

*На правах рукописи*



**ГИРЕНКО ЕЛЕНА ЕВГЕНЬЕВНА**

**КАТИОН-РАДИКАЛЫ СЕРОВОДОРОДА, ТИОЛОВ И  
СУЛЬФАНОВ В СИНТЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Астрахань – 2005

Работа выполнена в Астраханском государственном техническом университете (АГТУ) и Астраханском научно-исследовательском и проектном институте газа (АНИПИгаз)

- Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
**Берберова Надежда Титовна**  
кандидат химических наук, доцент  
**Шинкарь Елена Владимировна**
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Боровлев Иван Васильевич**  
доктор химических наук, доцент  
**Великородов Анатолий Валерьевич**
- Ведущая организация: Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, химический факультет

Защита состоится «25» ноября 2005 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета КМ 307.001.04 при Астраханском государственном техническом университете по адресу: 414025, г. Астрахань, ул. Татищева, 16, главный учебный корпус, ауд. 309.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Астраханского государственного технического университета.

Автореферат разослан «25» октября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Шинкарь Е.В.

2006-4  
18603

21928.10  
1

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Широкое использование органических соединений серы в различных областях промышленности делает необходимым и актуальным поиск более рациональных путей их синтеза, подбор оптимальных условий и катализаторов, исследование свойств такого рода соединений в различных средах.

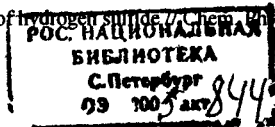
Большая часть превращений олефинов в органические производные серы происходит присоединением  $H_2S$  и тиолов по кратной связи. Как правило, такие реакции протекают в жестких условиях радиолитического, фотолизного, требуют высокой температуры, повышенного давления. Окислительная активация  $H_2S$  и тиолов при взаимодействии с олефинами является новым альтернативным способом получения органических соединений серы в достаточно мягких условиях.

Как известно, предварительная стадия окисления "малых" молекул ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $PCl_3$ ) или восстановления ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ) значительно повышает их реакционную способность и снижает активационный барьер реакций, в которых они участвуют. Окислительная активация  $H_2S$  мало изучена. Получены доказательства существования катион-радикала  $H_2S^{+}$  в неводных средах при действии на нейтральную молекулу сероводорода одноэлектронных окислителей, электрохимическим способом на аноде, а также при  $\gamma$ -облучении во фреоновой матрице (77 К). Проведенные ранее эксперименты показали возможность взаимодействия активированного  $H_2S$  с соединениями, содержащими кратную связь (ацетилен, ароматические углеводороды). Теоретические расчеты\* также подтверждают существование катион-радикала  $H_2S^{+}$ , а значит и потенциальную возможность проведения синтезов с его участием.

Окисление  $H_2S$  и тиолов до катион-радикалов в малополярных средах позволяет легко проводить реакции присоединения реагентов к непредельным субстратам с образованием органических соединений серы – тиолов, сульфидов и дисульфидов. Модифицирование традиционных промышленных катализаторов (оксид алюминия, цеолитов, силикагелей) одноэлектронными окислителями также способствует превращению  $H_2S$  и  $RSH$  в реакционноспособные интермедиаты в мягких условиях.

Очистка углеводородного сырья от агрессивных и токсичных тиолов актуальна в связи с негативным влиянием их на качество продукции. Как правило, меркаптаны, содержащиеся в продуктах переработки природных газов и сернистых нефтей, переводят в меркаптиды щелочных металлов, а затем окисляют до дисульфидов. Использование одностадийного маршру-

\* Symons Martyn C R. The radical-cation of hydrogen sulfide // Chem. Phys. – 1999. - Vol. - 20 N 1. – P. 4767-4768.



та реакции с применением одноэлектронных окислителей позволяет развивать новое направление в химии и технологии органических соединений серы.

Удаление высших полисульфанов из товарной серы является на настоящий момент нерешенной задачей. Окисление сульфанов, содержащихся в газовой сере, до катион-радикалов способствует разложению  $\text{HS}_n\text{H}$  до сероводорода, который легко удалять традиционными методами.

**Цель работы:** изучение способов окислительной активации сероводорода, тиолов, сульфанов в неводных средах, проведение реакций с участием генерированных катион-радикалов молекул, поиск новых эффективных каталитических систем, способных к одноэлектронному окислению  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{HS}_n\text{H}$ .

**Научная новизна.** Впервые проведены исследования направлений реакции катион-радикалов сероводорода и тиолов с олефинами (гексеном, гептеном, октеном) в неводных средах, изучен состав продуктов электро- и препаративных синтезов методами газовой хроматографии, потенциометрии, ИК-спектроскопии, электрохимии, рентгено-флуоресцентного анализа и квантовой химии.

Показано, что введение тиольных заместителей в олефины протекает более эффективно в гетерогенных условиях. Для получения тиолов, сульфидов и дисульфидов предложены в качестве инициаторов реакций пространственно-затрудненные *o*-бензохиноны, нанесенные на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ . Модификация силикагелей ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) предпочтительна в связи с более высокой прочностью адсорбционного комплекса между одноэлектронным окислителем и носителем. Впервые рассмотрены кислотные свойства катион-радикалов тиолов и сульфанов в неводных средах.

**Практическая ценность.** На основе модельных и препаративных реакций сероводорода с непредельными соединениями предложен новый способ получения тиолов, сульфидов и дисульфидов. Выбраны оптимальный температурный режим и специфическая каталитическая система для получения органических соединений серы с заданными выходами. Предложены эффективные способы демеркаптанизации углеводородного сырья и разложения полисульфанов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на Международной конференции «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия» (III Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2000), Международной конференции «Механизмы реакции и органические интермедиаты» (Санкт-Петербург, 2001), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), Всероссийском симпозиуме «Химия органических соединений кремния и серы» (Иркутск, 2001), Межрегиональной научно-практической конференции «Научные разработки ученых – решению социально-

экономических задач Астраханской области" (Астрахань, 2001), Международной конференции "New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century" (Нижний Новгород, 2002), 3-ей молодежной школе-конференции по органическому синтезу "Органический синтез в новом столетии" (Санкт-Петербург, 2002), IV Всероссийской научно-технической конференции "Новые химические технологии: производство и применение". (Пенза, 2002), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003).

**Публикации результатов.** По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 1 статья в центральной печати, 1 статья в сборнике научных трудов, 8 тезисов докладов, патент РФ.

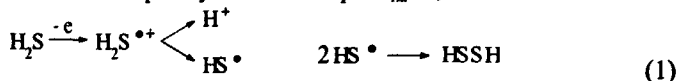
**Объём и структура работы.** Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, включая введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список использованных источников из 146 наименований, 17 таблиц, 34 рисунка.

