

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGIES

Научная статья
УДК 66.02+661.7+544.6+547-305.1
<https://doi.org/10.24143/1812-9498-2026-2-7-19>
EDN VKAUNK

Экологически безопасная технология переработки тиолов в дисульфиды с применением медиатора в ионных жидкостях

Александр Алексеевич Тишков[✉],
Елена Владимировна Шинкарь, Надежда Титовна Берберова

Астраханский государственный технический университет,
Астрахань, Россия, tishkovastu@mail.ru[✉]

Аннотация. В рамках исследования разработана блок-схема экологически безопасной и энергоресурсосберегающей технологии перевода токсичных циклоалкан- и арентиолов в симметричные дисульфиды, обладающие биологической активностью. Предлагаемая технология представляет собой комбинирование двух последовательных стадий: извлечение тиолов из углеводородного топлива и электросинтез практически полезных дисульфидов в органической среде. Функцию экстрагента исследуемых тиолов алициклического и ароматического рядов (циклопентантиол, циклогексантиол и тиофенол) выполняет ионная жидкость, которая на следующей стадии технологического процесса играет двойственную роль растворителя и фонового электролита. Изученные ионные жидкости (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия, этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия), являются высокоспецифичными экстрагентами по отношению к тиолам. Электросинтез реализуется под действием электрического тока в смеси ионных жидкостей различного строения с ацетонитрилом при комнатной температуре и атмосферном давлении. Непрямое окисление тиолов – потенциальных компонентов жидкого топлива, протекает в присутствии электрохимически активированной формы бромидов тетра(*n*-бутил)аммония. Применение соли в качестве медиатора способствует повышению эффективности электросинтеза и снижению энергозатрат на его проведение по сравнению с прямым электроокислением тиолов до дисульфидов. Предлагаемый медиатор – редокс-пара «анион брома/радикал брома» обладает высокой степенью регенерации, что позволяет использовать его многократно в циклическом процессе. Замена традиционных сред на электропроводящие ионные жидкости, выполняющие одновременно функцию растворителя и фонового электролита, обусловлена возможностью упрощения стадии выделения целевых продуктов электросинтеза. Наиболее эффективным среди рассмотренных тиолов оказался тиофенол, на основе которого получен дисульфид с выходом 47,3 %. Произведена оценка биологической активности полученных дисульфидов различного строения методом компьютерного прогнозирования PASS.

Ключевые слова: циклоалкантиолы, арентиолы, ионные жидкости, медиатор, органические дисульфиды, сера, электросинтез, жидкое топливо, сероочистка

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке ФАР в рамках НИОКТР (№ госрегистрации 126021917656-0).

Для цитирования: Тишков А. А., Шинкарь Е. В., Берберова Н. Т. Экологически безопасная технология переработки тиолов в дисульфиды с применением медиатора в ионных жидкостях // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2026. № 2. С. 7–19. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2026-2-7-19>. EDN VKAUNK.

Original article

An environmentally friendly technology for converting thiols into disulfides using a mediator in ionic liquids

Alexander A. Tishkov[✉], Elena V. Shinkar[’], Nadezhda T. Berberova

Astrakhan State Technical University,
Astrakhan, Russia, tishkovastu@mail.ru[✉]

Abstract. In this study, a flowchart for an environmentally friendly and energy-saving technology for converting toxic cycloalkane and arenethiols into symmetrical disulfides with biological activity was developed. The proposed technology combines two sequential steps: the extraction of thiols from hydrocarbon fuels and the electrosynthesis of useful disulfides in an organic medium. An ionic liquid serves as an extractant for the studied alicyclic and aromatic thiols (cyclopentanethiol, cyclohexanethiol, and thiophenol), which then serves as a dual solvent and supporting electrolyte in the next step of the process. This study examines ionic liquids (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate, and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate), which are highly specific extractants for thiols. Electrosynthesis is achieved by applying an electric current to a mixture of ionic liquids of various structures with acetonitrile at room temperature and atmospheric pressure. Indirect oxidation of thiols, potential components of liquid fuel, occurs in the presence of an electrochemically activated form of tetra-n-butylammonium bromide. The use of salt as a mediator increases the efficiency of electrosynthesis and reduces energy consumption compared to the direct electrooxidation of thiols to disulfides. The proposed mediator – a redox pair of bromine anion/bromine radical – has a high degree of regeneration, enabling its repeated use in a cyclic process. Replacing traditional media with conductive ionic liquids, which simultaneously serve as a solvent and supporting electrolyte, allows for simplified isolation of the target electrosynthesis products. Thiophenol proved to be the most effective of the thiols examined, yielding a disulfide with a yield of 47.3%. The biological activity of the resulting disulfides of various structures was assessed using the PASS computer prediction method.

