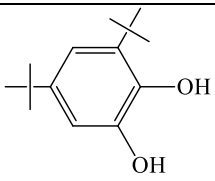
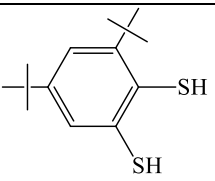
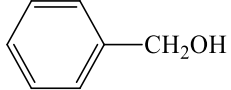
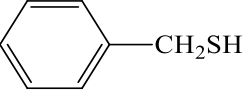
**Рисунок 2.35** - Циклическая вольтамперограмма восстановления H<sub>2</sub>S (V = 100 mV/c; CH<sub>3</sub>CN; Pt-анод; Ag/AgCl ; 0,15 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>).

Следует отметить, что контрольные опыты взаимодействия тиолат-аниона натрия с фенолами, проведенные при комнатной температуре, показали отсутствие продуктов нуклеофильного замещения. В условиях непрерывного



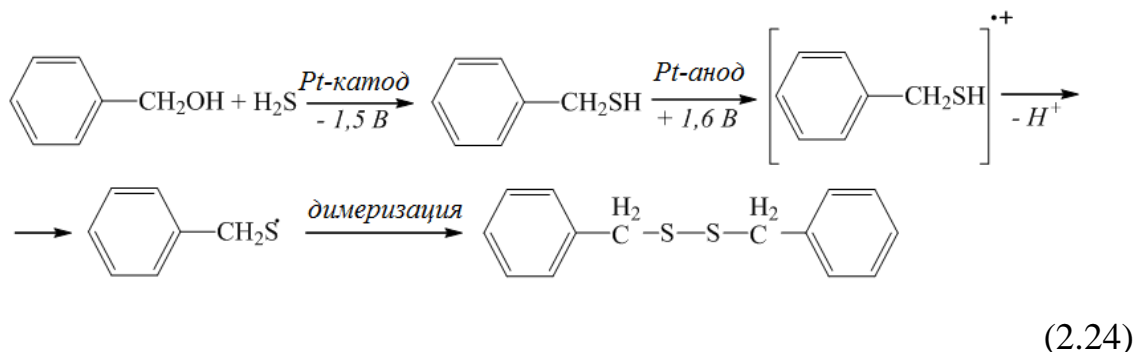
генерирования тиолат-аниона на платиновом катоде проведены взаимодействия с фенолом, 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом, незамещенным пирокатехином, 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехином, бензиловым спиртом в ацетонитриле. Выход по току целевых продуктов находится в интервале 60-70%. Проведение подобных электролизов в ионной жидкости (тетрафторборате 1-бутил-4-метилпиридиния) показало близость электрохимических характеристик, как субстратов, так и целевых продуктов. Наблюдался лишь небольшой сдвиг потенциалов в анодную область (до 100 мВ), что связано с повышенной вязкостью ионной жидкости. Проведение электролиза в ионной жидкости позволило избежать применения фонового растворителя, сократить продолжительность электролиза в два раза (15 минут) и снизить летучесть сероводорода и его рабочую концентрацию за счет вязкости и высокой ионизирующей способности ИЖ.

**Таблица 2.22.** Электрохимические характеристики исходных ароматических спиртов и полученных тиолов ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Pt-анод; Ag/AgCl; 0,15 М  $\text{NBU}_4\text{ClO}_4$ ;  $C = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Исходные спирты	$E'_{\text{па}}$ , В	Тиолы	$E''_{\text{па}}$ , 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
	1,34 1,65		1,25 1,80	66,1
	> 2,3		1,22	69,8

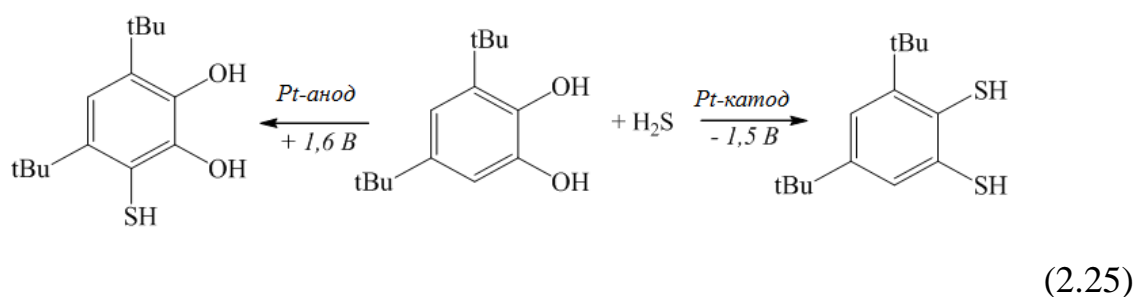
$E'_{\text{па}}$  – пик окисления исходного субстрата;  $E''_{\text{па}}$  – пик окисления продукта нуклеофильного замещения

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.

Электрохимический синтез с участием катодно- и анодно-иницируемого сероводорода позволяет получать продукты замещения как водорода в ароматическом кольце, так и гидроксильной группы, что подтверждает управляемый электросинтез с 3,5-ди-трет-бутилпирокатехином:



В условиях анодного одноэлектронного окисления сероводорода до катион-радикала реализуется механизм ароматического электрофильного (радикального) замещения, а в условиях катодного восстановления этого же реагента – механизм нуклеофильного замещения, т.е. обращение поведения реагента.

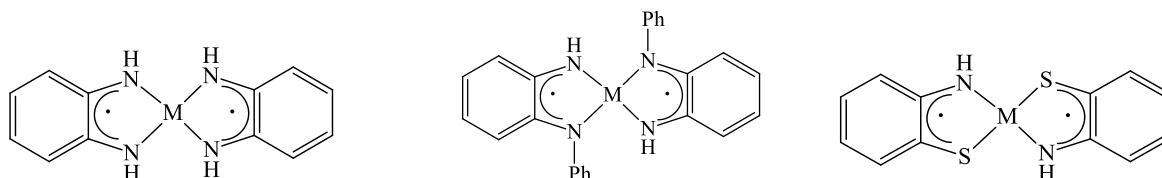
Несмотря на то, что реакции окислительной электрохимической активации сероводорода и тиолов имеют много преимуществ, есть один существенный недостаток – это параллельно протекающие реакции, в результате которых образуются трудноразделимые побочные продукты. Изменение окислительной функции электрода на восстановительную в случае  $H_2S$  и  $RSH$  позволяет генерировать активные нуклеофильные реагенты и сводить к минимуму число побочных реакций.

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

### 2.3.6. Участие активированной формы сероводорода в циклизации 1,5-дикетонов.

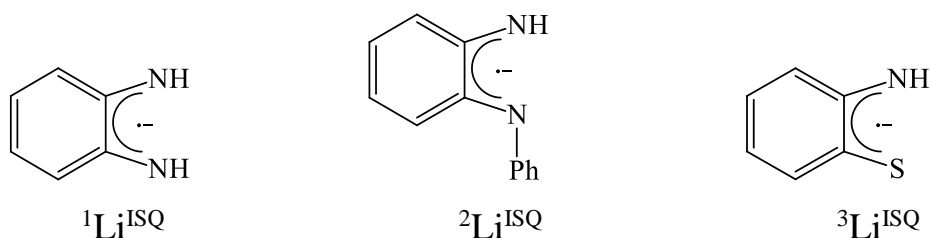
Альтернативой электрохимической активации сероводорода в реакциях с различными субстратами является применение химических одноэлектронных окислителей. В синтезе тиопиранов и их солей из насыщенных 1,5-дикетонов были использованы 2 подхода: химическая и электрохимическая активация сероводорода.

а) Для химической активации сероводорода применяли комплексы металлов (Ni, Pd, Pt) с неинноцентными семихинондииминовыми и семихинониминотионовыми лигандами **1-9** (см. выше раздел 2.1., схема 2.5):

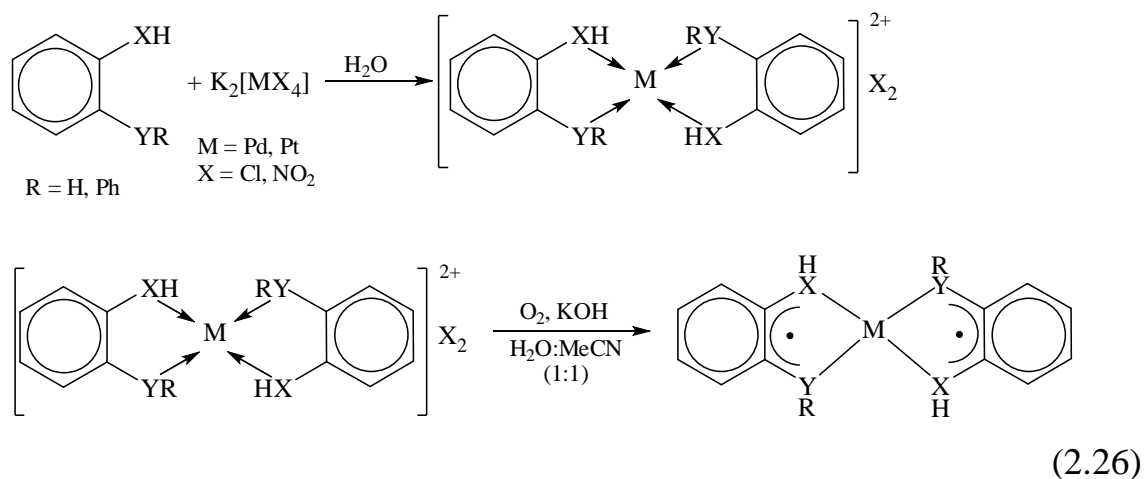


$[Ni^{II}(^1Li^{ISQ})_2]$ 1	$[Ni^{II}(^2Li^{ISQ})_2]$ 4	$[Ni^{II}(^3Li^SISQ)_2]$ 7
$[Pd^{II}(^1Li^{ISQ})_2]$ 2	$[Pd^{II}(^2Li^{ISQ})_2]$ 5	$[Pd^{II}(^3Li^SISQ)_2]$ 8
$[Pt^{II}(^1Li^{ISQ})_2]$ 3	$[Pt^{II}(^2Li^{ISQ})_2]$ 6	$[Pt^{II}(^3Li^SISQ)_2]$ 9

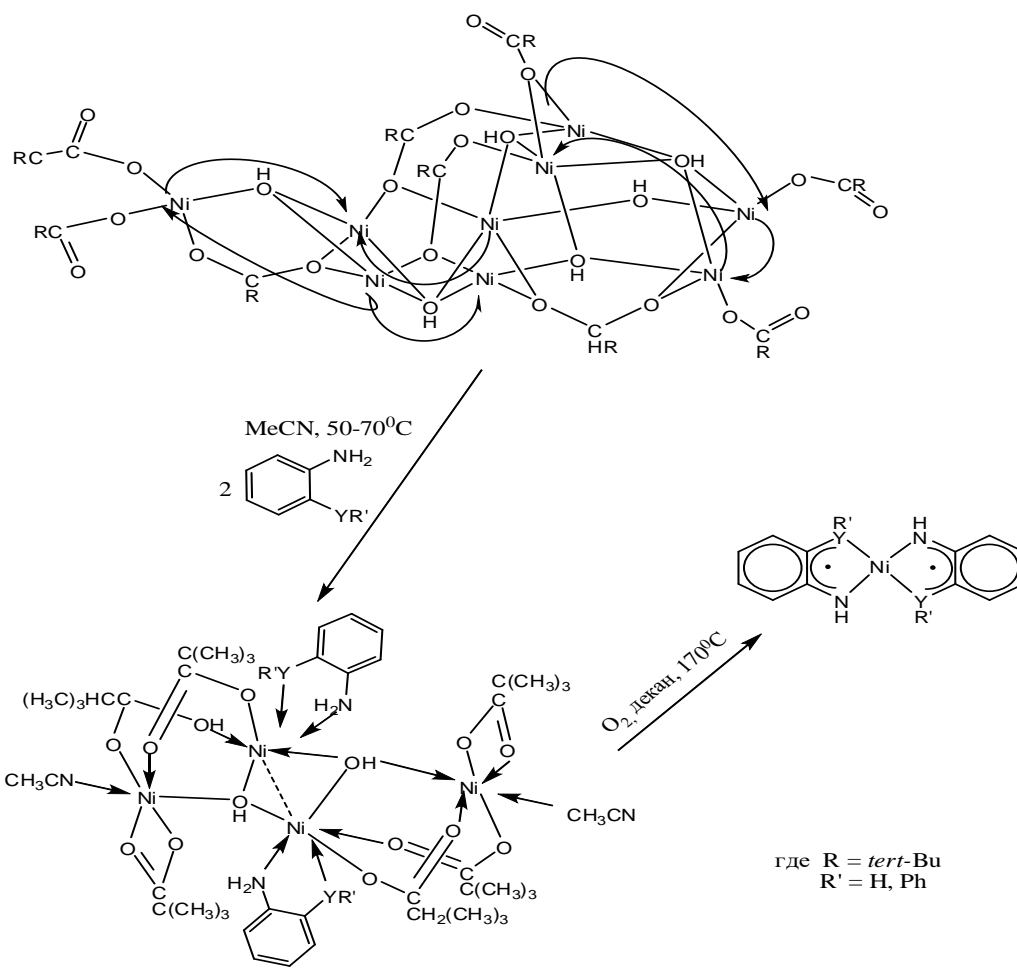
где:



Большой блок работ, связанный с синтезом комплексов с неинноцентными семихинондииминовыми и семихинониминотионовыми лигандами принадлежит группе немецких ученых из института Макса Планка во главе с доктором Карлом Вигардтом [222-225]. Семихинолятными комплексами переходных металлов на протяжении многих лет занимаются ученые института МОХ РАН в Нижнем Новгороде [233]. В лаборатории комплексных соединений акад. И.Л. Еременко ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, параллельно разработаны пути синтеза аналогичных комплексных соединений альтернативными путями, в частности, комплексных солей платины или палладия:



Никелевые комплексы были синтезированы преимущественно из триметилацетатных комплексов никеля по схеме [366].

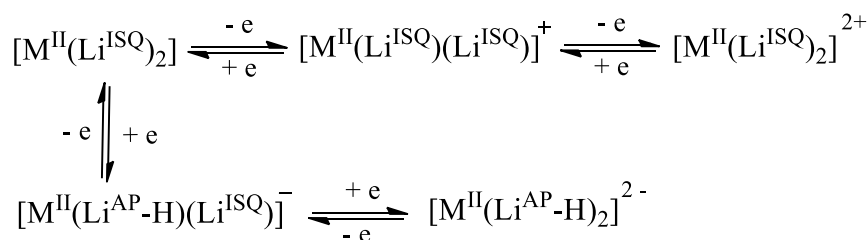


Комплексообразование, сопровождающееся вовлечением электронной пары амина, тиола или аминтиола в образующуюся донорно-акцепторную связь, приводит к тому, что лиганды теряют химические свойства, характерные для них в свободном состоянии. При этом их координация на металлоцентре ведет к существенному перераспределению электронной плотности на связях между донорными и соседними гетероатомами в органическом фрагменте, вызывая хиноидное искажение в бензольном кольце. Это способствует возникновению новых активных центров в координированной молекуле лиганда.

Поскольку комплексы 1-9 не являются коммерчески доступными реактивами, все синтезы данных соединений для изучения их реакционной способности проводились лично автором по описанным методикам.

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 2.6, раздел 2.2):



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  $\pi^*$  НСМО орбиталями лиганда, между которыми происходят электронные переходы.

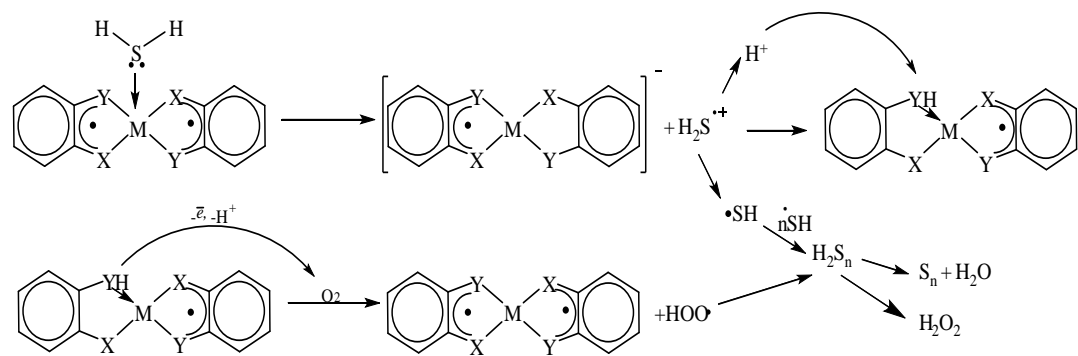
**Таблица 2.23.** - Электрохимические характеристики о-семихинондииминовых моноядерных комплексов **1-9** ( $\nu = 200$  мВ/с, Ag/AgCl,  $C = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Pt-электрод, 0.1 М  $Bu_4NClO_4$ )

№	Комплекс	Растворитель	$E_{1/2}^1, В$	$n_1$	$E_{1/2}^2, В$	$n_2$	$E_{1/2}^3, В$	$n_3$	$E_{1/2}^4, В$	$n_4$
1	$[Ni^{II}(^1L^{ISQ})_2]$	ДМФА	-1,56	1	-0,86	0,8	0,16	0,9	0,46	0,9
2	$[Pd^{II}(^1L^{ISQ})_2]$	ДМФА	-1,48	1	-0,86	1	0,12	1	0,48	1
3	$[Pt^{II}(^1L^{ISQ})_2]$	ДМФА	-1,69	0,9	-0,87	0,7	0,19	1	0,79	1
4	$[Ni^{II}(^2L^{ISQ})_2]$	АН: $CH_2Cl_2$	-1,34	1	-0,64	1	0,32	1	0,64	0,7
5	$[Pd^{II}(^2L^{ISQ})_2]$	АН: $CH_2Cl_2$	-1,27	0,8	-0,70	0,9	0,32	1	0,64	1,1
6	$[Pt^{II}(^2L^{ISQ})_2]$	АН: $CH_2Cl_2$	-1,50	0,9	-0,84	0,8	0,38	0,8	0,88	0,8
7	$[Ni^{II}(^3L^{ISQ})_2]$	ДМФА	-1,62	1	-0,93	1	0,14	0,7	0,42	1,2
8	$[Pd^{II}(^3L^{ISQ})_2]$	ДМФА	-1,52	1,1	-0,91	0,9	0,10	0,9	0,41	1
9	$[Pt^{II}(^3L^{ISQ})_2]$	ДМФА	-1,72	1	-0,92	0,9	0,12	1	0,63	0,9

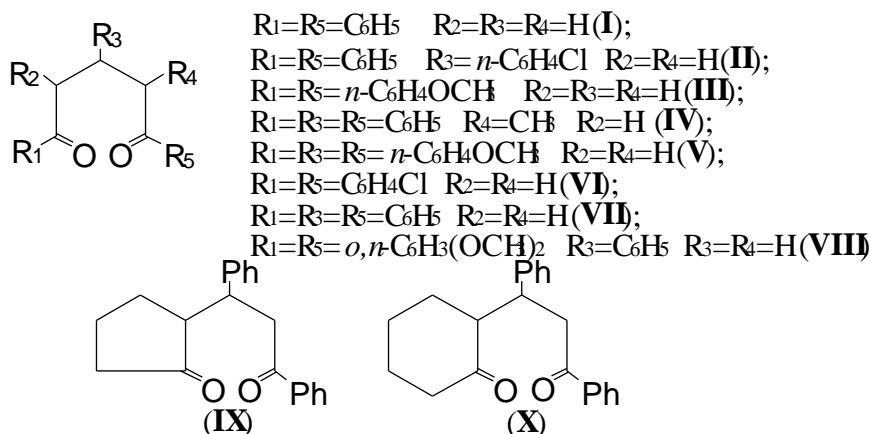
$^a n_{1,2,3,4}$  – число электронов первой и второй стадий относительно стандарта – ферроцена;  $E_{1/2}^1$ ,  $E_{1/2}^2$  - потенциалы полуволн восстановления;  $E_{1/2}^3$ ,  $E_{1/2}^4$  – потенциалы полуволн окисления.

Близость электронных переходов с одним типом лигандов и разными металлами (табл.2.23) подтверждают слабое влияние металла и близость природы орбиталей, участвующих в редокс-процессах. Металлоцентр способствует координации молекулы сероводорода, а лиганд принимает

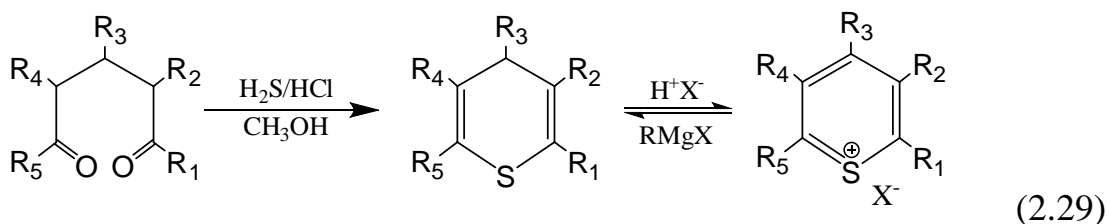
участие в окислении до катион-радикала. При действии кислорода воздуха происходит регенерация комплекса до исходного состояния:



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

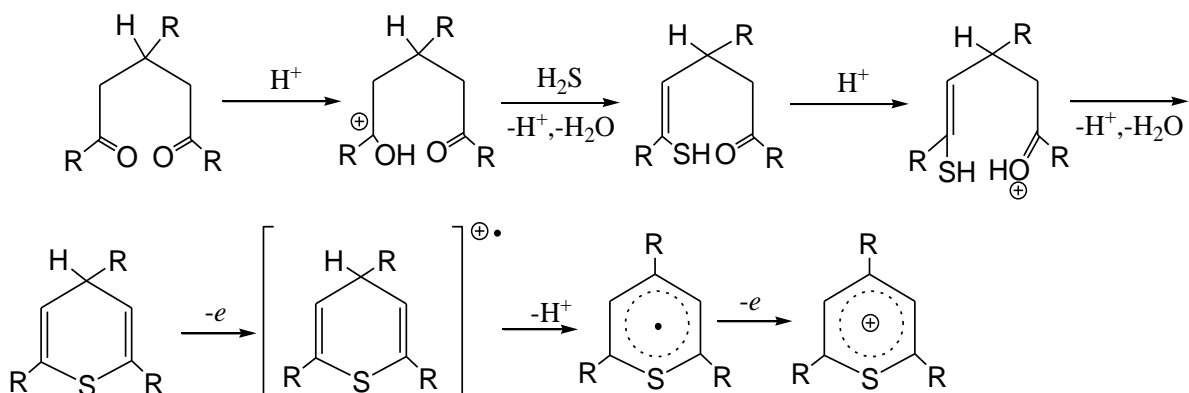


В общем случае тиопираны и их соли возможно получить гетероциклизацией глутарового альдегида или 1,5-дикетонных с сероводородом в сильно кислых спиртовых растворах или действием реактива Гриньяра на соответствующие тиопирилеиновые соли. Тиопирилеиновые соли, в свою очередь, возможно получить окислением тиопиранов по схеме [367]:



Следует заметить, что наиболее существенным недостатком реакции замещённых пентандионов с сероводородом в сильно кислых средах, является высокая вероятность внутримолекулярной циклодегидратации дикетонов, с образованием карбоциклических соединений. Известно, что способность к реакции и глубина превращения исходных дикетонов сильно зависит от стерического фактора [368].

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÷2,6 В, что обеспечивает возможность проведения реакции только с окисленной формой сероводорода, которая генерируется при потенциале 1,6В. Предполагаемый механизм реакции можно представить в виде следующей схемы:



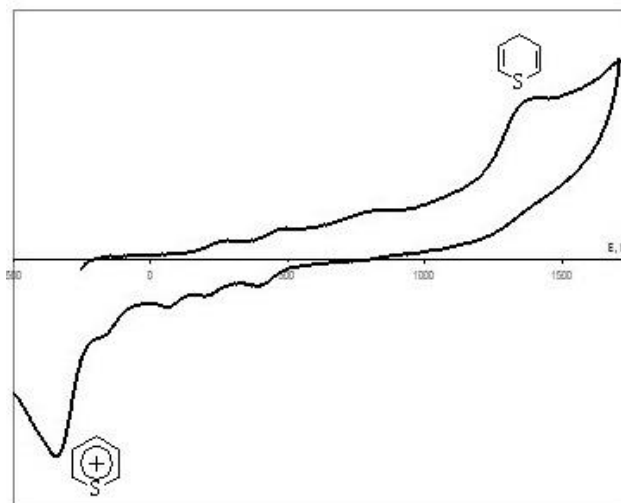
(2.30)

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

При проведении реакции  $H_2S$  с дикетонами **III**, **IV**, **V**, **X**, **IX** в присутствии комплексов 1-9 при  $t = 25^\circ C$  фиксировали образование соответствующих пиранов и их солей. Продукты идентифицировали с использованием методов циклической вольтамперометрии и УФ-спектрофотометрии. На ЦВА (рис.2.33) гомогенной реакции дикетона **V** с сероводородом в присутствии комплекса **2** видно, что в результате каталитической реакции образуется



тиопиран ( $E_{па}=1,38В$ ) и тиопирилиевая соль ( $E_{пк}=-0,38В$ ). Данные потенциалы хорошо согласуются с потенциалами, полученными в результате электрохимического эксперимента, а также соответствуют характеристикам «эталонных» соединений, синтезированных независимо химическим путём.



**Рисунок 2.36** - Продукт электролиза дикетона **VI** с сероводородом в присутствии комплекса **2** (АН,  $v = 0.2 В/с$ , Ag/AgCl, Ag, Pt-электрод,  $0.1 М Вu_4NBF_4$ )

б) Получение тиопиранов и тиопирилиевых солей из 1,5-пентандионов электрохимическим путем проводили в ацетонитриле и дихлорметане.

Насыщенные 1,5-дикетоны весьма устойчивы к окислению. Потенциалы их анодного окисления в неводных средах находятся в интервале от  $+1.8 \div 2,6 В$  – в зависимости от природы заместителей, что сделало возможным проведение электрохимической реакции с окисленной формой сероводорода, которая генерируется при потенциале  $1,6В$ . В результате электролизов были получены данные, дополняющие и коррелирующие с показателями, приведенными в работе [369], автором которой помимо анода в качестве одноэлектронных окислителей были использованы пространственно-затрудненные хиноны.

Поскольку в работе [368] не были приведены потенциалы окисления применяемых дикетонов и спектральные характеристики продуктов, нами проведено более детальное изучение как электрохимических свойств

исходных дикетонов, так и продуктов их взаимодействия с окисленной формой сероводорода (табл.2.24).

Исследования электрохимического поведения 1,5-пентандионов показали, что процесс их протекает в потенциалах 1.8- 2.5 В, что значительно выше значения анодного пика  $H_2S$ . Процесс окисления дикетонов в ацетонитриле носит необратимый одноэлектронный характер и протекает с образованием нестабильных катион-радикалов, фрагментирующихся с отрывом протона, что подтверждается добавкой  $HClO_4$ . Широкий разброс в потенциалах окисления дикетонов объясняется разностью в донорно-акцепторных свойствах заместителей при карбонильных атомах углерода.

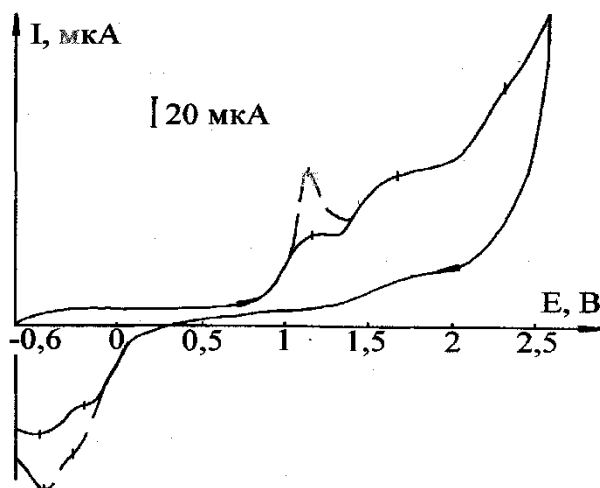
**Таблица 2.24.** - Электрохимические и спектральные характеристики продуктов синтеза  $H_2S$  и 1,5-дикетонов ( $CH_3CN$ , Pt,  $Ag^+/Ag^0$ ,  $NBu_4ClO_4$ )

Субстрат	$E_{па}, В$	$E_{па}', В$	$-E_{пк}, В$	$\lambda_{max}, нм$
<b>I</b> d	2,36	1,50	0,52	402
<b>II</b> d	2,55	1,12; 1,52	0,62	357
<b>III</b> d	2,20	1,73	0,74	370
<b>IV</b> d	2,32	1,26	0,30	383
<b>V</b> d	1,82	1,35	0,24	375
<b>VI</b> d	2,25	1,39	0,38	360
<b>VII</b> d	2,46	1,18; 1,65	0,35	395
<b>VIII</b> d	1,82; 2,19	1,11	0,31	380
<b>IX</b> d	2,34	1,10	0,40	360
<b>X</b> d	2,38	1,14	0,44	440

**Примечание:**  $E_{па}$ ,  $E_{па}'$ ,  $-E_{пк}$  - потенциалы окисления 1,5-дикетонов, тиопиранов и восстановления солей тиопирилия

Для изучения механизма реакции циклизации 1,5-дикетонов с образованием серосодержащих гетероциклов в присутствии сероводорода был проведен ряд экспериментов с использованием электрохимической активации  $H_2S$ . В результате электролизов при потенциале 1,7В, затрагивающем только окисление сероводорода, наблюдали были получены соответствующие тиопираны, при дальнейшем окислении которых на аноде,

происходило образование тиопирилевых катионом с противоионом фонового электролита ( $\text{BF}_4$ ).



**Рисунок 2.37** - ЦВА взаимодействия сероводорода с diketоном IX, (АН,  $V=0.2 \text{ В/с}$ ,  $\text{Ag/AgCl}$ ,  $C_{\text{IX}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $0.1 \text{ М } \text{Bu}_4\text{NBF}_4$ )

\_\_\_\_\_ продукты электролиза; \_ \_ \_ добавка тиопирана

Образующийся при фрагментации тиильный радикал помимо побочных реакций димеризации (полимеризации до полисульфанов), также может атаковать заместители или сам пирановый цикл с образованием меркаптозамещённых форм.

Таким образом, проведенные эксперименты по получению шестичленных гетероциклических соединений из 1,5-пентандионов и сероводорода, показали возможность проведения синтеза в мягких каталитических условиях в присутствии металлокомплексных соединений переходных металлов с неинноцентными лигандами и в условиях электрохимической активации сероводорода.

### **2.3.7. Роль активированной формы сероводорода в рециклизации селенофена (селенохромена).**

Химия органических соединений селена интенсивно развивается, что обусловлено их полезными свойствами, которые привлекают внимание ученых, работающих в разных областях науки и промышленности

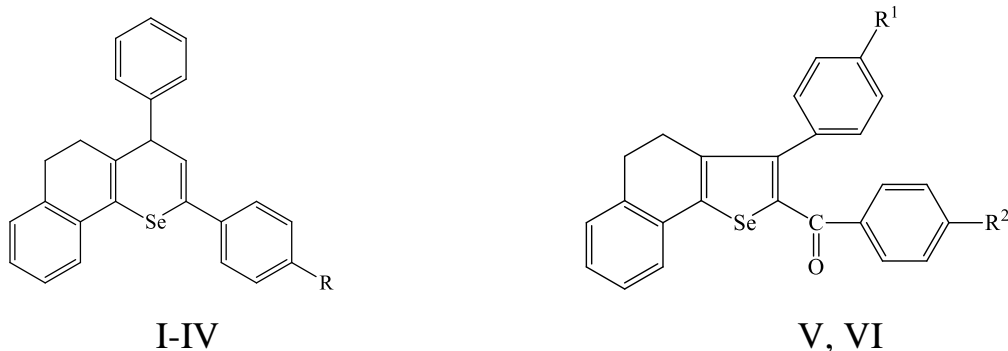
Селенорганические соединения применяются для получения халькогенсодержащих полупроводниковых и оптических материалов [369].

Органические соединения селена используются также в качестве окислителей и катализаторов. Биологическая активность соединений селена является одной из причин бурного развития селенорганической химии. Долгое время селен, как микроэлемент, считался токсичным для живых организмов, а сейчас установлено, что он является важнейшим ультрамикроэлементом, недостаток которого в питании животных и человека может приводить к ряду заболеваний. Селенсодержащие гетероциклические соединения относятся к одному из наиболее важных гетероорганических классов веществ, среди которых ведется успешный поиск ветеринарных и лекарственных препаратов.

Известны немногочисленные работы, в которых проведены электрохимические исследования селенопиранов в водных и безводных системах [370-371]. Было выяснено, что селеноксантен при электрохимическом окислении образует катион селеноксантия в неводной среде, селеноксантен-9-ол в присутствии воды через ряд стадий окисляется до соответствующего кетона. Были исследованы антиоксидантные свойства 2,4-дифенил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-селенохромена и 2-пара-хлорофенил-4-фенил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-селенохромена [371]. Несомненный интерес представляет собой изучение реакционной способности селеносодержащих гетероциклических соединений с использованием электрохимических методов, которые позволяют определять редокс-активность веществ и прогнозировать свойства. Особенно привлекательны исследования по проведению рециклизации селенистых гетероциклических соединений в сернистые аналоги в условиях окислительной активации как реагентов, так и субстратов.

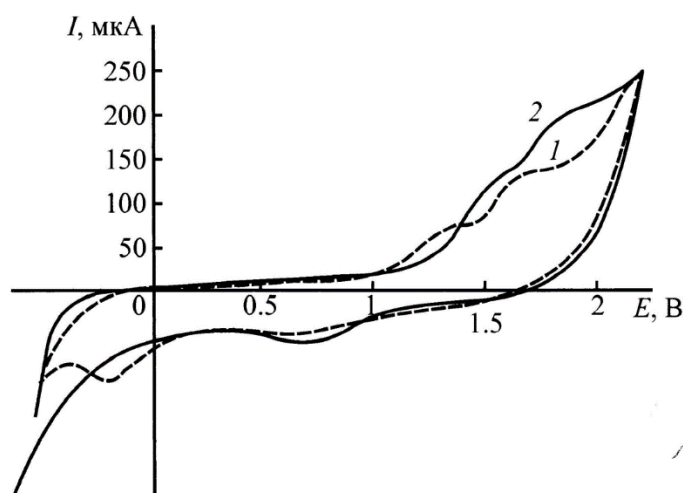
Данное направление интересно тем, что в обычных условиях замена атома Se на S в гетероциклах термодинамически неблагоприятна, а для радикальных интермедиатов направление реакций, как правило, меняется и приводит к рециклизации.

С использованием метода циклической вольтамперометрии рассмотрена редокс-активность селеносодержащих соединений - [1,2-*b*]селенофенов (I–IV) и 4Н-селенохроменов (V, VI)\* [372]:



$R^1=H, R^2=H$  (I),  $R^1=Cl, R^2=H$  (II),  $R^1=H, R^2=Cl$  (III),  $R^1=Cl, R^2=Cl$  (IV);  $R=H$  (V);  $R=Cl$  (VI)

На вольтамперограмме [1,2-*b*]селенофенов и 4Нселенохроменов (I–VI) наблюдаются два пика окисления в анодной области (рис.2.38, табл.2.25).



**Рисунок 2.38** - Циклическая вольтамперограмма 4Н-селенохромена (V) (1), [1,2-*b*]селенофена (II) (2) (Pt-электрод, Ag/AgCl, 0.15 М, NВu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

\* Селенорганические соединения для исследования предоставлены д.х.н. проф. О.В. Федотовой (Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского).

**Таблица 2.25** Электрохимические и спектрофотометрические показатели [1,2-*b*]селенофенов I–IV и 4*H*-селенохроменов V, VI (Pt-электрод; Ag/AgCl; 0,15M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

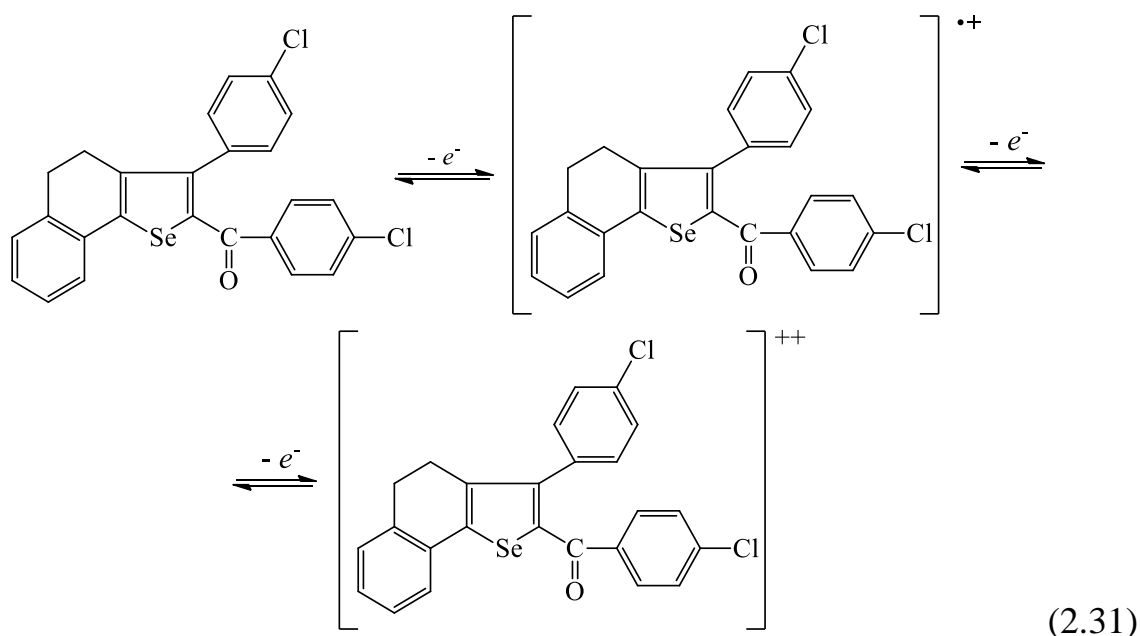
Соединение	E <sub>па1</sub> , В	I <sub>пк</sub> /I <sub>па</sub>	E <sub>па2</sub> , В	E <sub>пк1</sub> , В	E <sub>пк2</sub> , В	λ <sub>1</sub> , нм	λ <sub>2</sub> , нм	λ <sub>3</sub> , нм	λ <sub>4</sub> , нм
I	1,44	0,50	1,74	0,78	–	252	291	355	–
II	1,50	0,42	1,84	0,86	–	264	282	371	462
III	1,44	0,60	1,64	0,75	–	255	292	354	–
IV	1,51	0,44	1,76	0,90	–	256	335	382	475
V	1,25	0,56	1,57	0,74	–0,13	250	–	387	465
VI	1,30	0,42	1,70	0,85	–0,15	259	–	380	468

**Примечание:** а) E<sub>па1</sub>, E<sub>па2</sub>, E<sub>пк1</sub>, E<sub>пк2</sub> - потенциалы окисления и восстановления [1,2-*b*]селенофенов и 4*H*-селенохроменов, I<sub>пк</sub>/I<sub>па</sub> - отношение тока катодного пика к току пика анодного, λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub>, λ<sub>3</sub>, λ<sub>4</sub> - максимумы поглощения.