**Работа выполнена** при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 00-03-32911, 03-03-32256).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАТИОН-РАДИКАЛОВ СЕРОВОДОРОДА И ТИОЛОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СУБСТРАТАМИ

Присоединение  $H_2S$  к олефинам – трудоемкий процесс, требующий жестких условий. Известны два альтернативных маршрута реакции – ионный и радикальный. Окислительная активация сероводорода до катион-радикала в реакциях с олефинами в органической химии не рассматривалась. Электрохимическое окисление олефинов (гексена-1, гептена-1, октена-1) в неводных средах на Pt-электроде протекает при высоких анодных потенциалах  $\geq 2,7$  В. Ранее проведённые на кафедре органической химии АГТУ исследования\*\* показали, что окисление сероводорода в безводном  $CH_3CN$  на стационарном Pt-электроде (относ.  $Ag/AgCl$  нас.) протекает в необратимую одноэлектронную стадию при  $E_{па} = 1,6$  В:



Окислительная активация  $H_2S$  позволяет генерировать короткоживущие интермедиаты в обычных условиях. Обладая свойствами сверхкислоты, катион-радикал сероводорода в неводных средах мгновенно распадается на  $H^+$  и тиильный радикал. Расчётная кислотность  $H_2S^{\bullet+}$  по методу Бор-

\*\* Шинкарь Е В Окислительное инициирование реакций с участием сероводорода: Автореф дис . канд хим. наук Саратов, 1998

двелла составляет  $pK_s \approx 23$ . Образование продуктов димеризации тиольных радикалов – сульфанов (HSSH) наблюдали при  $E_{па} = 0,2$  В. Пик восстановления  $H^+$ , идентифицированный добавкой хлорной кислоты, фиксировали при  $E_{пк} = -0,2$  В.

Для изучения механизма введения тиогруппы в молекулу олефина проведён ряд экспериментов с электрохимической активацией  $H_2S$  действием анода в безводных средах. Контрольные опыты подтвердили отсутствие продуктов реакции  $H_2S$  с рядом непредельных соединений при комнатной температуре в течение длительного времени. Микроэлектролиз смеси ( $H_2S$  + олефин) проводили в электрохимической бездиафрагменной ячейке объемом 2 мл на Pt-электроде ( $S=70$  мм<sup>2</sup>) при потенциале окисления реагента. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) продуктов реакции наблюдали образование первичных тиолов и дисульфидов (рис. 1). Выходы по току синтезированных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты микроэлектролиза смеси ( $H_2S$  + олефин)  
( $CH_3CN$ , Pt-электрод, Ag/AgCl, 0,1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $E_{па} = 1,8$  В,  $\tau = 2$  часа)

Субстрат	$E_{па} RSH$ , В	Выход по току тиола, %	$E_{па} RSSR$ , В	Выход по току дисульфида, %
гексен-1	1,66	12	1,36	52
гептен-1	1,70	1,40	56	
октен-1	1,72	15	1,42	60

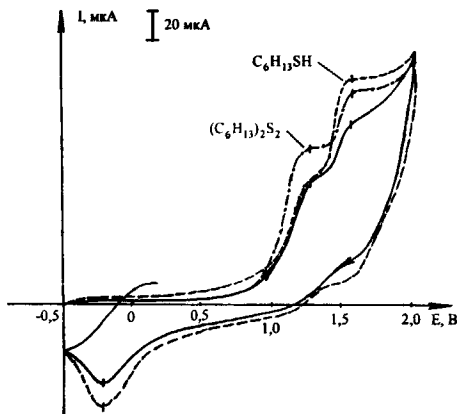
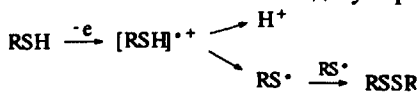


Рис. 1. ЦВА: — продукты реакции  $H_2S$  с гексеном-1; --- добавка стандарта  $n-C_6H_{13}SH$ ; - - - - - добавка стандарта  $(C_6H_{13})_2S_2$ .

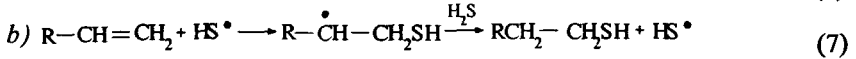
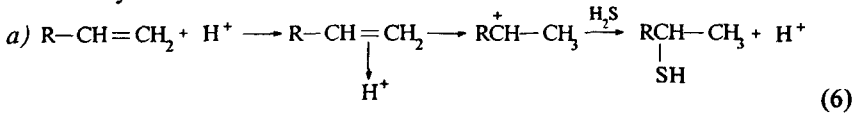
Образование дисульфида объясняется одноэлектронным окислением меркаптана при потенциале проведения электролиза. Катион-радикал тиола фрагментирует с отщеплением протона и образованием алкилтиольных радикалов, продуктом димеризации которых являются дисульфиды:



(2)



сероводорода к молекуле олефина – по ионному (а) или радикальному (b) механизму:



С целью изучения состава продуктов, образующихся в электрохимическом эксперименте, проводили препаративный электролиз смеси ( $\text{H}_2\text{S}$ +гексен-1) в ячейке объемом 100 мл, на Pt-аноде ( $S=700 \text{ мм}^2$ ), при потенциале  $E_{\text{па}}=1,8 \text{ В}$  и постоянном токе сероводорода (2-3 л/ч). В условиях электрохимического инициирования реакции были получены  $\alpha$ -гексантиол и дигексилдисульфид с соизмеримыми выходами. При этом фиксировали незначительное количество  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{S}$ , что указывает на низкую скорость побочной реакции присоединения тиола к субстрату. Образование тиола нормального строения говорит в пользу протекания реакции присоединения сероводорода к олефинам по радикальному механизму (7). Соотношение выходов по току продуктов реакции с течением времени представлены на диаграмме (рис. 2).

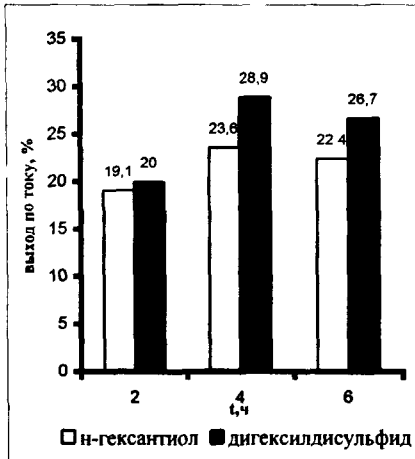


Рис. 2. Диаграмма выходов по току продуктов реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с гексен-1.

Молярное соотношение  $\text{RSH}:\text{RSSR}$  позволяет оценить скорости превращения олефина в тиол и окисления тиола до дисульфида. Через 2 часа с момента начала реакции соотношение  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH} : (\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{S}_2$  составило 1,9:1. Через 4 часа наблюдалось увеличение выходов по току  $\alpha$ -гексантиола и дигексилдисульфида. Однако молярное соотношение

продуктов при этом уменьшилось до 1,6:1. Следовательно, скорость окисления тиола до дисульфида выше, чем скорость его образования из  $\text{H}_2\text{S}$  и олефина. Небольшое снижение выхода по току дигексилдисульфида до 26,7 % в последние 2 часа реакции объясняется его окислением при  $E_{\text{па}}=1,8 \text{ В}$ .

Проведение электролиза смеси ( $\text{H}_2\text{S}$ +гексен-1) в течение 12 часов при комнатной температуре позволило увеличить выходы по току продуктов



реакции:  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH} \approx 42\%$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{S} \approx 12\%$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{S}_2 \approx 21\%$ . Восстановлением дисульфидов до меркаптанов в присутствии  $\text{LiAlH}_4$  добились увеличения выхода по току целевого продукта –  $\alpha$ -гексантиола до 63%.


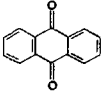

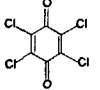

Длительное проведение реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с гексеном-1 способствовало побочным превращениям сероводорода в сульфаны реакцией димеризации тиильных радикалов и в элементарную серу, идентифицированную методом рентгено-флуоресцентного анализа.

Анализ продуктов preparативного электролиза методом ИК-спектроскопии показал, что в интервале  $670\text{--}770\text{ см}^{-1}$  имеют место валентные колебания, соответствующие связи  $\text{-C-S-}$ , а также колебания в диапазоне  $800\text{--}940\text{ см}^{-1}$ , отвечающие связи  $\text{-S-H}$ . Продукты реакции сероводорода с гексеном-1 в условиях электролиза идентифицировали методом газовой хроматографии, используя  $\alpha$ -гексантиол фирмы "Acros organics", (USA) в качестве стандарта.