Keywords: cycloalkanethiols, arenethiols, ionic liquids, mediator, organic disulfides, sulfur, electrosynthesis, liquid fuel, desulfurization

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the FFA within the framework of R&D (state registration number 126021917656-0).

For citation: Tishkov A. A., Shinkar’ E. V., Berberova N. T. An environmentally friendly technology for converting thiols into disulfides using a mediator in ionic liquids. *Oil and gas technologies and environmental safety*. 2026;2:7-19. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2026-2-7-19>. EDN VKAUNK.

Введение

Важнейшим этапом переработки жидкого топлива является процесс демеркаптанизации, предназначенный для удаления или преобразования тиолов (RSH) в менее токсичные соединения, что обусловлено рядом причин. Во-первых, тиолы обладают высокой коррозионной активностью по отношению к металлу трубопроводов, резервуаров для хранения и технологического оборудования нефте- и газоперерабатывающих заводов. Во-вторых, сжигание топлива, содержащего тиолы, приводит к выделению оксида серы, что способствует образованию кислотных дождей и загрязнению окружающей среды. В-третьих, наличие тиолов ведет к отравлению катализаторов на последующих стадиях переработки углеводородов, снижая эффективность и увеличивая эксплуатационные расходы предприятий. Кроме этого, удаление тиолов является обязательным условием для безопасной транспортировки топлива. В связи с этим, процесс демеркаптанизации топлива необходим на производстве для соблюдения экологических норм, снижения коррозии оборудования и получения готовой продукции высокого качества [1–3].

Наиболее распространенным вариантом является окислительная демеркаптанизация, в результате которой тиолы трансформируются в дисульфиды

(R₂S₂) [4, 5]. Для превращения RSH в R₂S₂ используется множество реагентов и окислителей в различных условиях: оксиды переходных металлов, перекись водорода, аскорбиновая кислота, молекулярный йод, перборат натрия, N-аномерный амид, соли церия(IV), 2,6-дикарбоксипиридиний-хлорхромат, 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин [6–9]. Молекулярный кислород считается экономичным, нетоксичным и простым в обращении окислителем тиолов до дисульфидов [10, 11]. Наиболее перспективными катализаторами аэробного окисления RSH выступают комплексы металлов [4, 12–15]. К недостаткам известных методов демеркаптанизации топлива относят: длительное время реакции, отсутствие общей применимости к соединениям с тиогруппами, образование продуктов переокисления, приводящее к снижению выхода, использование стехиометрического избытка дорогостоящих реагентов для успешного окисления RSH, а также необходимость в сильных окислителях, сильнокислотных или щелочных средах. С экономической и экологической точки зрения существует острая необходимость в поиске недорогих, безотходных окислителей или высокорегенерируемых катализаторов, применяемых в синтезе дисульфидов на основе тиолов.

С другой стороны, перспективность перевода RSH в R₂S₂ обусловлена высокой практической значимостью биологически активных дисульфидов, которые находят широкое промышленное применение в качестве вулканизирующих агентов и современных материалов. Они привлекают значительное внимание, поскольку незаменимы во многих областях синтетической химии в качестве промежуточных продуктов, а также в биохимии и медицине. Дисульфиды играют важную роль в синтезе природных соединений, биологических агентов и лекарственных препаратов. Они доминируют в биологических системах, поскольку являются фундаментальным фактором сворачивания и олигомеризации белков, стабилизируют трехмерную структуру и влияют на их биологическую функцию [16–20].

За последнее время использование ионных жидкостей (ИЖ) оказывает большое влияние на развитие новых и перспективных научно-технологических разработок. Они являются одними из главных компонентов для решения основных производственных задач ввиду того, что представляют собой эффективную, экологически безопасную альтернативу традиционно используемому в нефтехимической промышленности летучим органическим растворителям. ИЖ обладают множеством существенных преимуществ благодаря уникальным термическим, физическим, химическим и биологическим свойствам. Возможные области использования ИЖ (электрохимия, синтез, катализ, химическая технология) варьируются в зависимости от комбинации катионов и анионов, входящих в их состав. Путем точной настройки структуры ИЖ с помощью варьирования пары «катион-анион» эти свойства можно контролировать для удовлетворения определенных технологических требований [21–23].