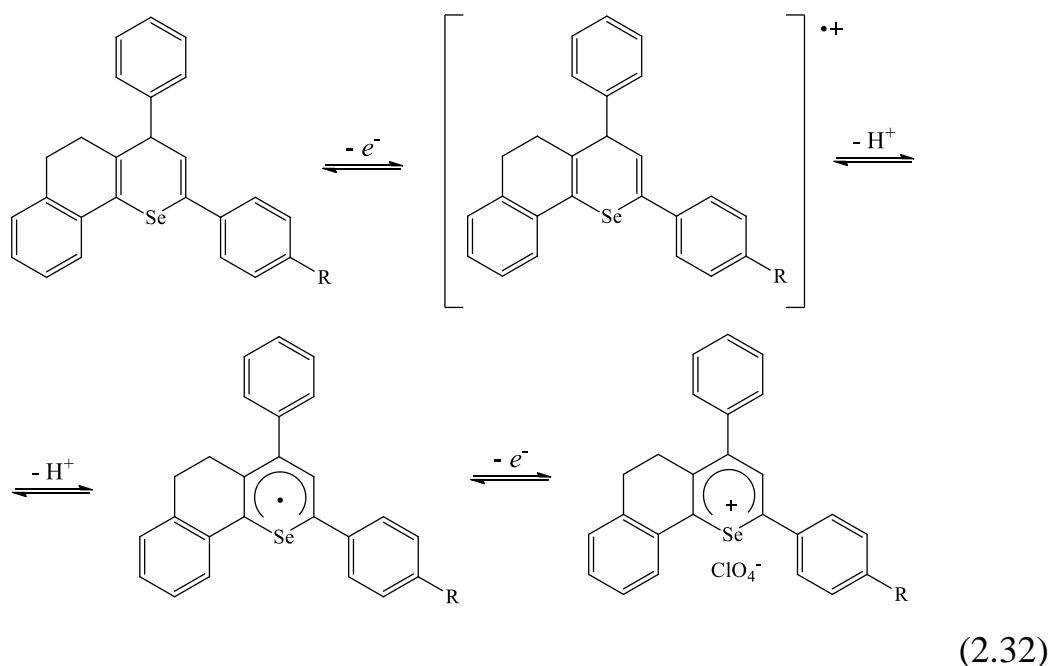
Данные таблицы 2.25 позволили оценить способность к редокс-процессам соединений (I–VI) в зависимости от строения и природы заместителя.

Наличие акцепторного заместителя Cl в положении R<sup>1</sup> у [1,2-*b*]селенофенов (II) и (IV) способствует увеличению потенциала окисления. Наличие атома Cl в положении R<sup>2</sup> не влияет на потенциал окисления [1,2-*b*]селенофенов, что обусловлено влиянием карбонильной группы. Также наблюдается способность к более легкому окислению шестичленных 4*H*-селенохроменов по сравнению с пятичленными [1,2-*b*]селенофенами.

Изменение кислотности 4*H*-селенохроменов можно показать экспериментально, опираясь на значения окислительно-восстановительных потенциалов. Для оценки кислотно-основного равновесия (Лоури–Бренстеда) применили уравнение Бордвелла, согласно которому, для 4*H*-селенохроменов возрастает значение кислотной функции [(ΔpKa(V) 2.72, ΔpKa(VI) 3.03] по сравнению с молекулярной формой гетероциклических соединений. Первый пик окисления соединений (I–VI) соответствует образованию катион-радикала, второй – дикатиону:

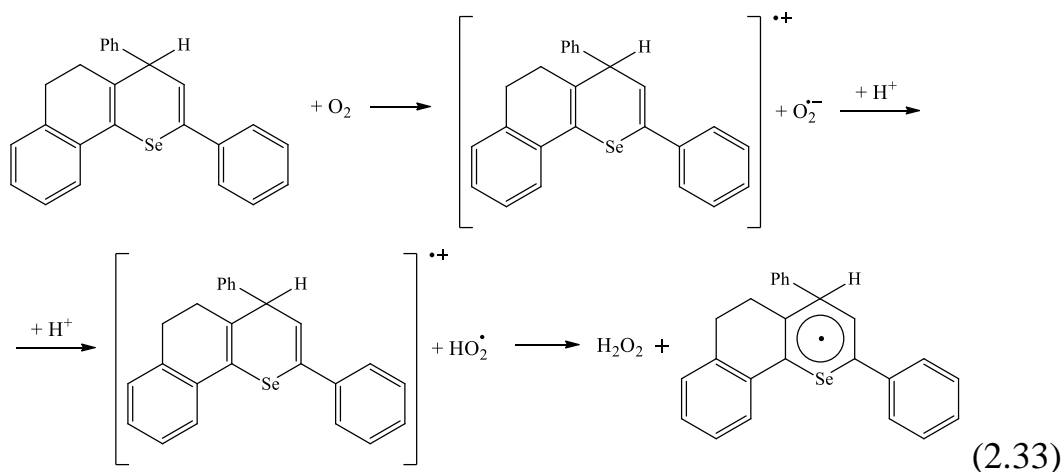


При изучении окислительно-восстановительных характеристик 4H-селенохроменов показано, что на первой стадии данные соединения окисляются до катион-радикалов, затем следует химическая стадия депротонирования катион-радикала с образованием селенохромилиевого радикала, который при электрохимическом окислении приводит к катиону селенохромилия:

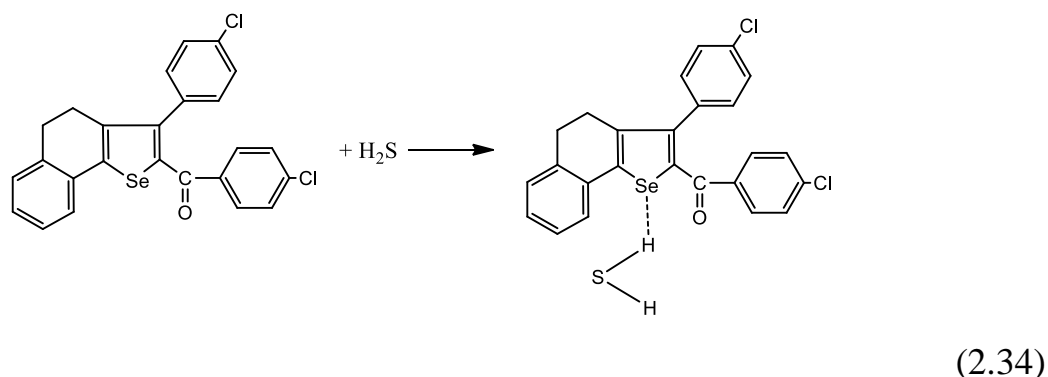


Электрохимическое окисление 4H-селенохроменов протекает по механизму ЕСЕ. Поскольку радикал окисляется при более легком потенциале по сравнению с нейтральной формой, на циклической вольтамперограмме

фиксируется двухэлектронная стадия. Дальнейшее расширение изучаемой области развертки потенциалов приводит к окислению катиона селенохромилия и образованию продукта ароматизации по алициклу. При проведении окисления 4Н-селенохроменов в присутствии кислорода воздуха также реализуется медленно протекающий процесс окисления (свыше 24 час) до селенохромилиевых катионов:



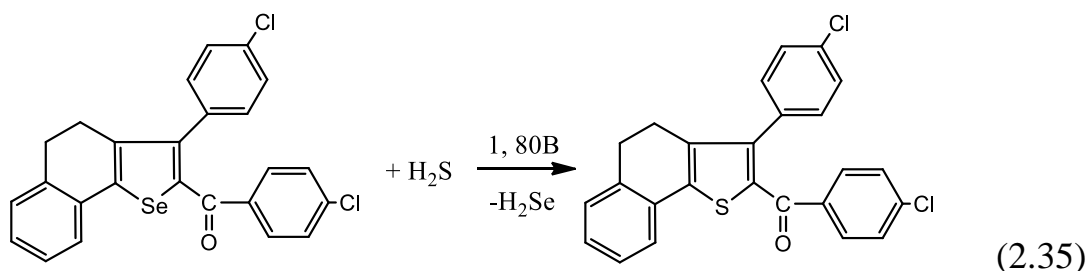
В работе рассмотрена рециклизация замещенных селенофенов в соответствующие тиофены в условиях электрохимической активации сероводорода в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . При добавлении сероводорода раствор селенофена в хлористом метиле изменяет окраску от желтой до зеленоватой. Отсутствие протона на ЦВА подтверждает образование адсорбционного комплекса селенофена с сероводородом в результате его ориентации по атому селена:



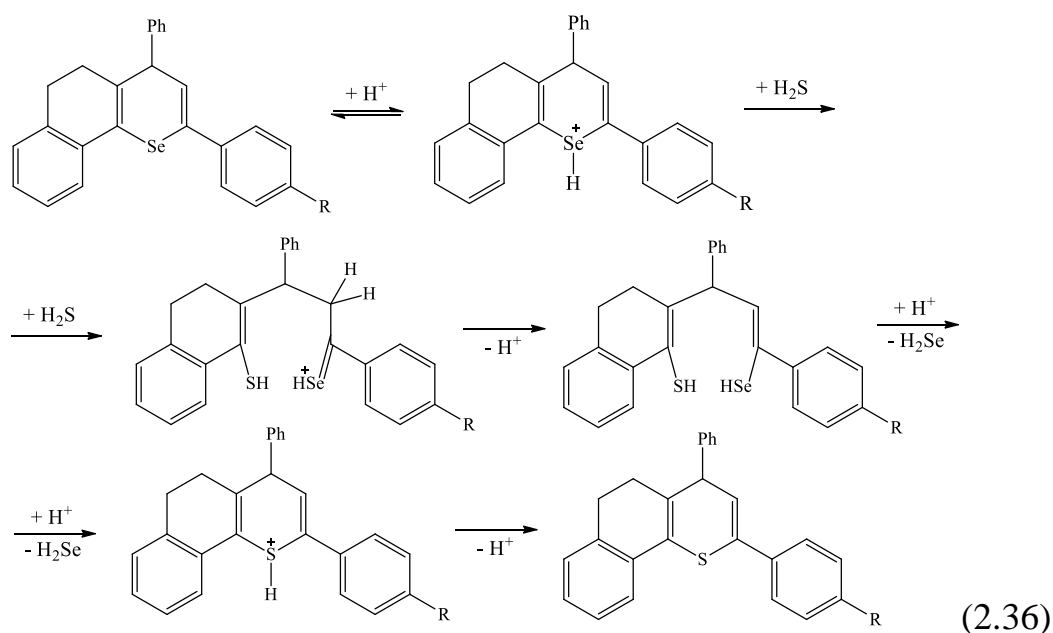
В результате электролиза смеси (сероводород + селенофен) при постоянном потенциале 1.8-1.9В наблюдается изменение вида ЦВА и образование новых пиков при потенциалах 1.54 В и 1.80 В. Потенциалы окисления полученных продуктов смещены в область положительных



значений по сравнению с анодными потенциалами исходных субстратов на 0.1÷0.2В, 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-спектроскопии показал образование продукта со следующими показателями:  $\nu_1 = 1615$ ,  $\nu_2 = 1577$  и  $\nu_3 = 1497$  см<sup>-1</sup>, что соответствует тиофену - продукту рециклизации селенофена:



Рециклизация селеносодержащих соединений может протекать по двум направлениям: путем протонирования гетероатома или в результате разрыва достаточно лабильной связи) C-Se при окислении 4Н-селенохроменов и [1,2-в]селенофенов. Для данного процесса вполне закономерной представляется следующая схема превращений:



При активации системы [1,2-в]- селенофен-сероводород возможно также образование тиозамещенных производных селена, в результате атаки

бензольных заместителей тиольными радикалами, которые образуются при фрагментации катион-радикала сероводорода. Квантовохимический расчет показал, что радикальное замещение атома Cl на SH-группу является термодинамически выгодным процессом ( $E_{обр} -35$  кДж/моль). Нами были проведены исследования по активации системы [1,2-b]селенофен–сероводород различными соединениями: электромедиаторами и химическими окислителями, которые позволили проводить более эффективное окисление с точки зрения энергетических затрат. Потенциал окисления электромедиатора ниже потенциала окисления сероводорода, что приводит к уменьшению анодного перенапряжения электрохимического процесса. Так как самый низкий потенциал окисления селеносодержащих гетероциклов (I–VI) составляет 1.25 В, то в качестве электромедиаторов были выбраны N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамин ( $E_{па}$  0.20, 0.80 В), три-п-толиламин ( $E_{па}$  0.84 В) и три-п-бромфениламин ( $E_{па}$  1.3 В). В результате переноса электрона от сернистой молекулы к медиатору на циклической вольтамперограмме отчетливо прослеживается циклическая регенерация медиаторной активности. Перенос электрона в растворе осуществляется от термодинамически устойчивой молекулы  $H_2S$  к генерированным при электрохимическом окислении катион-радикалам N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамина или три-п-толиламина. При этом образуются катион-радикалы  $H_2S$ , обладающие высокой реакционной способностью.

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

Таким образом, в условиях электролиза при потенциале окисления сероводорода (1.60 В) [1,2-b]селенофены и 4H-селенохромены рециклизуются в соответствующие тиофены и тиохромены. Выход [1,2-b]тиофенов и 4H-

тиохроменов за 3 ч электролиза в среднем составляет ~24–28%. Доказана эффективность процесса рециклизации [1,2-b]-селенофенов и 4H-селенохроменов в сернистые аналоги в присутствии органических электромедиаторов и комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами.

### **2.3.8. Тестирование ионных жидкостей для проведения в их среде электрохимической активации тиолов**

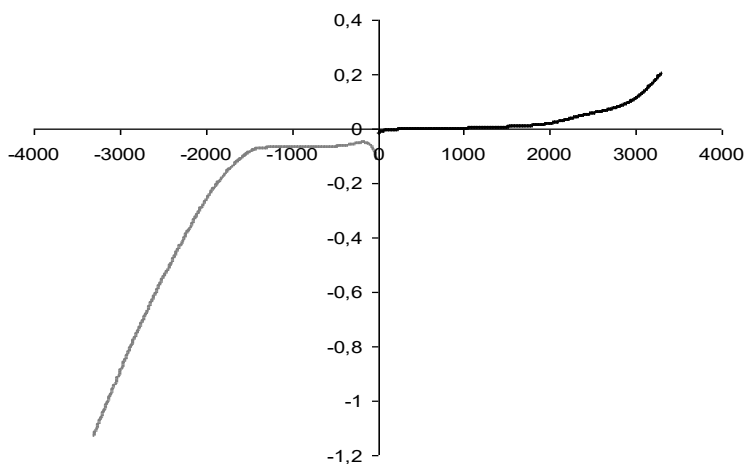
С целью замены токсичных и летучих органических растворителей, применяемых в органическом синтезе, в качестве новых сред все чаще используются ионные жидкости (ИЖ), состоящие из катионов и анионов. Большинство ионных жидкостей при температуре ниже 100°C находятся в жидком состоянии. Уникальность ИЖ заключается в их стабильности в широком температурном интервале, невоспламеняемости, и способности к регенерации. Высокая растворяющая способность и электропроводность делает их привлекательными для органического и электроорганического синтеза [376]. Учитывая необычные 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 в данной работе применены ионные жидкости на основе азотсодержащих гетероароматических катионов: (пиридиниевые и имидазолиевые с

фторсодержащими анионами: N-бутилпиридиния тетрафторборат [BuPy]BF<sub>4</sub>, 1-бутил-4-метилпиридиния тетрафторборат [1-Bu-4-MePy]BF<sub>4</sub>, 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат [1-Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub>, 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторборат [1-Bu-3-MeIm]PF<sub>6</sub>, 1-бутил-3-метилимидазолия бромид [1-Bu-3-MeIm]Br.

Для данных ионных жидкостей были определены величины электрохимических «окон», представляющие разность анодного и катодного потенциалов. В полезном окне потенциалов не происходит окислительно-восстановительных процессов. Вид циклической вольтамперограммы ионной жидкости [1-Bu-3-MePy]PF<sub>6</sub>, представленной на рис.2.39, наглядно демонстрирует свободную от редокс-разрядки область, равную 6,7В.



**Рисунок 2.39** - Электрохимическое «окно» 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата (Pt-электрод, Ag/AgCl).

В табл. 2.26 приведены значения электрохимических «окон» ( $\Delta E$ ), полученные методом циклической вольтамперометрии с использованием трехэлектродной системы.

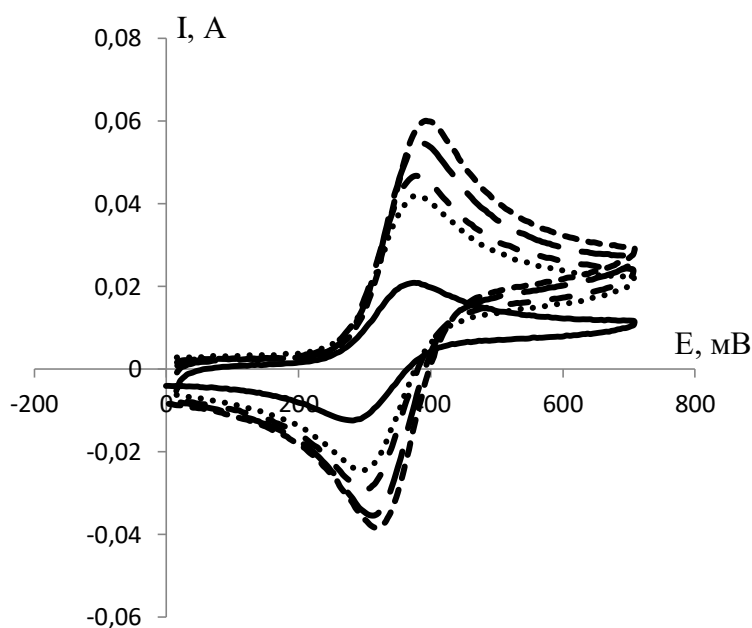
**Таблица 2.26** - Значения электрохимических диапазонов ионных жидкостей (Pt-электрод, Ag/AgCl).

Ионная жидкость	$E_{ox}^{max}$ , В	$E_{ox}^{max}$ , В	$\Delta E$ , В
[1-BuPy]BF <sub>4</sub>	3,5	-1,6	5,1
[1-Bu-4MePy]BF <sub>4</sub>	3,7	-1,7	5,4
[1-Bu-3MePy]BF <sub>4</sub>	3,0	-3,0	6,0
[1-Bu-3MePy]PF <sub>6</sub>	3,4	-3,5	6,7
[1-Bu-3MePy]Br	1,0	-1,2	2,2

Данные таблицы 2.26 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, электрохимическое «окно» значительно меньше. Поскольку ионная жидкость [1-Bu-3-MeIm]Br при комнатной температуре находится в твердом состоянии, электрохимические измерения в ней можно проводить только при температурой плавления данной соли - 85°C, что в большинстве случаев вызывает определенные аппаратные сложности.

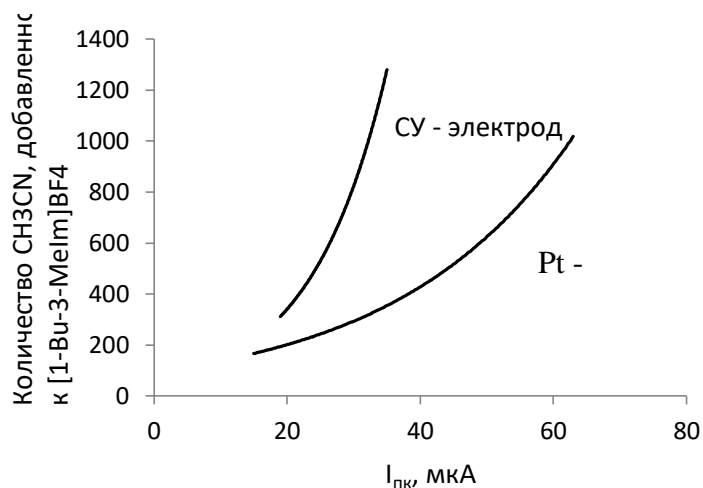
Из-за высокой вязкости ИЖ, скорость диффузии веществ мала, а, следовательно, малы регистрируемые редокс-токи. При добавлении апротонных растворителей происходит наноструктурирование ионной жидкости и распределение по объёму сольватированных растворителем катионов и анионов, что приводит к уменьшению вязкости среды, увеличению электропроводности и скорости диффузии реагентов к электродам. Для установления оптимального соотношения растворитель/ИЖ проведены электрохимические исследования с использованием ферроцена, как стандартного вещества в электрохимических исследованиях органических соединений. Изучение зависимости значений тока окисления ферроцена от разбавления ионной жидкости проводилось с использованием ацетонитрила.

При этом для первичного обеспечения растворения ферроцена в ионной жидкости смесь предварительно была нагрета до 80 °С, а затем охлаждена. Добавка ацетонитрила к ионной жидкости приводит к росту электрохимической чувствительности реакционной среды и делает ионную жидкость менее вязкой, что подтверждается поэтапным (по мере разбавления ИЖ) ростом значений тока окисления ферроцена: 18 мкА (200 мкл) → 42,5 мкА(400 мкл) → 60 мкА(1000 мкл). Кроме того, при добавлении ацетонитрила потенциал окисления смещается незначительно в анодную область 0,001-0,002 мВ (рис. 2.40).



**Рисунок 2.40** - Циклическая вольтамперограмма окисления ферроцена на Pt-электроде при комнатной температуре в растворе [Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub>: CH<sub>3</sub>CN 1) 5:1; 2) 2,5:1; 3) 2:1; 4) 1,6:1; 5) 1,4:1; 6) 1,25:1; 7) 1,1:1; 8) 1:1.

Сравнение электрохимических свойств ферроцена на электродах различной природы (стеклографит, платина) показало, что наибольшее токовое значение достигается при использовании платинового электрода. Применение стеклографитового электрода приводит к снижению величины тока ферроцена примерно в 2 раза (рис. 2.41).

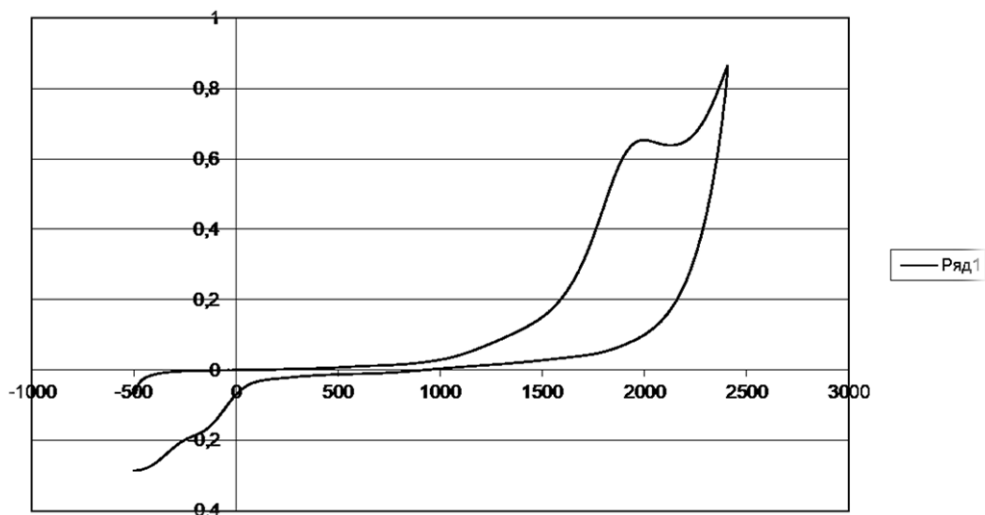


**Рисунок 2.41** - Зависимость величины тока окисления ферроцена на Pt С-электродах от различных количеств ацетонитрила к ионной жидкости (1 мл [1-Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub> + 0,2 мл, 0,4 мл, 1 мл CH<sub>3</sub>CN).

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

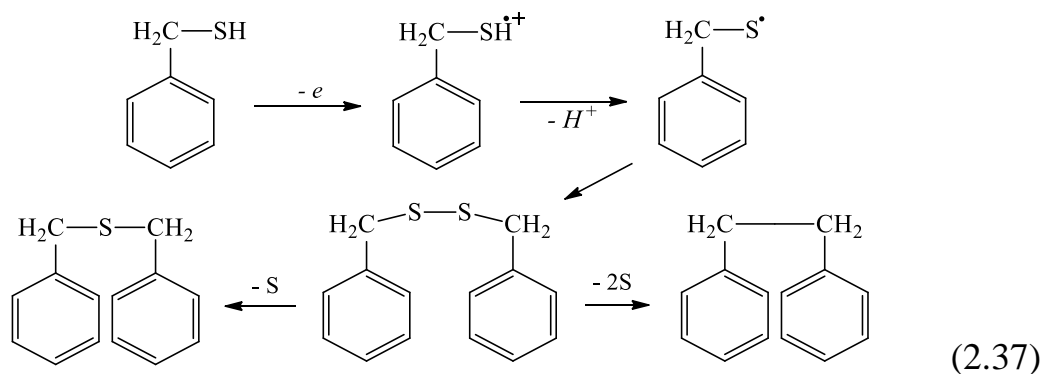
### 2.3.9. Электросинтез органических соединений серы в ионных жидкостях на основе сероводорода и тиолов.

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, что связано с повышенной вязкостью среды (рис.2.42).



**Рисунок 2.42** - Циклическая вольтамперограмма окисления сероводорода на платиновом аноде в среде [1-Bu-4MePy]BF<sub>4</sub>

Исчерпывающий электролиз тиолов на платиновом аноде приводит к дисульфидам симметричного строения и сульфидам. Этот процесс хорошо прослеживается на примере электрохимических превращений бензилмеркаптана:



Конверсия бензилмеркаптана (75%) в ионной жидкости достигается за 17 минут, 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]BF<sub>4</sub> демонстрирует преимущество использования ионной жидкости: сокращается продолжительность электролиза и повышается выход целевых продуктов (табл. 2.27):

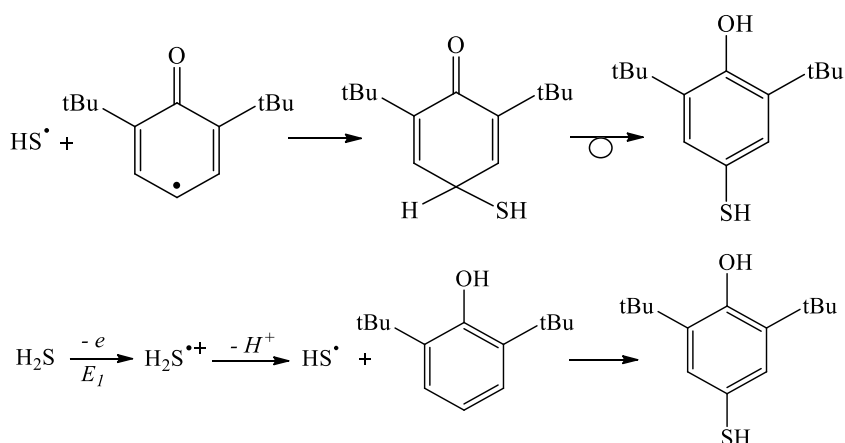


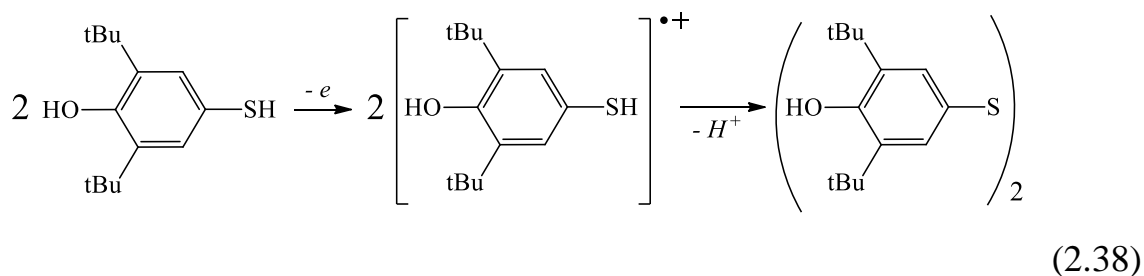
**Таблица 2.27** - Электрохимические свойства исходных ароматических соединений и продуктов их электролиза с сероводородом в  $\text{CH}_3\text{CN}^*$  / [1-VuPy]BF<sub>4</sub> (Pt-электроды  $S=70 \text{ мм}^2$ ,  $C_{\text{субстр}} 5 \cdot 10^{-3}$ ),  $t=90/30 \text{ мин}$

№	Субстрат	$E_{\text{па}}$ (субстрат), В	$E_{\text{па}}$ (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-третбутил-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  $\text{Vu}_4\text{NPF}_6$ ; ИЖ - без фонового электролита.

Для бензола и 2,6-ди-третбутил-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:

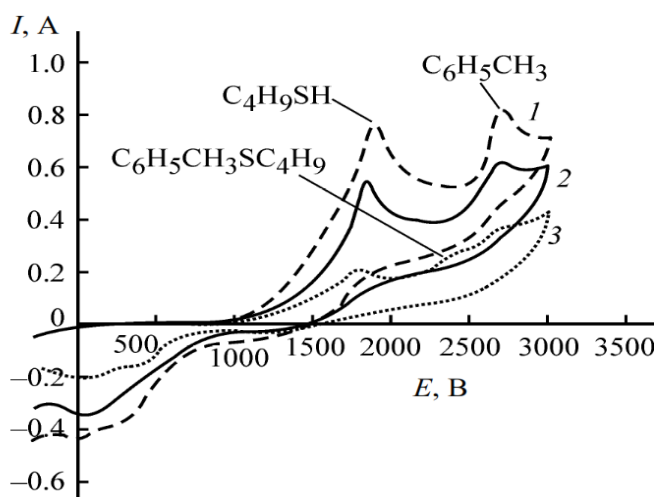




Образующийся при более глубоком окислении катион-радикал 2,6-ди-трет-бутил-4-меркаптофенола фрагментируется с отщеплением протона по более кислой меркаптогруппе, затем идет димеризация.

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 [373].

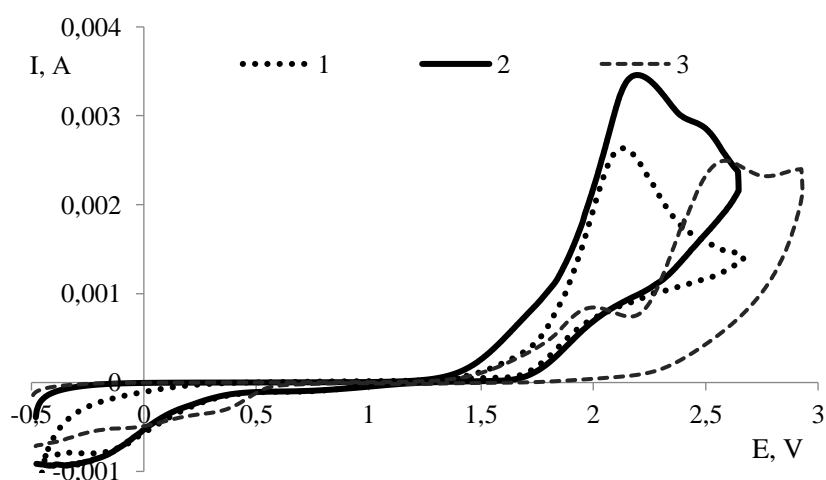
Электролиз бутилтиола в [1-Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub> с толуолом (E<sub>па</sub>=2,68 В) при постоянном потенциале 1,9 В в течение 17 мин приводит к образованию меркаптопроизводного толуола (E<sub>па</sub>=2,37 В) (рис.2.43). Выход по току дисульфида составляет 38%. Полученные продукты электролиза идентифицированы электрохимически, ИК-спектроскопией и методом газовой хроматографии на капиллярной колонке с ионной жидкостью.



**Рисунок 2.43** - Циклические вольтамперограммы электролиза C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH в присутствии толуола в среде [1-Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub>: CH<sub>3</sub>CN – 1:1 (v=200 мВ/с, Ag/AgCl, c=5·10<sup>-3</sup> моль/л, Pt-электрод). 1-до электролиза, 2-через 7 минут, 3-через 17 мин.

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 ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) и остается только циклогексантиол, что указывает на электрофильное присоединение образующегося катион-радикала сероводорода. В апротонных растворителях данные реакции протекают по смешанному механизму: ионному радикальному.

Проведено взаимодействие стирола с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$  в среде  $[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{BF}_4$ . Продолжительность электролиза составила 30 минут при потенциале окисления *n*-бутантиола. Анализ продуктов электролиза показывает новый пик положительнее 2,0 В, который соответствует продукту взаимодействия винилбензола с *n*-бутантиолом (рис.2.43).



**Рисунок 2.44** - Циклическая вольтамперограмма окисления продуктов электролиза  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$  и стирола при  $E = 2,25\text{ В}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $[\text{1-Bu-3-MeIm}]\text{BF}_4$  1:1; Pt-анод; Ag/AgCl). 1 –  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$  до электролиза; 2 – смесь стирола и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$  до электролиза; 3 – продукты электролиза.

Взаимодействие по двойной связи протекает легче, чем по ароматическому ядру. Продукты реакции идентифицированы методом хромато-масс-спектрометрии.

Ионные жидкости обеспечивают уникальное микроокружение соединений, благодаря которому большинство из них обладает высокой каталитической активностью, что отличает их от традиционных апротонных растворителей. При этом за счет использования ионных жидкостей время электролиза возможно сократить до трех раз, что обусловлено способностью ионной жидкости равномерно распределять вещество по всему объему, обеспечивая координацию реагента в выгодном для реакции положении.

В таблице 2.28 приведены потенциалы окисления тиолов и дисульфидов в апротонных растворителях и в ионной жидкости.

Из приведенных данных видно, потенциалы окисления тиолов и дисульфидов в ионных жидкостях смещены в положительную область, что связано с более высокой вязкостью ИЖ и, следовательно, меньшей скоростью диффузии вещества к электроду.

**Таблица 2.28** - Электрохимические характеристики тиолов и дисульфидов ( $v=200$  мВ/с, Ag/AgCl,  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Pt-электрод)

Потенциал окисления RSH/ Растворитель, фон	E <sub>па</sub> (RSH), В		E <sub>па</sub> (RSSR), В	
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SSC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 0,1 М Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	1.70	1.76	1.40	1.27
CH <sub>3</sub> CN 0,1 М Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	1.62	1.72	1.32	1.43
[1-BuPy]BF <sub>4</sub> или [1-Bu-4-MePy]BF <sub>4</sub>	1.83	1.98	1.52	1.65

E<sub>па</sub> – потенциал окисления на аноде

Для снижения энергетического барьера реакций в ионных жидкостях, учитывая высокие потенциалы окисления сернистых реагентов, особенно актуально 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. 2.29). Снижение энергетического барьера процессов достигается при использовании каталитических количеств электромедиаторов.

Полученные органические соединения серы извлекаются углеводородами (пентаном или гексаном), а ионные жидкости вновь возвращаются в процессы экстракции сероводорода и тиолов и электросинтеза с их участием.

**Таблица 2.29** - Электрохимические характеристики и изменение энергетического барьера в реакциях окисления C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SH на основе органических медиаторов ( $\nu=200$  мВ/с, Ag/AgCl, C=5·10<sup>-3</sup> моль/л, Pt-электрод)

Электрохимические показатели / Медиатор	E <sub>па</sub> , В		ΔE*, В	
	Растворитель: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Фоновый электролит: 0.1 М Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Ионная жидкость: [1-Bu-4-MePy]BF <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SH
три- <i>n</i> -толиламин	0.84	0.90	0.97	1.08
три- <i>n</i> -бромфениламин	1.20	1.25	0.62	0.73
N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамин	0.20; 0.80	0.25; 0.85	1.02	1.13

E<sub>па</sub> – потенциалы окисления; ΔE\* = E<sub>R</sub> - E<sub>M</sub>, где E<sub>M</sub> – потенциал окисления медиатора; E<sub>R</sub> – потенциал окисления меркаптана.

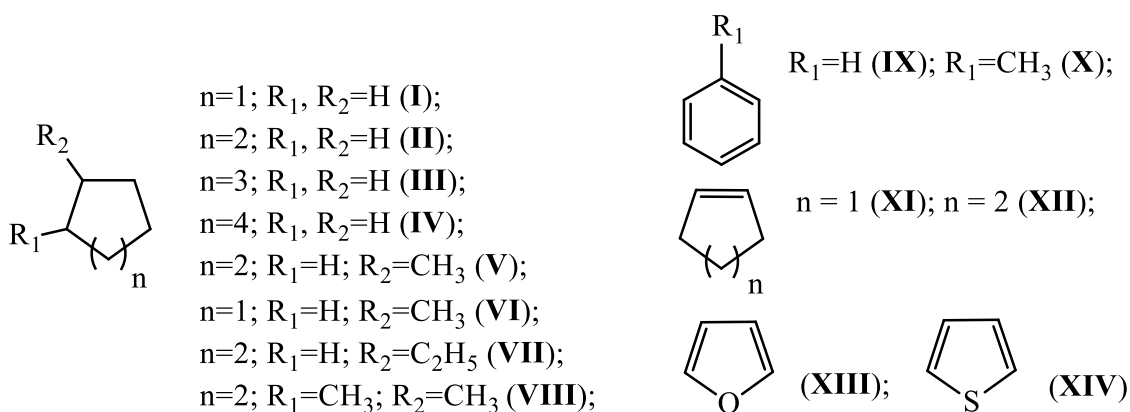
Таким образом, на ряде субстратов (производные ароматического ряда и алкенами) с сероводородом и *n*-бутантиолом показано, что в ионных жидкостях успешно реализовываются электросинтезы, протекающие с более высокой скоростью, по сравнению с электролизами в ацетонитриле и дихлорметане.

## 2.4. Микроволновой синтез тиопроизводных алициклических, ароматических углеводородов и гетероциклических соединений с участием сероводорода и дисульфидов

В последнее время микроволновой синтез вызывает особый интерес ввиду значительного сокращения времени реакции, исключения растворителей и катализаторов, возможности проведения синтезов в одном реакторе. Применение микроволнового синтеза в нефте- и газохимическом производстве будет соответствовать требованиям так называемых «зеленых» производств, обладающих экологической безопасностью. Микроволновой синтез отличается от электрохимического использованием меньшего количества реагентов за счет полного исключения фоновых электролитов. С другой стороны, микроволновой синтез хуже регулируется и визуализируется. Электросинтез позволяет контролировать протекание процесса, механизм реакций, образование интермедиатов и продуктов электросинтеза. Микроволновой синтез является альтернативой электросинтезу, особенно для гомолитических процессов и при проведении реакций в среде субстрата (без дополнительного растворителя). Микроволновое разложение сероводорода на серу и водород впервые рассмотрено в работе [375] при подаче направленного СВЧ-излучения в реакционную зону. В ходе процесса происходит разложение сероводорода на два активных радикала  $\text{H}$  и  $\text{SH}$ . Поскольку другие соединения в реакторе отсутствовали, наблюдались только превращения этих радикалов, приводящие в результате радикально-цепной неразветвленной реакции к водороду и сере. Механизм превращений в работе не приводится.