Экспериментальные исследования показали эффективность окислительной активации  $\text{H}_2\text{S}$  на аноде. Однако для получения органических соединений электрохимический синтез не всегда удобен. В связи с этим была предпринята замена анода действием одноэлектронных окислителей (пространственно-затрудненных *o*- и *n*-бензохинонов), способных к обратимым редокс-процессам (табл. 2).

Таблица 2

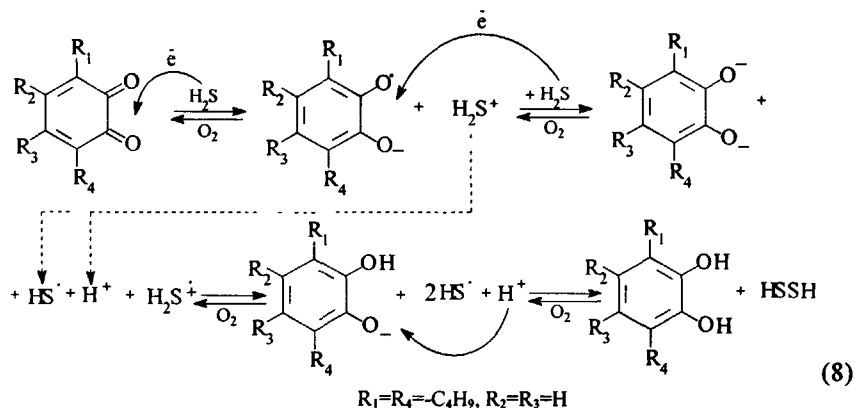
*Электрохимические свойства одноэлектронных окислителей  
( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Pt-электрод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $0,1\text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$ ,  $C=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л)*

№	Хинон	$-E'_{\text{нк}}$ , В	$-E''_{\text{нк}}$ , В	$E_{\text{на}}$ , В
I		0,44	0,92	1,10
II		0,80	1,30	1,14
III		0,36	0,90	1,14
IV		0,54	0,70	1,16
V		0,32	0,98	1,08

*Примечание:  $E'_{\text{нк}}$ ,  $E''_{\text{нк}}$  – потенциалы восстановления хинонов,  $E_{\text{на}}$  – потенциалы окисления восстановленных форм хинонов, число электронов определяли по отношению к стандарту – ферроцену.*

Химическая активация  $\text{H}_2\text{S}$  бензохинонами приводит к образованию высокореакционноспособного катион-радикала сероводорода, резко повышая кислотность нейтральной молекулы. Предлагаемые окислители легко регенерируются кислородом воздуха и являются эффективными переносчиками электронов.

Как видно из табл. 2, восстановление 3,5-ди-*т*рет.-бутил-*о*-бензохинона (I) характеризуется более положительным катодным потенциалом. Электрохимический эксперимент позволил установить, что выбранный окислитель обладает оптимальной скоростью регенерации и значительным количеством рабочих циклов. Моделирование реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с олефинами в присутствии хинона (I) подтвердило высокую эффективность его действия по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$ .



Применение комплексов переходных металлов с редокс-лигандами в качестве катализаторов – весьма перспективное направление в органическом синтезе. Такого рода соединениям свойственны легкие и обратимые переходы как по лиганду, так и по металлоцентру. В качестве каталитических систем для получения органических соединений серы из  $\text{H}_2\text{S}$  и олефинов были использованы моноядерные *о*-семихинондииминные комплексы платины и палладия (табл. 3).

Как видно из табл. 3, редокс-процессы комплексов в неводных средах протекают в две одноэлектронные хорошо обратимые стадии при низких потенциалах. Комплекс палладия проявляет более выраженные акцепторные свойства, чем платиновый аналог и, следовательно, способен легче окислять сероводород до катион-радикальной формы.

Электрохимические свойства мооядерных комплексов Pd и Pt с *o*-семихинондииминовыми лигандами

(CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), Pt-электрод, Ag/AgCl, 0,1 M NВu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Комплекс	M	E' <sub>па</sub> , В	E' <sub>кк</sub> , В	I <sub>кк</sub> /I <sub>па</sub>	n	-E' <sub>кк</sub> , В	-E' <sub>па</sub> , В	I <sub>па</sub> /I <sub>кк</sub>	n
I	Pd	0,30	0,24	1	1	0,72	0,68	1	1
		0,58	0,53	1	0,8	1,20	1,14	0,6	0,7
II	Pt	0,42	0,36	1	1	0,82	0,78	1	1
		0,84	0,78	1	0,8	1,50	1,44	0,6	0,7

Примечание E' <sub>па</sub>, E' <sub>кк</sub> - потенциалы анодных пиков, E' <sub>кк</sub>, E' <sub>па</sub> - потенциалы катодных пиков; n - число электронов, определенное по отношению к стандарту - ферроцену; I<sub>кк</sub>, I<sub>па</sub> - величина токов пика катодного, анодного

Кинетические параметры реакции окисления сероводорода комплексами металлов с *o*-семихинондииминовыми лигандами подтверждают ее бимолекулярный механизм. Скорость окисления H<sub>2</sub>S комплексом Pt в 1,2 ниже (рис.3), чем в случае комплекса Pd, что коррелирует со значениями редокс-потенциалов комплексов.

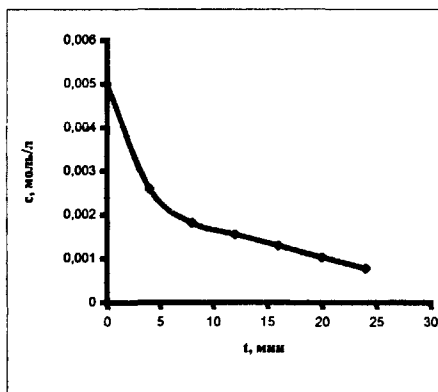
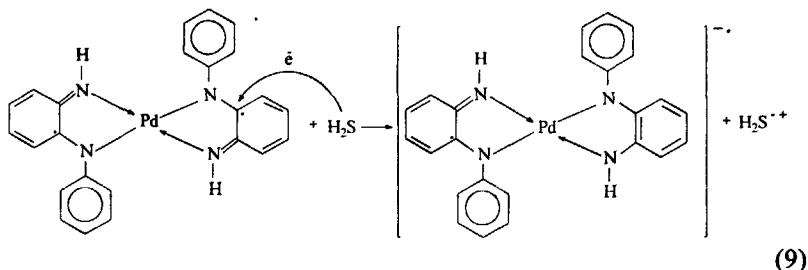


Рис. 3. Зависимость окисления H<sub>2</sub>S мооядерным комплексом Pt с *o*-семихинондииминовыми лигандами от времени (CH<sub>3</sub>CN, Pt-электрод, Ag/AgCl, 0,1M NВu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, C(хинона)=5·10<sup>-3</sup> моль/л, C(H<sub>2</sub>S)=5·10<sup>-3</sup> моль/л).

Использование комплексов Pt и Pd в роли катализаторов реакционной смеси (H<sub>2</sub>S + октен-1) позволило получить продукты, образование которых наблюдали методом циклической вольтамперометрии. Анодные пики при потенциалах E' <sub>па</sub>=1,66 В и E' <sub>па</sub>=1,9 В свидетельствовали об получении

Анодные пики при потенциалах E' <sub>па</sub>=1,66 В и E' <sub>па</sub>=1,9 В свидетельствовали об получении

$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$  и  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}$ , идентифицированных добавкой в электрохимическую ячейку стандартнов.