ИЖ как «зеленые» растворители широко используются в электрохимии благодаря их высокой электропроводности, вязкости и термической стабильности, регулируемой растворимости и широкому диапазону электрохимического потенциала. Электроорганический синтез в среде ИЖ возможно проводить в отсутствие фонового электролита, который традиционно применяют для реакций в органических растворителях [24]. Малотоннажная химия, в частности электро- и металлокомплексный катализ, являются перспективным направлением использования ИЖ [25, 26]. В последнее время получено множество ИЖ для использования в качестве растворителей в синтезе и катализе. К наиболее перспектив-

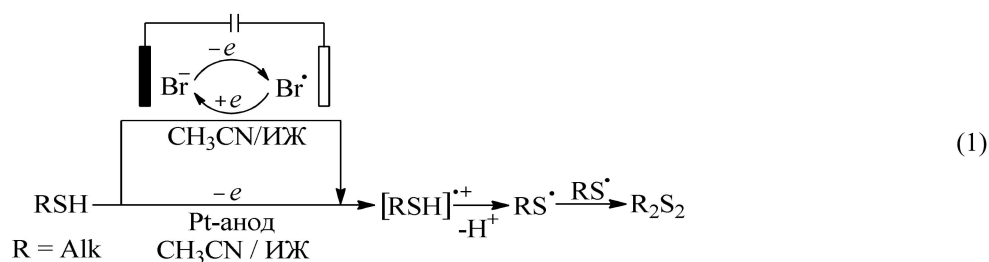
ным ИЖ относят фосфониевые и сульфониевые соли алкилированных аминов [27]. Низкая гидрофобность, летучесть и липофильность ИЖ делает их природу независимой от других жидкостей, что позволяет им выполнять каталитическую функцию в гомогенных и гетерогенных условиях [28, 29].

Органический электрохимический синтез привлекает все большее внимание исследователей как устойчивая альтернатива традиционным подходам, поскольку роль «чистого» редокс-реактива выполняет электрический ток. В непрямом электрохимическом синтезе применяют медиаторы для активации соединений в гетерогенных условиях переноса электрона, которые способствуют снижению перенапряжения и повышению результативности реакции по сравнению с прямым электрохимическим синтезом. Медиаторы на основе галогенидов, обладающие способностью к переносу электронов или атомов водорода, относят к наиболее универсальным и экономически эффективным [30, 31]. Например, разработан эффективный метод синтеза циклопропанов посредством электрохимических превращений алкилиденмалонитрилов и C–N-кислот с использованием бромид пиридиния в качестве медиатора в CH₃OH и CH₃CN [32]. Электроокислительное расщепление связи C–S с помощью галогенид-ионов успешно применяется для синтеза промежуточных продуктов по реакции стереоселективного N-гликозилирования 2,3-дезоксигликозидов [33].

Цель исследования – разработка электрохимического метода получения симметричных дисульфидов медиаторным окислением тиолов, содержащихся в жидком топливе, при комнатной температуре и атмосферном давлении в органической среде без использования дорогостоящих металлосодержащих катализаторов и агрессивных реагентов.

Результаты и их обсуждение

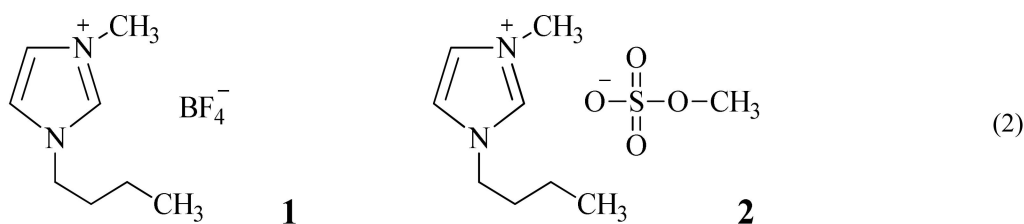
Ранее полученные результаты исследований прямой (на Pt-электродах) и непрямой (в присутствии медиатора – (n-C₄H₉)₄NBr) электрохимической окислительной активации алкантиолов C₄, C₆ свидетельствуют о значительном повышении в CH₃CN (CH₃CN/ИЖ = 3 : 1) реакционной способности их нестабильных катион-радикалов по сравнению с молекулярной формой [34]. Независимо от типа активации алкантиолов протекает стадия одноэлектронного окисления RSH, фрагментация интермедиата с выбросом протона и образованием алкилтильных радикалов с последующей димеризацией в R₂S₂:



В настоящем исследовании расширен спектр RSH (*cyclo*-C₃H₉SH ($E_{па} = 2,0$ В), *cyclo*-C₆H₁₁SH ($E_{па} = 2,1$ В), C₆H₅SH ($E_{па} = 1,6$ В)) и ИЖ для получения R₂S₂ в условиях непрямого электроактивации сернистых реагентов в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством, в присутствии медиатора – (*n*-C₄H₉)₄NBr ($E_{па1} = 0,81$ В, $E_{па2} = 1,02$ В). Электрохимическая реакция окисления *cyclo*-C₃H₉SH в CH₃CN на фоне (*n*-C₄H₉)₄NClO₄ приводит к получению дисульфида с выходом 45,1 %. При этом конверсия исходного RSH составляет 68,1 %, а степень регенерации медиатора достигает 81,1 %. Основным достоинством применения электропро-

водящей ИЖ в смеси с апротонным органическим растворителем является исключение фонового электролита. Этот факт способствует упрощению стадии выделения целевых продуктов реакции и схемы технологического процесса получения дисульфидов в ходе переработки тиолсодержащего жидкого топлива.

На первом этапе проводили электролиз *cyclo*-C₆H₁₁SH в среде CH₃CN/ИЖ1(2) при объемном соотношении 3 : 1, в отсутствие фонового электролита. Данные ИЖ ранее использовали для синтеза R₂S₂ на основе алкантиолов C₄, C₆:



Электросинтез проводили при контролируемом значении потенциала обратимого окисления медиатора, позволяющем осуществлять превращения редокс-пары «анион брома/радикал брома». На первой стадии окислительная электроактивация аниона брома ведет к образованию радикалов брома, которые димеризуются и способны ко второй стадии

электроокисления. Генерированная в условиях электролиза редокс-пара Br[•]/Br⁻ выполняет медиаторную функцию в процессе окисления тиолов при потенциале первого анодного пика (*n*-C₄H₉)₄NBr. Основные показатели электросинтеза дициклопентилдисульфида зависят от природы ИЖ (рис. 1).

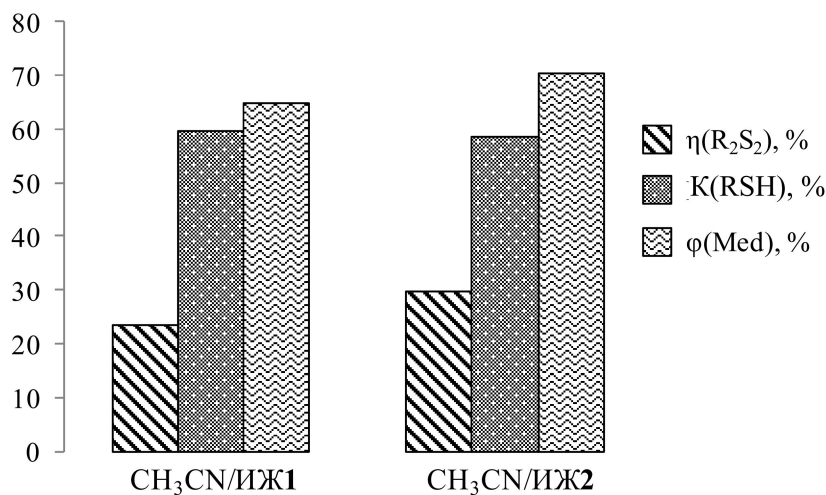


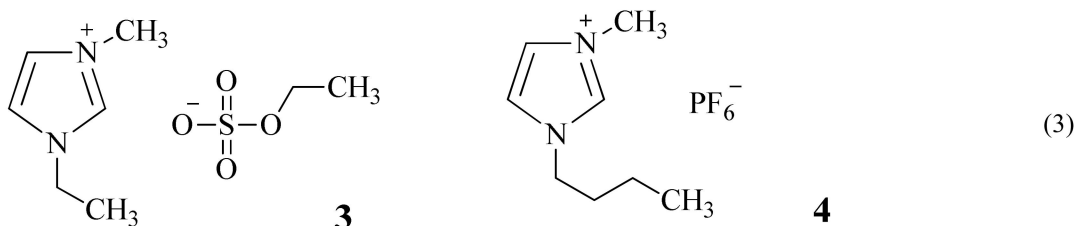
Рис. 1. Выход R₂S₂ (η), конверсия *cyclo*-C₆H₁₁SH (K) и степень регенерации (*n*-C₄H₉)₄NBr (ϕ) по окончании электросинтеза (*cyclo*-C₆H₁₁)₂S₂ (CH₃CN/ИЖ1(2)) = 3 : 1, 25 °C, $\tau = 90$ мин, $E_{эл} = 1,0-1,1$ В)

Fig. 1. The yield of R₂S₂ (η), the conversion of *cyclo*-C₆H₁₁SH (K), and the degree of regeneration of (*n*-C₄H₉)₄NBr (ϕ) at the end of electrosynthesis (*cyclo*-C₆H₁₁)₂S₂ (CH₃CN/ИЖ1(2)) = 3 : 1, 25 °C, $\tau = 90$ min, $E_{el} = 1.0-1.1$ V)

В случае ИЖ2 выход (*cyclo*-C₆H₁₁)₂S₂ и степень регенерации медиатора оказались выше, что связано с более высокой диэлектрической проницаемостью (14,8) по сравнению с данным параметром

для ИЖ1 (12,9).