В настоящей работе изучены превращения инертных алициклических (незамещенные и алкилзамещенные циклоалканы  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ , циклоалкены  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_8$ ), ароматических (бензол, толуол) углеводородов и пятичленных гетероциклических соединений (фуран, тиофен) в присутствии сероводорода, подвергаемого микроволновой активации. Исследуемые двух- и трехкомпонентные (с использованием изомерных дибутилдисульфидов ( $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  или серы) реакции проводили в реакторе для

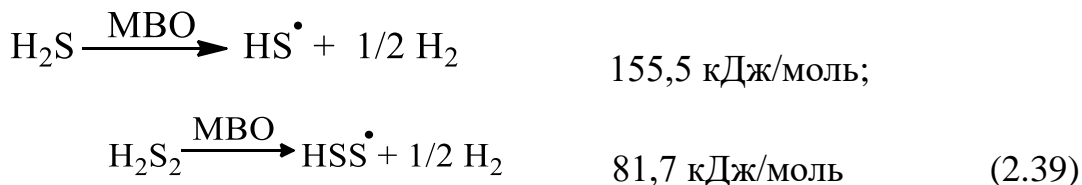
микроволнового синтеза CEM Focused Microwave Synthesis System (модель Discover) при варьировании мощности (420-700 Вт) и продолжительности (30-900 с) микроволнового облучения (МВО), а также в бытовой печи СВЧ мощностью до 300 Вт. В качестве субстратов рассмотрены следующие органические соединения (I-XIV):



Представленные соединения (I-XII) являются малополярными и в условиях МВО не подвергаются активации, фуран и тиофен (XIII XIV) способны к иницированию под действием МВО. Реакционные смеси для эксперимента с сероводородом при воздействии МВО приготавливали двумя способами: **1** – насыщение непосредственно субстрата сероводородом; **2** – введение в субстрат раствора  $H_2S$  в  $CH_3CN$ . Первый способ имеет ограничение, связанное с недостаточной растворимостью сероводорода в среде субстратов, что не позволяет создать необходимый избыток реагента. Достоинством способа **2** является возможность с течением времени дополнительного введения реагента в реакционную смесь, что положительно сказывается на выходе серосодержащих соединений. Контрольные опыты МВО насыщенного раствора ацетонитрила с сероводородом указывают на отсутствие продуктов сульфирования ацетонитрила.

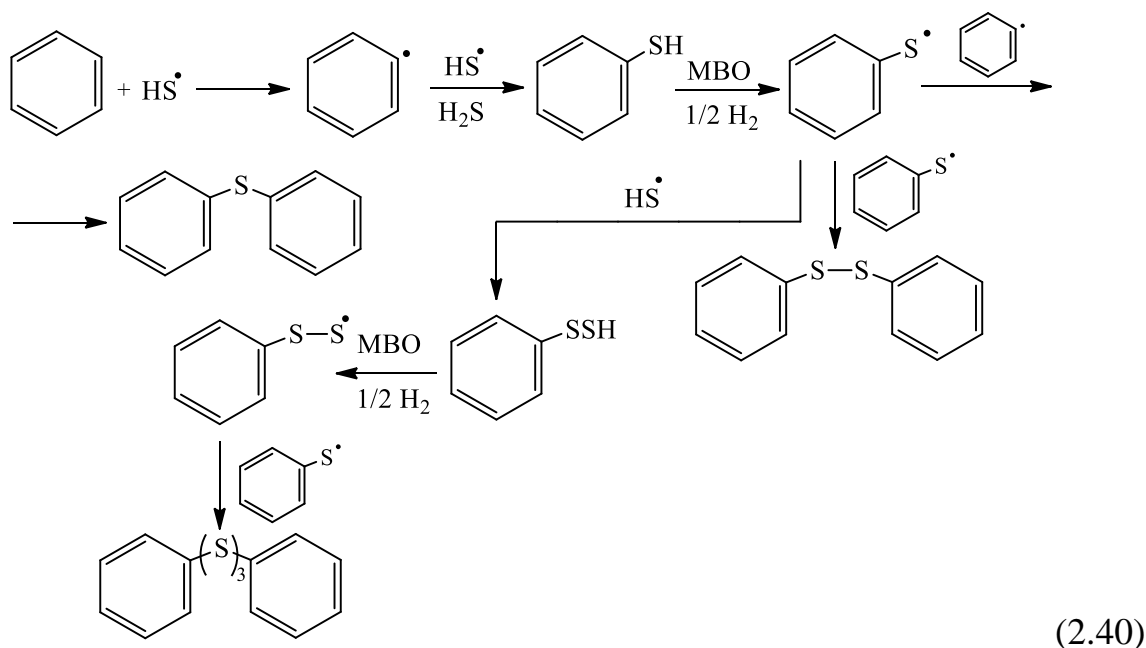
Ключевой стадией реакций в условиях МВО является гомолиз связи  $H_2S$  и образование тиольных радикалов, димеризация которых ведет к дисульфану, распадающемуся при микроволновой активации с генерированием

полисульфидных и тиильных радикалов, вступающих реакция тиолирования с участием субстратов (схема 2.39).



Проведенная в работе расчетная оценка тепловых эффектов реакции указывает на высокую вероятность протекания последующих стадий.

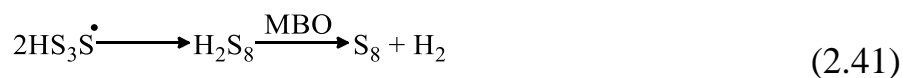
Превращения бензола в ди- и трисульфиды в условиях МВО протекает с промежуточным образованием нестабильного ароматического дисульфана (схема 2.40).



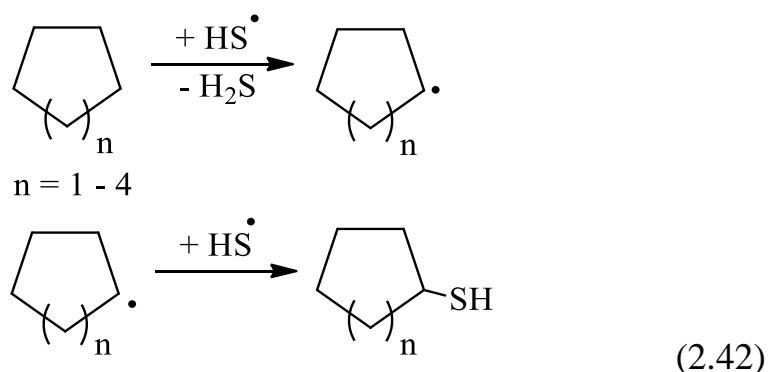
В результате реакции ( $\tau = 22$  мин, 700 Вт) была получена смесь серосодержащих соединений: дифенилдисульфид (1,60 В), тиофенол (1,82 В), дифенилсульфид (1,92 В) и симметричный трисульфид (2,20 В) в соотношении 0,4:1,0:0,8:1,5, а также неорганические полисульфаны  $\text{H}_2\text{S}_n$  ( $n=2\div 8$ ) различной молекулярной массы, окисляющиеся при потенциалах 0,67 В, 0,91 В и 1,17 В.

Образование трисульфида обусловлено накоплением в реакционной смеси активной серы за счёт ди- и полимеризации тиильных и гидрополисульфидных радикалов с последующей циклизацией в  $\text{S}_8$  (схема 2.41):

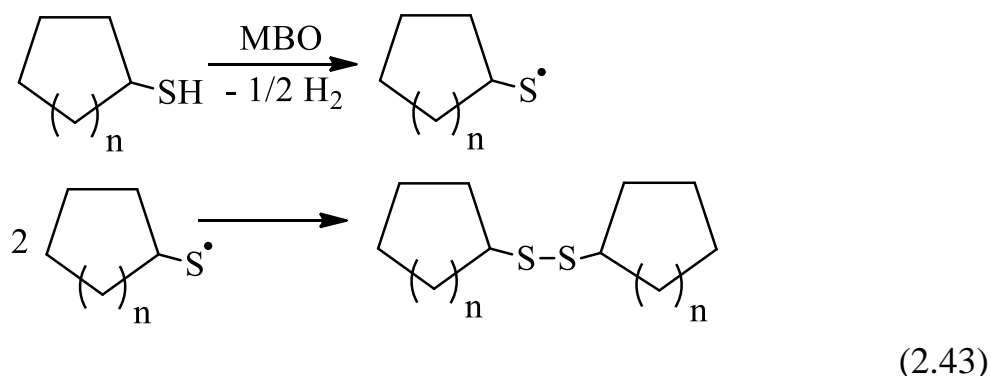




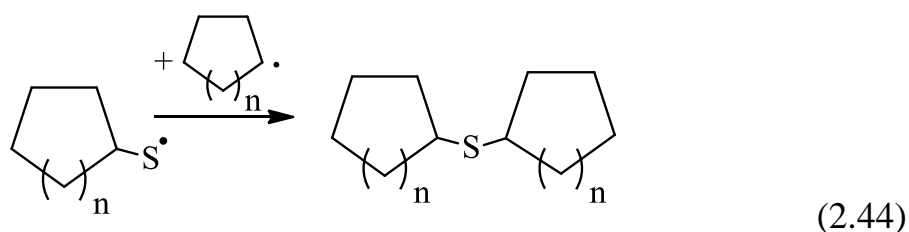
В работе впервые впервые были изучены реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с циклоалканами  $\text{C}_5\text{-C}_8$  **I-IV** в условиях микроволнового облучения (МВО) при варьировании мощности излучения и времени реакции. Взаимодействие  $\text{H}_2\text{S}$  с циклоалканами  $\text{C}_5\text{-C}_8$  **I-V** протекает через ряд последовательно-параллельных стадий по радикальному механизму, что способствует образованию соответствующих циклоалкантиолов (схема 2.42): Реакция  $\text{H}_2\text{S}$  с циклоалканами  $\text{C}_5\text{-C}_8$  **I-IV** протекает через ряд последовательно-параллельных стадий по радикальному механизму, что способствует образованию соответствующих циклоалкантиолов. Превращения, рассмотренные на примере незамещённых циклоалканов, описываются схемой 2.42:



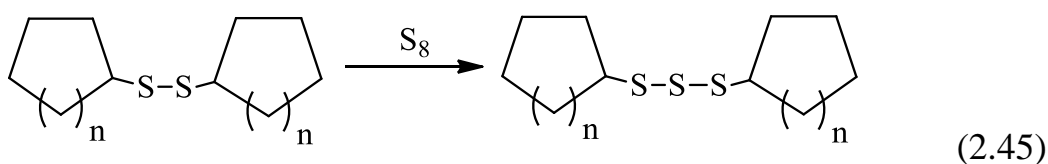
Циклоалкантиол также подвергается гомолизу с отрывом атома водорода, что приводит к образованию вторичных продуктов реакции. Увеличение продолжительности реакции циклоалканов с  $\text{H}_2\text{S}$  способствует разрыву связи S-H молекуле циклоалкантиола и последующей димеризации сероцентрированных радикалов в дисульфиды, что показано на схеме 2.43:



Параллельно протекает образование симметричных сульфидов по схеме 2.44:



Следует отметить, что условия МВО отличает незначительное образование побочного продукта – циклооктосеры, высокое содержание которой в случае электрохимической активации  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к насыщению реакционной смеси, выпадению  $\text{S}_8$  и образованию гетерогенной системы. Однако сера активно участвует в синтезе три- и полисульфидов на основе дисульфидов по схеме 2.45:



Данная реакция имеет большое практическое значение, так как органические полисульфиды относят к соединениям, которые применяют в синтезе лекарственных препаратов широкого спектра действия.

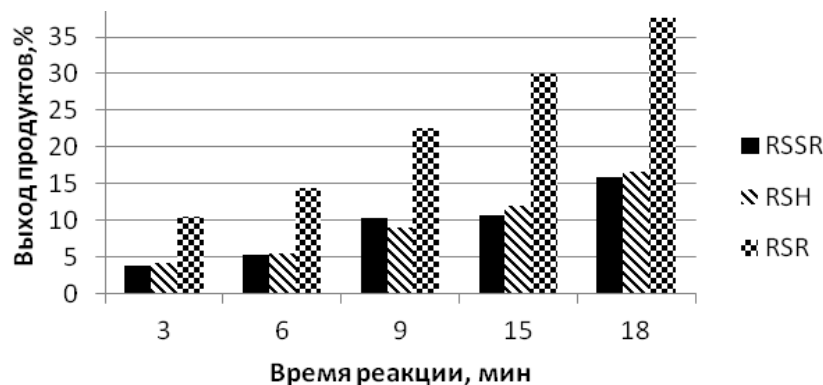
Для прогнозирования целевых и побочных направлений реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с циклоалканами **I-IV** были проведены квантово-химические расчёты<sup>2</sup> с использованием компьютерных программ Gaussian 98 и Gaussian 03, методами Хартри-Фока (базис 6-31G(d,p)) и функционала плотности (функционал BLYP, базис 6-31G(d,p)). Анализ полученных данных показал, что для циклопентана атака тиильного радикала молекулы субстрата с последующим отрывом атома водорода характеризуется положительным тепловым эффектом ( $\Delta\text{H}$ ), но незначительным по величине (27,5 кДж/моль), то есть требуется затрата относительно небольшого количества энергии, сопоставимого, например, с энергией разрыва водородной связи. Для циклогексана ( $\Delta\text{H}=-69,6$  кДж/моль) и

<sup>2</sup> Квантово-химические расчеты проведены к.х.н., доц. кафедры химии ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» Пашенко К.П.

циклогептана ( $\Delta H = -6,4$  кДж/моль) рассматриваемая реакция с участием тиильного радикала протекает достаточно легко – знак тепловых эффектов данных реакций отрицательный. Это возможно объяснить меньшей устойчивостью циклогексана и циклогептана по сравнению с циклопентаном. Учитывая значения тепловых эффектов реакций, можно сделать вывод, что для циклогексана и циклогептана более вероятно образование циклоалкантиолов, чем для циклопентана.

#### 2.4.1. Исследование влияния продолжительности МВО на выход органических соединений серы

Микроволновой синтез циклоалкантиолов на основе  $H_2S$  и циклоалканов I-IV проводили при варьировании времени реакции. Как следовало ожидать, этот фактор существенно влияет на выход и соотношение серосодержащих соединений (рис. 2.45).



**Рисунок 2.45** – Диаграмма зависимости спектра и выхода серосодержащих продуктов реакции  $H_2S$  с циклогексаном (II) от продолжительности МВО (мощность – 420 Вт)

Из рис. 2.45 следует, что с увеличением времени МВО выход всех серосодержащих компонентов смеси продуктов реакции равномерно возрастает. Выход циклоалкантиола (на примере исходного углеводорода  $C_6$ ) в течение длительного времени микроволнового нагрева соизмерим с содержанием дисульфида. Количество RSSR в ходе определённого интервала времени растёт (от 0 до 9 мин), но далее его выход остаётся неизменным (9-15 мин), так как протекает следующая стадия превращений дисульфидов –

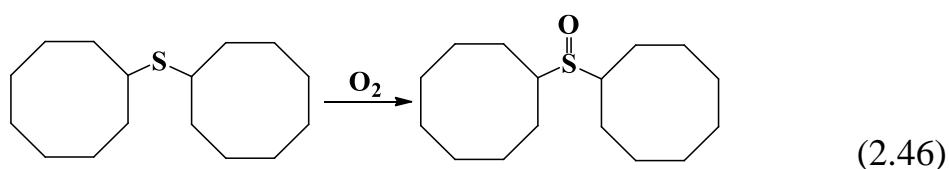
образование на его основе три- и тетрасульфидов по мере накопления элементарной серы в реакционной смеси. Наибольший выход сульфида достигается для исходного 1,2-диметилциклогексана, что, вероятно, лимитируется термодинамическим фактором. Ниже представлены результаты проведения реакции  $H_2S$  с циклооктаном в условиях МВО (табл. 2.30).

Превышение выхода  $R_2S_2$  по сравнению с содержанием  $RSH$  свидетельствует о высокой скорости димеризации циклооктилтильных радикалов. При микроволновом облучении данного субстрата также наблюдали максимальный выход сульфида.

**Таблица 2.30** – Зависимость продуктов реакции циклооктана (IV) с  $H_2S$  под действием МВО (мощность 700 Вт) от времени облучения

Соединение	Продолжительность МВО, мин				
	6	12	18	24	30
	Выход серосодержащих продуктов реакции, %				
$R_2S_2$	10,2	11,8	17,7	19,3	21,9
$RSH$	7,3	11,6	15,9	18,3	16,2
$R_2S$	23,2	31,0	35,7	30,4	44,3

Колебания значений выхода  $R_2S_2$  во времени связано с превращением в сульфоксид из-за присутствия незначительного содержания кислорода воздуха в реакционной смеси по схеме 2.46:



Исследование закономерностей данной реакции во времени для максимального значения мощности (700 Вт) свидетельствует о количественном общем выходе продуктов реакции (табл. 2.31).

**Таблица 2.31** – Зависимость выхода трисульфидов и общего выхода серосодержащих продуктов реакции  $H_2S$  с циклооктаном в условиях МВО (мощность 700 Вт)

Время МВО, мин				
3	6	9	12	15
Выход $R_2S_3$ , %				

36,2	25,0	27,7	24,3	16,1
Общий выход серосодержащих соединений (RSH, R <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> S, R <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ), %				
71,2	76,7	90,0	92,1	58,8

Так как трисульфид является не конечным продуктом превращений H<sub>2</sub>S и циклоалкана в условиях МВО и способен с участием серы образовывать тетрасульфид, общий выход продуктов меняется во времени. Данные таблицы еще раз подтверждают, что рассматриваемая радикальная реакция представляет собой совокупность последовательно-параллельных стадий.

Аналогичные исследования для данного взаимодействия проводили и при более слабой мощности МВО (560 Вт) (табл. 2.32).

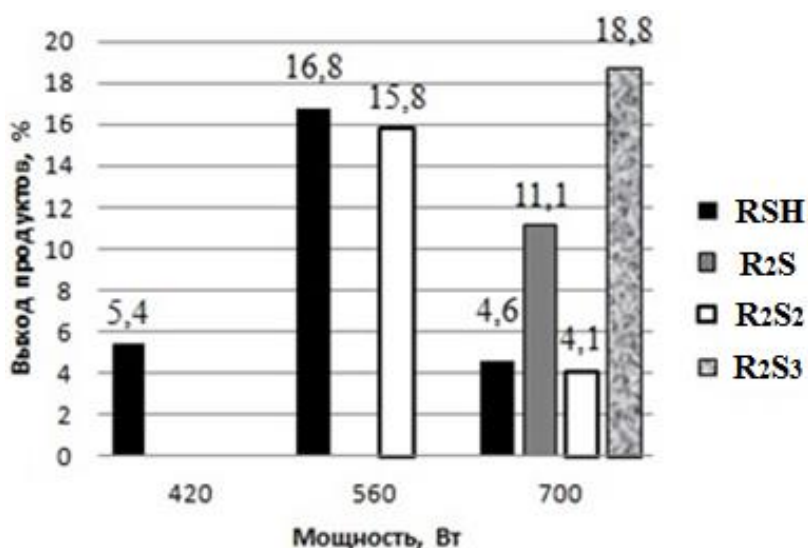
**Таблица 2.32** – Зависимость продуктов реакции циклооктана (IV) с H<sub>2</sub>S под действием МВО (мощность 560 Вт) от времени облучения

Соединение	Продолжительность МВО, мин			
	8	16	24	32
	Выход серосодержащих продуктов реакции, %			
RSSR	9,6	10,2	15,5	20,3
RSH	6,5	7,8	9,7	5,2
RSR	22,0	28,6	39,3	18,6

В результате наблюдались аналогичные тенденции: колебания содержания RSH с течением времени объясняется их превращениями в R<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, которые с одинаковой скоростью образуются во времени (выход R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> при увеличении времени МВО в 4 раза возрастает  $\approx$  в 2 раза) и накапливаются до момента образования необходимого содержания S<sub>8</sub>; снижение концентрации RSH через 32 мин реакции свидетельствует об их окислении с участием кислорода воздуха.

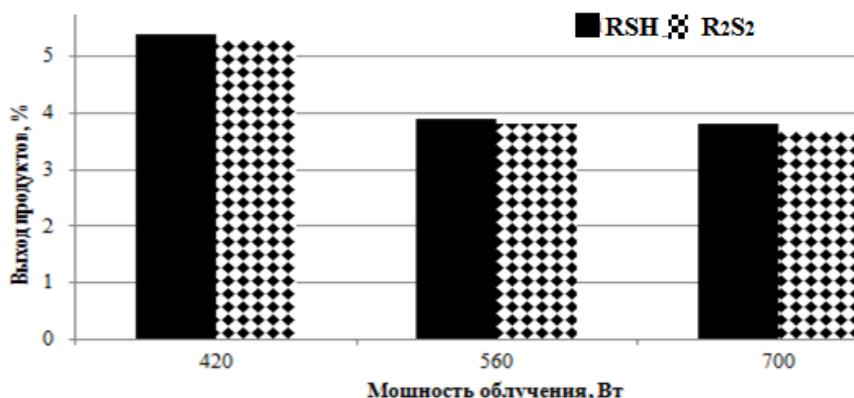
#### 2.4.2. Анализ влияния мощности МВО на выход органических производных серы

При увеличении мощности МВО наблюдается расширение спектра серосодержащих соединений (рис. 2.46).



**Рисунок 2.46** – Диаграмма зависимости выхода серосодержащих продуктов реакции соединения **II** с H<sub>2</sub>S при различной мощности МВО ( $\tau=12$  мин)

Как следует из диаграммы, скорость димеризации циклоалкилтиильных радикалов выше, чем скорость рекомбинации их с циклоалкильными радикалами. В связи с этим, R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> в смеси продуктов исследуемых реакций фиксируются при меньшей мощности, чем сульфиды. Как отмечалось выше, МВО не приводит к значительному образованию циклооктосеры, однако в ходе работы установлено, что данной концентрации достаточно для протекания реакции сульфидирования R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и получения R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и R<sub>2</sub>S<sub>4</sub> с течением времени. На примере реакции H<sub>2</sub>S с соединением **II** также была изучена зависимость выхода RSH и R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> от мощности облучения при одинаковом времени облучения (рис. 2.47).



**Рисунок 2.47** – Диаграмма зависимости выхода серосодержащих продуктов реакции H<sub>2</sub>S с соединением **II** от мощности МВО ( $\tau = 6$  мин)

Для получения продуктов тиолирования незамещённых циклоалканов  $C_5-C_8$  **I-IV** с участием  $H_2S$  в условиях МВО на основании проведенного эксперимента рекомендовано минимальное из изученных значение мощности (420 Вт), а для синтеза органических полисульфидов – более высокую мощность (700 Вт) при одновременном увеличении продолжительности МВО. В табл. 2.33 представлены данные по соотношению наиболее важных компонентов смеси продуктов реакции  $H_2S$  с циклогексаном –  $R_2S_2/RSH$ , определение которого позволит подобрать оптимальные параметры микроволнового синтеза.

Из данных табл.2.33 следует что для рассмотренных временных и энергетических условий проведения микроволнового синтеза для получения  $RSH$  наиболее целесообразными параметрами являются  $W = 560$  Вт,  $\tau = 9$  мин. В то время как для достижения умеренного выхода  $R_2S_2$  необходимы: мощность МВО – 420 Вт и время реакции – 12 мин.

**Таблица 2.33** – Зависимость соотношения продуктов реакции  $H_2S$  с циклогексаном ( $R_2S_2/RSH$ ) от мощности и времени МВО

Время, мин	Мощность МВО, Вт		
	420	560	700
Соотношение $R_2S_2 / RSH$			
9	1,9	0,9	1,6
12	2,3	1,0	1,9
15	2,1	1,1	2,1

Для реакции  $H_2S$  с циклооктаном также была исследована зависимость выхода  $RSH$  и  $R_2S_2$  и их соотношения от мощности облучения при постоянстве времени МВО. Как следует из данных, достаточно значительное увеличение продолжительности микроволнового нагрева (до 24 мин) заметно влияет на рост суммарного выхода  $RSH$  и  $R_2S_2$ . Таким образом, *разработанный способ микроволновой S-функционализации циклоалканов позволяет регулировать спектр серосодержащих алициклических соединений путем варьирования либо мощности, либо времени облучения.*

### 2.4.3. Исследование влияния размера цикла и углеводородных заместителей на выход сераорганических продуктов реакции

Полученные в результате синтеза серосодержащие соединения были идентифицированы методами: циклической вольтамперометрии, газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. Сравнение значений потенциалов окисления полученных соединений свидетельствуют об аналогичном характере превращений циклоалканов **I-IV** и образовании идентичных серосодержащих продуктов реакций. В отличие от рассмотренных выше факторов (продолжительность взаимодействия и мощность МВО), природа субстрата не так значительно влияет на состав смеси продуктов реакции циклоалканов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> с H<sub>2</sub>S и выход серосодержащих соединений. В табл. 2.35 представлена зависимость выхода серосодержащих продуктов при одинаковых условиях микроволнового синтеза для различных исходных субстратов **I-IV**.

Из табл. 2.34 следует, что, наибольшей реакционной способностью во взаимодействии с H<sub>2</sub>S в условиях МВО из ряда изученных циклоалканов **I-IV** обладает циклооктан. В случае тиолирования циклооктана достигается наибольший выход RSH при максимальном общем выходе тиола, сульфида и дисульфида. Способность к образованию дисульфидов увеличивается в ряду циклоалканов: **I<II<III<IV**.

**Таблица 2.34** – Выход серосодержащих продуктов реакции субстратов I-IV с H<sub>2</sub>S под действием МВО (мощность 700 Вт, τ = 3 мин)

Соединение	Выход серосодержащих продуктов реакции, %			
	I	II	III	IV
R <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2,8	3,9	6,3	9,2
RSH	1,6	2,8	4,2	9,7
R <sub>2</sub> S	4,3	9,1	10,2	14
Суммарный выход	7,7	15,8	20,7	32,9

Синтез серосодержащих соединений термодинамически менее выгоден для пятичленного цикла, что коррелирует с данными квантово-химического расчёта теплового эффекта данной реакции ( $\Delta H > 0$ ). Реакционная способность



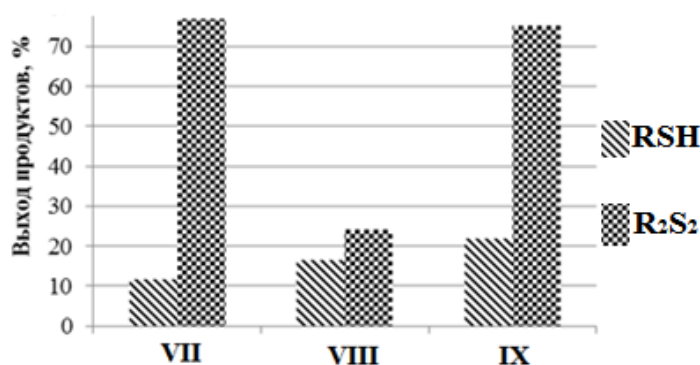
циклоалканов **I-IV** в условиях МВО зависит от размера цикла углеводородов и снижается в ряду  $C_5 > C_6 > C_7 > C_8$ . Выход циклооктантиола (18%)  $\approx$  в 6 раз превышает содержание циклопентантиола при одинаковой мощности и времени облучения. В связи с тем, что в условиях МВО образование серосодержащих соединений протекает в ходе последовательно-параллельных стадий, выход первоначально образующегося продукта (RSH) подтверждает реакционную способность и высокую скорость в последующих стадиях превращений. С увеличением размера цикла и степени замещенности способность соединений (**I-IV**) к образованию C-S связи незначительно снижается.

Для прогнозирования целевых и побочных направлений реакции  $H_2S$  с замещенными циклоалканами **V-IX** были проведены квантово-химические расчеты. Для метилциклогексана величины  $\Delta H$  реакций отрыва атома водорода тиильным радикалом от одного из атомов углерода цикла лежат в диапазоне  $23,1 \div 37,6$  кДж/моль, что меньше, чем у незамещенного циклогексана (45,7 кДж/моль). Для  $CH_3$ -группы метилциклогексана соответствующее значение  $\Delta H$  составляет 61,2 кДж/моль. Таким образом, введение алкильного заместителя несколько облегчает, с термодинамической точки зрения, активацию молекулы субстрата, при этом с большей вероятностью в химических превращениях участвуют атомы углерода цикла, а не заместителя. В цикле наиболее вероятные места для атаки (с последующей рекомбинацией циклоалкильного с тиильным радикалом и образованием циклоалкантиола) – положения 1 и 2 (26,1 и 23,1 кДж/моль, соответственно).

Увеличение углеводородной цепи в заместителе приводит к небольшому снижению  $\Delta H$  реакций отрыва водорода от субстрата: для этилциклогексана  $\Delta H$  (цикл) =  $16,5 \div 35,8$  кДж/моль, при этом в заместителе ( $C_2H_5$ ) более вероятен отрыв водорода в положении 1 ( $\Delta H = 47,0$  кДж/моль), чем в положении 2 ( $\Delta H = 57,5$  кДж/моль).

Введение в цикл второго алкильного заместителя (соединение **IX**) не приводит к дальнейшему снижению  $\Delta H$  реакций отрыва водорода: для 1,2-

диметилциклогексана  $\Delta H$  (цикл) =  $29,0 \div 54,2$  кДж/моль,  $\Delta H$  (CH<sub>3</sub>-группа) = 59,7 кДж/моль. Отрыв водорода наиболее вероятен от атома углерода с метильной группой ( $\Delta H$  = 29,0 кДж/моль). Таким образом, с точки зрения приведенных данных, 1,2-диметилциклогексан должен проявлять в рассматриваемых условиях большую реакционную способность, чем циклогексан, но несколько меньшую, чем метилциклогексан. В конечном итоге подобные выводы позволяют провести сравнительную оценку реакционной способности различных субстратов с точки зрения образования целевых продуктов – тиолов и дисульфидов (рис. 2.48).



**Рисунок 2.48** – Диаграмма зависимости выхода RSH и R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> строения различных субстратов ( $\tau=8$  мин; мощность МВО 700 Вт)

Как следует из рис.2.48, при максимальной мощности МВО (700 Вт) увеличение размера заместителя в субстрате приводит к возрастанию выхода RSH, так как в случае этилциклогексана реакция сопровождается образованием изомерных продуктов реакции тиолирования (в цикле и по радикалу).

Одинаковое содержание R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> для метил- и 1,2-диметилциклогексана при более высоком выходе RSH для второго субстрата однозначно объясняется пространственным фактором. Этот факт подтверждается и для этилциклогексана, так как сероцентрированный радикальный центр в данном субстрате также стерически затруднен из-за более объемного этильного заместителя по сравнению с метильным.

#### 2.4.4. Изучение кинетических закономерностей протекания реакций циклоалканов с $H_2S$ в условиях МВО

Кинетические закономерности реакций циклогексана и циклооктана с участием  $H_2S$  рассмотрены для первых двух стадий: 1) тиолирование субстрата; 2) образование дисульфида. Расчёты проводились для подтверждения механизма основной стадии реакции тиолирования субстрата и определения оптимальных параметров регулируемого выхода циклоалкантиолов. Для изучения кинетики указанных реакций использовали интегральный метод расчёта – метод изолирования Освальда, основанный на проведении взаимодействия реагента и субстрата в условиях избыточного содержания циклоалкана. При этом искусственно понижается частный порядок по субстрату в результате его изолирования. Константы скорости реакции ( $k_1$ ,  $k_2$ ) для разных стадий и порядок реакции определяли аналитическим методом подбора уравнения (табл. 2.35).

**Таблица 2.35** – Исследование кинетических закономерностей стадий реакции  $H_2S$  с циклогексаном и циклооктаном

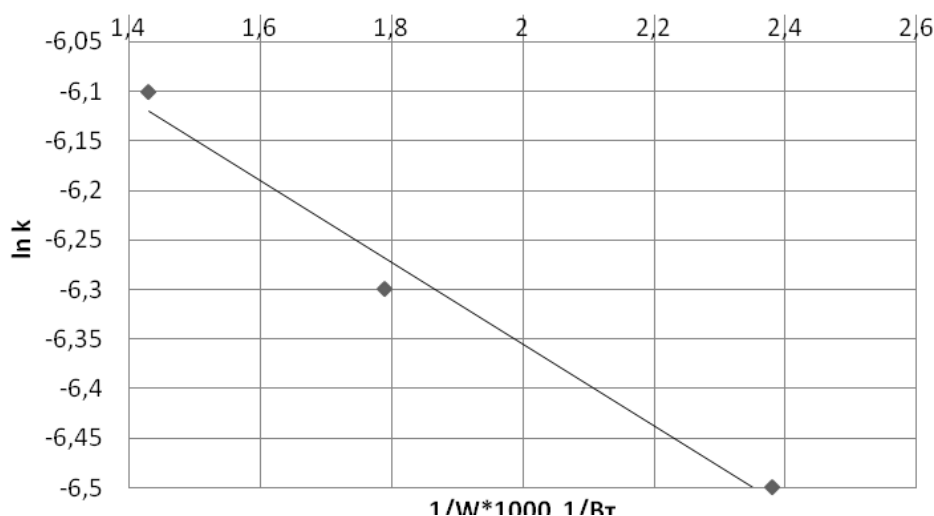
Мощность МВО, Вт	Циклогексан		Циклооктан	
	k, моль/л*с			
	$k_1$ (RSH)	$k_2$ (R <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )	$k_1$ (RSH)	$k_2$ (R <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )
<b>420</b>	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$	-	-
<b>560</b>	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$0,87 \cdot 10^{-3}$
<b>700</b>	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$

**Примечание:** значение константы скорости при мощности 420 Вт отсутствует, из-за длительности данного процесса с циклооктаном.

С возрастанием мощности МВО константы скорости стадий тиолирования субстрата и образования дисульфида увеличиваются, причем скорость первой стадии преобладает  $\approx$  в 1,3 раза для циклогексана и для циклооктана  $\approx$  в 1,5 раза. При одном значении мощности для обоих субстратов характерна более высокая скорость стадии тиолирования циклоалкана по сравнению со стадией образования дисульфидов. Анализ результатов кинетического расчёта свидетельствует о более высокой реакционной способности циклогексана по сравнению с циклооктаном. Проведенный

расчет констант скоростей реакций позволил сделать вывод о псевдопервом порядке реакции тиолирования циклоалканов с участием  $H_2S$  в условиях МВО. Энергию активации на основании кинетических данных рассчитывали графическим методом (рис. 2.49) по уравнению Аррениуса и ее значение составило 56770 Дж

Колебания выхода серы во в зависимости от времени облучения подтверждает факт её участия в синтезе три- и тетрасульфидов. Причем, с увеличением мощности МВО выход серы за одинаковое время облучения снижается, следовательно, образование полисульфидных производных становится более благоприятным процессом.



**Рисунок 2.49** – Графическая зависимость  $\ln k = f(1/W)$ , где  $W$  – мощность МВО, полученная для циклогексана (II).

Параллельно с основными продуктами тиолирования циклогексанов происходит образование элементарной серы, выход которой представлен в табл. 2.36.

**Таблица 2.36** – Зависимость выхода серы в ходе реакции сероводорода с циклооктаном от времени и мощности облучения

Время, мин	Мощность МВО, Вт	Выход $S_8$ , %
6	700	0,8
8	560	0,4
9	700	0,6

15	700	0,3
16	560	0,1
24	560	0,2
32	560	0,3

#### 2.4.5. Изучение трехкомпонентных реакций органических соединений с участием сероводорода и серы в условиях МВО

С целью получения органических ди- три- и полисульфидов в условиях микроволнового инициирования сероводорода были изучены системы с дополнительным введением серы.

Микроволновой трехкомпонентный синтез органических производных серы проводили с системой «H<sub>2</sub>S–S<sub>8</sub>» при соотношении сернистых реагентов 1:4, что обеспечивает высокую скорость генерирования тиольных радикалов по сравнению с микроволновой активацией только раствора H<sub>2</sub>S.

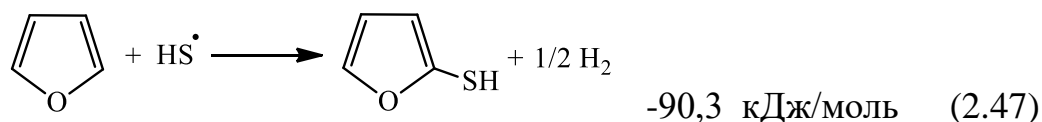
Микроволновой нагрев системы реагентов «H<sub>2</sub>S–S<sub>8</sub>» в CH<sub>3</sub>CN в отсутствие субстрата подтверждал образование сульфанов с более высокой молекулярной массой H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (n = 3-5), анодные потенциалы которых смещены в положительную область (0,92-1,14 В) по сравнению с аналогичными опытами в отсутствие серы. При облучении системы «H<sub>2</sub>S–S<sub>8</sub>», растворенной в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (W=300 Вт, τ = 45 мин) на ЦВА наблюдали анодный пик при потенциале 1,6 В, отвечающий окислению высших сульфанов H<sub>2</sub>S<sub>8</sub>.

В качестве субстратов были рассмотрены пятичленные гетероциклические соединения *фуран* и *тиофен* (XIII, XIV), полисульфиды которых представляют значительный интерес для электронной промышленности.

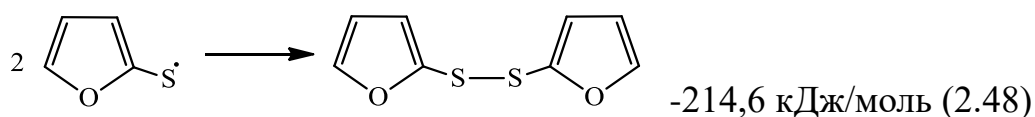
Трехкомпонентные реакции фурана с системой «H<sub>2</sub>S – S<sub>8</sub>» проводили в растворе CH<sub>3</sub>CN, который необходим для растворения серы и сероводорода. Соотношение фуран/ацетонитрил составляло 1:2. Введение элементной серы в систему позволило снизить содержание более токсичного реагента – H<sub>2</sub>S и

проводить реакцию тиолирования гетероциклического субстрата под действием МВО в избытке фурана по отношению к сероводороду.

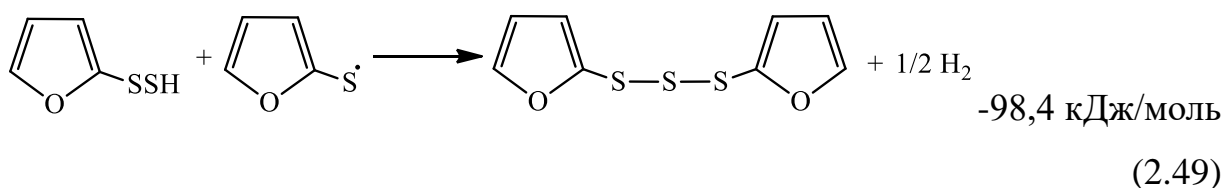
Реакции *фурана* с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}_8$  проводили при мощности МВО – 420 Вт и варьировании времени облучения от 8 до 24 мин. Тиозамещение атома водорода в фуране протекает по схеме 2.47:



Дальнейшие превращения 2-меркаптофурана в *бис*(2-фурил)-дисульфид, обусловленные гомолизом связи S-H в молекуле  $\alpha$ -тиофена.