Молярное соотношение  $\text{RSH}:\text{RSR}$  служит важной характеристикой реакционной способности образующегося тиола. Чем оно меньше, тем более выгодные условия для повышения реакционной способности тиола при взаимодействии с олефином. В рассматриваемых каталитических условиях проведения реакций присоединения сероводорода и тиола к олефинам молярное соотношение  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH} : (\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}$  составило 1,3:1.

Комплексы Pt и Pd легко регенерируются кислородом воздуха, что фиксировали в электрохимическом эксперименте. Однако во время синтеза необходимо  $\text{H}_2\text{S}$  разбавлять инертным газом (1:3), поскольку в избытке сероводорода происходит постепенное разрушение металлических комплексов с образованием сульфидов.

В связи с легкостью синтеза *o*- и *n*-бензохинонов и рядом других вышеуказанных преимуществ такого типа одноэлектронных окислителей для изучения механизма функционализации различных алкенов тиогруппой использовали 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон в качестве катализатора.

Реакцию  $\text{H}_2\text{S}$  с гексенем-1 при постоянном токе реагента (1-2 л/ч) проводили при комнатной температуре в течение 3 часов. Электрохимический контроль подтвердил образование тиопроизводных соединений. На ЦВА (рис.4) при потенциалах  $E_{\text{па}} = 1,66 \text{ В}$ ,  $E_{\text{па}} = 1,9 \text{ В}$  фиксировали пики, отвечающие окислению  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{S}$  соответственно.

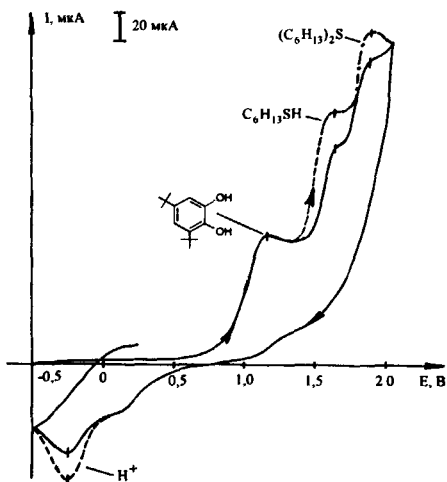


Рис. 4. ЦВА: — продукты реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с гексенем-1 после продувки аргоном; - - - добавка  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ ; - · - · добавка  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{S}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Pt-электрод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ )

Продукты реакции идентифицировали добавкой стандартных веществ в электрохимическую ячейку, методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

На обратной ветви ЦВА наблюдали пик восстановления  $\text{H}^+$  при потенциале  $E_{\text{пк}} = -0,2 \text{ В}$ , образующегося при фрагментации катион-радикала меркаптана. Молярное соотношение  $\text{RSH}:\text{RSR}$  (2,1:1) указывает на относительно высокую скорость образования тиола.

Отсутствие в продуктах реакции сероводорода с гексеном-1 дигексилдисульфидов, образование которых фиксировали при электрохимическом инициировании взаимодействия  $H_2S$  с олефинами, объясняется восстановлением  $RSSR$  до тиолов действием 3,5-ди-*трет.*-бутил-пирокатехина. Зависимости концентрации продуктов реакции  $H_2S$  с гексеном-1 от времени (рис. 5) свидетельствуют о параллельном образовании  $n-C_6H_{13}SH$  и  $(C_6H_{13})_2S$ .

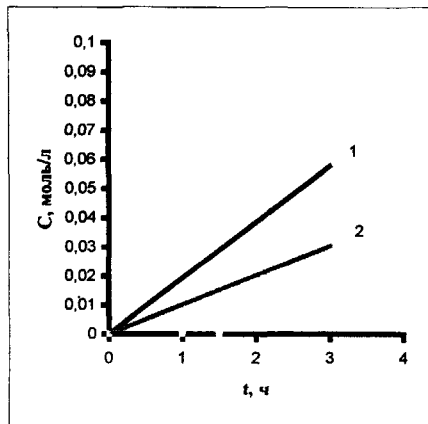
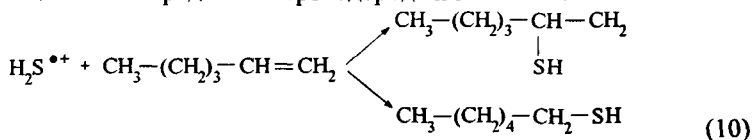


Рис. 5. Зависимость содержания продуктов реакции  $H_2S$  с гексеном-1 от времени: 1 —  $n-C_6H_{13}SH$ , 2 —  $(C_6H_{13})_2S$  ( $\nu(H_2S)=1-2$  л/ч;  $\tau=3$  часа,  $C(кат)=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

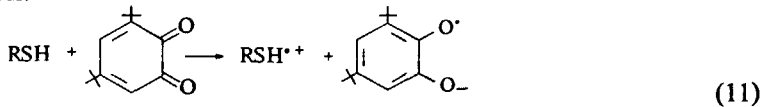
Анализ экспериментальных данных показал, что реакция  $H_2S$  с олефинами (на примере взаимодействия с гексеном-1) протекает в несколько последовательно-параллельных стадий:

1) Образование  $\alpha$ -гексантиола

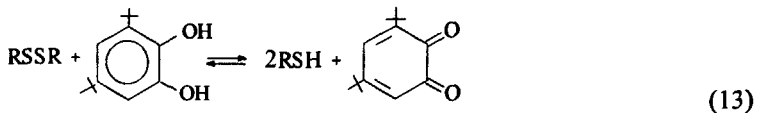
в ходе реакции катион-радикала сероводорода и гексена-1:



2) Окисление гексантиола до дигексилдисульфида 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-хиноном:

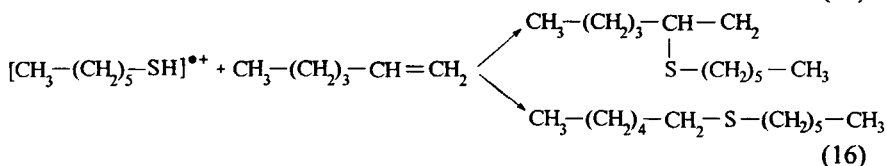
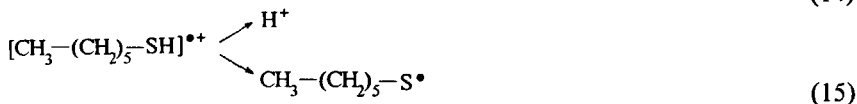
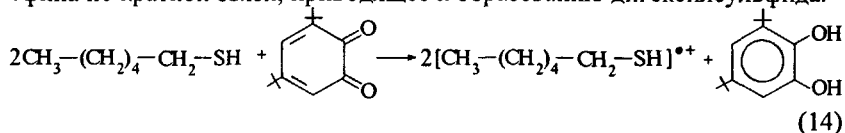


3) Восстановление дисульфида пирокатехином до соответствующего меркаптана:



Таким образом, в системе происходит частичная регенерация одно-электронного окислителя.

4) Окисление меркаптана 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохиноном до соответствующего катион-радикала облегчает его присоединение к молекуле олефина по кратной связи, приводящее к образованию дигексилсульфида.



Препаративный синтез органических соединений серы осуществляли в различных условиях при варьировании параметров (содержание катализатора, соотношение реагент: субстрат).