Далее для непрямого электросинтеза R₂S₂ использовали ИЖ отличного строения: [1-Et-3-MeIm]SO₄Et (3), [1-*n*-Bu-3-MeIm]PF₆ (4):



Предварительно перед проведением электро- синтеза R_2S_2 в ИЖ3(4) были изучены их физико- химические свойства на основании анализа лите- ратурных данных [35–39]. По результатам экспе-

риментальных данных получены значения энерге- тической щели ($E_{па} - E_{пк}$), где $E_{па}$, $E_{пк}$ – потен- циалы анодного и катодного пиков разрядки ИЖ для ИЖ3(4) (табл. 1).

Таблица 1

Table 1

Свойства исследуемых ИЖ*

Properties of the studied IL

ИЖ	ϵ (при 25 °С)	ρ , г/мл (при 20 °С)	η , мПа·с (при 25,15 °С)	σ , С·м ⁻¹ (при 30 °С)	$E_{па} - E_{пк}$, В
3	13,5	1,24	93	0,485	4,11
4	14,0	1,35	450	0,114	4,15

* Составлено по [35–39].

Справочные данные [35–39] характеризуют по- тенциальную эффективность использования ИЖ3(4) в электролизе. Анализ свойств ИЖ позволил установить взаимосвязь между их строением и ре- зультатами проведенного электрохимического экс- перимента. Основным свойством ИЖ, особенно влияющим на скорость диффузии RSH в ходе реак- ции, является высокая динамическая вязкость: у ИЖ3 примерно в 5 раз ниже, чем у ИЖ4. В то же время электрическая проводимость ИЖ3, наоборот, примерно в 5 раз выше. Эта закономерность согла- суется с правилом Вальдена – Писаржевского, в соответствии с которым для данного типа солей произведение электропроводности на значение вяз- кости является константой. Основная причина более низкой электропроводности ИЖ4 – длина алкильно- го заместителя в катионе имидазолия [40].

Вязкость ИЖ прежде всего зависит от строения катиона. Однако для распространенных имидазо- лиевых ионных жидкостей замена аниона этил- сульфата на гексафторфосфат также ведет к воз- растанию вязкости и снижению электропросто- ти за счет более сильного ионного взаимодей- ствия и образования «жестких» ионных пар [41]. ИЖ с анионом $[EtSO_4]$ являются менее вязкими,

термически устойчивыми и токсичными, но более гидролитически стабильными, чем ИЖ с анало- гичным катионом, но анионами другой природы ($[Tf_2N]$, $[PF_6]$, $[BF_4]$) [42].

Как видно из табл. 1, высокие значения энерге- тической щели для ИЖ3(4) обеспечивают стабиль- ность под действием высокого напряжения без разложения, а также термоустойчивость и низкую воспламеняемость, что благоприятствует эффек- тивному проведению электролиза в данных средах по сравнению с традиционными органиче- скими растворителями.

Значение оптимального объемного соотношения $CH_3CN/ИЖ3(4) = 3 : 1$ было установлено ранее на примере реакций электроокисления алкантиолов C_4 , C_6 в присутствии $(n-C_4H_9)_4NBr$ [34]. Обратимость процесса окисления медиатора обеспечивает его регенерацию и электрокаталитическую функцию. При увеличении концентраций RSH в растворе $(n-C_4H_9)_4NBr$ в CH_3CN или смеси $CH_3CN/ИЖ$ резко возрастает по току анодный пик бромида тетра (n -бутил)аммония. Этот эффект считается катали- тическим, и он фиксируется методом ЦВА (цикличе- ской вольтамперометрии) (рис. 2).