Образование *бис*(2-фурил)-трисульфида возможно при высокой концентрации серы в растворе, способствующей генерированию полисульфидных радикалов, что происходит по схеме 2.49:



Реакции фурана с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}_8$  осуществляли при варьировании мощности МВО – 100, 200, 300 Вт и времени облучения от 15 до 45 мин. В результате проведения синтеза была получена смесь продуктов реакции: 2-фурантиол, 2,5-фурандитиол и *бис*(2-фурил)-дисульфид (табл. 2.37).

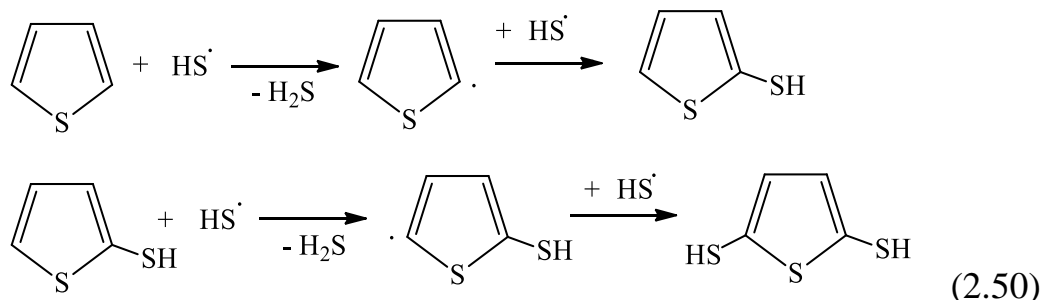
**Таблица 2.37** – Зависимость выхода основных продуктов реакции фурана с системой « $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_8$ » от времени МВО ( $W = 700$  Вт)

$\tau$ , мин	Выход продуктов реакции, %		
	RSH	$\text{R}_2\text{S}_2$	$\text{R}_2\text{S}_3$
8	15,9	14,1	-

16	8,1	10,0	47,4
24	10,1	16,0	53,4

Таким образом, в условиях микроволновой активации  $\text{H}_2\text{S}$  до тиильного радикала удалось провести реакцию тиолирования фурана по радикальному механизму. Однако, в данном взаимодействии синтез трисульфидов затруднен, так как достаточно быстро протекает полимеризация фурана, что ведет к получению полимерного продукта.

Изучена возможность микроволнового инициирования взаимодействия *тиофена* с  $\text{H}_2\text{S}$  при мощности МВО – 700 Вт. Время МВО варьировали от 3 до 30 мин для достижения умеренного выхода продуктов моно- и дитиолирования субстратов. Реакции проводили при соотношении субстрат/реагент 1:5. При увеличении продолжительности МВО 2-тиофентиол способен вступать в реакцию тиолирования с образованием 2,5-дитиозамещенных субстратов по схеме 2.50:

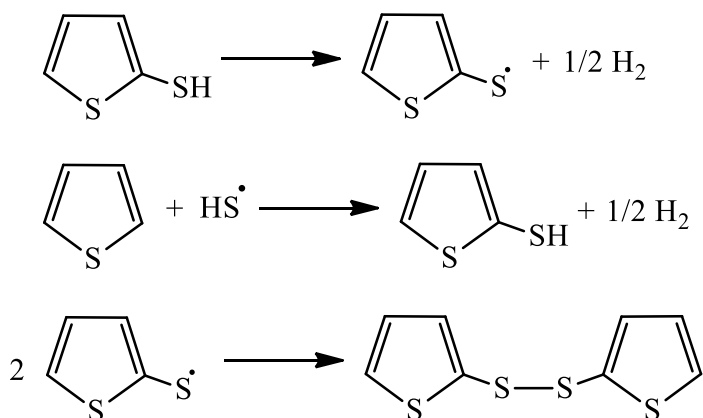


Реакцию тиофена с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}_8$  проводили при мощности МВО = 300 Вт и времени облучения 30 мин. По окончании синтеза получен спектр продуктов реакции: 2-тиофентиол, 2,5-тиофендитиол и *бис*(2-тиенил)-дисульфид (табл. 2.38).

**Таблица 2.38** – Выход продуктов реакции соединения **II** с системой « $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}_8$ » ( $W = 300$  Вт,  $\tau = 30$  мин)

Продукты реакции	Выход, %
RSH	5,2
R(SH) <sub>2</sub>	12,8
RSSR	15,3

Как видно из табл. 2.38, доминирующим продуктом реакции оказался дисульфид, аналогично протекаю превращений с участием фурана. Постадийный механизм реакции описывается схемой 2.51:



(2.51)

Таким образом, показана перспективность использования микроволновой активации  $\text{H}_2\text{S}$  в реакциях с фураном, тиофеном. Состав и выход серосодержащих продуктов реакции зависят от мощности и времени МВО. Применение системы  $\text{H}_2\text{S-S}_8$  благоприятствует образованию гетарилди- и трисульфидов, причем концентрация серы оказывает значительное влияние на соотношение полученных органических производных серы.

#### 2.4.6. Исследование трехкомпонентных реакций органических соединений с участием сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов в условиях МВО

а) Рассмотрены трехкомпонентные реакции циклоалканов  $\text{C}_5\text{-C}_8$  с  $\text{H}_2\text{S}$  и изомерными дибутилдисульфидами под действием МВО.

Аналогичный спектр продуктов реакции получен и при использовании *трет.*-бутилзамещённого дисульфида. Трёхкомпонентную реакцию с участием циклоалканов **I-IV** и  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  проводили при мощности ( $W = 200$  Вт) и продолжительности МВО 30 мин (табл. 2.39).



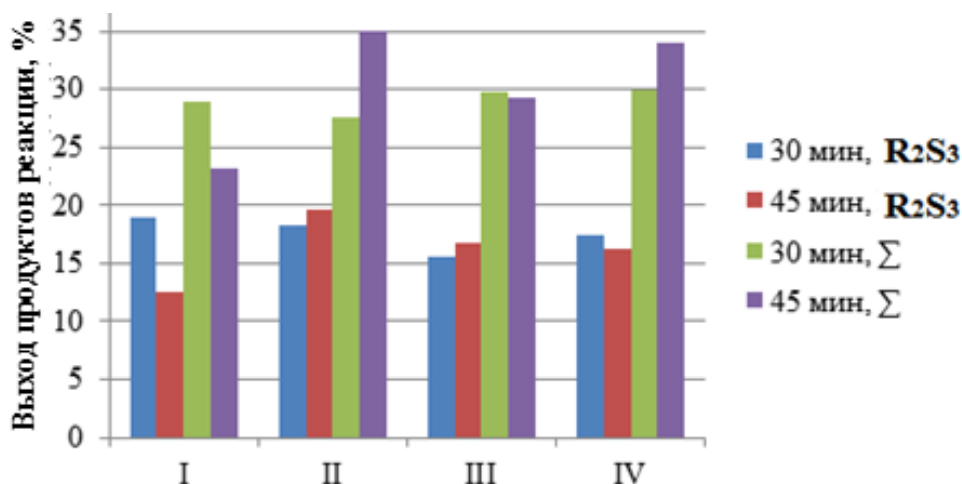
**Таблица 2.39** – Зависимость выхода ( $\eta$ ) серосодержащих соединений от размера алицикла исходных соединений ( $W = 200$  Вт,  $\tau = 30$  мин, мольное соотношение  $H_2S/(n-C_4H_9)_2S_2 = 6:1$ )

Соединение	$\eta, \%$				
	$R_2S_2$	$RSH$	$R'SR''$	$R_2S_3$	$\Sigma$
<b>I</b>	1,3	2,0	6,7	19,0	29,0
<b>II</b>	0,6	1,8	6,9	18,3	27,6
<b>III</b>	5,4	1,2	7,5	15,6	29,7
<b>IV</b>	2,2	2,3	8,1	17,4	30,0

Реакции протекают однотипно превращениям данной трехкомпонентной смеси в условиях электрохимической активации сероводорода. В качестве целевых серосодержащих продуктов реакции при исследовании  $(n-C_4H_9)_2S_2$  для всех исходных циклоалканов  $C_5-C_8$  **I-IV** получены: дициклоалкилдисульфид (1,52В), циклоалкантиол (1,78В), *n*-бутилциклоалкилсульфид (1,92В), дициклогексилтрисульфид (2,12В). Обнаружение продуктов реакции симметричного строения обусловлено большим избытком циклоалкана в реакционной смеси по отношению к дибутилдисульфиду.

Как следует из табл. 2.39, основными продуктами оказались симметричные трисульфиды, наибольший выход в данных условиях достигался для циклопентана. Выход сульфида асимметричного строения был соизмерим для алициклов  $C_5-C_8$ . Соотношение  $R_2S_3:R'SR''$  для различных циклоалканов составило: 2,8; 2,7; 2,1; 2,2. Следовательно, содержание  $R_2S_3$  по отношению к концентрации сульфидов для всех рассмотренных циклоалканов **I-IV** оказалось примерно одинаковым. Интерес представлял также и анализ соотношения  $R_2S_3 : R_2S_2$ , который для различного размера алицикла равен: 14,6; 30,5; 2,9; 7,9, соответственно. Этот факт свидетельствует о том, что в случае циклогексана скорость превращения  $R_2S_2$  в  $R_2S_3$  является наиболее высокой, а для циклогептана данная величина минимальна. Таким образом, для синтеза трисульфидов на основе циклоалканов  $C_5-C_8$  наиболее перспективным оказался циклогексан.

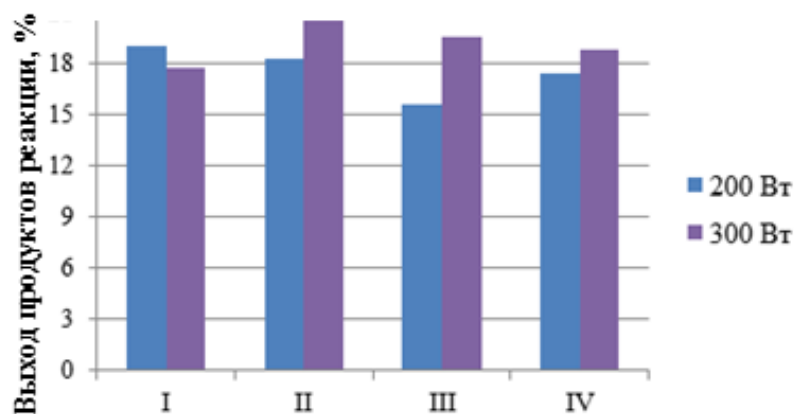
При увеличении времени облучения от 30 до 45 мин и  $W = 200$  Вт состав продуктов реакции не изменялся, однако суммарный выход серосодержащих соединений заметно возрастал (рис. 2.50).



**Рисунок 2.50** – Зависимость суммарного выхода серосодержащих продуктов реакции с участием циклоалканов **I-IV**,  $(n-C_4H_9)_2S_2$ ,  $H_2S$  и содержания трисульфидов от времени МВО

Как видно из рис. 2.50, увеличение продолжительности по-разному влияет на превращения соединений **I-V**. В случае  $C_5$  и  $C_8$  выход  $R_2S_3$  снижается, следовательно, трисульфиды данного строения легче вступают в последующие реакции. Причём, для  $C_5$  изменения сопровождаются снижением суммарного выхода, а для  $C_8$  наоборот, возрастанием.

Следовательно,  $R_2S_3$  с циклопентильными заместителями превращается далее в  $R_2S_4$ , которые мы не контролировали в данном эксперименте. А  $R_2S_3$  с циклооктильными фрагментами склонны, как менее стабильные, к диспропорционированию до  $R_2S_2$  и  $H_2S$ . На основании проведённых ранее исследований установлено, что с целью получения более высокого выхода целевых продуктов реакции необходимым является увеличение мощности МВО от 200 до 300 Вт (рис. 2.51).



**Рисунок 2.51** – Зависимость выхода трисульфида симметричного строения в реакциях на основе циклоалканов **I-IV**,  $(n-C_4H_9)_2S_2$  и  $H_2S$  от мощности МВО

Как следует из рис. 2.40, для алициклов **II-IV**, кроме циклопентана, увеличение мощности на 100 Вт положительно влияет на выход продуктов реакции. Для более высокого значения мощности МВО ( $W = 300$  Вт) был проведён анализ влияния заместителя на реакционную способность циклоалкана (табл. 19).

Из табл. 2.40 видно, что максимальный суммарный выход серосодержащих продуктов реакции и трисульфидов достигался для метилциклогексана. Однако получение сульфида асимметричного строения несущественно зависит от строения циклоалкана и степени его замещённости.

**Таблица 2.40** – Зависимость выхода серосодержащих соединений и суммарного выхода ( $\Sigma$ ) от размера алициклов **I-V** ( $W = 300$  Вт,  $\tau = 30$  мин, мольное соотношение  $H_2S/(n-C_4H_9)_2S_2 = 6:1$ )

Соединение	Выход продуктов реакции, %				
	$R_2S_2$	$RSH$	$R'SR''$	$R_2S_3$	$\Sigma$
<b>I</b>	3,6	3,1	7,8	17,8	32,3
<b>II</b>	4,7	3,5	8,5	20,5	37,2
<b>III</b>	5,0	1,9	9,5	19,6	36,0
<b>IV</b>	2,2	2,1	10,2	18,8	33,3
<b>V</b>	7,0	1,8	9,1	23,2	41,1

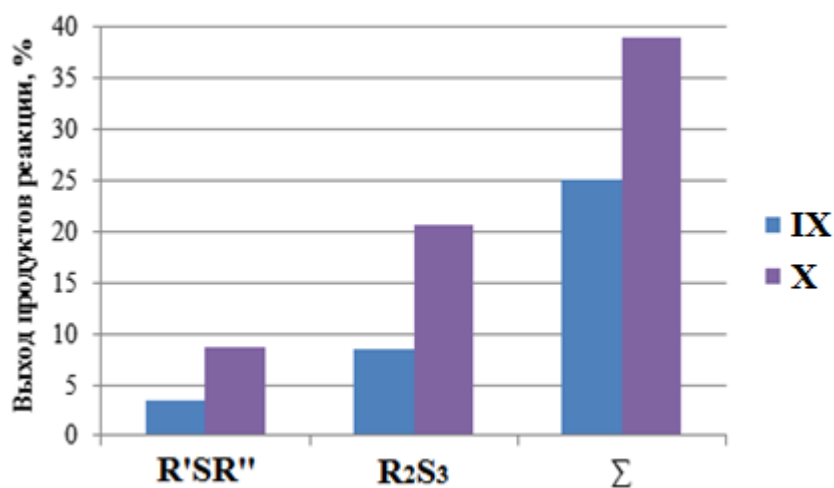
Незначительное сокращение содержания  $RSH$  для всех исходных соединений обусловлено его лёгким превращением под действием МВО в симметричный дисульфид.

б) Были также проведены реакции ароматических соединений (бензола и толуола) с участием  $\text{H}_2\text{S}$  и ди-*трет.*-бутилдисульфида в условиях МВО при мощности 300 Вт и продолжительности облучения 30 мин.

Для подтверждения механизма трёхкомпонентной реакции бензола с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  были проведены квантово-химические расчёты тепловых эффектов ( $\Delta\text{H}$ ) различных стадий радикальных превращений.

Димеризация тиильного и арильного радикалов протекает с выделением теплоты  $\Delta\text{H} = -337,5$  кДж/моль, что термодинамически выгодно. Образование *трет*-бутилтиильного радикала возможно двумя способами: 1) взаимодействием  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  с фенилтиильным радикалом; 2) с фенильным радикалом. Причём, второй вариант термодинамически более доступен, так как тепловой эффект превышает на 140,9 кДж/моль. Следовательно, образование сульфида асимметричного строения намного выгодней, чем симметричного дисульфида. Самый термодинамически вероятный путь образования *трет*-бутиларила сульфида – это димеризация бутилтиильного и фенилтиильного радикалов, при этом фиксируется отрицательное значение теплового эффекта реакции  $\Delta\text{H} = -326,3$  кДж/моль. Причём, для аналогичной реакции с участием субстрата – циклогексана, это значение ниже на 56,7 кДж/моль.

Образование дисульфида асимметричного строения преимущественно протекает через стадию димеризации фенилтиильного и *трет*-бутилтиильного радикалов, что на 232,1 кДж/моль выше, чем взаимодействие фенильного радикала с исходным  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ . Для определения влияния метильного заместителя в ароматическом кольце проведено сравнение реакционной способности бензола и толуола во взаимодействии с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  (рис. 2.52).



**Рисунок 2.52** – Зависимость суммарного выхода серосодержащих продуктов реакции с участием ароматических углеводородов **IX**, **X**, а также содержания сульфидов асимметричного и трисульфидов симметричного строения от природы исходного субстрата

Как следует из рис. 2.52, в случае толуола содержание целевых соединений реакции и суммарный выход продуктов реакции значительно преобладал по сравнению с результатами, полученными для бензола. Это объясняется возможностью одновременного синтеза смеси изомерных арентиолов в реакции толуола с  $H_2S$  и ди(*трет.*-бутил)дисульфидом. Однако выход промежуточного продукта – арентиола в случае бензола был выше на 3,8%.

с) Проведено сравнение реакционной способности бензола и циклогексана в присутствии сероводорода с *трет.*-бутилтилдисульфидом. Как видно из табл. 2.41 общий выход продуктов реакции оказался выше в случае алициклического соединения, что согласуется с данными квантово-химических расчетов.

**Таблица 2.41** – Зависимость выхода серосодержащих соединений для реакций циклогексана (бензола) с  $H_2S$  и (*t.*- $C_4H_9$ )<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ( $W = 300$  Вт,  $\tau = 30$  мин, мольное соотношение  $H_2S/(t.-C_4H_9)_2S_2 = 6:1$ )

Соединение	Выход продуктов реакции, %				
	R <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	RSH	R'SR''	R <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Σ
<b>II</b>	7,4	0,4	4,9	17,4	30,1
<b>IX</b>	5,1	7,9	3,5	8,5	25,0

Как видно из табл. 2.41, общий выход продуктов реакции оказался выше в случае алициклического соединения, что согласуется с данными квантово-химических расчетов. При этом концентрация полисульфидов и асимметричного сульфида также доминировала. Следовательно, в рассматриваемых превращениях циклоалкильные радикалы ведут себя более активно по сравнению с арильными.

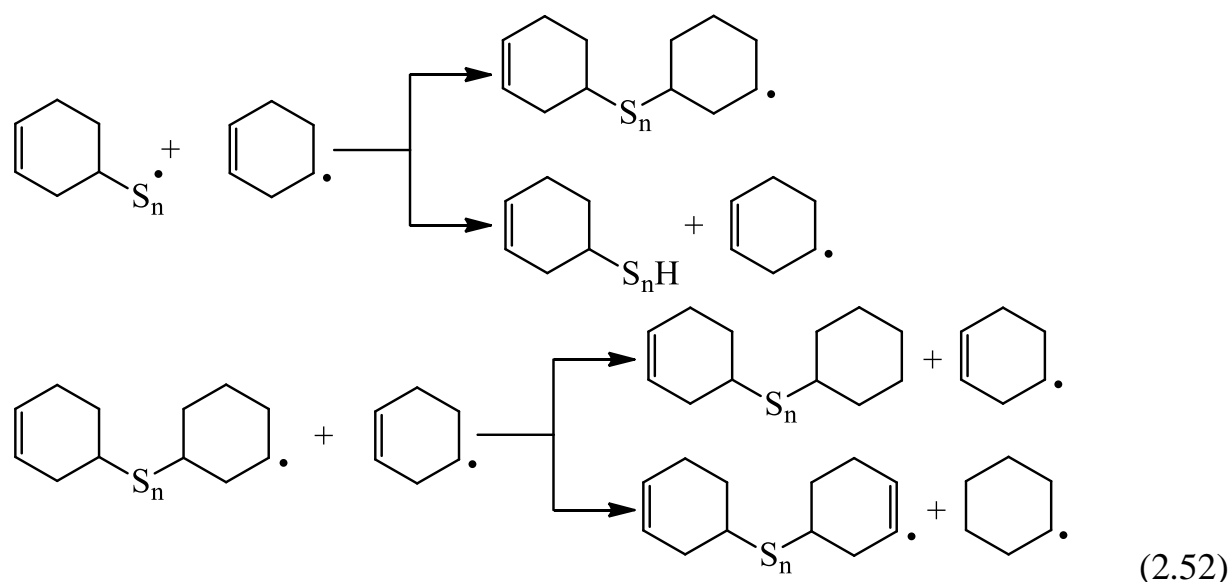
При сравнении метилциклогексана и толуола установлена различная реакционная способность двух соединений (табл. 2.42).

**Таблица 2.42** – Зависимость выхода серосодержащих соединений для реакций метилциклогексана (толуола) с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$  ( $W = 300$  Вт,  $\tau = 30$  мин, мольное соотношение  $\text{H}_2\text{S}/(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2 = 6:1$ )

Соединение	Выход продуктов реакции, %				
	$\text{R}_2\text{S}_2$	$\text{RSH}$	$\text{R}'\text{SR}''$	$\text{R}_2\text{S}_3$	$\Sigma$
<b>V</b>	7,0	1,8	9,1	23,2	41,1
<b>X</b>	5,6	4,1	8,6	20,6	38,9

Для всех продуктов реакции (кроме тиолов) выходы незначительно отличаются в пользу алициклического соединения. Отсюда вытекает вывод, что, вероятно, преимущественное направление реакции протекает по заместителю, так как природа цикла и кольца явно не играют большой роли.

д) Реакции ненасыщенных алициклических соединений  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  с  $\text{H}_2\text{S}$  и дибутилдисульфидом разветвлённого строения в условиях МВО проводили при мощности 300 Вт и продолжительности облучения 30 мин. В случае реакции циклогексена с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ , в отличие от циклопентена, наблюдалось заметное окрашивание реакционной смеси в течение 15 мин действия МВО. Этот факт объясняется большой склонностью к реакции полимеризации субстрата по радикальному механизму в присутствии элементарной серы (схема 2.52):



В результате анализа продуктов реакции методом ЦВА фиксировали анодные пики адсорбционного характера при низких значениях потенциала. Таким образом, можно сделать вывод о том, что циклогексен не подходит для предложенного типа трёхкомпонентного синтеза.

Таким образом, предложен новый способ микроволновой активации сероводорода в трёхкомпонентной реакции органических соединений с изомерными дибутилдисульфидами, основанный на цепной радикальной реакции тиолирования незамещенных циклоалканов  $C_5-C_8$  сероводородом под действием МВО. При взаимодействии циклоалканов  $C_5-C_8$  с сероводородом и дибутилдисульфидами (линейного и разветвлённого строения) в условиях МВО получены циклоалкантиолы, сульфиды, органические ди- и трисульфиды.

Установлено, что реакционная способность циклоалканов  $C_5-C_8$ , выход и соотношение сераорганических соединений, полученных в результате последовательно-параллельных стадий, зависят от размера алицикла и наличия метильного заместителя. Показано, что реакционная способность исследованных ароматических соединений (бензол, толуол), выход и соотношение сераорганических соединений, полученных в результате последовательно-параллельных стадий, зависят от наличия метильного заместителя. Выявлено, что реакционная способность циклоалкенов  $C_5-C_6$ ,

выход и соотношение сераорганических соединений, полученных в результате последовательно-параллельных стадий, зависят от размера алицикла.

Определено, что выход целевых продуктов реакций сероводорода с органическими соединениями зависит от природы субстрата, времени и мощности МВО, причём последние два параметра влияют на расширение спектра полученных соединений. Показано, что в условиях МВО побочными продуктами во всех исследуемых реакциях  $H_2S$  с органическими соединениями являются неорганические полисульфаны и элементарная сера, которая приводит к образованию биологически активных органических три- и тетрасульфидов симметричного строения.

Показано, что выход элементарной серы не зависит от строения исходного субстрата, не изменяется при варьировании мощности и продолжительности МВО, что влияет на конверсию дисульфидов в трисульфиды.

## **2.5 Описание диаграмм IDEF1 логико-информационной модели энерго- и ресурсосберегающей технологии переработки сернистых компонентов легких углеводородных фракций, а также мазута в органические производные серы**

В рамках настоящего исследования разработана методика построения логико-информационной модели химико-технологической системы на примере поиска технологического решения как основы производственного процесса органических соединений серы. Деятельность любого предприятия фактически можно рассматривать как непрерывное изменение состояния разного плана объектов, имеющих непосредственное отношение к производству и являющихся его информационной областью. «Движение» информации, то есть ее изменение, считается информационным потоком. Технологический процесс характеризуется варьированием использования специфических физических объектов, каждому из которых соответствует определенный информационный поток. Разработанный стандарт IDEF1 использован в данной работе в качестве инструмента для анализа и изучения взаимосвязей между технологическими потоками на производстве



органических производных серы. Целью подобного исследования является дополнение и структуризация предложенной технологии и обеспечение качественного контроля и регулирования параметров и технико-экономических показателей технологического процесса. Необходимость в подобной реорганизации информационной области возникает на начальном этапе разработки технологии и проектирования производства. Методология IDEF1 позволяет установить оптимальную структуру технологических потоков для эффективной и качественной реализации логико-информационной модели энергоресурсосберегающего производства получения органических производных серы. Основными преимуществами методологии IDEF1 является возможность на основе простых графических изображений моделировать взаимосвязи между технологическими аппаратами и обеспечение последовательного, строго структурированного процесса анализа технологических потоков в рамках функционирования производства. К отличительным свойствам методологии IDEF1 относят широко развитую модульность, позволяющую эффективно выявлять и корректировать разрабатываемую технологию на протяжении всего этапа ее моделирования.

Данное технологическое решение является одним из разделов проектной документации, необходимым для описания технологии утилизации низкомолекулярных сернистых отходов из легких углеводородных фракций с последующим вовлечением в синтез практически полезных органических производных серы. Изготовление продукции заданного качества, обеспечение защиты окружающей среды, рациональное использование ресурсов и эффективное применение оборудования будет обеспечено формированием логико-информационной модели разработанного технологического процесса в соответствии с методикой, состоящей из типовых операций. Для исполнения схемы, описывающей технологические потоки процесса удаления сероводорода и тиолов из легких углеводородных фракций с привлечением альтернативных, энергосберегающих методов обработки углеводородной

фракции для последующего вовлечения в синтез органических производных серы, использовали Стандарт IDEF1. Данный программный продукт является надежным инструментом для анализа и изучения взаимосвязей между информационными (или технологическими) потоками в рамках деятельности предприятия различного профиля.

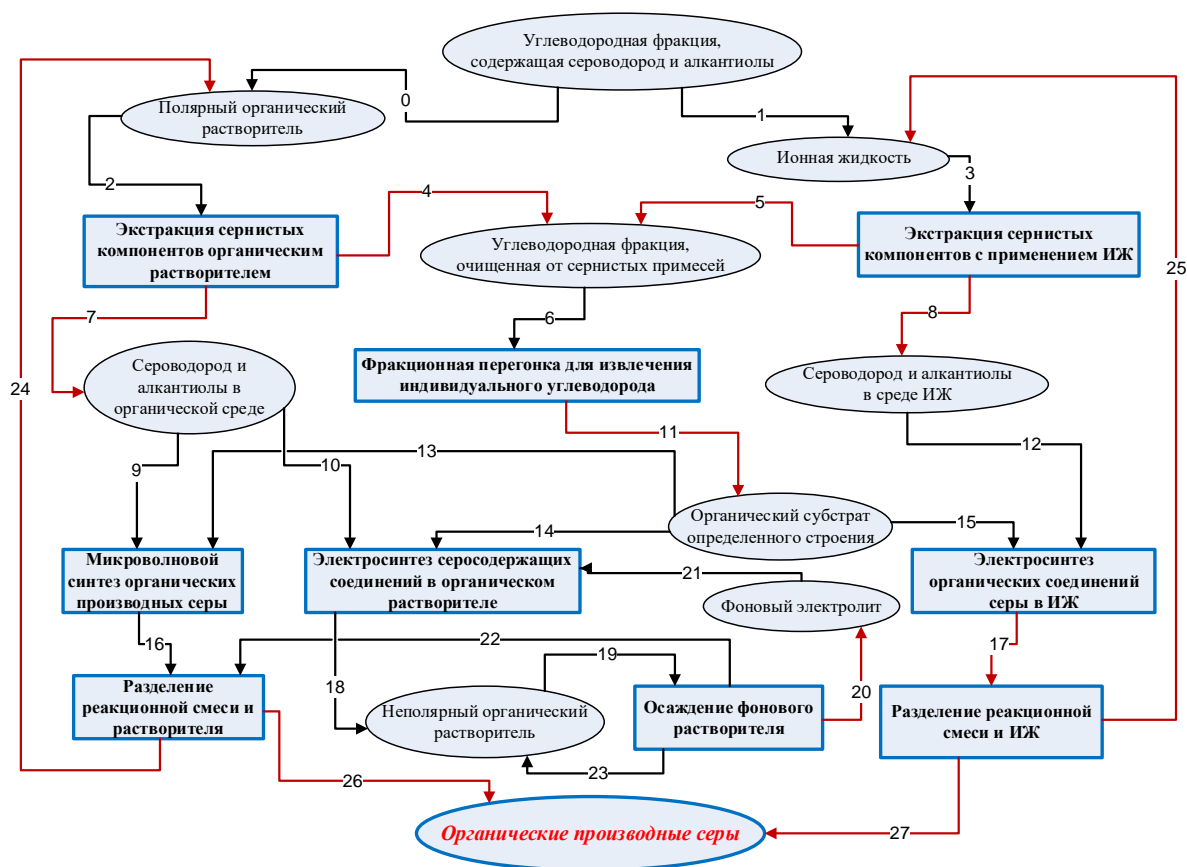
Целью применения Стандарта IDEF1 является структуризация имеющейся экспериментально полученной информации о работе каждого из технологических узлов предложенной схемы и обеспечение качественной реализации технологии за счет оптимизации технологических потоков. Методология IDEF1 способствует более эффективному использованию информационного пространства. Результаты анализа информационных потоков могут быть использованы для стратегического и тактического планирования деятельности предприятия и улучшения информационного менеджмента.

Необходимость в подобной реорганизации потоков современных технологических процессов нефтегазового профиля, как правило, возникает на начальном этапе построения логико-информационной системы. Методология IDEF1 позволяет достаточно наглядно обнаружить недостатки в существующей классической структуре технологических потоков данной конкретной технологии. С помощью IDEF1 возможно изучение существующей информации о различных объектах в области деятельности предприятия.

Применение методологии IDEF1, как инструмента построения наглядной модели технологического многостадийного процесса утилизации сернистых отходов с последующим превращением их в практически полезные соединения, потребность в которых достаточно высока, позволит предприятию решить следующие задачи: 1) определить структуру и содержание технологических потоков на предприятии; 2) установить проблемы, выявленные в результате функционального анализа; 3) выявить технологические потоки, требующие дополнительного управления для

эффективной реализации логико-информационной модели; 4) анализ взаимосвязей между существующими информационными потоками в рамках предприятия. Методология IDEF1 позволяет на основе простых графических изображений моделировать информационные взаимосвязи между различными объектами (технологическими узлами). Одним из основных преимуществ методологии IDEF1 является обеспечение последовательного и строго структурированного процесса анализа информационных потоков в рамках деятельности предприятия. Отличительное свойство IDEF1 – широко развитая модульность, позволяющая эффективно выявлять и корректировать существующую структуру информации на всем этапе моделирования. Методология IDEF1 разработана как инструмент для установления правил и механизмов изменения объектов информационной области при изменении соответствующих им объектов реального мира.

**I.** В связи с вышесказанными достоинствами стандарт IDEF1 использован в настоящей работе для создания логико-информационной модели технологии удаления сернистых компонентов из жидкого топлива с последующей переработкой их в практически полезные и биологически активные органические производные серы [377-380] (рис.2.53).



**Рисунок 2.53** - Диаграмма IDEF1 логико-информационной модели энерго- и ресурсосберегающей технологии переработки сернистых компонентов легких углеводородных фракций в органические производные серы

Для эффективного извлечения сероводорода и тиолов из легких углеводородных фракций в работе предложены два варианта экстракции – с применением полярных апротонных (например, ацетонитрил, хлористый метилен) растворителей (0) или ионных жидкостей (1). На основании экспериментальных данных показано, что экстракция сернистых компонентов топлива органическими растворителями (2) менее эффективна, чем ИЖ (3) ввиду специфичной химической структуры последних и высокой растворимости в них сероводорода и тиолов. Предлагаемая логико-информационная модель обеспечивает возможность использования различных способов для извлечения сероводорода и тиолов из легких фракций с целью их гидроочистки (4, 5). Функционирование двух технологических аппаратов (экстракторов) возможно последовательно или параллельно. В

результате процесса обессеривания образуется очищенная углеводородная фракция, которую необходимо направлять на перегонку (6) с целью разделения на компоненты по температурам кипения. После процесса экстракции получают сернистые примеси, растворенные в органическом растворителе (7) или в ИЖ (8).

Утилизация сероводорода и тиолов в разнообразные полезные серосодержащие соединения зависит от способа активации сернистых примесей, участвующих далее в органическом синтезе в качестве реагентов. В случае применения органического растворителя в роли экстрагента переработка сернистых отходов возможна двумя методами, а для смеси сероводорода и тиолов с ИЖ предлагается один путь. Первым вариантом утилизации сернистых компонентов, растворенных в  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), является их последующее использование в синтезе под действием микроволнового облучения (9). В качестве второго способа рассматривается электросинтез, основанный на электрохимической активации сероводорода и тиолов на платине в органической среде в присутствии фонового электролита (10).

Для всех синтетических подходов необходимо смешение экстрагированных сернистых отходов жидких топлив с углеводородами, выбранными в качестве субстратов и основы для получения продуктов S-функционализации. После гидроочистки фракционная дистилляция углеводородной смеси необходима для выделения индивидуальных углеводородов (11) определенного строения (например: ароматический, алициклический) с целью дальнейшего их вовлечения в органический синтез. С позиций методов электрохимической и микроволновой активации алициклические (ароматические) углеводороды и их конденсированные аналоги являются более инертными в рассматриваемых превращениях, чем сероводород и тиолы.

ИЖ, применяемая как экстрагент сернистых компонентов углеводородных фракций, используется в электросинтезе (12) при потенциале

окисления сероводорода и тиолов как электропроводная среда без введения фоновой соли. Индивидуальное органическое соединение (13) после разделения смеси углеводородов на фракции поступает в микроволновой реактор, в котором синтез серосодержащих продуктов реакции проводится в присутствии (или отсутствии) растворителей. Для электрохимического получения продуктов S-функционализации органических соединений углеводороды определенного строения направляются в электролизеры с органическим растворителем (14) или с ИЖ (15).

В случае микроволнового синтеза органических производных серы (16) и их электросинтеза в ИЖ (17) процедура разделения реакционной смеси продуктов реакции и растворителя менее трудоемкая, в отличие от электросинтеза в неводной среде. В данном синтетическом подходе требуется введение неполярного (например, гексан) растворителя (18) для осаждения фонового электролита после электролиза (19). Регенерированный фоновый электролит (20) возможно использовать в циклическом процессе электросинтеза (21). неполярный растворитель (22) многократно применяют для удаления фоновой соли. Смесь полярного органического растворителя и серосодержащих продуктов реакции (23) направляют на разделение. В результате данной стадии растворитель (24) возвращается в экстракционный блок для извлечения следующей порции сернистых компонентов. Аналогичная процедура осуществляется с ИЖ, которая после синтеза органических производных серы под действием электрического тока рециркулирует (25) для многократного использования в процессе экстракции сернистых отходов из жидкого топлива. Целевые продукты реакции органических соединений с сероводородом (тиолами) после микроволнового синтеза (26) и полученные в результате электросинтеза (27) рекомендуются в применении в различных областях промышленности, особенно в фармацевтической, и в сельском хозяйстве.

Таким образом, в рамках настоящего исследования разработаны физико-химические и технологические основы экологически безопасного и

эффективного производства органических соединений серы на основе токсичных сернистых примесей, содержащихся в легких углеводородных фракциях. Применение современного подхода к утилизации сероводорода и низкомолекулярных тиолов путем экстракции различными ионными жидкостями в рамках концепции «зеленой» химии обеспечивает повышение качества продуктов переработки нефти. Показано, что извлеченные сернистые компоненты целесообразно направлять на электро- или микроволновой синтез органических производных серы в органическом растворителе или в его отсутствии. Перспективность вовлечения ионных жидкостей в предложенный технологический процесс обусловлена не только использованием их в качестве эффективных экстрагентов, но и непосредственно в роли среды для проведения электрохимических реакций с участием сероводорода (тиолов) и органических соединений. Замена в электросинтезе традиционного органического растворителя на ионную жидкость ведет к исключению фоновых электролитов ввиду ее высокой электропроводности. Указанные методы синтеза характеризуются минимизацией энерго- и материальных затрат также за счет проведения процесса сульфидирования углеводородов с целью получения биологически активных серосодержащих соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении. На основании полученных экспериментальных данных создана логико-информационная модель энергоресурсосберегающего производства практически полезных органических производных серы, в основе которой рассмотрена комбинированная технология утилизации и переработки токсичных сернистых отходов.

**II.** В работе также предложена логико-информационная модель для использования кислых сернистых компонентов, извлеченных из мазута действием волновых технологий: магнитного и ультразвукового как в отдельности, так и при совместном действии. Данная часть работы полностью выполнена нашими коллегами – сотрудниками кафедры химической технологии АГТУ под руководством проф. Н.А.Пивоваровой. Процессы

получения органических производных серы выполнялись по разработанному в данной работе алгоритму.

Для эффективного извлечения сероводорода и тиолов из мазута (1) в работе предложены три метода – магнитная обработка (2), ультразвуковое воздействие (3) и их комбинированное действие (4). На основании экспериментальных данных оказалось, что сочетание двух типов воздействия (ультразвука и магнитной обработки) более эффективно. Предлагаемая логико-информационная модель обеспечивает возможность использования различных технологических узлов (2-4) для извлечения сероводорода и тиолов из мазута, функционирование которых возможно последовательно или параллельно.

Дальнейшая утилизация сероводорода и тиолов в разнообразные серосодержащие соединения зависит от способа переработки. Одним из них является химическое окисление сероводорода и тиолов в органической среде с помощью одноэлектронных окислителей – пространственно-затрудненных о-бензохинонов (9). Этот вариант приводит к получению элементной серы и алкилдисульфидов симметричного строения, которые разделяются для целенаправленного использования алкилдисульфидов и привлечения серы в трехкомпонентный органический синтез (11).