Увеличение скорости подачи реагента до 2-3 л/ч при взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}$  с гексеном-1 способствовало повышению выхода целевого продукта –  $\alpha$ -гексантиола (рис. 6).

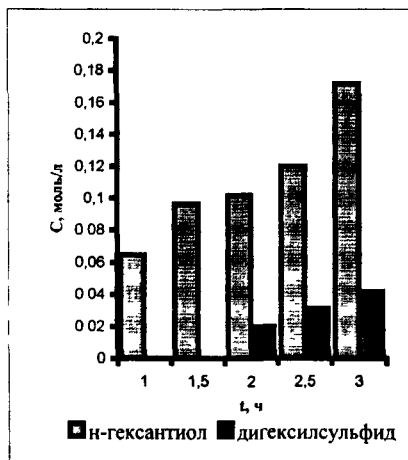


Рис. 6. Содержание продуктов реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с гексеном-1 с течением времени. ( $\nu(\text{H}_2\text{S})=2-3$  л/ч;  $\tau=3$  часа,  $C(\text{кат})=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

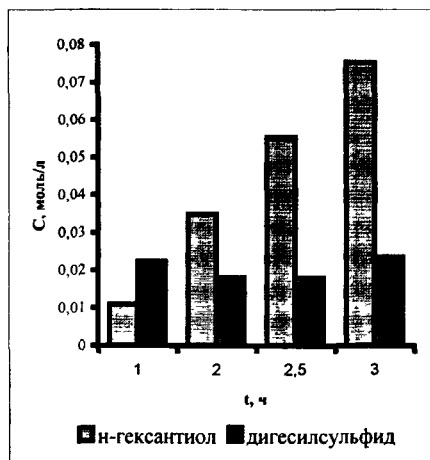


Рис. 7. Содержание продуктов реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с гексеном-1 с течением времени. ( $\nu(\text{H}_2\text{S})=2-3$  л/ч;  $\tau=3$  часа,  $C(\text{кат})=10^{-2}$  моль/л).

Молярное соотношение RSH:RSR резко возрастало до 12,6:1 в результате образования тиолов из сульфидов и сероводорода, избыточному содержанию которого в реакционной смеси способствовала высокая скорость подачи газообразного реагента:



В течение 3 часов реакции при скорости подачи сероводорода 2-3 л/ч и увеличении содержания 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохинона в 2 раза были получены  $\alpha$ -гексантиол и дигексилсульфид в молярном соотношении 3,3:1. Повышение концентрации катализатора в реакционной смеси способствовало росту его селективности по отношению к реакции присоединения тиола к олефину (рис. 7).

Таким образом, оптимальными параметрами проведения каталитической реакции сероводорода с олефинами в гомогенной среде с целью достижения максимально возможного выхода тиола (5-6 %) в исследуемых условиях являются: время синтеза – 3 часа, скорость подачи газообразного реагента – 2-3 л/ч, содержание катализатора –  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Стадия отделения катализатора от продуктов реакции  $H_2S$  с гексенom-1, протекающей в гомогенной среде, является довольно трудоемкой. В связи с этим актуально разработать метод синтеза органических соединений серы в гетерогенных условиях. Практический интерес представляет 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохинон, нанесенный на поверхность носителей, в качестве которых были выбраны цеолит ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ ), оксид алюминия ( $\gamma-Al_2O_3$ ), силикагель ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ).

Известно, что указанные традиционные катализаторы без модифицирующих добавок обладают активностью в аналогичных синтезах тиолов и сульфидов только при повышенных температурах (250-450 °C).

При проведении реакции  $H_2S$  с гексенom-1 гетерогенно-каталитическим методом при комнатной температуре в кварцевом реакторе в условиях циркуляции реакционной смеси было установлено, что на цеолите  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$  преимущественно идет образование дигексилсульфида, так как молярное соотношение RSH:RSR составляет 0,5:1. Низкий выход тиолов ( $\approx 10$  %) объясняется тем, что цеолиты  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$  имеют достаточно узкие "входные окна" и способны адсорбировать меркаптаны. Размер "входных окон", который определяет применение сорбента как молекулярные сита, составляет 0,4 нм. Следовательно, выбранный цеолит не перспективен в целях использования его в качестве носителя для адсорбции одноэлектронного окислителя.

После проведения реакции на модифицированном  $\gamma-Al_2O_3$  3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохиноном молярное соотношение RSH:RSR составило 3,4:1 (при температуре 25 °C), что свидетельствует о возрастании выхода целевого продукта. Однако негативным фактором использования  $\gamma-Al_2O_3$  является легкое удаление хинона с поверхности носителя.

Квантово-химические расчеты показали, что адсорбционный комплекс (3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохинон +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) образуется за счет слабой донорно-акцепторной связи между атомом Al поверхности и атомом кислорода хинона,  $r_{\text{Al-O}} = 0,25$  нм (рис.8).

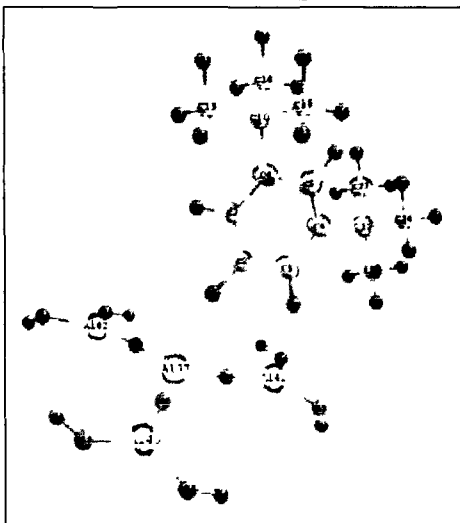
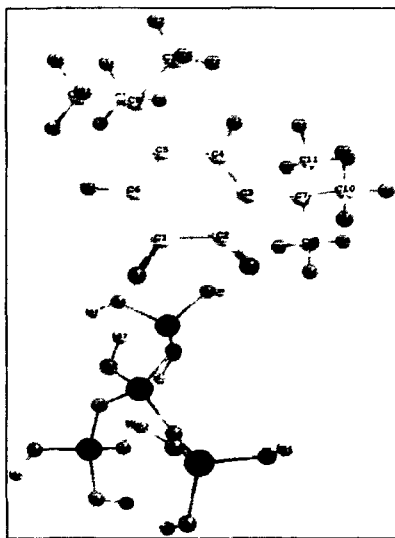


Рис. 8. Модель комплекса, образующегося между молекулой хинона и кластером  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В ходе реакции сероводорода с гексеном-1 поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (размер пор 50-85 нм) дезактивировалась элементарной серой, присутствие которой подтверждали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Об-

разование серы объясняется прямым окислением сероводорода 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохиноном. Таким образом,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  как носитель катализатора обладает рядом неудовлетворительных свойств для проведения рассматриваемого типа реакций.

Рис. 9. Модель комплекса, образующегося между молекулой хинона и кластером  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



В качестве конкурентного носителя был выбран силикагель (ШКСМ) с меньшим, чем у  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером пор (8-10 нм). С помощью квантово-химических расчетов определено, что длина связи в адсорбционном



комплексе (3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохион +  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) между атомом кислорода хинона и атомом водорода  $\equiv\text{SiOH}$ -группы равна 0,19 нм, что является типичным для сильных водородных связей (рис.9).

Реакцию на модифицированном  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проводили при 25, 50, 75 и 100 °С.