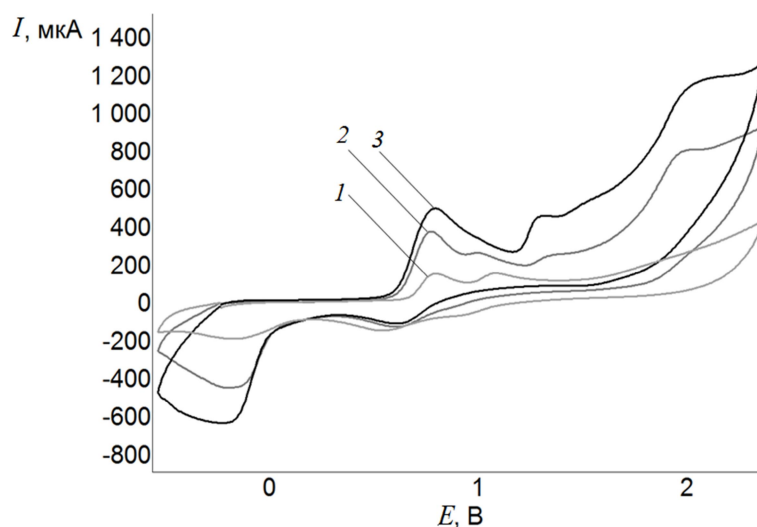


Рис. 2. ЦВА окисления: 1 – $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$; 2 – смеси $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ и $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}$ (0,005 М); 3 – смеси $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ и $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}$ (0,009 М) ($\text{CH}_3\text{CN/ИЖ4} = 3 : 1$, $V = 2 \text{ см}^3$, Pt-анод ($S = 2 \text{ мм}^2$), Ag/AgCl, $v = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $C((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}) = 0,004 \text{ М}$)

Fig. 2. CVM of oxidation: 1 – $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$; 2 – mixtures $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ and $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}$ (0,005 М); 3 – mixtures $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ and $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}$ (0,009 М) ($\text{CH}_3\text{CN/IL4} = 3 : 1$, $V = 2 \text{ см}^3$, Pt-anod ($S = 2 \text{ мм}^2$), Ag/AgCl, $v = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $C((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}) = 0,004 \text{ М}$)

Прирост анодного пика по току, наблюдаемый на ЦВА-кривой, пропорционален концентрации RSH. Расчетный коэффициент k , характеризующий увеличение каталитического тока медиатора при различных концентрациях реагента, определяли по формуле: $k = I_{\text{па}}^* / I_{\text{па}}$, где $I_{\text{па}}^*$ – исходный ток анодного пика $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$; $I_{\text{па}}$ – каталитический ток анодного пика $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ после введения RSH.

При добавлении $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}$ (0,005 М) к раствору $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ в $\text{CH}_3\text{CN/ИЖ4}$ значение $k = 2,7$. При увеличении концентрации RSH от 0,005 до 0,009 М каталитический эффект возрастает в 1,4 раза (см. рис. 2). Наибольший каталитический эффект в $\text{CH}_3\text{CN/ИЖ3(4)}$ наблюдался для циклопентантиола, а наименьший – для тиофенола (рис. 3).

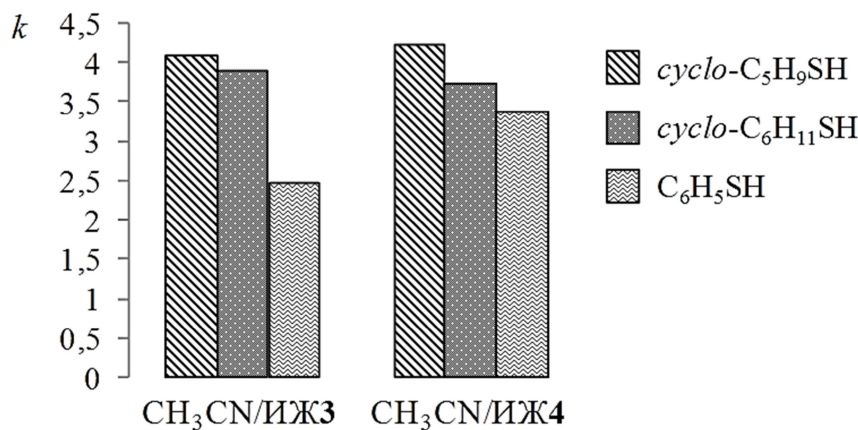
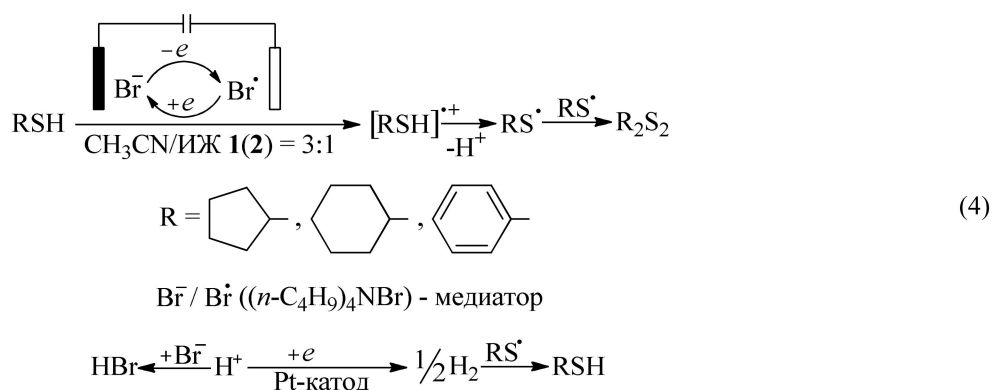