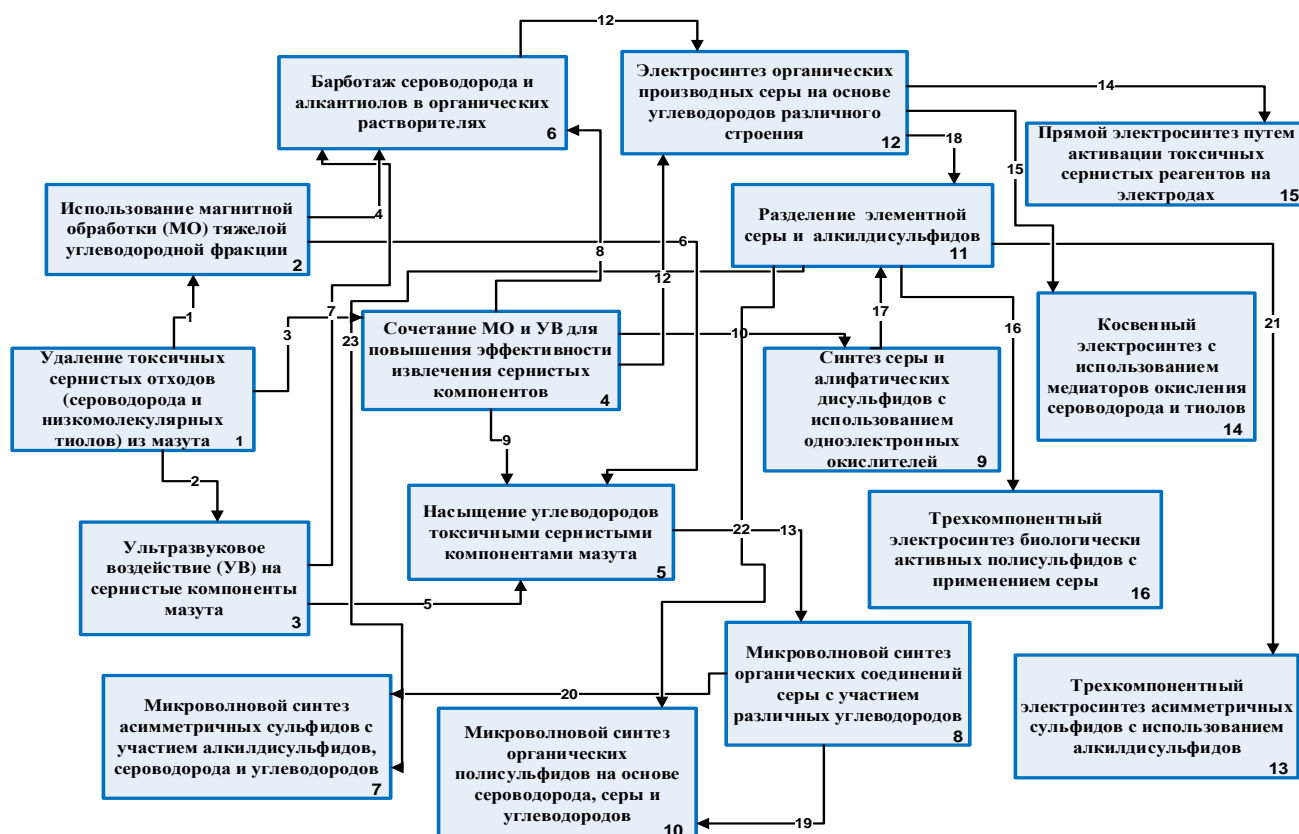
Вторым вариантом утилизации сернистых компонентов является их последующее использование в синтезе под действием микроволнового облучения. Для данного способа необходимо их предварительное смешение с углеводородами, выбранными в качестве субстратов, для получения продуктов S-функционализации (5). С позиций электрохимической и микроволновой методов активации алициклические углеводороды и их конденсированные аналоги являются более инертными в рассматриваемых превращениях, чем сероводород и тиолы.

Смесь сернистых отходов применяется в микроволновом двухкомпонентном синтезе органических производных серы на основе различных углеводородов (8). Смесь сернистых компонентов с



углеводородами при введении элементарной серы позволяет проводить трехкомпонентный синтез под действием микроволнового облучения (10). В данном случае предлагаемый технологический узел реализует возможность получения наиболее перспективных органических производных серы с позиций биологической активности – полисульфидов с длиной цепи атомов серы  $\geq 3$ . Другим вариантом проведения трехкомпонентного синтеза является вовлечение алкилдисульфидов, полученных из тиолов, в синтез сульфидов асимметричного строения, отличающихся высокой потенциальной биологической активностью (7).

Третьим способом вовлечения сероводорода и алкантиолов в синтез является активация реагентов действием электрического тока в органических растворителях (12). Для проведения электросинтеза в органических растворителях предлагается узел смешения сероводорода и тиолов с полярными апротонными растворителями (6). Данный прием может реализоваться с использованием двух подходов: прямое окисление сероводорода и тиолов на платиновых (стеклоуглеродных) электродах (15) и не прямое окисление сернистых отходов с применением электромедиаторов (14). Прямой двухкомпонентный электросинтез аналогично микроволновому, может быть заменен на трехкомпонентный и проводиться либо при использовании элементарной серы с целью преимущественного получения органических полисульфидов (16), либо в присутствии алкилдисульфидов, которые важны для синтеза несимметричных сульфидов (13).



**Рисунок 2.54** - Логико-информационная модель технологического процесса получения органических производных серы на основе сернистых отходов мазута.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных разработаны две логико-информационных модели энергоресурсосберегающих производств практически полезных органических производных серы из легких углеводородных фракций и мазута, позволяющие предложить пути безотходной утилизации токсичные кислых сернистых отходов.

Проведенные в данной работе исследования являются одними из немногочисленных пионерских примеров, где рассматривается комплексное решение по извлечению и токсичных сернистых примесей из углеводородов и последующего вовлечения их в синтез органических соединений серы, обладающих практически полезными свойствами в экологически и энергетически благоприятных условиях.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Подготовка необходимых реагентов и материалов для проведения электро-/ микроволнового синтеза, абсорбционных и адсорбционных экспериментов.

##### 3.1.1 Комплексы переходных металлов с парамагнитными лигандами, карбоксилаты (пивалаты, малонаты).

В качестве одноэлектронных окислителей сероводорода и тиолов, а также новых электромедиаторов были получены комплексы Ni, Pd, Pt с парамагнитными диамино-, аминотио- и дитиосемихинолятными лигандами по описанным методикам.

Комплексы  $[M^{II}(^1L^{SQ})_2]$  (где  $M = Ni, Pd, Pt$ ) были синтезированы по методике, предложенной в [381].

Комплекс никеля  $Ni^{II}(^1L^{SQ})_2$  получен в виде тёмно-синего осадка, который был отфильтрован, промыт ацетоном и высушен в вакууме. Выход сырого материала  $\sim 70\%$ . Очистка производилась длительной многократной экстракцией в ацетон. Первые экстракты зелёного цвета были удалены. Цвет раствора сменился на насыщенно синий, экстракция проводилась ещё в течение нескольких дней. Из экстракта были выделены сияющие кристаллы с поверхностью, переливающейся от тёмно-синего до золотисто-зелёного цвета. Кристаллы были промыты ацетоном и высушены в вакууме. Выход  $\sim 53\%$ .

Комплекс палладия  $Pd^{II}(^1L^{SQ})_2$ . К раствору лиганда  $H[{}^1L^{AP}]$  (1,2 мл,  $\sim 4,22$  ммоль) в абсолютном этиловом спирте (30 мл) был добавлен 1,1 мл  $Et_3N$  и  $Pd(CH_3CO_2)_2$  (0,45 г,  $\sim 2$  ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 мин. В результате был получен желто-коричневый раствор, к которому был добавлен 1М  $NaOCH_3/CH_3OH$  (0,18 мл). После перемешивания раствора в течение 30 минут на воздухе цвет реакционной смеси поменялся на темно-синий. После выпаривания до объема

5 мл образовавшийся микрокристаллический осадок был отфильтрован и промыт абсолютным спиртом, высушен в вакууме. Выход ~81%.

*Комплекс платины  $Pt^{II}(^1L^{ISQ})_2$ .* К раствору лиганда  $H[^1L^{AP}]$  (0,6 мл, ~2,11 ммоль) в абсолютном этиловом спирте (20 мл) был добавлен 1,1 мл  $Et_3N$  и  $PtCl_2$  (0,27 г, ~1 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при нагревании до  $60^\circ C$  в присутствии воздуха в течение 1 часа. В результате реакции был получен темно-синий раствор, упаривание которого с последующей кристаллизацией привело к образованию микрокристаллического осадка комплекса  $[Pt^{II}(^1L^{ISQ})_2]$ . Выход ~62%.

*Аминотиолатные комплексы никеля, платины и палладия* были синтезированы по методике [382].

*Синтез комплекса  $Ni(^2L_s^{ISQ})_2$*  проводили согласно методике, предложенной авторами [383]. К раствору *o*-аминотиофенола  $H[^7L_s^{AP}]$  (2,3 мл, ~8,44 ммоль) в абсолютном ацетонитриле (20 мл) по каплям прибавляли раствор  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (1,23 г, 4,25 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) при комнатной температуре. В течение часа из раствора образовался бежевый микрокристаллический осадок *цис*- $[Ni^{II}(^2L_s^{AP})_2]$ , который был растворен добавкой хлористого метилена (30 мл). К раствору был добавлен триэтиламин (1мл). Смесь перемешивалась при комнатной температуре на воздухе в течение одного часа, пока цвет раствора менялся на тёмно-синий. Упариванием растворителя под вакуумом был получен тёмно-синий микрокристаллический осадок *транс*-/*цис*- $[Ni^{II}(^2L_s^{ISQ})_2]$ , который был промыт холодным ацетонитрилом и высушен в вакууме. Выход 0,47г (~ 35%).

*Синтез комплексов  $Pd(^2L_s^{ISQ})_2$  (а) и  $Pt(^2L_s^{ISQ})_2$  (б)* проводили по методике, приведенной в работе [384]. *а)* К раствору *o*-аминотиофенола  $H[^2L_s^{AP}]$  (1,2 мл, ~4,22 ммоль) в абсолютном этиловом спирте (30 мл) прибавляли 1,1 мл  $NEt_3$  и  $Pd(CH_3CO)_2$  (0,45 г, 2 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при  $20^\circ C$  в течение 10 мин. Образовавшийся жёлто-коричневый осадок был оставлен в открытой ёмкости на воздухе на 4 дня. Затем желтый микрокристаллический *цис*- $[Pd^{II}(^2L_s^{AP})_2][NH(C_2H_5)_3][CH_3CO_2]$  (выход 0,34 г (24%)) был растворен в 20

мл метанола и смешан с эквимольным количеством  $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ . После тридцатиминутного перемешивания на воздухе реакционная смесь приобрела тёмно-синюю окраску, а образовавшийся тёмно-фиолетовый осадок *транс-цис*- $[\text{Pd}^{\text{II}}(2\text{L}_s^{\text{ISQ}})_2]$  двукратно промыт  $\text{CH}_3\text{OH}$  и высушен в вакууме. Выход  $\sim 91\%$ . б) К раствору *о*-аминотиофенола  $\text{H}[2\text{L}_s^{\text{AP}}]$  (0,6 мл,  $\sim 2,11$  ммоль) в абсолютном этиловом спирте (20 мл) был прибавлен  $\text{PtCl}_2$  (0,27 г, 1,0 ммоль) и триэтиламин (1,1 мл). Смесь нагревалась в течение часа при  $60^\circ\text{C}$ . Тёмно-синий осадок *транс-цис*- $[\text{Pd}^{\text{II}}27\text{L}_s^{\text{ISQ}})_2]$  был перекристаллизован из хлористого метилена. Выход  $\sim 62\%$ .

В спектрах ИК (диск KBr) помимо валентных колебаний NH-связей в диапазоне  $3298\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ , соответствующих координированным формам *о*-фенилендиаминов, зафиксированы валентные колебания C-S связей при  $680\text{-}600\text{ см}^{-1}$ ;  $1292\text{-}1270\text{ см}^{-1}$ .

*Дитиолатные комплексы никеля, палладия и платины* получали по методике [383].

*Комплекс  $\text{Ni}(3\text{L}_s^{\text{ISQ}})_2$* . В смесь 10 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  (в соотношении 10:1) был внесен лиганд 1,2-бензилдитиол в количестве 0,23 г (1,6 ммоль). К полученному раствору медленно приливали раствор  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,18 г, 0,76 ммоль) в этаноле (10 мл). Затем, к образовавшемуся раствору тёмно-зелёного цвета приливали раствор  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0,52 г, 1,6 ммоль) в этиловом спирте (10 мл). Через два часа отфильтровывали выпавший микрокристаллический осадок тёмно-зеленого цвета, который был перекристаллизован из ацетона. Выход  $\sim 47\%$ .

*Комплекс  $\text{Pd}(3\text{L}_s^{\text{ISQ}})_2$* . К смеси 10 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  (в соотношении 10:1) и 1,2-бензилдитиола в количестве 0,23 г (1,6 ммоль) медленно приливали раствор  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$  (0,28 г, 0,76 ммоль) в смеси  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  (1:1) этаноле (10 мл). Затем, к образовавшемуся раствору тёмно-зелёного цвета, прилили раствор  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0,52 г, 1,6 ммоль) в этиловом спирте (10 мл). Через два часа отфильтровали выпавший микрокристаллический осадок тёмно-синего цвета, который был перекристаллизован из хлористого метилена. Выход: 54%.

Комплекс  $Pt(^3L_s^{ISQ})_2$  был синтезирован по аналогичной методике синтеза  $Pd(^3L_s^{ISQ})_2$  с использованием  $Na_2PtCl_6$ . Выход: 62%.

В спектрах ИК (диск KBr) дитиолатных комплексов зафиксированы валентные колебания C-S связей при  $680-600\text{ см}^{-1}$ ;  $1292-1270\text{ см}^{-1}$ .

Карбоксилаты (пивалаты, малонаты) переходных металлов (Zn (II), Cu (II), Co (II), Ni (II)) представлены сотрудниками лаборатории «Химии координационных полиядерных соединений» Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова ИОНХ РАН.

### 3.1.2 Подготовка ионных жидкостей и растворителей

Ацетонитрил фирмы Ацетонитрил фирмы Fluka, «содержащий  $\leq 0,05\%$   $H_2O$  выдерживали в течение 1 сут. над безв.  $CaCl_2$ , затем в течение 2 сут. выдерживали над  $CaH_2$  («Acros», USA,  $\varnothing = 0,5 - 2\text{ мм}$ ), (10 г/л) до прекращения выделения  $H_2$ , далее  $CH_3CN$  декантировали и подвергали перегонке над свежей порцией  $CaH_2$  (5 г/л) и молекулярными ситами  $3\text{ \AA}$  с дефлегматором ( $l = 60\text{ см}$ ). Основную фракцию ( $81,6\text{ }^\circ\text{C}$ ) перегоняли в атмосфере аргона над  $P_2O_5$  (5 г/л) и молекулярными ситами, а далее – один раз над  $CaH_2$  [385].

Дихлорметан предварительно промывали конц.  $H_2SO_4$ , затем – водным раствором  $Na_2CO_3$  и дистиллированной  $H_2O$ . Затем  $CH_2Cl_2$  сушили в течение 1 сут. над  $CaCl_2$  и перегоняли над  $P_2O_5$ . Более чистый  $CH_2Cl_2$  ( $t_{кип} = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ) получали после перегонки азеотропной смеси с  $H_2O$  ( $t_{кип} = 38,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) и содержит 98,5%  $CH_2Cl_2$ . Повторную перегонку  $CH_2Cl_2$  проводили над свежей порцией  $P_2O_5$ , нанесенного на стекловату, или над  $LiAlH_4$  непосредственно перед употреблением [386].

Ионные жидкости: [1-Bu-4MePy]BF<sub>4</sub>, [1-Bu-3MeIm]BF<sub>4</sub>, фенил- [1-Bu-4MePy]BF<sub>4</sub> и [1-Bu-3MeIm]BF<sub>4</sub>) применяли готовые фирмы Sigma Aldrich.

Тетрафторборат N-бутилпиридиния [1-BuPy]BF<sub>4</sub>, получали по методике, приведенной в работе [387].

Регенерация ионных жидкостей. Ионные жидкости после контакта с модельными топливами и фракцией 180-350 подвергали регенерации с использованием вакуумной дистилляции. Для уменьшения риска отравления соединениями серы в систему добавлялся низкокипящий растворитель – ацетонитрил.

Регенерация ионной жидкости проводилась методом ступенчатой или дробной экстракции с использованием десятикратного количества ацетонитрила при температуре 70 °С и давлении 70 мбар.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что сернистые соединения при перегонке переходят из фазы ионной жидкости в ацетонитрил.

### 3.1.3. Подготовка электрохимического эксперимента

#### а) Подготовка фоновых электролитов

*Перхлорат тетра-*n*-бутиламмония.* К насыщенному водному раствору 8,4 г (25 ммоль) чистого *n*-Bu<sub>4</sub>NBr в 18 мл воды добавляли 2,1 мл (26 ммоль) конц. HClO<sub>4</sub> (70 - 72 %). Выпавший перхлорат отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход фонового электролита составил 8,0 г (94 %), *t*<sub>пл</sub> = 197 - 199 °С. После двойной перекристаллизации из смеси изопропиловый спирт – вода (1 : 1) получали очищенный *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> и высушивали его при 80 °С в течение 48 ч [388].

*Бромид тетра-*n*-бутиламмония* перекристаллизовывали из хлороформа, кристаллы промывали эфиром и сушили при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в течение 10 ч. Температура плавления 119 - 119,5 °С.

*Перхлорат натрия* безводный высушивали при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в течение 48 ч.

*Тетрафторборат тетра-*n*-бутиламмония* (*n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, «Aldrich» 99,99%) дважды перекристаллизации из H<sub>2</sub>O и высушивали при 100 °С в вакуумном шкафу в течение 48 ч.

б) Приготовление электропроводной водонепроницаемой диафрагмы для электрода сравнения

Пластиковую (или стеклянную) трубку с оплавленным концом ( $\varnothing$  2 мм) плотно набивали асбестом (крошка или нить марки «хч»), пропитывали раствором 0,07 М изопропилата алюминия с помощью вакуум-насоса. Далее трубку с асбестом в течение 1 ч выдерживали в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С. Затем асбестовое волокно аналогично пропитывали водой (для разложения изопропилата алюминия), снова высушивали и повторяли указанные операции 5 - 6 раз. Далее трубку с асбестом подсоединяли к электроду сравнения Ag/AgCl, пропитывали нас. раствором KCl и использовали для электрохимических исследований. Хлорсеребряный электрод необходимо хранить в нас. растворе KCl во избежание высыхания диафрагмы.

с) Методика получения сероводорода

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещали 150 г смеси, содержащей 70 г растертого чистого парафина, 50 г порошкообразной серы и 30 г измельченного волокнистого асбеста. Далее смесь нагревали на песчаной бане, помещенной на плитке с закрытой спиралью, медленно до 120 °С (температура плавления серы), затем до 250 - 300 °С, регулируя скорость выделения газа. Газоотводную трубку, помещенную в круглодонную колбу, соединяли с колбой, содержащей органический растворитель ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), для насыщения сероводородом. Для получения сухого  $\text{H}_2\text{S}$  асбест предварительно прокаливали в муфельной печи при 500 °С в течение 2 - 3 ч [389]. Концентрация полученного насыщенного раствора сероводорода в  $\text{CH}_3\text{CN}$  составляет  $C = 0,001$  г/л.

Для анализа чистоты  $\text{H}_2\text{S}$ , полученного описанным выше способом, использовали в качестве стандарта сероводород фирмы «Рикэн кэйки точный инструмент КО., ЛТД» (ампулы по 1,2 мг, Япония). В герметичную резиновую емкость с газоотводной трубкой, опущенной в колбу с  $\text{CH}_3\text{CN}$ , помещали 6 ампул с газообразным  $\text{H}_2\text{S}$ , резким ударом разбивали их и



насыщали растворитель сероводородом. Далее проводили измерение потенциала окисления  $H_2S$  на Pt-аноде, в  $CH_3CN$ , на фоне  $n-Bu_4NClO_4$ , относ.  $Ag/AgCl/KCl$  нас. методом циклической вольтамперометрии. Потенциал окисления  $H_2S$  данных условиях равен  $E_{па} = 1,6$  В.

д) Определение концентрации сероводорода, тиолов и сульфанов

*Методом циклической вольтамперометрии.* Электрохимический способ количественного определения сероводорода, алкантиолов в органических растворителях ( $CH_3CN$ , ДМФА,  $CH_2Cl_2$ ) [390-391], разработанный в нашей лаборатории, основывается на способности серосодержащих соединений  $RSH$  ( $R = H, Alk, HS_n$ ) к одноэлектронному окислению до катион-радикалов. Зависимость величины тока ( $I_{па}$ , мкА) пика окисления соединений  $RSH$  ( $R = H, Alk, HS_n$ ) от их концентрации в электрохимической ячейке ( $C, M$ ) имеет прямолинейный вид  $I_{па} = f(C)$ .

Количественное определение серосодержащих соединений  $RSH$  ( $R = H, Alk, HS_n$ ) осуществляли следующим образом. Для снятия ЦВА использовали бездиафрагменную трехэлектродную ячейку ( $V_1 = 10$  мл), сопряженную с потенциостатом IPC-Pro. Аналоговая компенсация омических потерь с помощью потенциостата предусмотрена для проведения электрохимических измерений в неводных средах. В качестве рабочего электрода применяли платиновый электрод ( $\varnothing = 1$  мм или  $\varnothing = 2$  мм). Электрод сравнения –  $Ag/AgCl/KCl$  нас. с водонепроницаемой диафрагмой, вспомогательный электрод – платиновая пластина ( $S = 70$  мм<sup>2</sup>). В качестве фоновой соли применяли  $n-Bu_4NClO_4$ .

В электрохимическую ячейку помещали растворитель ( $CH_3CN$ , ДМФА,  $CH_2Cl_2 - V_2 = 2$  мл), далее добавляли  $n-Bu_4NClO_4$  (0,1 М) и в течение 20-30 мин продували аргоном (осч) для удаления следов кислорода. Затем вводили микрошприцом неизвестную концентрацию  $C_x$  серосодержащего соединения  $RSH$  ( $R = H, Alk, HS_n$ ), причем в случае  $H_2S$  и  $H_2S_n$  исследуемая проба представляла собой раствор реагентов в растворителе ( $CH_3CN$ , ДМФА,  $CH_2Cl_2$ ), который получали в результате предварительного насыщения

растворителя сероводородом или экстрагирования сульфанов из газовой серы.

Далее снимали ЦВА окисления серосодержащего соединения RSH ( $R = H, Alk, HS_n$ ) в диапазоне потенциалов (-1,0) В - 2,0 В и фиксировали анодные пики при соответствующих значениях  $E_{па}$ . Измеряли величину тока пика анодного и, пользуясь калибровочной зависимостью, находили соответствующее значение концентрации  $C_x$  реагентов RSH ( $R = H, Alk, HS_n$ ) в объеме раствора  $V_2$ . Калибровочный график строили по заведомо известным концентрациям серосодержащих соединений RSH ( $R = H, Alk, HS_n$ ) в органическом растворителе в диапазоне концентраций  $10^{-4} - 10^{-2}$  М. Точность определения концентрации соединений электрохимическим способом составляет 3 - 5 %. Чувствительность метода – 10 мг/1 м<sup>3</sup>.

*Определение содержания сероводорода потенциометрическим методом.*

Потенциометрическое титрование растворов сероводорода и тиолов в органических растворителях  $CH_3CN$  ( $CH_2Cl_2$ ) проводили с помощью индикаторного сульфидсеребряного электрода [391]. Устанавливали значение начального потенциала электрода  $Ag/Ag_2S$  в присутствии  $H_2S$  – в диапазоне (-750) - (-500) мВ, алкантиолов – в области значений (-350) - (-180) мВ.

Рабочую поверхность электрода  $Ag/Ag_2S$  предварительно обрабатывали тонкой шлифовальной бумагой, обезжиривали 95%-м этиловым спиртом и сульфировали в растворе следующего состава: 5 см<sup>3</sup> раствора  $Na_2S$ , 90 мл 95%-го  $C_2H_5OH$ , насыщенного безв. уксуснокислым натрием. К указанному раствору при постоянном перемешивании приливали по каплям свежеприготовленный 0,1 М раствор  $AgNO_3$  ( $V=10$  мл) в течение 15 мин. Сульфидсеребряный электрод вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, зачищали поверхность фильтровальной бумагой и далее операции повторяли 3-4 раза.

Затем в стеклянный стакан приливали смесь растворителей (фон): 2,7 г раствора ( $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ ), 20 мл  $H_2O$ , 600 мл  $C_3H_7OH$  и 400 мл толуола. Добавляли пробу раствора  $H_2S$  в  $CH_3CN$  или алкантиола, опускали в стакан

электроды (индикаторный – Ag/Ag<sub>2</sub>S и электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl нас.) и перемешивали раствор в течение 5 мин.

После измерения начального значения потенциала проводили титрование пробы раствором азотнокислого серебра (0,01 N) при помощи бюретки ( $V_{\text{титранта}} = 0,1$  мл). Далее определяли «скачок» потенциала (E), строили графическую зависимость  $E = f(V_{\text{титранта}})$ , измеряли значение потенциала (при изменении  $\leq 30$  мВ/мин) в точке эквивалентности и определяли концентрацию H<sub>2</sub>S в CH<sub>3</sub>CN (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### **3.2. Методы физико-химического анализа, использованные при проведении исследований**

#### **3.2.1. Электрохимический эксперимент**

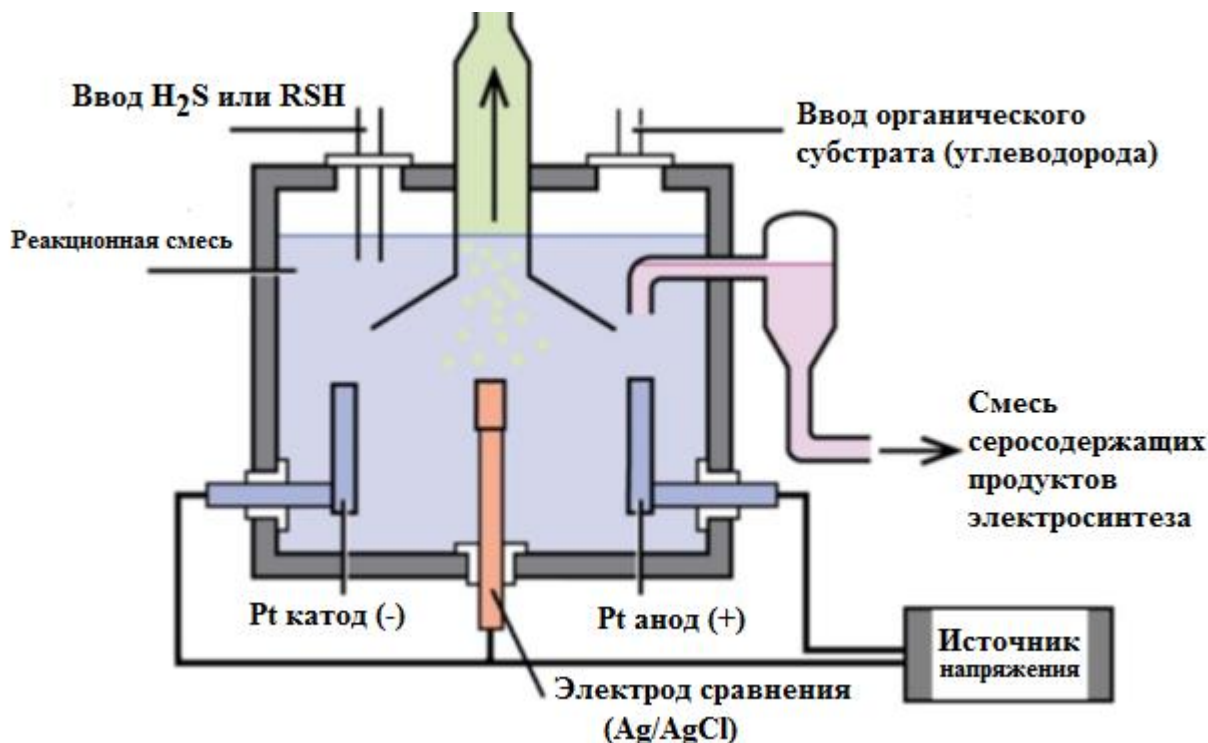
а) Циклическая вольтамперометрия. Для проведения электрохимических экспериментов использовали метод циклической вольтамперометрии и препаративного электросинтеза. Вольтамперометрические исследования проводили на потенциостате “VersaSTAT 3” (США) и потенциостате IPC-Pro (Россия). Все эксперименты проводились в трехэлектродной бездиафрагменной ячейке с предварительным деаэрированием исходных растворов током аргона. Для регистрации циклических вольтамперограмм применяли рабочий платиновый электрод (Pt стационарный диск,  $d = 2$  мм) или стеклоуглеродный электрод ( $d = 2$  мм). Вспомогательный электрод – платиновая пластина ( $S = 70$  мм<sup>2</sup>), электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl с водонепроницаемой диафрагмой. Фоновый электролит – 0,1М *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, высушенный в вакууме в течение 48 ч при 50 °С. Скорость развертки потенциала 0,2 В·с<sup>-1</sup>.

Определение числа переносимых электронов в ходе электрохимической реакции проводили микрокулонометрически на потенциостате “VersaSTAT 3”, либо путем сравнения со стандартом – ферроценом, окисление которого в неводных средах является идеально обратимым процессом, так как соблюдаются критерии:  $\Delta E = E_{\text{па}} - E_{\text{пк}} = 0,058$  В, где  $E_{\text{па}}$  – потенциал пика

анодного,  $E_{\text{пк}}$  – потенциал пика катодного) и отношение  $I_{\text{па}}/I_{\text{пк}}=1$ , причем  $I_{\text{па}}$  – ток пика анодного,  $I_{\text{пк}}$  – ток пика катодного.

б) Микроэлектролизы проводили в трехэлектродной ячейке ( $V = 10$  мл) при рабочих концентрациях субстратов ( $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на потенциостатах ПИ-50-1.1 и “VersaSTAT 3” на платиновых электродах ( $S = 32$  мм<sup>2</sup>), либо платиновом сетчатом аноде ( $S = 3.3$  см<sup>2</sup>) в потенциостатическом режиме в инертной среде. В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод Ag/AgCl/KCl с водонепроницаемой диафрагмой, вспомогательный электрод – платиновая пластинка, фоновый электролит –  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  (0,1 М). Рабочий потенциал электролиза в электросинтезах с сероводородом составлял 1,7 В; с тиолами 1,8 В.

На рис. 2.55 представлена схема трехэлектродной ячейки, которая применялась для регистрации циклических вольтамперограмм.



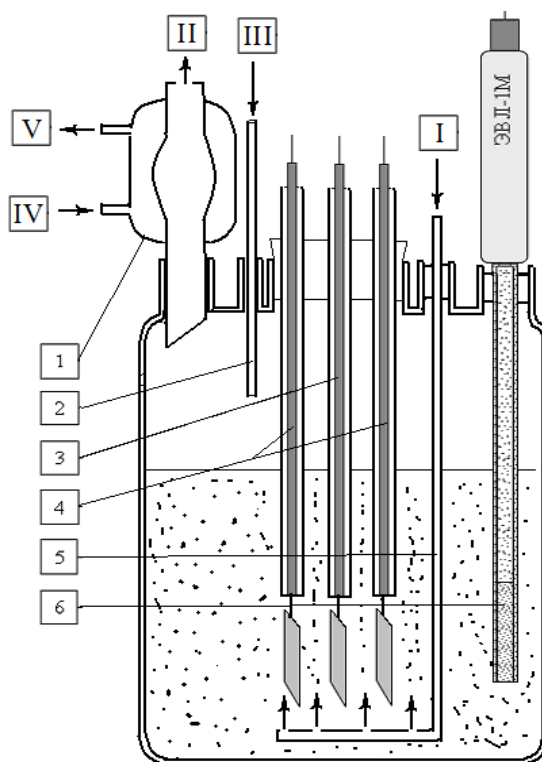
**Рисунок 2.55** – Схема ячейки для электрохимических исследований методом ЦВА:

Время проведения микроэлектролиза – 1,5 - 4 ч. После окончания электролиза смесь продуктов реакции дегазировали аргоном (ОЧ) в течение 10

- 15 мин для удаления следов сероводорода и регистрировали ЦВА полученных органических соединений серы.

б) Препаративный электролиз.

Для проведения препаративного электросинтеза (3 ч) использовали бездиафрагменный трехэлектродный электролизер ( $V=100$  мл) и платиновые электроды (пластины,  $S_{эл}=300$  мм<sup>2</sup>), скорость подачи  $H_2S$  –  $60$  ч<sup>-1</sup> (рис. 2.56). Электролизер оснащен обратным холодильником и барботером. В электролизер помещали растворитель ( $V = 70$  мл), фоновый электролит ( $0,1$  М  $n-Bu_4NClO_4$ ) и субстрат ( $V = 30$  мл). Постоянную подачу  $H_2S$  регулировали газовым расходомером ( $2 - 3$  л/ч). Для конденсации легко летучих органических субстратов с низкими температурами кипения использовали систему охлаждения для их рециркуляции и уменьшения потерь. Время электросинтеза составляло  $4 - 10$  ч.



**Рисунок 2.56** – Схема ячейка для проведения электролиза в токе реагента: 1 – обратный холодильник; 2 – капилляр для подачи инертного газа; 3 – рабочий электрод; 4 – вспомогательный электрод; 5 – барботер для ввода реагента; 6 – электрод сравнения. I-реагент; II-смесь непрореагировавшего реагента с инертным газом; III- инертный газ; IV, V- вода.

После окончания электролиза смесь продуктов реакции дегазировали аргоном (оч) в течение 20 мин для удаления сероводорода, далее обрабатывали гексаном для осаждения фонового электролита, который затем отфильтровывали, а смесь разделяли фракционной перегонкой в токе аргона и в вакууме.

Для синтезов с циклоалканами мольное соотношение циклоалкан/тиол/сероводород составляло 1:2:5. После окончания электролиза реакционную смесь дегазировали в токе аргона ( $v=10 \text{ ч}^{-1}$ ) для удаления сероводорода в течение 30 мин. После электросинтеза фоновый электролит осаждали гексаном. Синтезированные органические производные серы выделяли трехступенчатой экстракцией гексаном, далее экстракт концентрировали в вакууме и затем контролировали их содержание различными методами физико-химического анализа.

#### в) Электрохимический эксперимент в ионных жидкостях

Ионные жидкости для проведения электрохимических экспериментов использовали без фоновых электролитов.

В работе применен способ уменьшения вязкости за счет снижения межйонного взаимодействия в результате разбавления апротонным растворителем. Для определения оптимального соотношения растворитель/ИЖ были проведены электрохимические исследования с использованием ферроцена, как стандартного соединения в электрохимических исследованиях органических соединений. Для изучения зависимости высоты тока ферроцена от разбавления ИЖ использован полярный органический растворитель - ацетонитрил. Для обеспечения иммобилизации ферроцена в ионной жидкости смесь предварительно была нагрета до  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем охлаждена до комнатной температуры. Добавление ацетонитрила к ионной жидкости приводит к росту электрохимической чувствительности реакционной среды и делает ионную жидкость менее вязкой  $18 \text{ мкА (200 мкл)} \rightarrow 42,5 \text{ мкА (400 мкл)} \rightarrow 60 \text{ мкА (1000 мкл)}$ . При добавлении

ацетонитрила по 100 мкл потенциал окисления меняется незначительно в положительную сторону 0,001-0,002 мВ.

Оптимальные соотношения для проведения электрохимических исследований в среде ионной жидкости [1-Bu-3-MeIm]BF<sub>4</sub>:CH<sub>3</sub>CN составляет 1:1 на Pt – электроде.

### **3.2.2. Микроволновой синтез органических производных серы**

Синтез органических соединений серы проводили в лабораторном микроволновом реакторе CEM Focused Microwave Synthesis System, модель Discover (USA), в контролируемых условиях за счет сопряжения реактора с IBM. Реакционные смеси субстратов (углеводородов) и сернистых реагентов (сероводорода, тиолов) помещали в стеклянные сосуды объемом от 5-10 мл.

Значения мощности микроволнового облучения, продолжительности синтеза, предельного давления и температуры нагрева реакционной смеси устанавливали непосредственно на сенсорной панели управления реактора. Мощность облучения варьировали в диапазоне 100-300 Вт, продолжительность синтеза – 10-40 мин.

Полученные в ходе микроволнового синтеза органические производные серы выделяли из реакционной смеси трехступенчатой экстракцией гексаном, далее экстракт концентрировали в вакууме и затем контролировали их содержание различными методами физико-химического анализа.

### **3.2.3. Проведение рентгенофлуоресцентных анализов на содержание серы и металлокомплексов переходных металлов**

Для количественного определения содержания кристаллической серы, образующейся в качестве побочного продукта в реакциях H<sub>2</sub>S и сульфанов с органическими соединениями, а также металлокомплексов, нанесенных на адсорбенты, использовали сканирующий рентгенофлуоресцентный спектрометр «VRA-30» (Carl Zeiss, Jena, Германия).

Полученный при прямом окислении  $H_2S$  ( $H_2S_n$ ) на Pt-аноде, а также в результате их окисления о-бензохинонами или катион-радикалами органических электромедиаторов осадок молекулярной серы предварительно отфильтровывали. Далее серу на бумажном фильтре высушивали на воздухе в течение 24 ч, при 298 К. Бумажный фильтр с серой помещали на инертную подложку и устанавливали в кювету.

Для количественного определения на поверхности оксида алюминия или силикагеля молекулярной серы, образующейся в реакциях сероводорода с органическими соединениями в гетерогенных условиях, исследуемый образец дезактивированного носителя таблетировали с KBr. Аналогично осуществляли пробоподготовку для установления количественного содержания металлокомплексов с парамагнитными лигандами на поверхности выбранных типов носителей после их модифицирования.

Образец подвергали действию первичного излучения рентгеновской трубки с Rh-анодом ( $U = 30$  кВ,  $I = 30$  мА) и коллиматором, обеспечивающим большую разрешающую способность по спектральным линиям, с использованием проточного газового (смесь аргона и метана) детектора. Регистрацию спектров производили на диаграммной бумаге самописца. Высота полученных пиков пропорциональна концентрации элементов в образце. Сравнение производили с предварительно изготовленными эталонами при заведомо известных концентрациях определяемых элементов.

Общее содержание серы в смеси полученных в ходе электро- и препаративного синтеза органических соединений серы определяли методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с помощью энергодисперсионного анализатора серы в углеводородной среде «АСЭ - 1» (НПП «Буревестник»).

Прибор предварительно был откалиброван в двух диапазонах (0 - 0.1 % мас., 1 - 5 % мас.) с помощью серии стандартных образцов (ГСО) массовой доли серы в минеральном масле. Частота следования импульсов определенной амплитуды соответствует содержанию серы в образце.