Электрохимический анализ продуктов реакции при различных температурных режимах показал образование дигексилдисульфида ( $E'_{\text{па}}=1,36$  В),  $\alpha$ -гексантиола ( $E''_{\text{па}}=1,66$  В) и дигексилсульфида ( $E'''_{\text{па}}=1,9$  В). Продукты синтеза идентифицировали методами потенциометрического титрования и газовой хроматографии. Образующийся в ходе реакции дигексилдисульфид восстанавливали  $\text{LiAlH}_4$  до  $\alpha$ -гексантиола. Химико-технологические характеристики реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с гексеном-1 в гетерогенно-каталитических условиях приведены в табл. 4.

Таблица 4

*Химико-технологические характеристики реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с гексеном-1*

t, °С	Селективность, % масс.		Конверсия гексена-1, %	Молярное соотношение RSH: RSR	Скорость образования продукта, моль/мин	
	RSH	RSR			RSH	RSR
25	34,2	18,9	33,5	3,10	0,49	0,11
50	30,8	19,0	65,0	2,75	0,40	0,15
75	24,2	21,7	71,8	1,90	0,36	0,19
100	15,9	25,1	75,0	1,20	0,24	0,22

Из табл. 4 следует, что степень превращения гексена-1 в органические соединения серы ( $\alpha$ -гексантиол, дигексилсульфид) увеличивается с повышением температуры. Однако селективность по целевому продукту снижается, что объясняется возрастанием скорости реакции присоединения  $\alpha$ -гексантиол к субстрату.

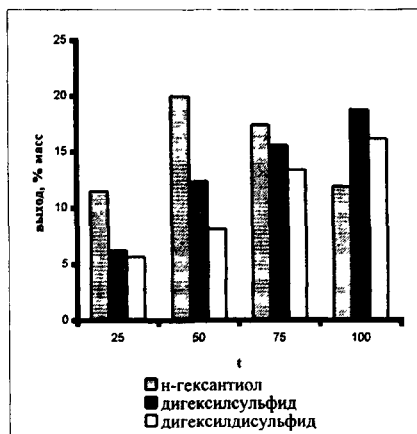


Рис. 10. Зависимость выходов  $n$ - $C_6H_{13}SH$ ,  $(C_6H_{13})_2S$ ,  $(C_6H_{13})_2S_2$  от температуры реакции.

Как видно из рис. 10, при повышении температуры реакции  $H_2S$  с гексеном-1 снижается выход  $\alpha$ -гексантиола при увеличении содержания в реакционной смеси соответствующих сульфидов и дисульфидов. Это объясняется

способностью образующегося тиола участвовать в побочных превращениях в RSSR путем окисления 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохиноном и в RSR за счет присоединения к гексену-1.

Таким образом, наиболее целесообразно проводить синтез  $\alpha$ -гексантиола при температуре 50 °C с использованием пространственно-затрудненных *о*-бензохинонов в роли катализаторов окисления сероводорода, нанесенных на силикагель.

## 2. СВОЙСТВА ТИОЛОВ И СУЛЬФАНОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Тиолы являются компонентами месторождений с повышенным содержанием  $H_2S$ , содержатся в природном газе, легких фракциях сернистых нефтей, а также в продуктах нефте- и газоперерабатывающей отрасли. Сульфаны образуются при взаимодействии расплавленной серы, получаемой по методу Клауса, с сероводородом. Эти соединения со временем частично распадаются при охлаждении:



Окисление тиолов в неводных средах на Pt-электроде протекает в одноэлектронную частично обратимую стадию:



При депротонировании катион-радикал тиола образует алкилтиильный радикал:



Потенциалы окисления исследуемых в работе тиолов представлены в табл. 5. На вторичной ветви ЦВА фиксировали пик восстановления  $H^+$  при  $E_{pk} = -0,2$  В, идентифицированный добавкой  $HClO_4$ .

Таблица 5

**Электрохимическое окисление тиолов  
(Ag/AgCl, 0,1 M NВu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)**

RSH	E'на, В	I <sub>на</sub> /I <sub>па</sub>	ΔE, В	E''на, В	I <sub>на</sub> /I <sub>па</sub>	ΔE, В	E'''на, В	I <sub>на</sub> /I <sub>па</sub>	ПИ, мВ
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	1,56	0,21	0,12	1,50	0,24	0,22	1,64	0,21	9,19
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH	1,80	0,40	0,30	1,66	0,32	0,32	1,8	0,32	9,22
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	1,62	0,18	0,40	1,52	0,32	0,28	1,7	0,32	9,19
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SH	1,76	0,16	0,36	1,52	0,28	0,22	1,72	0,28	9,20

Примечание E'на, E''на - потенциалы окисления тиолов на платиновом и стеклографитовом аноде в ацетонитриле, E'''на - потенциалы окисления тиолов в дихлорметане, I<sub>на</sub>/I<sub>па</sub> - коэффициент обратимости волны, равный отношению тока катодного пика к току пика анодного, ПИ - потенциал ионизации, рассчитанный по методу РМЗ

Данные табл. 5 свидетельствуют о более легком окислении тиола с меньшей длиной радикала. Разветвленность углеводородного скелета снижает способность к окислению. Значения потенциалов ионизации, полученные квантово-химическими расчетами, коррелируют с электрохимическими данными.

Процесс окисления тиолов носит диффузионный характер: зависимость максимального тока от корня квадратного из скорости сканирования потенциала ( $V=0,05-1,0$  В/с) и калибровочный график  $I=f(C)$  проходят через начало координат и имеют линейную зависимость (рис. 11, 12).

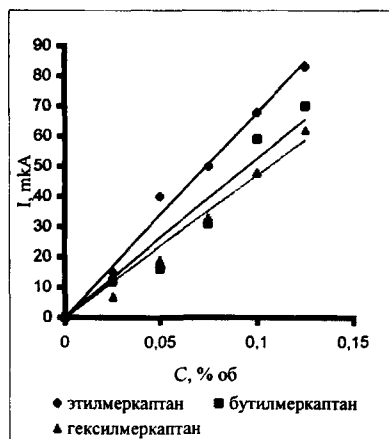


Рис. 11. Калибровочная зависимость для различных тиолов (CH<sub>3</sub>CN, Pt-электрод, Ag/AgCl, 0,1 M NВu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

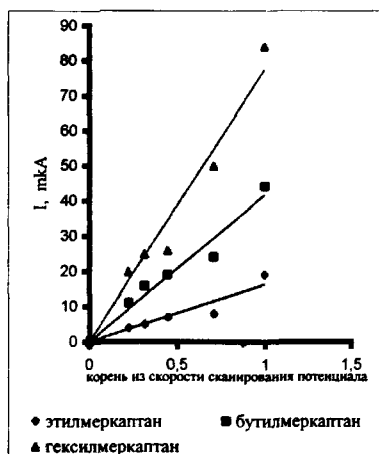


Рис. 12. Диффузионная зависимость процесса окисления тиолов (CH<sub>3</sub>CN, Pt-электрод, Ag/AgCl, 0,1 M NВu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Тиолы занимают промежуточное положение по величине кислотной функции между спиртами аналогичного строения и сероводородом.

	H <sub>2</sub> S	RSH	ROH
pKa	7,04	11,00	18,00

Окисление HS<sub>n</sub>H, экстрагированных из элементарной серы, в ацетонитриле протекает в одноэлектронную необратимую стадию при E<sub>па</sub>=1,5 В:



Катион-радикал сульфанов нестабилен и легко фрагментирует с образованием соответствующего радикала, что фиксировали методом циклической вольтамперометрии:



Были рассчитаны ΔpKa для катион-радикальных форм исследуемых меркаптанов по методу Бордвелла. Установлено, что электрохимическое окисление тиолов в неводных средах повышает их кислотную функцию на 26-30 единиц.