Рис. 3. Сравнительный анализ каталитического эффекта, возникающего при добавлении циклоалкан- и аргентиолов к раствору $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ в смеси $\text{CH}_3\text{CN/ИЖ3(4)} = 3 : 1$

Fig. 3. Comparative analysis of the catalytic effect resulting from the addition of cycloalkane and arene thiols to a solution of $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ in a mixture of $\text{CH}_3\text{CN/IL3(4)} = 3 : 1$

По окончании электролиза с участием $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ в присутствии медиатора образуются дисульфиды, а в качестве

побочной реакции предполагается выделение бромоводорода, что влияет на снижение степени регенерации $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$:



В табл. 2 представлены результаты проведения электролиза циклоалкан- и арентиолов в смеси CH₃CN/ИЖ3(4) при потенциале первого анодного

пика медиатора, значение которого варьируется в зависимости от строения ИЖ.

Таблица 2

Table 2

Результаты проведения электросинтеза R₂S₂ в смеси растворителей CH₃CN/ИЖ3(4) при объемном соотношении 3 : 1, в присутствии (n-C₄H₉)₄NBr (25 °C, τ = 90 мин, E_{эл} = 1,0–1,1 В)*

Results of electrosynthesis of R₂S₂ in a mixture of solvents CH₃CN/IL3(4) at a volume ratio of 3 : 1, in the presence of (n-C₄H₉)₄NBr (25 °C, τ = 90 min, E_{el} = 1.0–1.1 V)

RSH	ИЖ	η(R ₂ S ₂), %	K(RSH), %	φ(Med), %	Q ₃ , Кл	Q ₃ [*] , мКл
cyclo-C ₅ H ₉ SH	3	36,2	88,4	71,9	4,6	1,27
cyclo-C ₆ H ₁₁ SH	3	35,9	71,2	76,9	5,3	1,48
C ₆ H ₅ SH	3	47,3	93,1	69,5	4,6	0,97
cyclo-C ₅ H ₉ SH	4	20,7	57,5	49,8	3,7	1,79
cyclo-C ₆ H ₁₁ SH	4	24,7	49,2	76,5	3,4	1,38
C ₆ H ₅ SH	4	32,2	47,8	67,0	3,6	1,12

* Q₃ – экспериментальное значение количества электричества; Q₃^{*} – расчетное значение количества электричества, приведенное к единице выхода полученных дисульфидов.

Как следует из табл. 2, максимальный выход дисульфида и конверсия тиола получены при использовании тиофенола в ИЖ3, характеризующейся наибольшей электропроводностью и пониженной вязкостью. Среднее значение степени регенерации медиатора в реакциях окисления различных тиолов составляет 72,4 %. Установлена взаимосвязь между значением коэффициента, характеризующего медиаторную функцию (n-C₄H₉)₄NBr, и затратами электричества на проведение электросинтеза. Расчетное значение количества электричества Q₃^{*}, приведенное к единице выхода полученных дисульфидов,

подтверждает наиболее высокую эффективность электросинтеза с участием тиофенола, что определяется минимальными энергозатратами. Разработанный способ окислительной электроактивации циклоалкан- и арентиолов с применением медиатора (n-C₄H₉)₄NBr отличается снижением анодного перенапряжения (ΔE = 0,8–1,3 В) процесса получения симметричных дисульфидов по сравнению с проведением прямого электросинтеза R₂S₂ [43]. Идентификацию полученных R₂S₂ проводили методом хроматомасс-спектрологии и ЦВА (рис. 4).