### 3.2.4. Проведение хроматографических анализов

*а) Идентификация полученных органических соединений серы методом хромато-масс-спектрометрии*

Анализ смеси продуктов реакции проводили методом газовой хроматомасс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с детектором (EI, 70 эВ). Капиллярная колонка SPB-1 SULFUR (30 м × 0.32 мм),  $t_{\max}=320$  °С. Газ-носитель – гелий. Температурный режим колонки программировали в диапазоне от 30 до 280 °С.

а) В масс-спектрах продуктов взаимодействия тиолов с циклоалканами и циклоалкенами фиксировали молекулярные ионы  $m/z$  ( $I$ , %):

$C_5H_9SH$  ( $m/z = 102$  (M+, 40), 75 (15), 69 (100), 53 (20), 41 (60));

$C_6H_{11}SH$  ( $m/z = 116$  (M+, 25), 83 (23), 67 (40), 55 (100), 45 (20));

$C_7H_{13}SH$  ( $m/z = 130$  (M+, 20), 97 (35), 81 (50), 67 (45), 55 (100), 39 (30));

$C_8H_{15}SH$  ( $m/z = 144$  (M+, 15), 142 (25), 110 (25), 82 (40), 69 (100), 55 (35), 41 (35));

$(C_5H_9)_2S_2$  ( $m/z = 202$  (M+, 11), 134 (21), 69 (100));

$(C_6H_{11})_2S_2$  ( $m/z = 230$  (M+, 14), 147 (16), 83 (100), 55 (27));

$(C_7H_{13})_2S_2$  ( $m/z = 260$  (M+, 13), 163 (17), 130 (10), 97 (100));

$n-C_4H_9SC_5H_9$  ( $m/z = 159$  (M+, 48), 134 (26), 115 (23), 91 (20), 82 (100), 67 (78), 53 (20), 41 (68));

$n-C_4H_9SC_6H_{11}$  ( $m/z = 172$  (M+, 52), 129 (18), 115 (32), 91 (20), 82 (100), 67 (78), 55 (75), 41 (66)).

$n-C_4H_9S_2C_5H_9$  ( $m/z = 191$  (M+, 44), 122 (49), 115 (42), 91 (20), 87 (5), 67 (78), 57 (100), 41 (33));

$t-C_4H_9S_2C_6H_{11}$  ( $m/z = 204$  (M+, 56), 126 (18), 115 (27), 91 (20), 87 (8), 67 (78), 57 (100), 41 (66)).

Идентификацию продуктов реакции сероводорода и алкантиолов с олефинами и ароматическими соединениями в присутствии катион-радикалов электромедиаторов проводили с помощью прибора «Hewlett Packard» (Agilent

Technologies 6890N GC System) с масс-селективным детектором (MSD, Agilent Technologies 5973 Network). Обработка данных осуществлялась персональным компьютером IBM с программным обеспечением «Instrument Control».

Разделение смеси полученных продуктов реакции проводили с использованием капиллярной колонки HP-5MS ( $l = 30$  м,  $\varnothing = 0,25$  мм, 5% фенилметилсилоксана) при энергии ионизации 70 эВ. Хроматографирование проводили в режиме линейного программирования температуры в диапазоне 35 - 300 °C ( $v = 4$  °C/мин). Температура в камере ионизации – 230 °C, газ-носитель – гелий.

Перед съемкой спектров хроматографическую колонку предварительно кондиционировали. Сканирование детектором MSD приводит к получению масс-спектров, отображающих зависимость интенсивности излучения от отношения  $m/z$ . Для расшифровки масс-спектров использовали программу «Enhanced Data Analysis» в режиме Scan, включающую систему масс-спектров (AMDIS) и библиотеку масс-спектров (NIST, США).

б) ГЖХ-Анализ сернистых соединений, полученных электролизом в ионных жидкостях, 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.

#### *Регистрация спектров ЭПР*

Снятие ЭПР-спектров кристаллов дитиолатного комплекса никеля и его раствора в ДМФА регистрировали с помощью спектрометра «Bruker ER 200 D-SRC», снабженного двойным резонатором ER 4105 DR ( $\nu = 9.5$  ГГц) и термоконтроллером ER 4111 VT при 298 К. В качестве стандарта при

определении  $g$ -фактора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ,  $g = 2.0037$ ).

### **3.3. Проведение экспериментов по удалению сероводорода и тиолов адсорбционными методами**

а) Применение ацетатов металлов в качестве модификаторов диоксида кремния.

Эксперимент проводили на силикагеле, модифицированном ацетатами переходных металлов Zn (II), Co (II), Cu (II), при атмосферном давлении и температуре окружающей среды. В качестве носителя использовали промышленный силикагель марки Alfa Aesar с размером пор 6 нм. Модификаторами являлись коммерчески доступные реагенты: цинк (II) уксуснокислый, 2-водный, марки «Реахим» (хч, ГОСТ 5823-78); кобальт (II) уксуснокислый, 4-водный марки «Экрос» (ч, ГОСТ 5861-79); медь (II) уксуснокислую марки «НеваРеактив» (чда, ГОСТ 5852-79).

Модификацию силикагеля ацетатами Zn (II), Co (II), Cu (II) осуществляли методом пропитки, при воздействии ультразвука, по описанной ранее методике [393]. В течение 24 часов силикагель подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при 100°C. Для модификации силикагеля применяли водные растворы солей металлов (1% мас.). Для подавления гидролиза добавляли по 0,2 мл уксусной кислоты. Пропитанный силикагель помещали в ультразвуковую ванну с мощностью генератора 180 Вт и рабочей частотой 40 кГц, для интенсификации диффузии раствора ацетатов металлов в пористую структуру носителя. Оптимальное время ультразвуковой обработки составляло 50, 150 и 180 минут для ацетата цинка (II), кобальта (II) и меди (II) соответственно. Модифицированный силикагель выдерживали в вакуумном сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 120°C.

Эксперименты по адсорбционной сероочистке модельных смесей проводили на лабораторной проточной установке, представляющей собой три стеклянных последовательно расположенных адсорбера. В адсорбер

цилиндрического типа помещали 5 г модифицированного силикагеля. В качестве углеводородной смеси использовали гексан, модельный аналог бензиновой фракции и реальную бензиновую фракцию 62-180°C газоконденсатного сырья Астраханского ГПЗ филиала ООО "Газпром переработка". Углеводородную смесь ( $V = 60 \text{ см}^3$ ), с исходным содержанием общей серы 100 ppm, подавали со скоростью 0,9 ч<sup>-1</sup>. Содержание общей серы в исходной и очищенной модельной смеси определяли методами энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе серы АСЭ-1 и циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате «IPC-Pro».

б) Применение пивалатов и малонатов переходных металлов для модификации носителя

Для подбора наиболее оптимального диоксида кремния, обладающего максимальным поглощением кислых сернистых компонентов модельного топлива, использовали силикагели марки Sigma-Aldrich и Alfa Aesar с размером пор 2,2, 3, 6, 9 и 15 нм.

*Приготовление адсорбента.* Модификацию силикагеля карбоксилатами Zn (II), Cu (II), Co (II), Ni (II) осуществляли методом пропитки под воздействием ультразвука. В течение 24 ч силикагель подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при 100°C. Для модификации силикагеля применяли 1% масс. раствор солей металлов в изопропиловом спирте. Раствор модификатора и силикагель помещали в ультразвуковую ванну с мощностью генератора 180 Вт и рабочей частотой 40 кГц, что необходимо для интенсификации диффузии раствора карбоксилатов в пористую структуру носителя. Оптимальным временем обработки ультразвуком раствора модификатора в присутствии носителя является 90 мин, дальнейшее увеличение продолжительности данной операции нецелесообразно ввиду незначительного эффекта. Модифицированный таким образом силикагель сушили на воздухе 24 часа. После удаления растворителя адсорбент

выдерживали в вакуумном сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 100<sup>0</sup>С.

*Методы контроля содержания металлов на носителе.* Контроль за степенью удерживания полимерных карбоксилатов переходных металлов (Zn, Cu, Co, Ni) на носителе осуществляли методами пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (атомно-адсорбционный спектрометр повАА 300, Analyticjena AG) и фотометрически. Количественное определение металлов проводили в стандартных для каждого элемента условиях путем обжига проб с последующим разложением остатка смесью кислот.

Фотометрическое определение проводили с использованием спектрофотометра ПЭ-5300В при длине волны  $\lambda = 540$  нм в слабокислой среде в присутствии сульфарсазона (плюмбона), необходимого для комплексообразования с ионами  $Zn^{++}$ .

*Эксперименты по адсорбционной сероочистке модельных смесей* проводили на лабораторной проточной установке при атмосферном давлении и температуре окружающей среды. В стеклянный адсорбер цилиндрического типа помещали 15 г модифицированного силикагеля с плотным насыпным слоем. Для оценки влияния карбоксилатов переходных металлов (Zn, Cu, Co, Ni) на степень очистки топлива от сернистых соединений использовали индивидуальные углеводороды (гексан, гептан) и модельную смесь углеводородов, представляющих собой аналог по составу бензиновых фракций. Модельную углеводородную смесь ( $V = 60$  см<sup>3</sup>) с исходным содержанием общей серы 50 и 100 ppm подавали в адсорбер с объёмной скоростью подачи смеси 0,9 ч<sup>-1</sup>. Содержание общей серы в исходной и очищенной модельной смеси определяли методами энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (АСЭ-1-ГОСТ Р51947-2002) и циклической вольтамперометрии. Эксперимент проводили в одинаковом режиме для всех адсорбентов при использовании в качестве модификаторов силикагеля различных карбоксилатов переходных металлов.

*Эксперименты по исследованию равновесной адсорбции* серосодержащей модельной смеси на модифицированном карбоксилатами металлов (Zn, Cu, Co, Ni) силикагеле проводили в диапазоне температур от 0 до 80°C. Модифицированный силикагель (50 см<sup>3</sup>) взвешивали и помещали в коническую колбу с притертой крышкой. К навеске адсорбента приливали модельную углеводородную смесь (V = 75 см<sup>3</sup> (~60 г)) с исходным содержанием общей серы около 100 ppm, затем колбу закрывали и помещали в термостат до установления адсорбционного равновесия на 3 час., после чего смесь декантировали и анализировали. Содержание общей серы в исходной и очищенной модельной смеси определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (АСЭ-1-ГОСТ Р51947-2002). Эксперимент проводили в одинаковом режиме для всех адсорбентов.

*Определение равновесной адсорбции.* Эффективность адсорбции серосодержащих соединений из модельных топлив на модифицированном силикагеле можно оценить, исследуя адсорбцию в равновесном режиме. Исследование адсорбции в равновесном режиме обеспечивает нахождение максимального количества адсорбированного вещества и позволяет рассчитать термодинамические параметры адсорбции в небольшом интервале температур, в котором они считаются неизменными. В условиях достаточно продолжительного контакта адсорбтива с поверхностью адсорбента состояние системы очень близко к равновесию. Глубина очистки, достигнутая в процессе формирования адсорбционного равновесия, соответствует максимальной эффективности адсорбции серосодержащих соединений из данной смеси для конкретного адсорбента.

*Эксперименты по исследованию равновесной адсорбции* серосодержащих соединений модельного топлива на модифицированном карбоксилатами металлов (Zn, Cu, Co, Ni) силикагеле проводили в диапазоне температур от 20 до 80°C. Модифицированный силикагель (50 см<sup>3</sup>) взвешивали и помещали в коническую колбу с притертой крышкой. К навеске

адсорбента приливали модельное топливо ( $V = 75 \text{ см}^3$  (~60 г)) с исходным содержанием общей серы около 100 ppm, затем колбу закрывали и помещали в термостат до установления адсорбционного равновесия на 3 часа, после чего смесь декантировали и анализировали. Содержание общей серы в исходном и очищенном модельном топливе определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Эксперимент проводили в одинаковом режиме для всех адсорбентов.

Для расчета адсорбционной способности модифицированного адсорбента использовали следующие формулы (2.53):

Эффективность адсорбции ( $\varphi$ , %):

$$\varphi = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \quad (2.53)$$

где  $C = C_0 - C_1$ , (мг/кг),  $C_0$  – начальная концентрация общей серы в топливе, ppm (мг/кг),  $C_1$  – концентрация остаточного содержания общей серы в очищенной модельного топлива, ppm (мг/кг),  $C$  – концентрация адсорбированной общей серы (по отношению к массе топлива, т.е.  $C = m(S)M$ , мг/кг,  $M$  – масса топлива, кг;  $m(S)$  – масса общей серы, мг.

Расчёт адсорбции ( $a$ , мг/кг) (2.2):

$$a = \frac{C \cdot M}{m_{\text{адс}}}, \quad (2.54)$$

$m_{\text{адс}}$  – масса адсорбента, г.

### ***Определение удельной поверхности***

Удельная поверхность ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) образцов измерялась методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0,05-0,25 (АТХ-06, КАТАКОН, Россия). Образцы дегазировались в токе азота (1 атм) при 200°C в течение 1 часа.

Текстурные характеристики модифицированных образцов определяли в ИОНХ РАН им. Курнакова (Б. Полученные результаты представлены в

таблице 2.43. Так как во всех случаях носителем являлся силикагель ( $\text{SiO}_2$ ), для идентификации адсорбентов использованы названия модификаторов – карбоксилаты переходных металлов Zn (II), Co (II), Cu (II), Ni (II).

**Таблица 2.43** - Удельная площадь поверхности модифицированных адсорбентов

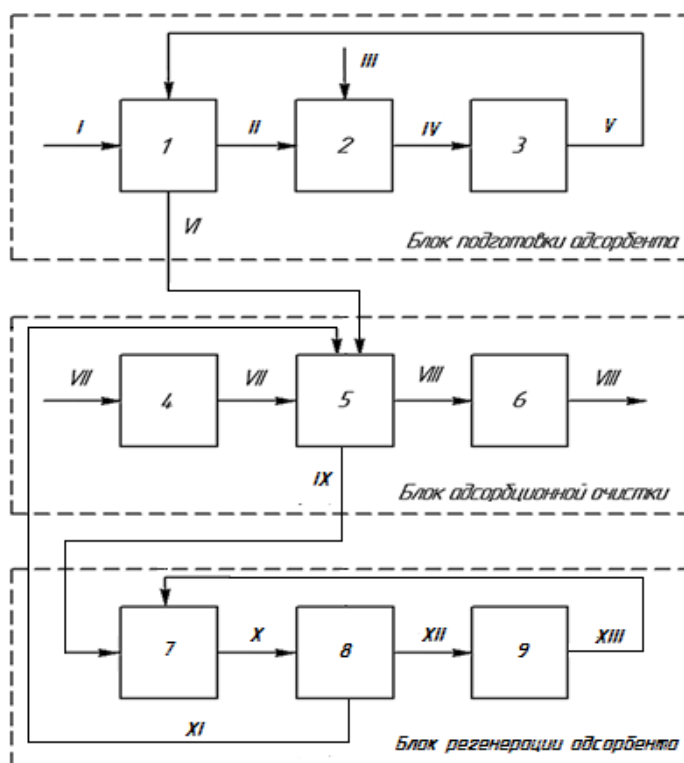
<b>Адсорбент</b>							
	$\text{Zn(Piv)}_2$	$\text{Co(Piv)}_2$	$\text{Cu(Piv)}_2$	$\text{Ni(Piv)}_2$	$\text{Zn(Ac)}_2$	$\text{Co(Ac)}_2$	$\text{Cu(Ac)}_2$
$S_{\text{уд}}$ (ВЕТ), $\text{м}^2/\text{г}$	500	640	500	580	390	400	380

### 3.4 Блок-схема лабораторной установки адсорбционной сероочистки

На рисунке 2.57 представлена блок-схема установки адсорбционной сероочистки модельного топлива с использованием в качестве адсорбента силикагеля, модифицированного карбоксилатами переходных металлов Zn (II), Co (II), Ni (II) и Cu (II).

I – силикагель; II – осушенный силикагель; III – раствор карбоксилатов металлов; IV – пропитанный силикагель; V – модифицированный силикагель; VI –высушенный модифицированный силикагель; VII – модельное топливо; VIII – очищенное модельное топливо; IX - насыщенный адсорбент; X- адсорбент после десорбции серосодержащих соединений; XI - регенерированный адсорбент; XII - растворитель на восстановление; XIII - очищенный растворитель.





**Рисунок 2.57** – Блок-схема установки адсорбционной сероочистки модельного топлива

1 – сушильная камера; 2 – секция пропитки силикагеля; 3 – аппарат ультразвуковой обработки;

4 – узел ввода сырья; 5 – адсорбер; 6 – резервуар сбора очищенного модельного топлива; 7- секция экстракции адсорбата; 8- сушильная камера (секция активации поверхности); 9- секция очистки растворителя

Предложенная блок-схема процесса адсорбционной сероочистки включает в себя стадии: подготовки адсорбента, адсорбционной очистки и регенерации адсорбента.

Блок подготовки адсорбента включает в себя сушку силикагеля в течение 24 часов в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С с последующей его пропиткой раствором карбоксилатов металлов.

Далее модифицированный и предварительно высушенный силикагель загружается в адсорбер. Процесс проводят при температуре 25°С и атмосферном давлении. Модельное топливо со скоростью 0,9 ч<sup>-1</sup>, поступает в

адсорбер сверху вниз. По окончании цикла адсорбции поток очищенного модельного топлива поступает в приёмную ёмкость.

Блок регенерации адсорбента состоит из стадий десорбции серосодержащих соединений (экстракции адсорбата) и активации поверхности. Регенерированный растворитель возвращается в адсорбер на стадию адсорбционной очистки. Загрязнённый растворитель направляется на очистку методом дистилляции и возвращается на стадию экстракционной очистки адсорбента.

### 3.5. Теоретические исследования. Квантовохимические расчеты

Квантово-химические расчеты проводились методом функционала плотности, с использованием программы Gaussian 09 и функционала плотности (функционал BLYP, базис 6-31G(d,p)) с полной оптимизацией геометрии структур. Энергетические эффекты модельных реакций ( $\Delta H$ ), включая энергии адсорбции, рассчитывали по разности полных энергий конечных и начальных структур. Фрагмент структуры поверхности силикагеля моделировали с помощью кластера состава  $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}_6$ . Кристаллическая структура  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , для моделирования адсорбционных комплексов и расчета энергий реакций, взята из Кембриджской Кристаллографической Базы Данных CCDC [!!] (Cambridge Crystallographic Data Center). Учет влияния органического растворителя осуществляли на основе модели поляризованного континуума (PCM).

#### *Построение логико-информационных моделей*

В рамках настоящего исследования разработана методика построения логико-информационной модели химико-технологической системы на примере поиска технологического решения как основы производственного процесса органических соединений серы. Технологический процесс характеризуется варьированием использования специфических физических объектов, каждому из которых соответствует определенный информационный

поток. Разработанный стандарт IDEF1 использован в данной работе в качестве инструмента для анализа и изучения взаимосвязей между технологическими потоками на производстве органических производных серы. К отличительным свойствам методологии IDEF1 относят широко развитую модульность, позволяющую эффективно выявлять и корректировать разрабатываемую технологию на протяжении всего этапа ее моделирования [393-394].

## 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 эквимольярной 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 углеводов 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]BF<sub>4</sub>) соединения, обладающие антиоксидантной и СОД-протекторной активностью.

## Список литературы

1. Peric B. M., Marti E., Sierra J., Cruanas R., Garau M. A. / «Green chemistry: ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids»// Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II, Transworld Research Network, Kerala, India, Chapter 6, 2012. - P. 89-113.
2. Yu. F., Liu. C., Yuan B., Xie P. / Energy-efficient extractive desulfurization of gasoline by polyether-based ionic liquids.// Fuel, 2016.- V. 177P. 39-45.
3. Gao J., Meng, H. Lu, Zhang H., Li C. /A carbonium pseudo ionic liquid with excellent extractive desulfurization performance // Al Ch E J, 2013. – V. 59. - P. 948-58.
4. Antje R., Hansmeier G. Wytze Meindersma and André B. / Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids // Green Chemistry, 2011. – V.13. – P.1907.
5. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A. and Koseoglu O. R. / Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // Catalysis Reviews, 2011. – V. 53. – P.199.
6. Патент № 2573838 от 23.12.2015 Способ получения катализатора для демеркаптанизации углеводородных смесей Авторы: Охлобыстина А.В., Охлобыстин А. О., Шинкарь Е.В., Летичевская Н.Н., Берберова Н.Т., Еременко И.Л., Кискин М.А.
7. Hatanaka S. / Hydrodesulfurization of Selective Catalytic Cracked Gasoline // Catalysis Surveys from Asia. 2005. - V.9. - P. 87-93.
8. Ghani S. A., Awad S. A., Ahmed, S. M. R., Abdullah G. H., . Dahhan M. Al Nanoparticle catalyzed hydrodesulfurization of diesel fuel in a trickle bed reactor: experimental and optimization study // RSC Advances. 2020. – V.10 (56). - P.33911-33927/
9. Tanimu A., Alhooshani K. / Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis // Energy Fuels. 2019,. – V.33.4. - P. 2810-2838.

10. Zhu H., Yu Y., Li Guixia, Lu Xiaoqing, Liu Dongyuan, Ding Xuefei, Zhao Lianming, Ch Yuhua, Guo Wenyue / Unraveling the Active Site and Mechanism for C–S Bond Activation in Alumina-Supported Pt Catalysts: Ab Initio Insights into Catalytic Desulfurization // *J. Phys. Chem.* 2020. – V.124, 1/ 446–458.
11. Isao Mochida, An Ki-Hyouk Choi / Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation // *J. of the Japan Petroleum Institute.* 2004. - V. 47. I. 3. - P.145-163.
12. Dehkordi Asghar Molaei, Sobati Mohammad Amin, Nazem Mohammad Ali / Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid // *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. - Vol. 17. - No. 5. - P. 869-874
13. Danish Mir Sayed Shah, Senjyu Tomonobu Shah / Eco-Friendly Energy Processes and Technologies for Achieving Sustainable Development // IGI GLOBAL. 2020. 340 p.
14. Moghadam Fatemeh Rafiei, Kianpour Effat, Azizian Saeid, Yarie Meysam, Zolfigo Mohammad Ali / Extractive desulfurization of liquid fuel using diamineterminated polyethylene glycol as a very low vapour pressure and green molecul pen *Sci.* 7: 200803. DOI:10.1098/rsos.200803
15. Gao J., Zhu Shuang, Dai Yafen, Xiong Chunyan, Li Chunxi, Yang Weimin, Xingmao Jiang / Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol // *Fuel.* 2018. - V. 233. - P. 704-713.
16. Liu Lizhong, Guo Mingming, Sun Tonghua / A study of the desulfurization selectivity of a reductive and extractive desulfurization process with sodium borohyd.
17. Abro R., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S.S., Yu G., Qazi A. B., Gao S., Chen X. / A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // *RSC Advances*, 2014. - V.4, I. 67. - P. 35302-35317.



18. Francisco M., Arce A., Soto A. / Ionic liquids on desulfurization of fuel oils // *Fluid Phase Equilibria*, 2010. - Vol. 294.- N. 1-2. - P. 39-48.
19. Wasserscheid P. US 7533406 B2. Process for removing polar impurities from hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons, 2009. Jun. 30.
20. Nefedieva M., Lebedeva O., Kultin D., Kustov L., Borisenkova S. and Krasovskiy V. / Ionic liquids based on imidazolium tetrafluoroborate for the removal of aromatic sulfur-containing compounds from hydrocarbon mixtures // *Green Chem.*, 2010. –V.12. – P. 346-349.
21. Welton T. / Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis // *Chem. Rev.*, 1999. – V. 99. – P. 2071-2083.
22. Wasserscheid P., Keim W. / Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis // *Angew. Chem.*, 2000. – N 112. – P. 3926.
23. Królikowski M. / Liquid–liquid extraction of sulfur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids // *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2019, V. 131, P. 460-470.
24. Boesmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P. / Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams by Extraction with Ionic Liquids // *Chemical communities*, 2001. – P. 2494-2495.
25. Jiang W., Zhu W., Li H., Wang X., Yin Sh., Chang Y., Li H. / Temperature-responsive ionic liquid extraction and separation of the aromatic sulfur compounds // *Fuel.*, 2015. – V. 140. – P. 590–596.
26. Hernandez A.J., Yang R.T. / Desulfurization of Commercial Liquid Fuels by Selective Adsorption via  $\pi$ -Complexation with Cu(I)-Y Zeolite // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. – V. 42. – P. 123-129.
27. Zhao D., Wang Y.and Duan E. / Oxidative Desulfurization of Fuel Oil by Pyridinium-Based Ionic Liquids // *Molecules*, 2009. – V. 14. – C. 4351-4357.
28. Yunqing Jiang, Wenshuai Zhu, Huaming Li, Sheng Yin, Hua Liu and Qingjie Xie / Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like ionic liquids at room temperature // *Chem Sus Chem*, 2011.– V. 4. P. 399-403.

29. Анисимов А.В., Тараканова А.В. / Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. (ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. – Т. LII. № 4. – С. 32 – 40.
30. Rodríguez-Cabo B., Arce A., Soto A. / Desulfurization of fuels by liquid–liquid extraction with 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic liquids // Fluid Phase Equilibria, 2013,. - V. 356. - P. 126-135.
31. Gabrić B., Sander A., Bubalo M. Macut C., D. / Extraction of S- and N-Compounds from the Mixture of Hydrocarbons by Ionic Liquids as Selective Solvents // The Scientific World J, 2013. - DOI: 10.1155/2013/512953
32. Nejad N. F., Shams E., Amini M. K / Ionic Liquid-based Extraction of Sulfur Compounds From Gasoline as a Complementary Process to Oxidative Desulfurization Petroleum Science and Technology, 2014. - V. 32. - N I. 13 - P. 1537-1544.
33. Nie Y., Li C., Sun A., Meng H., Wang Z. / Extractive Desulfurization of Gasoline Using Imidazolium-Based Phosphoric Ionic Liquids // American Chemical Society, 2006, V. 20, N 5, P. 2083-2087. doi.org/10.1021/ef060170i
34. Jiang X., Nie Y., Li C., Wang Z. /Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – a potential solvent for extractive desulfurization of fuel // Fuel, 2008, V. 87, N 1, pp. 79-84. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.03.045
35. McFarlane D.R., Sun J. / High conductivity molten salts based on the imide ion // Electrochimica Acta, 2000. – V.45. – P. 1271.
36. Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Колдаева Ю. Ю., Мовчан Н.О., Литвин А.А., Берберова Н.Т. / Применение ионных жидкостей для экстракции и синтеза органических соединений серы // Журнал общей химии, 2013. –Т. 83. № 11. – С. 1868-1872.
37. Абдулаева В.Ф., Охлобыстина А.В. / Определение эффективности применения имидазолиевой соли при экстракции органических соединений серы // Научно-технический журнал «Геология, география и глобальная энергетика», 2014. – №3(54). – С.18.

38. Филатова О.В., Винокурова Е.С., Абдулаева В.Ф., Летичевская Н.Н., Охлобыстина А.В. / Использование ионной жидкости для экстракции серосодержащих соединений из углеводородных топлив // Научно-технический журнал «Геология, география и глобальная энергетика», 2014. – №3(54). – С. 188.
39. А.В. Охлобыстина, А.О. Охлобыстин, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Перспективы использования ионных жидкостей в исследованиях органических соединений серы // VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», 2014. 10–13 ноября, Санкт-Петербург.
40. Охлобыстина А.В. // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-1015», – 2015.
41. Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Летичевская Н.Н., Абдулаева В.Ф., Берберова Н.Т. // Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плөс – 2015.
42. Dharaskar S., Wasewar K., Varma M., Shende D., Yoo C. / Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel // Arabian Journal of Chemistry, 2016. – V.9 – P. 578-587.
43. Zhang C., Wang F., Pan X., Liu X. / Study of extraction-oxidation desulfurization of model oil by acidic ionic liquid // Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011. – V. 39. – P. 689-693.
44. Chen X., Yuan S., Abdeltawa A., Al-Deya S., Zhang J., Yu L., Yu G. / Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids // Separation and Purification Technology, 2014. – V.133. – P. 187–193.

45. Dharaskar S., Wasewar K., Varma M., Shende D. / Extractive Deep Desulfurization of Liquid Fuels Using Lewis-Based Ionic Liquids // Journal of Energy, 2013. – P.4.
46. Wang X., Han M., Wan H., Yang C., Guan G. / Study on extraction of thiophene from model gasoline with brønsted acidic ionic liquids // Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2011. – V. 5. – Issue 1. – P. 107–112.
47. Holbrey J., Lopez-Martin I., Rothenberg G., Seddon K., Silvero G., Zheng X. / Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency // Green Chemistry, 2008. – P. 87-92.
48. Gunaratne H. Q. N., Nockemann P., Seddon K. R. / Ionic liquids for efficient hydrogen sulfide and thiol scavenging Green Chem.// 2014. - V. 16, I. 5. – P. 2411
49. Chiappe C., Silvio C., / Hydrogen Sulfide and Ionic Liquids: Absorption, 2417. - DOI: 10.1039/C3GC42463D Separation, and Oxidation // Top.Curr. Chem.. 2017. - V.52/ - P. 375
50. Cheng Huanong, Li Na, Zhang Rui, Wang Ning, Yang Yuanyuan, Teng Yun, Jia Wenting, Zheng Shiqing /Measuring and Modeling the Solubility of Hydrogen Sulfide in FeCl<sub>3</sub>/[bmim]Cl // Processes, 2021. - V. 9. – P.652. DOI: 10.3390/pr9040652
51. Zhao Y., Gao H., Zhang H., Huang Y., Bao D., Zhang S. / Hydrogen Sulfide Solubility in Ionic Liquids (ILs): An Extensive Database and a New ELM Model Mainly Established by Imidazolium-Based ILs // J. Chem. Eng., 2016. – V. 61. – P. 12, 3970–3978 DOI: 10.1021/acs.jced.6b00449
52. Jiang X., Nie Y., Li C., Wang Z. / Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – A potential solvent for extractive desulfurization of fuel // Fuel, 2008. – V. 87. – P. 79–84.
53. Wang, J., Zhao D., Zhou E., Dong, Z. / Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids // Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007. – V. 35. – №3. – P. 293-296.

54. Gao H., Li Y., Wu Y., Luo M., Li Q., & Xing J. / Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids // *Energy Fuels.*, 2009. – V. 23(5). – P. 2690-2694.
55. Compton Dennis R., Jefferies Samuel, Sharpe Ron / Improved method of removing hydrogen sulphide // Патент США WO №2011081860, 2011.
56. Walter Gor , Steve Bonde, Geoffrey E. Dolbear, Ebbe R. Skov / Method of desulfurization and dearomatization of petroleum liquids by oxidation and solvent extraction. // Патент США № 6596914. Publication No. US 6596914 B2 published on 22-M-2003.
57. Культин Д.Ю., Иванов А.В., Лебедева О.К., Кустов Л.М. / Электрохимическое получение полифениленов в ионных жидкостях // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*, 2002. – Т.43. – Вып. 3. – С.178-179.
58. Игнатъев Н. В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. / Синтез ионных жидкостей на основе катионов 1,3-диалкили-мидазолия и тетраалкиламмония для проведения предобработки лигноцеллюлозного сырья с целью увеличения его гидролизруемости // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004. – Т.. XLVIII.– № 6. – С.36-39.
59. Yoshida J.-i., Kataoka K., Horcajada R., Nagaki A. / Modern Strategies in Electroorganic Synthesis // *Chem. Rev.* 2008.- V. 108. -№ I. 7. - P. 2265-2299. DOI: 10.1021/cr0680843
60. Schafer Hans J. / Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry// *C. R. Chimie*, 2011. - V.1.- P. 745-765 DOI:10.1016/j.crci.2011.01.002
61. Francke R., Little R. Danie, Inagi S. / Organic Electrosynthesis // *ChemElectroChem*, 2019. - V.- № 6. - P. 4065-4066 DOI: 10.1002/celec.201901175
62. Leech M. C.; Garcia A.D.; Petti A.; Dobbs A. P.; Lam K. / Organic electrosynthesis: from academia to industry// *Reaction Chemistry & Engineering*. 2020. - № 5 (6). – P. 977 - 990. doi:10.1039/D0RE00064G.

63. Cardoso D. S. P.; Šljukić B.; Santos D. M. F.; Sequeira C. A. C. / *Organic Electrosynthesis: From Laboratorial Practice to Industrial Applications Org.// Process Res. Dev.* 2017. - № 21 (9). - P. 1213-1226. doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00004.
64. Rajni Ratti / *Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis // Advances in Chemistry*, 2014. ID 729842 DOI: 10.1155/2014/729842
65. Scott T. / *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology // InTech*, 2011. - 516 p.
66. Бурмистр М.В., Свердликоская О.С., Бурмистр О.М., Феденко О.А. / Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей // *Вестник Удмуртского университета, Физическая химия*, 2012. – Вып. 1. – С.55.
67. Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова, К.С. Хачатрян, Н.А. Мамонов, А.В. Шушаев, А.А. Формановский, И.В. Плетнев / Экстракционно-вольтамперометрическое определение катехоламинов с использованием растворителей нового класса – ионных жидкостей // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, 2004. – Т. 45. – №5. – С. 324-332.
68. Earle M. J, Seddon K. R. / *Ionic liquids. Green solvents for the future // Pure and Applied Chemistry*, 2000. - V. 72, N 7. - P. 1391-398. DOI: 10.1351/pac200072071391
69. Lanza T., Minozzi M., Monesi Alessandro, Nanni D., Spagnolo P./ *Radical Additions of Thiols to Alkenes and Alkynes in Ionic Liquids // Current Organic Chemistry*, 2009. - V. 13. - № I. 17. - P. 1726 – 1732. DOI : 10.2174/138527209789578072
70. Kathiresan M., Velayutham D. / *Ionic Liquids as an Electrolyte for the Electro Synthesis of Organic Compounds // Chem. Commun.*, 2015.- V. 51.- № I. 99. - P. 17499-17516. DOI:10.1039/C5CC06961K
71. Doherty A. P., Brooks C. A. / *Electrosynthesis in room-temperature ionic liquids: benzaldehyde reduction // Electrochimica Acta*, 2004. - V. 49. - № I. 22-23. - P. 3821-3826 DOI: 10.1016/j.electacta.2003.12.058

72. Barhdadi R., Maekawa H., Comminges C.t, Troupel M. // Catalytic Electrosynthesis in Ionic Liquid: Performance of Nickel–(2,2'-Bipyridine) Complexes for Production of Aryl Propan-2-ones // Bulletin of the Chem. Soc. of Japan, 2009. - V. 82. - № I. 12. P. 1447-1469 DOI:10.1246/bcsj.82.1510
73. Nikitina V.A., Nazmutdinov R.R., Tsirlina G.A. / Quinones Electrochemistry in Room-Temperature Ionic Liquids // J. Phys. Chem. B, 2011. –V.115, 4 – P. 668-677.
74. Yinghong Zhu, Ying Zhu, Hongyan Zeng, Ziying Chen, R. Daniel Little. / A promising electro-oxidation of methyl-substituted aromatic compounds to aldehydes in aqueous imidazole ionic liquid solutions // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. – V.751. – P. 105-110.
75. M. Antonietta Baldo, Paolo Oliveri, Remo Simonetti, Salvatore Daniele. / Voltammetric behaviour of ferrocene in olive oils mixed with a phosphonium-based ionic liquid // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014. – V.731. – P. 43-48.
76. Jun-ichi Yoshida, Kazuhide Kataoka, Roberto Horcajada, Aiichiro Nagaki / Modern Strategies in Electroorganic Synthesis //Chemical Reviews, 2008. – V. 108. – No. 7, P.2265-2299.
77. Wilkes J., Levisky J., Wilson R. / Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // Inorg. Chem., 1982. – V. 21. – P. 1263-1264.
78. Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Летичевская Н.Н., Абдулаева В.Ф., Мовчан Н.О., Берберова Н.Т. / Электрохимический синтез ароматических соединений серы в среде ионных жидкостей // Журнал общей химии, 2016. –Т. 86. –№ 2. – С. 263-267.
79. Endres F., El AbedinSh.Z./ Electrodeposition of Stable and Narrowly Dispersed Germanium Nanoclusters from in Ionic Liquid // Chem.Comm, 2002. – P.892.

80. Natalia P. Tarasova, Yury V. Smetannikov, Alexander S. Vilesov, Alexey A. / Role of reaction media in "green" radiation-induced polymerization of white phosphorus // *PureAppl. Chem*, 2009. – V. 81. – No. 11. – P. 2115–2122.
81. Акимова М. В., Занин А. А. // Образование и наука для устойчивого развития. Межвузовская научно-практическая конференция и научная школа для молодых ученых и студентов: материалы конференции. Ч. 1, Секция «Химия в интересах устойчивого развития». – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – С. 63–65.
82. Акопян А.В., Рахманов Э.В., Григорьев Д.А., Рыжов М.В., Анисимов А.В. / Стереоселективное окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей // *ЖОХ*, 2014. – N.84. – №7. – С. 1105-1111.
83. Aoife M. O'Mahony, Richard G. / The mediated detection of hydrogen sulfide in room temperature ionic liquids // *Electroanalysis*, 2010. – 22. – No. 20. – P. 2313-2322.
84. Aoife M. O'Mahony, Edmund J. F. Dickinson, Leigh Aldous, Christopher Hardacre, and Richard G. / Electrochemical Oxidation of Hydrogen Sulfide at Platinum Electrodes in Room Temperature Ionic Liquids: Evidence for Significant Accumulation of H<sub>2</sub>S at the Pt/1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethylsulfonate Interface // *J. Phys. Chem.*, 2009. – V.113. – P.10997 – 11002.
85. Giovanelli D., Lawrence N.S., Jiang L, Jones T. G. J., Compton R. G. /
86. Electrochemical Characterization of Sulfide Tagging via Its Reaction with Benzoquinone Derivatives // *Anal. Lett.*, 2003. – V. 36. – P. 2941-2959.
87. Paul J.Dyson. / Metal Catalysed Reaction sin Ionic Liquids // Netherlands: Springer, 2005. P. 246; A. Z. Lesnugin, A. V. Anisimov and A. V. Tarakanova// *Pet. Chem.*, 2000. – V.40. –P.423.
88. Занин А. А., Бурдаков К. М., Соболев П. С. / Трансформация элементной серы под действием микроволнового излучения в присутствии ионных жидкостей // *Успехи в химии и химической технологии*, 2014. – Т. 28 – № 4 – С. 61-63.