Со средними и слабыми органическими основаниями (пиридин, хинолин, акридин) тиолы не реагирует ввиду слабых кислотных свойств. В результате взаимодействия катион-радикала тиола с основаниями на ЦВА (рис. 13) наблюдали пики восстановления катионов пиридина, хинолина, акридиния при потенциалах -0,62, -0,70 и -0,64 В соответственно.

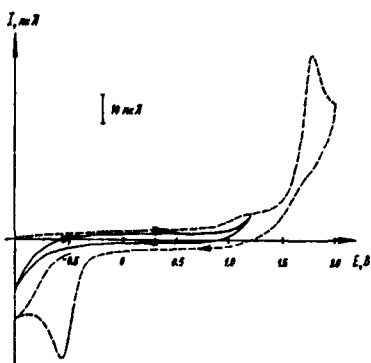
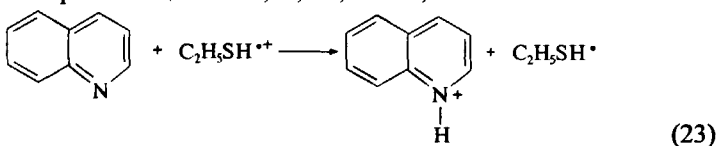


Рис. 13. ЦВА окисления реакции C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH с акридином: — до генерирования [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH]<sup>+</sup>, - - - после генерирования [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH]<sup>+</sup> (Ag/AgCl, Pt-электрод, CH<sub>3</sub>CN, 0,1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>).

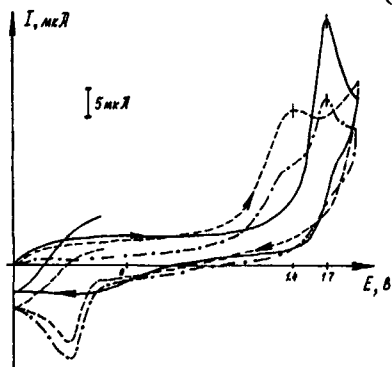
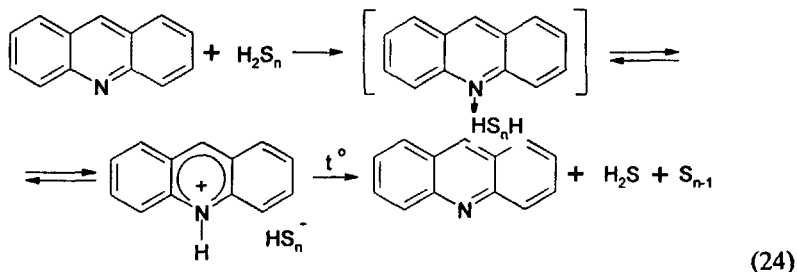


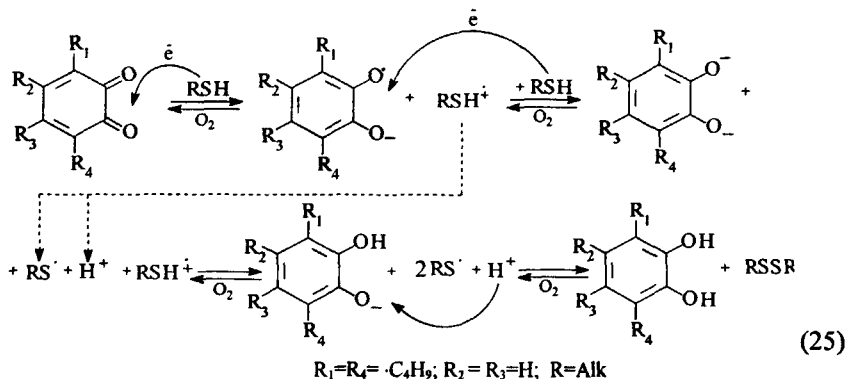
Рис. 14. ЦВА окисления: — акридина; - - - продукта реакции акридина с сульфанами в начальный момент времени; - - - через 30 мин. (Ag/AgCl, Pt-электрод, CH<sub>3</sub>CN, 0,1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>).

Рассмотренные органические основания реагирует с сульфами, обладающими слабыми кислотными свойствами, по донорно-акцепторному механизму с образованием неустойчивого ат-комплекса, легко разрушающегося при температуре  $\approx 38^\circ\text{C}$ . Электрохимически на ЦВА фиксировали восстановление протонированных форм оснований (рис. 14).



Изучение взаимодействия тиолов с рядом пространственно-затрудненных *o*- и *n*-бензохинонов (табл. 2) позволило обнаружить их способность легко превращаться в дисульфиды при комнатной температуре в инертной среде и в присутствии кислорода воздуха.

Окисление бутантиола 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном протекало с высокой скоростью через стадию образования ион-радикальной пары. При потенциале  $E_{\text{на}} = 1,36$  В наблюдали появление пика, соответствующего окислению дибутилдисульфида, идентифицированного добавкой в электрохимическую ячейку стандартного вещества. Взаимодействие тиолов с *o*-бензохинонами можно представить схемой:



Опыты по аутоокислению тиолов в присутствии хинонов свидетельствовали о наибольшей эффективности хинонов (I) и (IV), выступающих в роли катализаторов превращения тиолов в дисульфиды. Антрахинон (II) обладает наименьшей каталитической активностью и его в качестве окислителя тиолов не целесообразно использовать.

Фотометрическим методом установлено, что увеличение длины углеводородного радикала в молекуле тиола замедляет скорость окисления ее 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензонхиноном (рис. 15). Рассчитанные кинетические параметры свидетельствуют о бимолекулярности реакции.

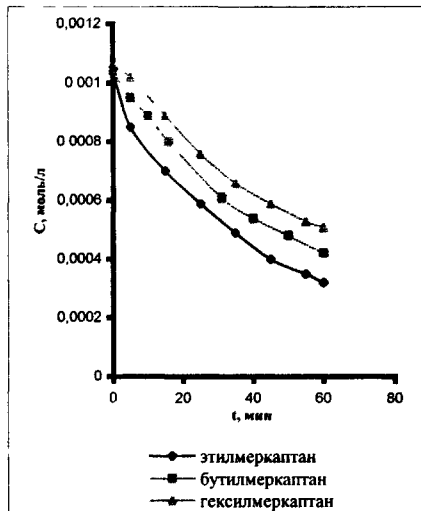


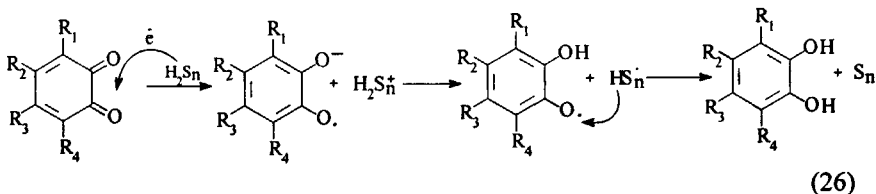
Рис. 15. Кинетические зависимости процесса окисления тиолов 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохиноном

Способность одноэлектронных окислителей (I-V) к регенерации кислородом воздуха зависит от их структуры, а также положения и природы заместителей (рис. 16). Минимальное время регенерации характерно для 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-хинона, что

подтверждали в серии электрохимических экспериментов.

На рис. 17 приведены ЦВА разложения сульфанов до  $H_2S$  в присутствии 3,5-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохинона. Образование элементарной серы, идентифицированной методом РФА, и исчезновение пика окисления  $HS_nH$  свидетельствовало о полном распаде полисульфанов.