89. Chauhan S.M.S., Kumar Anil and Srinivas K.A. / Oxidation of thiols with molecular oxygen catalyzed by cobalt(ii) phthalocyanines in ionic liquid // Chem. Comm., 2003. – P. 2348 – 2349.
90. Панкратов А.Н. // Избранные главы электрохимии органических соединений. Ионные жидкости. Саратов, СГУ, 2011. – С.130.
91. Rajendran A., Cui T.-Y., Fan H.-X., Yang Z., Feng J., Li W.A/ Comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // J. Mater. Chem. A. - 2020. - V. - 8. - № 5. - P. 2246.
92. Есеева Е.А., Акопян Е.А., Анисимов А.В., Максимов А.Л. / Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. – 2020. - Т.60. - №5. - с.586-599.
93. Zhang X.-F., Wang Z., Feng Y., Zhong Y., Liao J., Wang Y., Yao J. / Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66(Zr) // Fuel. 2018. V. 234. P. 256.
94. Kim J.H., Ma X., Zhou A., Song C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism // Catal. Today. 2006. V. 111. P. 74.
95. Srivastava V.C. / An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // RSC Adv.- 2012.- V.2.- P.759–83.
96. Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C. / Oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by polyoxometalate immobilized on phosphazene-functionalized silica // Appl Catal B-Environ. - 2018.- V.231.- P.82–91.
97. Соловьев В.О., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. / О влиянии добавок полимера, нитрата натрия и 1-метил-2-пирролидона на экстракцию тиофена в системе н-гексан-вода // Теоретические основы химической технологии. 2020. – Т.54. - №5. С.623-628.

98. Sulphco “Oxidative Desulfurization” IAEE Houston Chapter June 11 [Электронный ресурс] – 2009 – Режим доступа: [https://www.usaee.org/chapters/documents/Houston\\_090611.pdf](https://www.usaee.org/chapters/documents/Houston_090611.pdf)
99. Yang J. Li, Z., Li S. / Review on Oxidative Desulfurization of Fuel by Supported Heteropolyacid Catalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2019.
100. Lima F., Gouvenaux J., Branco L.C., Silvestre A.J.D., Marrucho I.M. / Towards a sulfur clean fuel: Deep extraction of thiophene and dibenzothiophene using polyethylene glycol-based deep eutectic solvents // Fuel. 2018.- V. 234. - P. 414.
101. Gao J., Zhu S., Dai Y., Xiong C., Li C., Yang W., Jiang X. / Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol // Fuel. 2018. - V. 233. - P. 704.
102. Królikowski M./ Liquid–liquid extraction of sulfur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids // J. Chem. Thermodyn. 2019. - V. 131. - P. 460.
103. Заходяева Ю.А., Соловьев В.О., Зиновьева И.В., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В., Вошкин А.А. / Межфазное распределение тиофена, толуола и о-ксилола в экстракционной системе гексан–полимер–вода // Теор. осн. хим. технол. 2019. - Т. 53. - № 4. - С. 452.
104. Burant A., Lowry G.V., Karamalidis A.K. / Measurement of Setschenow constants for six hydrophobic compounds in simulated brines and use in predictive modeling for oil and gas systems // Chemosphere. 2016.- V. 144. - P. 2247.
105. Saha B., Sengupta S. / Extraction of Thiophenic Sulfur Compounds from Model Fuel Using a Water-Based Solvent // Energy Fuels. 2017. - V. 31. - № 1.- P. 996.
106. Abin-Fuentes A., Mohamed M.E.-S., Wang D.I., Prather K.L. / Exploring the mechanism of biocatalyst inhibition in microbial desulfurization // Appl Environ Microbiol.- 2013.- V.79.- P. 7807–7817.

107. Yang J. Li, Z., Li S. / Review on Oxidative Desulfurization of Fuel by Supported Heteropolyacid Catalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2019. – V.82.- P. 1-16.
108. Villaseñor F., Loera O., Viniegra-González G. / Oxidation of dibenzothiophene by laccase or hydrogen peroxide and deep desulfurization of diesel fuel by the later // Fuel Process Technol.- 2004. – V.86. - P. 49–59.
109. Patidar R., Khanna S., Moholkar V.S. / Physical features of ultrasound assisted enzymatic degradation of recalcitrant organic pollutants // Ultrason. Sonochem. - 2012. - V19.- P. 104-118.
110. Malani R.S., Khanna S., Moholkar V.S. / Mechanistic insight into sono-enzymatic degradation of organic pollutants with kinetic and thermodynamic analysis // Ultrason. Sonochem. - 2014. – V. 21.- P. 1400-1406.
111. Leong T.S.H., Wooster T.J., Kentish S.E. / Ashokkumar Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification // Ultrason. Sonochem. - 2009. – V.16. - P. 721-727.
112. Gopinath R., Dalai A.K., Adjaye J. / Effects of ultrasound treatment on the upgradation of heavy gas oil. J. // Energy Fuel. - 2006.- V.20.- P. 271-277.
113. Sivasankar T., Moholkar V.S. / Physical insights into the sonochemical degradation of recalcitrant organic pollutants with cavitation bubble dynamics // Ultrason. Sonochem. - 2009. – V.16. - P. 769-781.
114. Margeta D., Sertić-Bionda K., Foglar L / Ultrasound assisted oxidative desulfurization of model diesel fuel //Appl. Acoust. – 2016.- V.103.- P. 202-206.
115. Anisimov A.V., Tarakanova A.V. / Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials // Russ. J. Gen. Chem. 2009. - V. 79. - № 6. P. 1264.
116. Rahimia M., Shahhosseini S., Movahedirad S. / Continuous-flow ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) process: an efficient diesel treatment by injection of the aqueous phase S. Continuous-, S. // Ultrason. Sonochem. - 2017. – V.39. - P. 611-622.

117. Ganiyu S.A., Lateef S.A. Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies // *Fuel*. 2021. Vol. 294. P. 120273.
118. Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Processing Technology*. 2021. Vol. 214. P. 106685.
119. Crandall B.S., Zhang J., Stavila V. / Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels with Microporous and Mesoporous Materials: Metal Organic Frameworks, Zeolites and Mesoporous Silicas // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2019. - V.58.- № 42.- P. 19322-19352.
120. Habeeb, O. A.; Kanthasamy, R.; Ali, G. A. M.; Sethupathi, S.; Yunus, R. B. M. / Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review // *Reviews in Chemical Engineering*. - 2017. – V. 34 – p. 837-854.
121. Shah, M. S.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I. / Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal–Organic Framework Adsorbents and Membranes. // *Chemical Reviews*. - 2017. – V.117. – P. 9755–9803.
122. Ling, K.; Gangoli, V.S.; Barron, A.R. / Synergic Adsorption of H<sub>2</sub>S Using High Surface Area Iron Oxide–Carbon Composites at Room Temperature // *Energy Fuels*. – 2019. – V. 33. – P. 7509–7521.
123. Liu, Q.; Ke, M.; Liu, F.; Yu, P.; Hu, H.; Li, C. / High-performance removal of methyl mercaptan by nitrogen-rich coconut shell activated carbon. // *RSC Advances*. - 2017. - V 7. – P. 22892–22899.
124. Khabazipour, M.; Anbia, M. / Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review. // *Industrial Engineering Chemistry Research*/ - 2019. – P. 58, 22133–22164.
125. Lehrer, S.E.; Jovancicevic, V.; Ramachandran S. / Synergistic H<sub>2</sub>S scavenger combination of transition metal salts with water-soluble aldehydes and aldehyde precursors. // US Patent 20140190870A1, 2014.
126. Lehrer, S.E., Ramachandran, S., Jovancicevic, V. / Synergistic H<sub>2</sub>S scavengers. // WO Patent 2013181056, 2013.

127. Ramachandran, S, Lehrer, S.E., Jovancicevic, V. / Metal carboxylate salts as H<sub>2</sub>S scavengers in mixed production or dry gas or wet gas systems. // US Patent 20140305845. 2014b.
128. Смолянинов, И.В.; Охлобыстин, А.О.; Поддельский, А.И.; Берберова, Н.Т.; Еременко, И.Л. / Комплексы переходных металлов с "небезучастными" лигандами в активации сероводорода. // Координационная химия. - 2011. – Т. 37. – С 14-26.
129. Смолянинов, И.В.; Охлобыстин, А.О.; Поддельский, А.И.; Берберова, Н.Т.; Еременко, И.Л. / Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в активации сероводорода. // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 427. – С. 48-53.
130. Берберова, Н.Т.; Шинкарь, Е.В.; Смолянинов, И.В.; Охлобыстин, А.О. / Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. // Монография. Ростов-на-Дону. Издательство ЮНЦ РАН, 2009. – с. 256.
131. Adib, F.; Bagreev, A.; Bandoz, T. J. / Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H<sub>2</sub>S removal by activated carbons. // J. Colloid Interface Sci. – 1999. – V. 216. – P. 360–369.
132. Bandoz, T. J. / On the Adsorption/Oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – V. 246. – P.1–20.
133. Bagreev, A.; Adib, F.; Bandoz, T. J. // pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H<sub>2</sub>S removal from moist air streams. // Carbon. - 2001. - P. 39, 1897–1905.
134. Adib, F.; Bagreev, A.; Bandoz, T. J. // Analysis of the relationship between H<sub>2</sub>S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons. // Environ. Sci. Technol. – 2000. – V.34. – P. 686–692.
135. Habeeb, O. A.; Ramesh, K.; Ali, G. A. M.; Yunus, R. M.; Thanusha, T. K.; Olalere, O. A. / Modeling and optimization for H<sub>2</sub>S adsorption from

- wastewater using coconut shell based activated carbon. // *Aust. J. Basic Appl. Sci.* – 2016. – V/ 10. – P. 136–147.
136. Liang, M.; Zhang, C.; Zheng, H. / The removal of H<sub>2</sub>S derived from livestock farm on activated carbon modified by combinatory method of high-pressure hydrothermal method and impregnation method. // *Adsorption.* - 2014. – V.20. – P. 525–531.
137. Mendiratta S., Ali A.A.A. Recent Advances in Functionalized Mesoporous Silica Frameworks for Efficient Desulfurization of Fuels // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10, № 6. P. 1116.
138. Ozekmekci M., Salkic G., Fellah M.F. Use of zeolites for the removal of H<sub>2</sub>S: A mini-review // *Fuel Processing Technology.* 2015. Vol. 139. P. 49–60.
139. Huang, G.; He, E.; Wang, Z.; Fan, H.; Shangguan, J.; Croiset, E.; Chen, Z. / Synthesis and characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for H<sub>2</sub>S removal at low temperature. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54. – P. 8469–8478.
140. Förster, H.; Schuldt, M. / Infrared spectroscopic study of the adsorption of hydrogen sulfide on zeolites NaA and NaCaA.// *J. Colloid Interface Sci.* – 1975. – V. 52. – P. 380–385.
141. Karge, H. G.; Raskó, J. / Hydrogen sulfide adsorption on faujasite-type zeolites with systematically varied Si-Al ratios. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – V. 64. – P. 522–532.
142. Yang J.H. / Hydrogen sulfide removal technology: A focused review on adsorption and catalytic oxidation // *Korean J. Chem. Eng.* - 2021.- V. 38. P. 674.
143. Guo YH., Pan GX., Xu MH. Wu T., Wang YY. / Synthesis and Adsorption Desulfurization Performance of Modified Mesoporous Silica Materials M-MCM-41 (M = Fe, Co, Zn) // *Clays Clay Miner.* - 2019. - V. 67. - P. 325.
144. Yang, C.; Wang, Y.; Fan, H.; de Falco, G.; Yang, S.; Shangguan, J.; Badosz, T. J. / Bifunctional ZnO-MgO/activated carbon adsorbents boost H<sub>2</sub>S room temperature adsorption and catalytic oxidation. // *Applied Catalysis B: Environmental/* - 2020, 118674.

145. Asfaram, A.; Ghaedi, M.; Azghandi, M. H. A.; Goudarzi, A.; Hajati, S. / Ultrasound- Assisted Binary Adsorption of Dyes onto Mn@ CuS/ZnS-NC-AC as a Novel Adsorbent: Application of Chemometrics for Optimization and Modeling. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – V. 54. – P. 377-388.
146. Kamarudin, K. S. N.; Mat, H.; Hamdan, H. / Structural Synthesis and Modification of Zeolite as Methane Adsorbent. // *Universitas Teknologi Malaysia*. - 2003.
147. Abdullah, A. H.; Mat, R.; Somderam, S.; Abd Aziz, A. S.; Mohamed, A./ Hydrogen sulfide adsorption by zinc oxide-impregnated zeolite (synthesized from Malaysian kaolin) for biogas desulfurization. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – V. 65. – P. 334-342
148. Sadegh-Vaziri, R.; Babler, M. U. / Removal of hydrogen sulfide with metal oxides in packed bed reactors - a review from a modeling perspective with practical implications. // *Appl. Sci.*- 2019. – V.9. - 5316.
149. de Falco, G.; Montagnaro, F.; Balsamo, M.; Erto, A.; Deorsola, F. A.; Lisi, L.; Cimino, S./ Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H<sub>2</sub>S at room temperature. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2018. – V.257. V.135– 146.
150. Zhang, Z.; Wang, J.; Li, W.; Wang, M.; Qiao, W.; Long, D.; Ling, L. / Millimeter-sized mesoporous carbon spheres for highly efficient catalytic oxidation of hydrogen sulfide at room temperature. // *Carbon*. – 2016. - V.96. – P. 608–615.
151. Chen, Q.; Wang, Z.; Long, D.; Liu, X.; Zhan, L.; Liang, X.; Qiao, W.; Ling, L. / Role of Pore Structure of Activated Carbon Fibers in the Catalytic Oxidation of H<sub>2</sub>S. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2010. – V. 49. – P. 3152–3159.
152. Fauteux-Lefebvre, C.; Abatzoglou, N.; Blais, S.; Braidy, N.; Hu, Y. / Iron oxide-functionalized carbon nanofilaments for hydrogen sulfide adsorption: The multiple roles of carbon. // *Carbon*. - 2015. – V. 95. – P.794–801.

153. Ling, K.; Gangoli, V. S.; Barron, A. R. / Synergic Adsorption of H<sub>2</sub>S Using High Surface Area Iron Oxide–Carbon Composites at Room Temperature. //Energy Fuels/ - 2019. – V. 33. - № 8. – P. 7509–7521.
154. V. Vlasaty and D. Q. Cao. / International Patent Application // WO/2008019320
155. J. E. Gannon and S. Thornburgh. / World Patent Application // WO/1988/002351.
156. G. P. Otter, S. G. Breen, G. Woodward, R. E. Talbot, R. S. Padda, K. P. Davis, S. D'Arbeloff-Wilson, and C.R. Jones, International // Patent Application WO/2003/021031.
157. Sunder Ramachandran, Scott E. Lehrer, Vladimir Jovancicevic. / Metal carboxylate salts as H<sub>2</sub>S scavengers in mixed production or dry gas or wet gas systems. // US Patent 20140305845A1, 2016
158. Tchinsa A. et al. / Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review // Chemosphere. - 2021. - Vol. - № 284. - P. 131393.
159. Zango Z.U. et al. / Selective adsorption of dyes and pharmaceuticals from water by UiO metal–organic frameworks: A comprehensive review // Polyhedron. - 2021. - Vol. 210.- P. 115515.
160. Li H. et al. / Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks // Materials Today. - 2018. - Vol. 21. - № 2. - P. 108–121.
161. Gupta N.K. et al. / Fabrication of Zn-MOF/ZnO nanocomposites for room temperature H<sub>2</sub>S removal: Adsorption, regeneration, and mechanism // Chemosphere. - 2021. - Vol. 274. - P. 129789.
162. Georgiadis A.G. et al. / Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) Removal via MOFs // Materials. - 2020. - Vol. 13. - № 16.- P. 3640.
163. Ma X. et al. Reactive adsorption of low concentration methyl mercaptan on a Cu-based MOF with controllable size and shape // RSC Advances. 2016. Vol. 6, № 99. P. 96997–97003.



164. Zhang C.-N. et al. A Highly Reversible Sorption for Sulfur-Containing Toxic VOCs Emissions Under Ambient Temperature and Pressure // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020. Vol. 30, № 2. P. 486–493.
165. Ethiraj J. et al. / H<sub>2</sub>S interaction with HKUST-1 and ZIF-8 MOFs: A multitechnique study // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2015. - Vol. 207. - P. 90–94.
166. Минкин А.М. / Квантово-химическое моделирование адсорбции атомов молибдена на поверхности оксида кремния // *Вестник технологического университета*. 2019. Т.22. №12. с.74.
167. Xie Z., Ma Q.-M., Liu Y., Li Y.-C. / First-principles study of the stability and Jahn–Teller distortion of nickel clusters // *Phys. Lett. A*. 2005. V. 342 № 5-6. P. 459.
168. Gueddida S., Lebègue S., Badawi M. / Interaction between transition metals (Co, Ni, and Cu) systems and amorphous silica surfaces: a DFT investigation // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V.533. № 15. P. 147422.
169. Deraet X., Turek J., Alonso M., Tielens F., Cottenier S., Ayers P.W., Weckhuysen B.M., De Proft F./ Reactivity of Single Transition Metal Atoms on a Hydroxylated Amorphous Silica Surface: A Periodic Conceptual DFT Investigation // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 19. P. 6050.
170. Самойлов Н.А./ Математическое моделирование и оптимизация процесса гидроочистки дизельного топлива // *Теорет. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 1. С. 99.
171. Martins O. Omorogie, Jonathan O. Babalola & Emmanuel I./ Unuabonah (2014): Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review // *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2014.967726
172. Sun, Z.; Wang, M.; Fan, J.; Zhou, Y.; Zhang, L. / Regeneration Performance of Activated Carbon for Desulfurization // *Appl. Sci.* 2020, 10, 6107. <https://doi.org/10.3390/app10176107>

173. Gupta N.K. et al. Fabrication of Zn-MOF / ZnO nanocomposites for room temperature H<sub>2</sub>S removal: Adsorption, regeneration, and mechanism // *Chemosphere*. 2021. Vol. 274. P. 129789.
174. Meng, X., Qiu, G., Wang, G., Cai, Q., & Wang, Y. (2013). Durable and regenerable mesoporous adsorbent for deep desulfurization of model jet fuel. *Fuel Processing Technology*, 111, 78–85. doi:10.1016/j.fuproc.2013.02.002 (<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.002>)
175. Sun, Z., Wang, M., Fan, J., Zhou, Y., & Zhang, L / Regeneration Performance of Activated Carbon for Desulfurization. // *Applied Sciences*, - 2020.- 10(17), 6107. doi:10.3390/app10176107 (<https://doi.org/10.3390/app10176107>)
176. F. Tian, Z. Fu, H. Zhang, J. Zhang, Y. Chen, C. Jia / Thiophene adsorption onto metal-organic framework HKUST-1 in the presence of toluene and cyclohexene // *Fuel*. 158 (2015) 200–206.
177. Tian, F., Shen, Q., Fu, Z., Wu, Y., & Jia, C. / Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y// *Fuel Processing Technology*. – 2014.- 128. - 176–182. doi:10.1016/j.fuproc.2014.07.018 (<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.018>)
178. Lu, Y., Wang, R., Nan, Y., Liu, F., & Yang, X. // Removal of sulphur from model gasoline by CuAgY zeolite: equilibrium, thermodynamics and kinetics // *RSC Advances*,. -2017. - 7(81). - 51528–51537. doi:10.1039/C7RA11443E (<https://doi.org/10.1039/C7RA11443E>)
179. Nair, S., & Tatarchuk, B. J. / Supported silver adsorbents for selective removal of sulfur species from hydrocarbon fuels // *Fuel*. 2010. - 89(11).- 3218–3225. doi:10.1016/j.fuel.2010.05.006 (<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.006>)
180. Pang S.H. et al./ Facet-Specific Stability of ZIF-8 in the Presence of Acid Gases Dissolved in Aqueous Solutions // *Chemistry of Materials*. -2016.- Vol. 28. - № 19.- P. 6960–6967.

181. John Aibangbee Osaheni Thomas Joseph Fyvie Deborah Ann Haitko Gregory Allen O'Neil Paul Burchell Glaser Methods for regeneration of adsorbent material // US8187991B2. - 29.05.2012
182. Есипова Елена Владимировна (RU), Ёлкин Сергей Ильич (RU), Зиненко Сергей Александрович (RU), Шипицина Александра Константиновна / Способ регенерации отработанного адсорбента // Пат. RU 2551361 C1 / 20.05.2015
183. 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.
184. Nelson H. W., Lyons C. J. / Sources and Control of Sulfur-Bearing Pollutants // J. of the Air Pollution Control Association. - 2012. - V. 7. I. 3. - P. 187-193.
185. Perraud V., Horne J.R., Martinez A.S., Kalinowski J., Meinardi S., Dawson M.L., Wingen L.M., Dabdub D., Blake D.R., Gerber R.B., Finlayson-Pitts B.J. / The future of airborne sulfur-containing particles in the absence of fossil fuel sulfur dioxide emissions. // PNAS. - 2015. - V. 112. - N 44. - P.13514-13519.
186. Feng M., Tang B., Liang S.H., Jiang X. / Sulfur Containing Scaffolds in Drugs: Synthesis and Application in Medicinal Chemistry // Curr Top Med Chem., - 2016. - V, 16 (11). – P. 1200-1216.
187. Dalzoppo D., Paolo V. D., Calderan L., Pasut G., Rosato, A., Caccuri A. M., Quintieri L. / Thiol-Activated Anticancer Agents: The State of the Art Anticancer Agents. // Med Chem. – 2017. – V.17(1). – P. 4-20.
188. Hayashida R., Kondo K., Morita S., Unno K., Shintani S., Shimizu Y., Calvert J.W., Shibata R., Murohara T. / Diallyl Trisulfide Augments Ischemia-Induced Angiogenesis via an Endothelial Nitric Oxide Synthase-Dependent Mechanism // Circulation J. – 2017. – V. 81 (6). - P. 870-878.

189. Estevam E.C., Faulstich L., Griffin S., Burkholz T., Jacob C. / Polysulfides in biology: From intricate chemistry to an astonishing yet hidden biological activity. // *Curr.t Org. Chem.* – 2016. – V. 20(2). – P.211-217.
190. А.с. 814273 СССР, МКИ С 07 с 321/26, 319/02, С 08 к 5/37. Способ получения тиофенола / К.С. ШИМ, А.Е. СКШЕК.; Заявл. 2.06.1978; Опубл. 15.03.1981. – Б.И. № 10.
191. Yoshida J.-i., Kataoka K., Horcajada R., Nagaki A. / Modern Strategies in Electroorganic Synthesis // *Chem. Rev.* - 2008. - V. 108. I. 7. - P. 2265-2299.
192. Hans J. / Schafer Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry // *C. R. Chimie*, - 2011. - V.14. - P. 745-765.
193. Francke R., Daniel R. / Little and S. Inagi Organic Electrosynthesis // *ChemElectroChem.* - 2019. - V. 6. - P. 4065-4066.
194. Leech M. C., Garcia A.D., Petti A., Dobbs A. P.; Lam K. / Organic electrosynthesis: from academia to industry. // *Reaction Chemistry & Engineering.* – 2020. - 5 (6) – P. 977-990.
195. Cardoso D. S. P.; Šljukić B.; Santos D. M. F.; Sequeira C. A. C. / Organic Electrosynthesis: From Laboratorial Practice to Industrial Applications *Org. Process // Res. Dev.* - 2017. - V.21 (9). – P. 1213-1226.
196. Sequeira C. A. C., Santos D. M. F. / Electrochemical routes for industrial synthesis. // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2009. - V.20, (3). – P. 387-406.
197. Leech M. C., Garcia A. D., Petti A., Dobbs A. P., Lam K. / Organic electrosynthesis from academia to industry. // *React. Chem. Eng.* - 2020. – V. 5. – P. 977-990.
198. Macdonald D.D., Schmuki P. / Electrochemical Engineering. Encyclopedia of Electrochemistry // Wiley – VCH. Verlag Gmbh/ - 2007. – V.5/
199. Lund H., Hammrich O., Decker M / From Laboratory, to Pilot, to Production Electrosynthesis. – 2001. - Ch.31.
200. Будникова Ю.Г. / Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практическое применение. // Монография: М., ИНФРА – М. – 2016. – 440 с.

201. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Беленького Л.И. . – М.: Химия, 1988. – 458 с.
202. Альфонсов В.А., Беленький Л.И., Власова Н.Н. и др. / Получение и свойства органических соединений серы. Под ред. Беленького Л.И. – М.: Химия - 1998. – 560 с.
203. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматулин И.Р., Меджибовский А.С. / Технология органических соединений серы. – М.: Техинформ. - 2001. – 75 с.
204. Оаэ С. Химия органических соединений серы. – М.: Химия, 1975. – 322 с.
205. Fuhrhop J., Penzlin G. / Organic Synthesis: Concepts, Methods, Starting Materials. Chemie. - 1983. – 225 p.
206. Охлобыстин О.Ю. Перенос электрона как элементарный акт гетеролитической реакции. / В сб. «Механизмы гетеролитических реакций», М.: Наука. - 1967. – С. 21 - 37.
207. Билевич К.А., Охлобыстин О.Ю./ Перенос электрона как элементарный акт органических реакций. // Успехи химии - 1968. – т.24. - №12. – С.2162-2191.
208. Охлобыстин О.Ю. / Перенос электрона в органических реакциях. Ростов-на Дону: РГУ. – 1974. - 117с.
209. Магдесиева Т.В., Бутин К.П. / Электрохимическая активация реакций с участием металлоорганических соединений // Успехи химии. - 2002. - т.71. - №3.- С.254-272.
210. Берберова Н.Т., Пащенко К.П. Введение в химию свободных радикалов / Астрахань: изд-во АГТУ. – 2005. – 136с.
211. Чупахин О. Н. Одноэлектронный перенос в органических реакциях// Сорос. образоват. журнал, 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 33-37.

212. Охлобыстин О.Ю. Электрохимические методы в изучении реакций одноэлектронного переноса. В кн.: Ион-радикалы в электродных процессах, М.: Наука, 1983. – С. 51 - 61.
213. Байзер М., Лунд Х. Органическая электрохимия: в двух книгах: Кн. 2, Пер.с англ./ Под ред. Петросяна В.А., Феоктисова Л.Г. – М.: Химия, 1988.– 469 с.(кн.1), 1024 с.(кн.2).
214. Летичевская Н.Н., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т., Охлобыстин О.Ю. / Катион-радикал сероводорода в роли сверхкислоты // Журн. Общ. Хим. – 1996. – Т.66. – Вып.11. – С. 1785-1787.
215. Martyn C.R. Symons. The radical-cation of hydrogen sulfide. // Phys.Chem.Chem. Phys. - 1999. – V. 1, (20). - P. 4767 – 4768.
216. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В. / Катион-радикал сероводорода и органические реакции с его участием // Изв. Акад.наук, Сер. хим., 2000. – № 7. – С.1182 - 1188.
217. Шинкарь Е.В. / Окислительное инициирование реакций с участием сероводорода: дис. ...канд.хим.наук. – Саратов: СГУ. – 1998 г. – 144 с.
218. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О. / Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. // Монография. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.
219. Хохлов В.А., Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О., Алехина Ю.Ю. Вовлечение катион-радикала сероводорода в реакции с пятичленными гетероциклами // Изв. ВУЗов. Хим. и химич. технол., Иваново: ИГХТУ, 2008. – Т.51. – Вып.6. – С. 45 - 48.
220. Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т., Федотова О.В., Пащенко К.П., Арефьев Я.Б. Электрохимические реакции халькогенбисцикланонов и продуктов их S-, N-, O-гетероциклизации // Электрохимия, 2011. – Т. 17. – №10. – С.1 - 8.

221. Шинкаръ Е.В. / Окислительная активация в синтезе и превращениях органических соединений серы: дисс. ...докт.хим.наук. – Астрахань: АГТУ. – 1912 г. – 321с.
222. Wieghardt K., Sellmann D. / (1941-2003): Coordination Chemistry of N<sub>2</sub> Fixation. // MPI für Bioanorganische Chemie, Mülheim an der Ruhr, Germany. – 42. – V.25. – 2816 p.
223. Ghosh P., Begum A, Herebian D., Bothe E., Hildenbrand K., Weyhermüller T., Wieghardt K. / Coordinated o-Dithio- and o-Iminothiobenzosemiquinonate(1-)  $\pi$  Radicals in [MII(bpy)(L.)](PF<sub>6</sub>) Complexes // *Angewandte Chemie International Edition*. –V. 42. – Issue 5. – P. 563-567.
224. Chaudhuri P., Hess M., Flörke U., Wieghardt K./ From Structural Models of Galactose Oxidase to Homogeneous Catalysis: Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols // *Angewandte Chemie International Edition*. – 37. –V.16. – P. 2217-2220.
225. Muresan NChlopek ., K., Weyhermuller T., Neese F., Wieghardt K. / Bis( $\alpha$ -diimine)nickel Complexes: Molecular and Electronic Structure of Three Members of the Electron-Transfer Series [Ni(L)<sub>2</sub>]<sup>z</sup> (z = 0, 1+, 2+) (L = 2-Phenyl-1,4-bis(isopropyl)-1,4-diazabutadiene). A Combined Experimental and Theoretical Study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 46(13). – P. 5327-5337.
226. Jadzewski B.A., Tolman W.B. / Understanding the copper-phenoxy radical array in galactose oxidase: contributions from synthetic modeling studies // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – 200. – P. 633-685.
227. Bachler V., Chaudhuri P., Wieghardt K. / The Symmetry-Broken Formalism Applied to the Electronic Structure of an Iminosemiquinone Copper(ii) Catalyst: A Key to the Qualitative Understanding of Its Reactivity. // *Chemistry* – 7. – V.I 2. – 2001. – P. 404-415.
228. Hausinger R.P. / Metallocenter assembly in nickel-containing enzymes. // *J. Biol. Inorg. Chem.* – 1997. – V.2. – №3. – P. 279-286.
229. Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L., Glowiak T. / Reactions of Nickel(II) 2-Aza-5,10,15,20-tetraphenyl-21- carbaporphyrin with Methyl Iodide. The First

- Structural Characterization of a Paramagnetic Organometallic Nickel(II) Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – 118. – P. 5690-5701.
230. Breownie J.H., Baird M.C., Zakharov L.N., Rheingold A.L. / Formation and Properties of a Novel Dinuclear, Cationic  $\alpha$ -Diimine Palladium-Based Ethylene Polymerization Catalyst Containing a Pd-Pd Bond and Bridging Methylene and Methyl Groups // *Organometallics*. – 2003. – 22. – P. 33-41.
231. Cervantes G., Prieto M.J., Moreno V. / Antitumour Activity of a Pt(III) Derivative of 2-Mercaptopyrimidine // *Metal Based Drugs*. – 1997. – 4. – P. 9-18.
232. Pierpont C.G., Lange C.W. / The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Catechol and Semiquinone Ligands // *Prog. Inorg. Chem.* – 1994. – 41. – P. 331-442.
233. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Bubnov M.P., Ellert O.G., Rakitin Y.V., Struchkov Y.T., Safyanov Y.N. / Synthesis, molecular structure, and magnetic properties of bis(3,6-di-tert-butyl-o-benzosemiquinone) nickel(II) and -copper(II) // *Russian Chemical Bulletin*. – 1992. – 44. - №10. – P. 1813-1818.
234. Lange C.W., Pierpont C.G. / Nickel complexes containing catecholate, benzoquinone and semiquinone radical ligands // *Inorg. Chim. Acta*. – 1997. – 263. – P. 219-224.
235. Chaudhuri P., Verani C.N., Bill E., E.Bothe, Weyhermueller T., Wieghardt K.J. / Electronic Structure of Bis(o-iminobenzosemiquinonato) metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, P. 2213-2223.
236. Verani C.N., Gallert S., Bill E., Weyhermueller T., Wieghardt K.J., Chaudhuri P. / [Tris(o-iminosemiquinone)cobalt(III)]—a radical complex with an  $S = 3/2$  ground state // *Chem Commun*. – 1999. – P. 1747-1748.
237. Chun H., Verani C.N., Chaudhuri P., Bothe E., Weyhermueller T., Wieghardt K.J. / Molecular and Electronic Structure of Octahedral o-Aminophenolato and o-Iminobenzosemiquinonato Complexes of V(V), Cr(III), Fe(III), and Co(III).



- Experimental Determination of Oxidation Levels of Ligands and Metal Ions // *Inorg. Chem.* – 2001. – 40. – P. 4157-4166.
238. Chun H., Weyhermueller T., Bill E., Wieghardt K.J. / Tuning the Electronic Structure of Halidobis(o-imino-benzosemiquinonato)iron(III) Complexes. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, P. 2489-2492.
239. Ghoch P., Bill E. Weyhermueller T., Wieghardt K.J. / Molecular and Electronic Structures of Iron Complexes Containing N,S-Coordinated, Open-Shell o-Iminothionebenzosemiquinonate(1-)  $\pi$  Radicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – 125. – P. 3967-3979.
240. Balch A.L., Holm R.H. / Complete Electron-Transfer Series of the [M-N4] Type // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – 88. – P. 5201-5207.
241. Mederos A., Dominigues S., Hernandez-Molina R., Sanchiz J., Brito F. / Coordinating ability of ligands derived from phenylenediamines // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – 193. – P. 857-911.
242. Хьюи Дж. / Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ./под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина, Москва, "Химия". - 1987 - 696 с.
243. Кукушкин Ю.Н. / Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия. – 1987. – 288с.
244. Alvarez V.E., Allen R.J., Matsubara T., Ford P.C. / Synthesis and properties of some tetraammineruthenium(II) complexes of bidentate ligands, cis-Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(X-Y<sub>2</sub><sup>+</sup>) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – 96 (25). – P. 7686-7692.
245. Balch A.L., Röhrscheid F., Holm R.H. / New Systems of Complexes Related by Electron-Transfer Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – 87(10), P. 2301-2302.
246. Fry A.J. / *Synthetic Organic Electrochemistry* // N/Y/ Willey Sons/ - 1989. Ch.9.
247. Будникова Ю.Г., Будников Г.К./ Медиаторные системы в органической электрохимии // *ЖОХ*, 1995. – Т. 65. – Вып. 9. – С. 1517 - 1535.

248. Огибин Ю.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. / Органический электросинтез с использованием медиаторных систем окисления // Успехи химии, 2009. – Т. 78. – № 2. – С. 99 - 150.
249. Будникова Ю.Г. / Электросинтез органических соединений. Экологически чистые процессы и дизайн новых синтетических методов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2005. – Т. XLIX. – № 5. – С. 81 - 92.
250. Гультай В.П./ Электродокаталитические и цепные реакции органических соединений. Вопросы терминологии и перспективы электросинтеза // Тез. докл. XVI Всерос. совещ. по электрохимии органических соединений «ЭХОС-2006», ЮРГТУ (НПИ). – Новочеркасск: ООО НПО «Темп», 2006. – С. 3 - 4.
251. Магдесиева Т.В., Бутин К.П. / Электрохимическая активация реакций с участием металлоорганических соединений // Успехи химии, 2002. – Т. 71. – № 3. – С. 255 - 272.
252. Будникова Ю.Г./ Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе // Успехи химии, 2002. – Т. 71. – № 2. – С. 126 - 157.
253. Ёсида К. / Электроокисление в органической химии. Роль катион-радикалов как интермедиатов в синтезе. – Мир. – Москва. – 1987. – 326 с.
254. Nikitin E.V., Zagumennov V.A. / Initiation of homolytic addition to alkenes by means of organophosphorus radical-cations // Electrochimica Acta, 2000. – V. 45. – P. 3983 - 3992.
255. Dapperheld S., Steckhan E., Brinkhaus K.H.G., Esch T./ Organic Electron-Transfer System. 2. Substituted Triarylamine Cation-Radical Redox System-Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties, Hammett Behavior, and Suitability as Redox Catalysts // Chem. Ber., 1991. – V. 124. – P. 2557 - 2567.
256. Nelsen S. F., Tran H. Q. / Solvent effects on electronic coupling between dialkylamino groups in aromatic diamine radical cations // Phys. Chem., 1999. – V. 103. – N 41. – P. 8139 - 8144.

257. Кошечко В.Г., Титов В.Е., Походенко В.Д. / Исследование влияния электронного строения катион-радикального остова, природы связанного с ним аниона и среды на кинетику реакции одноэлектронного окисления трифенилсурьмы катион-радикалами замещенных трифениламинов // Теор. и эксперим. химия, 1982. – Т. 18. – № 6. – С. 705-710.
258. Oyama M., Nozaki K., Okazaki S. / Spectroscopic detection and kinetic analysis of short-lived aromatic amine cation radicals using an electron transfer stopped-flow method // J. Chem.Soc., Perkin Trans., 2001. – V. 2. – P. 1287 - 1293.
259. Steckhan E. / Organic syntheses with electrochemically regenerable redox systems // Top. Curr. Chem., 1987. – V. 142. – P. 1325 - 1333.
260. Yoshida Jun-ichi, Kataoke Kazuhide, Horcajada Roberto and Nagaki Aiichiro. Modern Strategies in Electroorganic Synthesis // Chem. Rev., 2008. – V. 108. – P. 2265 - 2299.
261. Schmidt W., Steckhan E. / Low potential anodic decarboxylation of carboxylates by an electrocatalytic process // J. Electroanal. Chem., 1978. – V. 89. – N 1. – P. 215 - 220.
262. Holm R.H., Balch A., A. Davison, A. Maki, T. Berry. / Electron-transfer complexes of the [M-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] type. The existence of cation-stabilized free-radical complexes // J. Am. Chem. Soc., 1967. – V. 89. – P. 2866-2874.
263. Herebian D., Bothe E., Neese F., Weyhermüller T., Wieghardt K. / Molecular and Electronic Structures of Bis-(o-diiminobenzosemi-quinonato)metal(II) Complexes (Ni, Pd, Pt), Their Monocations and -Anions, and of Dimeric Dications Containing Weak Metal-Metal Bonds // J. Am. Chem. Soc., 2003. – V. 125. – P. 9116 - 9128.
264. Balch A.L., Röhrscheid F., Holm R.H. / New Systems of Complexes Related by Electron-Transfer Reactions // J. Am. Chem. Soc., 1965. – V. 87. – N 10, P. 2301 -2302.

265. Бутин К.П., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В. / Металлокомплексы с неинноцентными лигандами // Успехи химии, 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 585 - 609.
266. Магдесиева Т.В. Электрохимия металлоорганических соединений и металлокомплексов// Электрохимия органических соединений в начале XXI века. Под ред. Гультия В.П., Кривенко А.Г., Томилова А.П. – М.: Компания «Спутник+», 2008. – С. 147 - 177.
267. Смолянинов И.В. / Хинойдные соединения – многофункциональные агенты в редокс-превращениях комплексов металлов и синтезе (моно-) полисульфидов: дисс. докт.хим.наук. -2020г. – Астрахань, АГТУ. – 335 с.
268. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Skatova A.A., Lukoyanov A.N., Fukin G.K., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. / Diradical Bis-o- iminosemiquinonato Zinc Complex: Spectroscopy, Magneto- and Electrochemistry // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie/ 2008. – 634. – P. 1154-1160.
269. Ebadi M., Lever A.B.P. / Ruthenium Complexes of Quinone Related Ligands: A Study of Electrochemical Properties 2-Aminothiophenolatobis(2.2'- Bipyridine)Ruthenium(II) // Inorganic Chemistry. – 1999. – V.38(3)/ - P.467-474.
270. Francke R., Little R.D. / Redox catalysis in organic electrosynthesis: basic principles and recent developments // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – P. 2492–2521.
271. Francke R., Little R.D. / Electrons and Holes as Catalysts in Organic Electrosynthesis // ChemElectroChem. – 2019. – V. 6. – P. 4373–4382.
272. Yuan, Y. / Exogenous-oxidant-free electrochemical oxidative C–H sulfonylation of arenes/heteroarenes with hydrogen evolution // Chemical Communications. – 2018. – V. 54. – P. 11471–11474.
273. Wang, Y. / Electrochemical oxidative radical oxysulfuration of styrene derivatives with thiols and nucleophilic oxygen sources // Green Chemistry. – 2018. – V. 20. – P. 3444–3449.

274. Do Q. T. / A new electrochemical method of preparation of unsymmetrical disulfides // *Tetrahedron Letters*. – 1997. – V. 38. – P. 3383–3384.
275. Do Q. T., Elochmani D., Simote J., Le Guillanton G. / The Electrochemical oxidation of dimethyl disulfide – Anodic methylsulfanilation of phenol and aromatic ethers // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V.50. – P. 4792-4799.
276. Pluth M.D., Bailey T.S., Hammers M.D., Hartle M.D., Henthorn H.A., Steinger A.K. / Natural Products Containing Hydrogen Sulfide Releasing Moieties // *Synlett* / - 2015. – V.26(19). – P. 2633.
277. Kang J., Xu S., Radford M.N., Zhang W., Kelly S.S., Day J.J., Xian M. / O – S Relay Deprotection: A General Approach to Controllable Donors of Reactive Sulfur Species // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2018/ - V.20. – P.5893.
278. Huang, P. / Electro-oxidative Cross S-H/S-H Coupling with Hydrogen Evolution: A Facile Access to Unsymmetrical Disulfides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – V. 57 (27). – P. 8115–8119.
279. Matsumoto K., Sanada T., Shimazuki H. / Addition of ArSSAr to dienes via intramolecular C–C bond formation initiated by a catalytic amount of ArS+ // *Chemical Communications*. – 2009. – V. 36. – P. 5448–5450.
280. Lam K., Geiger W.E. / Anodic oxidation of disulfides: detection and reactions of disulfide radical cations // *Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – V. 78 (16). – P. 8020–8027.
281. Matsumoto K. Addition of ArSSAr to dienes via intramolecular C–C bond formation initiated by a catalytic amount of ArS+ / K. Matsumoto [et al.] // *Chemical Communications*. – 2009. – V. 36. – P. 5448–5450.
282. Шинкаръ Е.В., Швецова А.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т. / Электросинтез моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C5-C8, сероводорода и изомерных дибутилсульфидов // *Электрохимия*. – 2020. – Т.56. - №4. – С.1-9.

283. C. O. Kappe, D. Dallinger / The Impact of Microwave Synthesis on Drug Discovery // Nature Reviews Drug Discovery, 2006. – V. 5. – P. 51-63.
284. G.S. Getvoldsen, N.Elander, S.A. Stone-Elander / UV Monitoring of Microwave-Heated Reactions – a Feasibility Study // Chem. Eur. J. 2002. - V. - №8, I.10. - P. 2255-2260 DOI:10.1002/1521-3765(20020517)8:10<2255
285. Kokel A., Schäfer C., Török B. / Microwave-Assisted Reactions in Green Chemistry. // Green Chem. and Chem. Engineer. 2018. - P. 573-612. DOI: 10.1007/978-1-4939-2493-6\_1008-1.
286. Surati M.A.; Jauhari S.; Desai K. R. / A brief review: Microwave assisted organic reaction. // Archives of Applied Science Research. 2012. – V. 4(1). – P. 645-661.
287. Nain S, Singh R. / Ravichandran Importance of Microwave Heating in Organic Synthesis Advanced Journal of Chemistry-Section A, 2019. - V.2(2). – P. 94-104
288. Grewal A. S., Kumar K., . Bhardwaj S / Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach // Int. Res J Pharm. App Sci., 2013. – V. 3. – N 5. – P. 278-285.
289. Shi S., Hwang J.-Y. / Microwave-assisted wet chemical synthesis: advantages, significance, and steps to industrialization. // J. of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2003. - V. 2. - N 2. - P. 101-110. DOI: 10.4236/jmmce.2003.22009
290. Rana K. K., Rana S. / Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications // Open Access Library Journal, 2014. – N 1. – e686. DOI:10.4236/oalib.1100686
291. Л.А. Дритов / Способ получения элементарной серы и молекулярного водорода и устройство для его осуществления // Пат. РФ N 2090493 (N заявки 94040929/25), кл. C01B3/04, C01B17/04, B01J19/12, 1994.

292. J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lacheb, E. Puzenat, C. Guillard / Environmental green chemistry as defined by photocatalysis // Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 624–629.
293. Kempf Adolph, Hillis O Folkins, Elmer L Miller / Preparation of organic thiols // Patent U.S. №US282006, 1958.
294. P.F. Warner / Mercaptan synthesis using ultraviolet radiation and a promoter containing a phosphite and azobisisobutyronitrile. // Patent USA № 3567608, 1971.
295. Руководство по неорганическому синтезу./ Под.ред. Г. Бауэра. М.: Наука. – 985
296. А.В. Воронцов / Фотокаталитические превращения органических соединений серы и H<sub>2</sub>S // Успехи химии, 2008. – Т. 77. – № 10. – С. 973
297. Романова Н.Н., Кудан П.В., Гравис А.Г., Бундель Ю.Г. / Применение микроволновой активации в химии гетероциклических соединений // ХГС, 2000. – №10. – С.1308-1320.
298. Романова Н.Н., Гравис А.Г., Зык Н.В. / Микроволновое облучение в органическом синтезе // Успехи химии, 2005. – Вып. 74 (11). – С.1059-1105.
299. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. / Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. // М.:Химия, 2003.– 220 с.
300. С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский / Использование микроволнового излучения в органическом синтезе // Изд-во: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 92 с.
301. В.Н.Иванов, Б.М.Никитин, С.И.Брыков Г.С.Эйленкриг, В.Д.Русанов, В.К.Животов С.В.Дресвин, Д.В.Иванов. / Высокоэффективные плазменные технологии для нефтяной и газовой промышленности. // Экспозиция Нефть Газ. 1/Н (07) февраль 2010 г. (Переработка) – С. 13-17.
302. И. М. Абдрафиков, Г. П. Каюков, С. М. Петров / Влияние микроволнового воздействия на извлечение и состав природных битумов из битуминозных

- пород и свойства их асфальтенов. // Экспозиция Нефть Газ. – 2013. – № 5 (Битумы). – С. 27 – 33.
303. А.И. Румянцев, В.В. Иванов, Р.Ф. Мюллер, А.Д. Свинцов. / Применение СВЧ-реакторов в нефтехимии. // Экспозиция Нефть Газ 2/Н (02) апрель 2009 г. (Переработка/Технологии переработки) – С.15-18.
304. Д. А. Кожевников, К. А. Арапов, П. А. Гуцин, В. А. Винокуров. / Очистка нефтезагрязненных почв с помощью микроволнового излучения // Технологии нефти и газа научно-технологический журнал №6(71) 2010 – С.57-60.
305. В.П. Ольшанская, А.И. Румянцев, Р.Ф. Мюллер, А.Г. Ликумович, Р.А. Ахмедьянова / Управление процессом пиролиза углеводородного сырья микроволновым излучением. // Экспозиция Нефть Газ 4/Н (16) август 2011 г. (Химия) – С.33-36.
306. Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. / Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов. // Фундаментальные исследования №4, 2013 (Технические науки) – С.801-805.
307. Ясько С.В. / Реакции элементной серы и ее производных с неопределенными соединениями при микроволновом содействии // Автореферат. диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук (02.00.03); Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского – Иркутск, 2007. – 16 с.
308. M. Milen, P. Ábrányi-Balogh, A. Dancsó, G. Keglevich. / Microwave-assisted synthesis of thioamides with elemental sulfur // J. of Sulfur Chem., 2012. – V.33. – N 1. – P. 33-41.
309. V.A. Kuimov, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, A.O. Korocheva, B.A. Trofimov. / One-pot microwave synthesis of tertiary phosphine sulfides directly from aromatic alkenes, elemental phosphorus and sulfur in KOH–DMSO system // J. of Sulfur Chem., 2014. – V. 35. – N 2. – P. 137-144.



310. Madhvi A. Surati, SmitaJauhari, K. R. Desai / A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research, 2012. –V. 4. – N 1. –P. 645-661.
311. А.А. Занин, К.М. Бурдаков, П.С. Соколов / Трансформация элементной серы под действием микроволнового излучения в присутствии ионных жидкостей // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVIII. 2014. – №4. – С.61–63.
312. A 2 00325272 WO B01J19/00 Combinatorial discovery and testing of ionic liquids / Murphy Vince; Hagemeyer Alfred; Poojary Damodara M (Symyx technologies inc; Murphy Vince; Hagemeyer Alfred; Poojary Damodara M). - WO1999US28761; 03.12.1999 // Patent Document. – 2000. – 46 p.
313. Eber J., Wasserscheid P., Jess A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids // Green Chemistry. – 2004. – №6. – P. 316–322.
314. Seeberger A., Jess A. / Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids – a contribution to a competitive process design // Green Chemistry. – 2010. – p. 602-608.
315. Vijayan, S. / Investigation of Structural, Optical and Antibacterial Activity of ZnS Nanoparticles / S. Vijayan[et al.] // Journal of Cluster Science. - 2021. - V. 32.-№5. - P. 1601–1608.
316. Bobrowska-Korczak, B. / Effect of zinc supplementation on the serum metabolites profile at the early stage of breast cancer in rats / B. Bobrowska-Korczak [et al.] // Nutrients.- 2020. - V. 12. № 11. - P. 3457.
317. Пат. 2300196 РФ, А01N 59/00, D06M 16/00. Применение сульфида цинка в качестве противоклещевого средства / С. Роша, К. Видиль - Родианил.- №2004124374/04.
318. Фомина И.Г., Чернышев В.В, Великодный О.А., Быков М.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Заворотный Ю.С, Доброхотова Ж.В., Еременко И.Л. / Синтез, структура и термическое поведение полимерного пивалата цинка (II) // Изв. АН., Сер. хим.- 2013.- №2. - С. 429-435.

319. Фомина И. Г., Александров Г.Г, Доброхотова Ж.В. / Высокоспиновые карбоксилатные полимеры  $[M(OOCCMe_3)_2]_n$  3d-металлов VIII группы\*/ // Изв.АН. Сер. Хим.- 2006. - №11 .- С. 1841.
320. Денисова Т.О., Амельченкова Э.В., Прусс И.В. / Триметилацетатные комплексы меди (II), содержащие координированный 3,5-диметилпиразол. // Журнал неорганической химии. 2006.- Т.51. - №7. - С. 1098-1143.
321. Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. / Кристаллическое строение карбоксилатов меди(II): безводного  $Cu_2(-C_4H_9COO)_4$  и аддукта  $Cu_2(-C_4H_9COO)_4 \cdot 2Me_3CCOON$ / С.И.Троянов, // Коорд. химия. - 1991. - Т. 17. - № 12. - С. 1692-1697.
322. Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. / Кристаллическое строение карбоксилатов меди(II): безводного  $Cu_2(-C_4H_9COO)_4$  и аддукта  $Cu_2(-C_4H_9COO)_4 \cdot 2Me_3CCOON$ / С.И.Троянов, // Коорд. химия. - 1991. - Т. 17. - № 12. - С. 1692-1697.
323. Зорина Е.Н. Синтез, строение и физико-химические свойства полиядерных комплексов 3d-металлов (CoII, NiII, ZnII, CuII) с анионами замещённых малоновых кислот: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 // Москва.- 2012.- 156 с.
324. Денисова Т.О., Амельченкова Э.В., Прусс И.В., Доброхотова Ж.В., Фиалковский О.П., Нефедов С.Е. / Триметилацетатные комплексы меди(II), содержащие 3,5-диметилпиразол // ЖНХ. 2006. Т.51. №7. С. 1098
325. Li S. / Multiple-Phase Reactors // Chemical Reaction Engineering. Elsevier, 2017. P. 405–444.
326. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс : учебник в 2 кн. / В. Г. Айнштейн [и др.] ; под ред. В. Г. Айнштейна. — 5-е изд. (эл.). — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 1758 с.
327. Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О., Поддельский А.И., Берберова Н.Т., Еременко И.Л. / Комплексы переходных металлов с «небезучастными»

- лигандами в активации сероводорода // Координационная химия. 2011. Т. 37. № 1. С. 14-26.
328. Берберова Н.Т., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О., Летичевская Н.Н., Шинкарь Е.В. / Структурные особенности и электрохимические характеристики комплексов переходных металлов (Pt, Pd, Ni, Co) с «небезучастными» лигандами // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. С. 67.
329. Охлобыстин А.О., Охлобыстина А.В., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т., Еременко И.Л. / Электромедиаторы в синтезе органических соединений серы на основе сероводорода и // Доклады Академии наук. 2010. Т. 435. № 3. С. 352-356.
330. Охлобыстин А.О., Смолянинов И.В., Охлобыстина А.В., Берберова Н.Т., Колдаева Ю.Ю., Абдулаева В.Ф. / 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.
331. Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т. / Бинарная система органическое основание – анод в окислительной активации сероводорода // Журнал общей химии. - 2012. - Т. 82. - № 5. - С. 705-708.
332. Охлобыстина А.В., Шинкарь Е.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Абдулаева В.Ф. / 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.
333. Feng, M., Tang, B., and Liang, S. / Containing Scaffolds in Drugs: Synthesis and Application in Medicinal Chemistry // Curr. Top. Med. Chem. – 2016. - vol. 16. - No 11. - p.1200.
334. Parcell, S./ Sulfur in human nutrition and applications in medicine // Altern Med Rev. – 2002. - vol. 7. - No 1. - p. 22.

335. St-Gelais A., Legault J., Mshvildadze V., and Pichette A. / Dirchromones: Cytotoxic Organic Sulfur Compounds Isolated from *Dirca palustris* // *J. Nat. Prod.* – 2015. - vol. 78. - No 8. - p. 1904.
336. Jiang, X. / Sulfur atom transfer (SAT) reaction // *J. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* – 2017. - vol. 192. - No 2. - p. 169.
337. Gu, X., and Zhu, Y.Z. / Therapeutic applications of organosulfur compounds as novel hydrogen sulfide donors and/or mediators // *Expert. Rev. Clin. Pharmacol.* – 2011. - vol. 4. - No 1. - p. 123.
338. Cerella, C., Dicato, M., Jacob, C., and Diederich M. / Chemical properties and mechanisms determining the anti-cancer action of garlic-derived organic sulfur compounds // *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry.* – 2011. - V. 11. - No 3. - p. 267.
339. Hosgood, S.A., and Nicholson, M.L. / Hydrogen sulphide ameliorates ischaemia-reperfusion injury in an experimental model of non-heart-beating donor kidney transplantation // *British Journal of Surgery.* - 2010. - vol. 97. - No 2. - p. 202.
340. Misak, A., Grman, M., Bacova, Z.b, Rezuchova, I., Hudecova, S., Ondriasova, E., Krizanova, O., Brezova, V., Chovanec, and M., Ondrias, K. / Polysulfides and products of H<sub>2</sub>S/S-nitrosoglutathione in comparison to H<sub>2</sub>S, glutathione and antioxidant Trolox are potent scavengers of superoxide anion radical and produce hydroxyl radical by decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Nitric Oxide – Biology and Chemistry.* – 2018. - vol. 76. - No 1. - p. 136.
341. Kovácsa, S., and Novák, S., Oxidoreductive coupling of thiols with aryl halides catalyzed by copper on iron // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, vol. 9, p. 711.
342. Singh, G., Nakade, P.G., Mishra, P., Jha, P., Sen, S., Mondal, U., Kinetic investigation on liquid–liquid–solid phase transfer catalyzed synthesis of dibenzyl disulfide with H<sub>2</sub>S-laden monoethanolamine // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, vol. 411, p. 78.

343. Guo, S., He, W., Xiang, J., and Yuan, Ya. / Ruthenium-catalyzed direct thiolation of alkanes and ethers using arylsulfonyl chlorides as a sulfur source // *Tetrahedron Letters*. – 2015 - vol. 56. - No 17. - p. 2159. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.01.068
344. Zhao, J., Fang, H., Song, R., Zhou, J., Han, J., and Pan, Y. / Metal-free oxidative C(sp<sup>3</sup>)–H bond functionalization of alkanes and alkylation-initiated radical 1,2-aryl migration in  $\alpha,\alpha$ -diaryl allylic alcohols // *Chem. Commun.* – 2015. - vol. 51. - No 3. - p. 599.
19. Guo, S., He, W., Xiang, J., and Yuan, Ya. / Palladium-catalyzed thiolation of alkanes and ethers with arylsulfonyl hydrazides // *Chem. Commun.* – 2014. - vol. 50. - p. 8578.
345. Guo, S., He, W., Xiang, J., and Yuan, Ya. / Palladium-catalyzed thiolation of alkanes and ethers with arylsulfonyl hydrazides // *Chem. Commun.* – 2014. - vol. 50. - p. 8578.
346. Saravanan, P., and Anbarasan, P. / Palladium Catalyzed Aryl(alkyl)thiolation of Unactivated Arenes // *Org. Lett.* – 2014 - vol. 16. - No 3. - p. 848.
347. Mishra, P., Kumari, S., and Sen, S. / Kinetic modeling on ionic liquid mediated bi-liquid phase transfer catalyzed synthesis of bis-(2-phenylethyl) sulfide with H<sub>2</sub>S-rich methyldiethanolamine // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. - vol. 271. - p. 580.
348. Palani T., Park K., Song K.H., Lee S. / Palladium-catalyzed synthesis of (Z)-3-arylthioacrylic acids and thiochromenones. // *Adv. Synth. Catal.*- 2013.- V. 355. P. 1160–1168. DOI: 10.1002/adsc.201201106.
349. Sawada N., Itoh T., Yasuda N. / Efficient copper-catalyzed coupling of aryl iodides and thiobenzoic acid. // *Tetrahedron Lett.* - 2006. - V. 47. - P. 6595–6597. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.07.008.
350. Yi J., Fu Y., Xiao B., Cui W.-C., Guo Q.-X./ Palladium catalyzed synthesis of aryl thiols: sodium thiosulfate as a cheap and nontoxic mercapto surrogate. // *Tetrahedron Lett.* - 2011. - V. 52.- P. 205–208. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.10.128.

351. Liu Y., Kim J., Seo H., Park S., Chae J. / Copper(II)-catalyzed single-step synthesis of aryl thiols from aryl halides and 1,2-ethanedithiol. // *Adv. Synth. Catal.* - 2015. - V. 357. - P. 2205–2212. DOI: 10.1002/adsc.201400941.
352. Xu H.-J., Liang Y.-F., Cai Z.-Y., Qi H.-X., Yang C.-Y., Feng Y.-S. / CuI-Nanoparticles-catalyzed selective synthesis of phenols, anilines, and thiophenols from aryl halides in aqueous solution. // *J. Org. Chem.* - 2011. - V. 76. - P. 2296–2300. DOI: 10.1021/jo102506x.
353. Hepel M., Stobiecka M., Peachey J., Miller J. / Intervention of glutathione in pre-mutagenic catechol-mediated DNA damage in the presence of copper (II) ions. // *Mutation Research.* - 2012. - V. 735. - P. 1–11. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2012.05.005.
354. Winterbourn C.C. / Are free radicals involved in thiol-based redox signaling? // *Free Radical Bio. Med.* - 2015. - V. 80. - P. 164–170. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2014.08.017.
355. Castilho A., Liebman J.F., Greer A. / Quinones, mono-radicals and diradicals from 3- and 4-mercaptocatechol and 3,4-bismercaptocatechol: a computational study of a plausibly biomimetic reaction. // *J. Sulfur Chem.* - 2008. - V. 29. - P. 445–457. DOI: 10.1080/17415990802146964.
356. Bellú S., Hure E.M., Trapé M., Trossero C., Molina G., Drogo C., Williams P.A.M., Atria A.M., Muñoz Acevero J.C., Zacchino S., Sortino M., Campagnoli D., Rizzotto M. / Synthesis, structure and antifungal properties of Co(II)-sulfathiazolate complexes. // *Polyhedron.* - 2005. - V. 24. - P. 501 – 509. DOI: 10.1016/j.poly.2004.12.017.
357. Yusof E.N. M., Ravoo T.B.S.A., Tiekink E.R.T., Veerakumarasivam A., Crouse K.A., Tahir M.I.M., Ahmad H. / Synthesis, characterization and biological evaluation of transition metal complexes derived from N, S bidentate ligands. // *Int. J. Mol. Sci.* - 2015. - V. 16 N 5. - P. 11034-11054. DOI: 10.3390/ijms160511034.
358. Roger T., Raynaud F., Bouillaud F., Ransy C., Simonet S., Crespo C., Bourguignon M.-P., Villeneuve N., Vilaine J.-P., Artaud I., Galardon E. /

New biologically ac-tive hydrogen sulfide donors. // Chem. Biochem.- 2013. - V. 14. - P. 2268-2271. DOI: 10.1002/cbic.201300552.

359. Овчинникова Л.П., Роцкая У.Н., Васюнина Е.А., Сеницина О.И., Кандалинцева Н.В., Просенко А.Е., Невинский Г.А. / Антиокислительная активность тиофа-на [бис(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)-сульфида]. // Биоорг. хим. - 2009. - Т. 35. - № 3. - С. 414-423.
360. Yajun Liu, Shasha Liu, Yan Xiao. / Transition-metal-catalyzed synthesis of phenols and aryl thiols. // Beilstein J. Org. Chem. - 2017. - V. 13. - P. 589–611. DOI: 10.3762/bjoc.13.58.
361. Sakurada A., Hirowatari N. / Preparation of aromatic sulfur compound. // Pat. 55-036409 (1980). Japan. 14.03.1980.
362. Kuzmin V.V., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. / Redox-activation of hydrogen sulfide and sulfur in reactions with halogenated cycloalkanes.// Coll. of presentations VIII All-Russia scien. conf. «Actual methods in theoretic and exper-imental electrochemistry». Ivanovo: IGKhTU. - 2016. – P.37
363. Fishel N.A., Gross D.E. / Production of thiopheols. // USA Pat. 4088698, 1978.
364. Hasenberg D.M., Refvik M.D. / Process and catalyst for synthesis of mercaptans and sulfides from alcohols. // USA Pat. 7399893, 2007.
365. Baeza A., Najera C. / Recent advances in the direct nucleo-philic substitution of allylic alcohols through SN1-type re-actions. // Synthesis. - 2014. - V. 46. - N 1.- P. 0025-0034. DOI: 10.1055/s-0033-1340316.
366. А.А.Сидоров, С.М. Деомидов, С.Е. Нефедов, И.Г. Фомина, П.В. Данилов, В.М. Новоторцев, О.Г. Волков, В.Н. Икорский, И.Л. Еременко. / Триметилацетатные комплексы Ni (II) с N-фенил-о-фенилендиамином, пропаргиламином и анилином // Журн. неорган. Химии. – 1999. – 44. – №3 – С. 3-12.
367. В.Г. Харченко, С.Н. Чалая / Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения, Саратов: Изд. гос.университета. – 1987.

368. Т.Н. Сердюкова / Синтез и реакции семициклических оксо-1,5-дикетонов с кислотами, азот- и серусодержащими реагентами. // Автореф. Дисс. ... Канд. Хим. Наук. – 2000. – Саратов.
369. N.T. Verberova, E.V. Shinkar / The radical cation of hydrogen sulfide and related organic reactions // Russ.Chem.Bull. – 2000. – 49(7) – P. 1178-1184.
370. Дмитриенко Т.Г., Попова С.С. Электрохимический синтез 2,4,6-трифенилселенопирана из 1,5-дикетонов в условиях кислотного катализа // Вестник Сев.-Кав. ГТУ – 2007. – №2(25). – С. 94-102.
371. Древко Я.Б. Синтез и свойства бензодигидроселенохромонов и солей бензодигидроселенохромилия: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук: 02.00.03. – Саратов. - 2009. – 24 с.
372. Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Абдулаева В.Ф./ Окислительные свойства [1,2 - В ] селенофенов и 4 Н – селенохромонов и их взаимодействие с сероводородом // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 3. С. 460-466.
373. Osipova V., Polovinkina M., Osipova, Okhlobystin A., Gracheva Y. / 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.
374. Cambellin S., Batanero B. / Organic Electrosynthesis Towards Sustainability: Fundamentals and Greener Methodologies // Chem. Rec. – 2021/ - v. 21. – P. 1–20.
375. Amri N., Wirth T. / Recent Advances in the Electrochemical Synthesis of Organosulfur Compounds // Chem. Rec. – 2021. – V.21 – P.1-13 DOI: 10.1002/tcr.202100064
376. Vetica F., Bortolami M., Petrucci R., Rocco D., Feroci M. / Electrogenerated NHCs in Organic Synthesis: Ionic Liquids vs Organic Solvents Effects // Chem. Rec. 2021, 21, 1–19. DOI: 10.1002/tcr.202000178.
377. Bogomolov B. B.; Bykov E. D.; Men'shikov V. V.; Zubarev A. M. / Organizational and technological modeling of chemical process systems. //



- Theoretical Foundations of Chemical Engineering.- 2017. - 51(2) – P.238-246.  
doi:10.1134/S0040579517010043.
378. Bogomolov B. B.; Boldyrev V. S.; Zubarev A. M.; Meshalkin V. P. / Intelligent Logical Information Algorithm for Choosing Energy- and Resource-Efficient // Chemical Technologies 2019 - 53(5) - P.709-718.  
DOI:10.1134/S0040579519050270.
379. Meshalkin V.P.; Khodchenko S.M. / The Nature and Types of Engineering of Energy and Resource-Efficient // Chemical Process Systems. Polymer Science, 2017, 10(4), 347-352. DOI: 10.1134/S1995421217040128.
380. Meshalkin V., Shinkar E., Berberova N., Pivovarova N., Ismagilov F. and Okhlobystin A. Logical-Information Model of Energy-Saving Production of Organic Sulfur Compounds from Low-Molecular Sulfur Waste Fuel Oil Energies, 2020. 13. e 5286  
DOI:10.3390/en13205286.
381. Balch A.L., Holm R.H. / Complete Electron-Transfer Series of the [M-N4] Type // J. Am. Chem. Soc., 1966. – V. 88. – P. 5201 - 5207.
382. Herebian D., Bothe E., Bill E., Weyhermueller T., Wieghardt K. / Experimental Evidence for the Noninnocence of o-Aminothiophenolates: Coordination Chemistry of o-Iminothionebenzosemiquinonate(1-)  $\pi$ -Radicals with Ni(II), Pd(II), Pt(II) // J. Am. Chem. Soc., – 2001. – V. 123. – P. 10012 - 10023.
383. Mrkvova K., Kamenicek J., Sindelar Z., Lvitek L./ Synthesis, properties and crystal structure of R[MIII(bdt)<sub>2</sub>] complexes (M = Ni, Co, Cu) // Trans. Metal Chem., 2004. – V. 29. – P. 238 - 244.
384. Ray K., Weyhermüller T., Nesse F., Wieghardt K./ Electronic Structure of Square Planar Bis(benzene-1,2-dithiolato)metal Complexes [M(L)<sub>2</sub>]<sub>z</sub> (z = 2-, 1-, 0; M = Ni, Pd, Pt, Cu, Au): An Experimental, Density Functional, and Correlated ab Initio Study // Inorg. Chem., 2005. – V. 44. – P. 5345 - 5360.
385. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.М. и др. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит., 1985. – С. 76.

386. Общий практикум по органической химии. Пер. с нем. / Под ред. А.Н. Коста. – М.: Мир, 1965. – 680 с.
387. Zhao D., Wang Y., Duan E. Oxidative Desulfurization of Fuel Oil by Pyridinium-Based Ionic Liquids // *Molecules*. – 2009. – №14. – P. 4351-4357.
388. House H.O., Peng E.N., Peet N.P. / A comparison of various tetra-alkylammonium salts as supporting electrolytes in organic electrochemical reaction // *J. Org. Chem.*, 1971. – V. 366. – N 16. – P. 2372 - 2373.
389. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 4. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 447 с.
390. Пат. 2378644 РФ, МПК G01N 27/48. Способ количественного определения полисульфанов в газовой фазе / Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О., Леонова Ю.И. – №2006142262, приоритет 29.11.2006, опубл. 10.01.2010, БИ №1.
391. Метод определения меркаптанов и сероводородной серы потенциометрическим титрованием. ГОСТ 17 323-71 «Топливо для двигателей».
392. Пат. 2738720 РФ. 2020. Берберова Н.Т., Охлобыстин А.О., Стороженко В.Н., Олейникова К.В., Камышникова, А.С., Еременко И.Л., Зорина – Тихонова Е.Н. Способ получения адсорбента для удаления низших сернистых соединений из жидкого углеводородного сырья.
393. Banja, V. / Functional and Information Modeling of Production Using IDEF Methods. // *J. Mech. Eng.* 2009. – V. 55. - P.131–140.
394. Banja, V. / Functional and Information Modeling of Production Using IDEF Methods. // *J. Mech. Eng.* 2009. – V. 55. - P.131–140.

## Список работ, опубликованных по теме диссертации

### Монография

1. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфидов 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. **A.O. 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. Охлобыстин**, 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, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, I.F. Golovaneva, I.L. Eremenko, I.I., Moiseev, N.T. Berberova, **A.O. 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 / Электродокаталитический способ получения элементной серы из сероводорода // Патент РФ №2498938, 2013. Бюл.

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

#### **Тезисы докладов на конференциях**

29. К.В. Олейникова, **А.О. Охлобыстин**, В.Н. Стороженко / Определение адсорбционной способности модифицированного пивалатом кобальта силикагеля в равновесном режиме // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа. Материалы XI Международной научно-практической конференции, 4 сентября 2020 года, Астрахань.
30. Камышникова А.С., Пашенко К.П., **Охлобыстин А.О.**, Стороженко В.Н. / Моделирование процесса демеркаптанализации углеводородного сырья с применением пивалата цинка // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа. Материалы XI Международной научно-практической конференции, 4 сентября 2020 года, Астрахань.
31. А.В. Охлобыстина, Н.Т. Берберова, **А.О. Охлобыстин**, К.П. Пашенко, Бурмистрова Д.А. / Взаимодействие циклических тиолов с 3,5-ди-третбутил-пирокатехином // Электрохимия органических соединений, ЭХОС-2018. Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием. Под общей редакцией А.Г. Кривенко, В.А. Курмаза, 2018. - С.94-95.
32. E.V. Shinkar, I.V Smolyaninov, **A.O. Ohlobystin**, A.V. Ohlobystina , N.T. Berberova / Involving hydrogen sulfide in electrosynthesis of sulfur organic derivatives in aprotic solvents and ionic liquids // Book of Abstracts of the of 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow (02 - 05 October), 2017. – P. 124-125.
33. А.В. Охлобыстина, Бурмистрова Д.А., **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Электрохимическая активация C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH в присутствии стирола в среде [1-BU-3-MEIM]BF<sub>4</sub> // Успехи синтеза и комплексообразования, тезисы

- докладов I Всероссийской молодежной школы- конференции. Российский университет дружбы народов, 2016. - С.164.
34. А.В. Охлобыстина, Бурмистрова Д.А., **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Электрохимический синтез ароматических соединений в среде ионных жидкостей // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук, 2016.
35. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Перспективы использования ионных жидкостей в исследованиях органических соединений серы // VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», 2014. 10–13 ноября, Санкт-Петербург.
36. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Экстракция и вольтамперометрические исследования сернистых соединений с использованием ионных жидкостей // 3-й Всероссийская научная конференция “Успехи синтеза и комплексообразования”. Москва, РУДН 21-25 апреля 2014 г.
37. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Пиридиновые соли – эффективные экстрагенты сернистых примесей мазута // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». 1-4 апреля, Санкт-Петербург.
38. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Электросинтез органических соединений в ионных жидкостях // Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 2014г., 8-12 сентября, Плес, Иваново.
39. А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, **А.О. Охлобыстин** / Исследование электрохимических превращений селенофенов, селенохромонов и их



взаимодействия с сероводородом // Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва - 2012.

40. В.Н. Стороженко, **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина / Очистка углеводородного сырья от меркаптанов с применением полиядерных карбоксилатных комплексов переходных металлов. // Международная научная конференция Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности. «АСТИНТЕХ – 2012»
41. **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, В.Н. Стороженко / Демеркаптанализация углеводородного сырья на полиядерных карбоксилатных комплексах переходных металлов // III научно-практическая конференция «Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа», Астрахань – 2012.
42. **А.О.Охлобыстин**, А.В.Охлобыстина, В.Н. Стороженко / Демеркаптанализация углеводородного сырья на полиядерных карбоксилатных комплексах переходных металлов // III научно-практическая конференция «Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа», Астрахань – 2012.
43. А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, **А.О. Охлобыстин**, В.Ф. Абдулаева / Электрокаталитическое окисление сероводорода пространственно-затрудненными о-бензохинонами // III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»). Россия, Ивановская обл., Плес, 3-7 октября 2011. (заочное участие).
44. А.О. Охлобыстин, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь / Получение сероорганических соединений с использованием медиаторов окисления // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Россия, Волгоград, 25-30 сентября 2011. (очное участие – стендовый доклад.

45. Н.Т. Берберова, **А.О. Охлобыстин** / Комплексы переходных металлов в активации сероводорода // 54-я международная научная конференция профессорско- преподавательского состава АГТУ. 19-23 апреля 2010г. АГТУ. г. Астрахань.
46. N. Berberova, E. Shinkar, **A. Okhlobystin**, I. Smolyaninov / The transformations of the toxic sulfur compounds on metal centres and during redox activation // International conference "Topical problems of organometallic and coordination chemistry". Russia, N. Novgorod, September 3-9, 2010.
47. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, В.А. Хохлов, **А.О. Охлобыстин** / Способы рециклизации и SH-функционализации фурана и 2,5-диметилфурана в присутствии H<sub>2</sub>S // III Международная конференция «Химия гетероциклических соединений», посвященной 95-летию со дня рождения проф. А.Н. Коста. Москва, 18-21 октября, 2010.
48. Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова, Е.А. Васильева, **А.О. Охлобыстин** / Использование органических оснований для снижения энергозатрат процесса получения сульфанов и органических соединений серы // XII Совещание по электрохимии органических соединений с международным участием «Новости электрохимии органических соединений 2010». Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 23-26 сентября, 2010.
49. **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова / Комплексные соединения металлов VIII группы как электромедиаторы в реакциях с сероводородом // XII Совещание по электрохимии органических соединений с международным участием «Новости электрохимии органических соединений 2010». Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 23-26 сентября, 2010.
50. N. Berberova, E.V. Shinkar, **A.O. Okhlobystin**, I.V. Smolyaninov / The transformation of the sulfur compounds on metal centers and redox activation // International conference «Topical problems of organometallic and

coordination chemistry» V Razuvaev lectures. Nizhny Novgorod, September 3-9, 2010.

51. Е.В. Шинкарь, А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова / Электрохимическая активация серосодержащих молекул в процессе получения наноразмерной элементной серы // II Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес (Россия), 21-25 июня 2010.
52. И.В. Смолянинов, **О.А. Охлобыстин**, А.А. Сидоров, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Электроповедение биядерного комплекса NiIII на основе 3,4-диметил-о-фенилендиамин // Тезисы докладов XXVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т.; т.1. – М.: Границы - 2007 – 544с.
53. **А.О. Okhlobystin**, I.V.Smolyaninov, M.E. Nikiforova, A.A. Sidorov, N.T.Berberova, I.L. Eremenko / Electrochemical properties of cobalt and nickel compounds with two bridged 2-hydroxypyridine derivatives // Vth Conference on cluster's chemistry and Polynuclear Compounds ("CLUSTERS-2006"). Astrakhan, 4-8 September 2006.
54. N.T.Berberova, **А.О. Okhlobystin**, I.V.Smolyaninov, I.L.Eremenko, A.A.Sidorov, E.V. Shinkar / Electrochemical features of bi- and mononuclear Ni (II), Co(II) trimethylacetate complexes with pteridine bases // Vth Conference on cluster's chemistry and Polynuclear Compounds ("CLUSTERS-2006"). Astrakhan, 4-8 September 2006.
55. Н.Т. Берберова, **А.О. Охлобыстин**, Е.В. Шинкарь, Н.В. Полякова / Получение замещенных тиопиранов и тиопирилиевых солей с использованием ион-радикальной формы сероводорода // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности. Санкт-Петербург, июнь 2006.
56. **О.А. Охлобыстин**, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова / Комплексы Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> и Pt<sup>II</sup> с неинноцентными лигандами в синтезе сероорганических

- соединений. II Всероссийская конференция – школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Москва. – 2007. – С. 43.
57. И.В. Смолянинов, **О.А. Охлобыстин**, А.А. Сидоров, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Электрохимическое поведение серии комплексов Ni<sup>II</sup> на основе замещенных о-фенилендиаминов // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Одесса. - 2007.- С.783.
58. **А.О. Охлобыстин** / Синтез редокс-неинноцентного комплекса Pt(II) с S,S'-координированными лигандами //50-я Научная конференция профессорско-преподавательского состава АГТУ, Астрахань, 18-22 апреля 2006 г.
59. **A. Okhlobystin**, A. Razuvaeva. Non-innocent complexes of Pt(II) and Pd(II) in the synthesis of sulfur-containing organic compounds // IV Razuvaev lectures. International conference “From molecules towards materials” N. Novgorod, 2005.
60. Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко, **О.А. Охлобыстин** / Комплексы платины с о- аминотиофенольными и 4-трифторметилфенилендиаминовыми лигандами в синтезе тиокрезолов // Тезисы докладов «XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии»: Кишнев. – 2005 (Tipogr. Acad. de St. a Red. Moldova). – P.556-557.
61. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, **О.А. Охлобыстин**, **А.О.** Маняшин, А.В. Разуваева, А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, И.Л. Еременко / Активация сероводорода комплексами платины и палладия в синтезе алифатических и ароматических меркаптанов // Тезисы IV всероссийской конференции по химии кластеров (кластеры 2004) ( с международным участием) «Полиядерные системы и активация малых молекул», Иваново. – 2004. – с.44-45.

62. **О.А. Охлобыстин**, А.О. Маняшин, Е.Е. Гиренко, И.В. Смолянинов, А.В. Разуваева / Новый экспресс-метод определения серосодержащих компонентов и ингибиторов коррозии в углеводородном сырье, товарной сере и пластовых водах // Тезисы ежегодной научно-практической конференции молодых ученых, Астрахань. – 2003. – с.104-106.
63. А.О. Маняшин, **О.А. Охлобыстин** / Новые методы электрохимического и каталитического синтеза тиофенолов с участием сероводорода // Тезисы ежегодной научно-практической конференции молодых ученых, Астрахань. – 2003. – с.102.
64. Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко, С.В. Нефедов, А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, Е.В. Шинкарь, **О.А. Охлобыстин** / O- семиаминовые комплексы платины, палладия, кобальта и никеля как одноэлектронные окислители сероводорода // Тезисы всероссийской научно-практической конференции электрохимия органических соединений ЭХОС 2002, Астрахань. – 2002. – с.100.