В реакции окисления сульфанов до сероводорода и серы также проводили регенерацию бензохинонов, что способствует их многократному использованию:



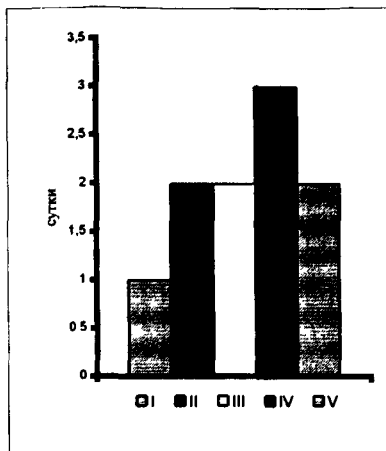


Рис. 16. Скорость регенерации *o*- и *p*-бензохинонов

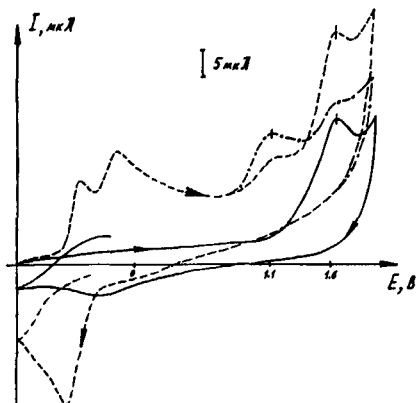


Рис. 17. ЦВА окисления: \_\_\_\_\_  $H_2S_8$ ;  
 - · - · - · добавка хинона (I); - - - через 15 минут после добавки хинона ( $CH_3CN$ , Pt-электрод, Ag/AgCl, 0,1 M  $NBu_4ClO_4$ ).

Таким образом, одноэлектронные окислители могут выступать в роли переносчиков электронов с молекул тиолов и сульфанов, повышать их реакционную способность и вовлекать в различные органические реакции.

### 3. НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Предложены новые пути превращений тиолов в дисульфиды, входящих в состав различных углеводородных фракций. Разработан одностадийный способ разложения полисульфанов, содержащихся в газовой сере. Реакции окисления тиолов и сульфанов возможны за счет электрохимической и химической активации такого рода органических соединений серы до соответствующих катион-радикалов. Рассмотрена эффективность использования для такого типа реакций каталитического действия замещенных *o*- и *p*-бензохинонов при комнатной температуре.

## ВЫВОДЫ

1. В условиях электрохимического окисления или при действии одноэлектронных окислителей в неводных средах генерированы катион-радикалы сероводорода, тиолов и сульфанов, обладающие свойствами сильных кислот.
2. Показано, что взаимодействие сероводорода с предварительной электрохимической активацией и олефинов (гексен, гептен, октен) приводит к образованию тиолов, сульфидов и дисульфидов.
3. Установлено, что образование тиола из активированного сероводорода и олефинов протекает по радикальному механизму. В условиях окислительного инициирования реакции происходит окисление тиола до катион-радикала, его фрагментация с последующей димеризацией образующихся алкилтильных радикалов.
4. Квантово-химические расчеты подтвердили вероятность легкого превращения  $\alpha$ -гексантиола в дигексилсульфид.
5. Изучение реакции сероводорода с олефинами на поверхности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ , модифицированных *o*-бензохиноном, показало большую эффективность  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в качестве носителя. Получен наибольший выход  $\alpha$ -гексантиола при температуре реакции 50 °С.
6. Рассчитаны кислотные функции окисленных форм тиолов по методу Бордвелла. Установлено, что  $\Delta pK_a$  тиолов и сульфанов составляет  $\approx 29$  единиц. Показано, что катион-радикалы тиолов реагируют со слабыми органическими основаниями и олефинами при комнатной температуре.
7. Разработаны новые способы демеркаптанизации углеводородного сырья с использованием регенерируемых одноэлектронных окислителей. Установлена возможность применения пространственно-затрудненных *o*- и *n*-бензохинонов в роли катализаторов окислительной деструкции сульфанов, содержащихся в товарной сере, получаемой на газоперерабатывающих предприятиях.



**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. *Berberova N.T., Shinkar' E.V., Manyashin A.O., Girenko E.E.* The ion-radical of hydrogen sulfide as a reagent in organic syntheses. Catalysis by the complexes of iron, platinum, palladium // Международная конференция «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия» (III Разуваевские чтения). – Нижний Новгород, 2000. – С. 13.
2. *Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О., Гиренко Е.Е.* Комплексные соединения железа, платины и палладия в роли катализаторов органических реакций с участием сероводорода // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии (тезисы докладов). – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2001. – С. 95-96.
3. *Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О., Гиренко Е.Е., Юсупова А.И.* Окислительная активация сероводорода в синтезе меркаптанов // Всероссийский симпозиум «Химия органических соединений кремния и серы» (тезисы докладов). – Иркутск, 2001. – С. 102.
4. *Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Гиренко Е.Е.* Исследование взаимодействия сероводорода и бутилмеркаптана с пространственно-затрудненными хинонами // Тез. докл. межрегиональной научно-практической конференции "Научные разработки ученых – решению социально-экономических задач Астраханской области". Астрахань. – 2001. – С. 39.
5. *E.V. Shinkar', N.T. Berberova, E.E. Girenko, M.V. Alberdina.* The ion-radical mechanism in synthesis of aliphatic mercaptans and in demercaptanization process // Book of Abstracts International Conference Reaction Mechanisms and Organic Intermediates. Russia, Saint-Peterburg. – 2001. – P. 203.
6. *Berberova N.T., Shinkar' E.V., Manyashin A.O., Girenko E.E.* A synthesis of mercaptans and demercaptanization // New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century. – Nizhny Novgorod, 2002. – P. 8.
7. *Берберова Н.Т., Белинский Б.И., Тараканов Г.В., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О., Гиренко Е.Е.* Способ количественного определения меркаптанов в неводных средах. Патент РФ № 2207559. – 2003. – № заявки 202113128. Дата приоритета 18.05.02
8. *Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, Е.Е. Гиренко, В.П. Осипова.* Синтез и реакции алкантиолов в неводных средах // Материалы 3-ей молодежной школы-конференции по органическому синтезу "Органический синтез в новом столетии". Санкт-Петербург. – 2002. – С. 342.

9. *Е.В. Шинкарь, Е.Е. Гиренко, Н.Т. Берберова.* Синтез и кислотные свойства алкантиолов // Сборник статей IV Всероссийской научно-технической конференции "Новые химические технологии: производство и применение". Пенза. – 2002. С. 91-92.
10. *Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Гиренко Е.Е., Пащенко К.П.* Окислительная активация сероводорода и тиоспиртов // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань. – 2003. – С. 125.
11. *Берберова Н.Т., Гиренко Е.Е., Шинкарь Е.В., Пащенко К.П., Разуваева А.В.* Функционализация алкенов сероводородом в присутствии различных окислителей // Вестник ВУЗов. Химия и химическая технология, Ивановский государственный химико-технологический университет. – 2004. –Т. 47. – Вып. 8. –С. 10-13.



Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета по адресу: 414025, г. Астрахань, ул. Татищева, 16, главный учебный корпус.

Подписано в печать 20 10 2005 г  
Формат 60x84/16 Печать офсетная Бумага офсетная Гарнитура Times  
Заказ 1354-К Тираж 80 экз

Отпечатано в ИПЦ «Факел» ООО «Астраханьгазпром»  
414056, г Астрахань, ул Савушкина, 61 а,  
т 25-30-48, доп 11-00

№ 21091

РНБ Русский фонд

2006-4

18603