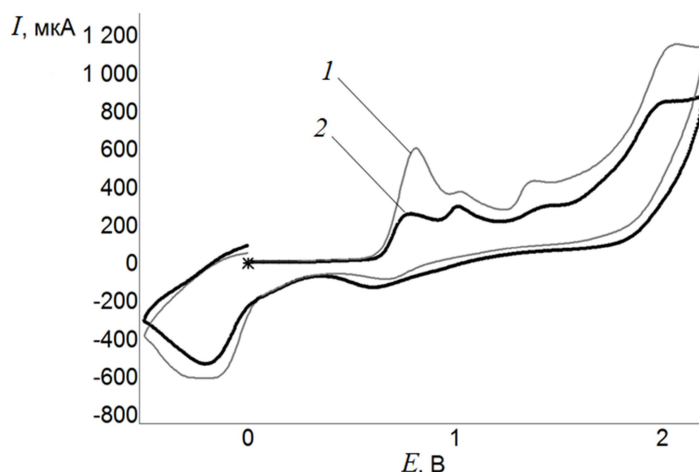


Рис. 4. ЦВА окисления: 1 – смеси *cyclo*-C₅H₉SH и медиатора; 2 – продуктов электролиза *cyclo*-C₅H₉SH в присутствии медиатора в смеси CH₃CN/ИЖ4 при объемном соотношении 3 : 1 ($V = 2 \text{ см}^3$, Pt-анод ($S = 2 \text{ мм}^2$), Ag/AgCl, $v = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $C(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}) = 0,009 \text{ М}$, $C((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}) = 0,004 \text{ М}$, $E_{\text{эл}} = 1,0 \text{ В}$, $\tau = 90 \text{ мин}$)

Fig. 4. Oxidation of CVM: 1 – mixtures *cyclo*-C₅H₉SH and mediator; 2 – product electrolysis *cyclo*-C₅H₉SH in the presence of the mediator in mixtures CH₃CN/IL4 with a volume ratio of 3 : 1 ($V = 2 \text{ см}^3$, Pt-anod ($S = 2 \text{ мм}^2$), Ag / AgCl, $v = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $C(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{SH}) = 0,009 \text{ М}$, $C((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}) = 0,004 \text{ М}$, $E_{\text{el}} = 1.0 \text{ V}$, $\tau = 90 \text{ min}$)

Полученные в ходе электросинтеза дициклоалкилдисульфиды и дифенилдисульфид обладают высокой биологической активностью. На основании расчетов с помощью программы PASS установлено, что продукты окисления циклоалкантиолов могут использоваться для лечения злокачественных опухолей (94,1 %) и фобических расстройств (83,7 %). Дициклогексилдисульфид может также использоваться для лечения себореи (72,7 %), алопеции (68,3 %), аденоматозного поли-

поза (68,0 %) и вирусных заболеваний (68,4 %). Лекарства на основе дифенилдисульфида могут быть потенциально применены для лечения себореи (84,7 %), фобических расстройств (86,7 %) и ишемических нарушений головного мозга (71,7 %).

В исследовании предложена блок-схема комбинированной технологии утилизации и переработки тиофенола и сероводорода – компонентов жидкого топлива (рис. 5).

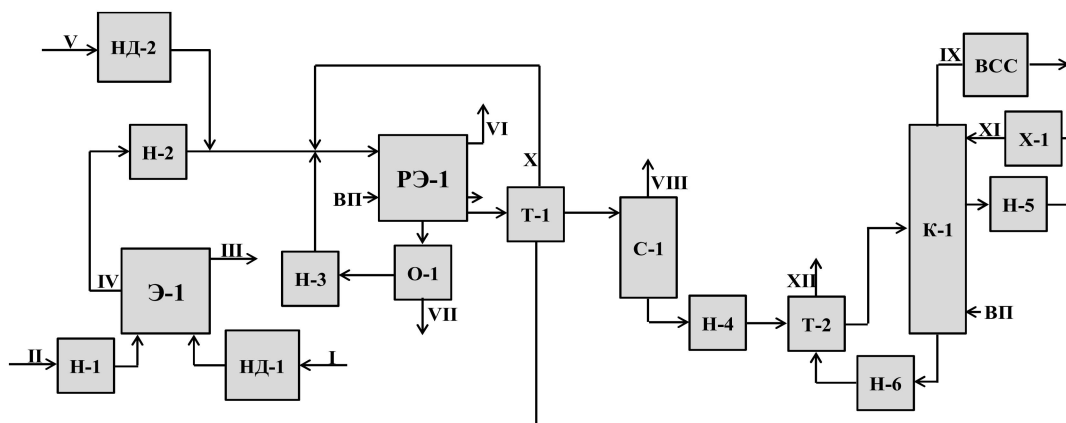


Рис. 5. Технологическая схема процесса получения дисульфидного масла: Э-1 – экстрактор смешительного типа; Н-1-6 – насосы; НД-1-2 – дозировочные насосы; Т-1-2 – теплообменники; РЭ-1 – реактор-электролизер; О-1 – отстойник; С-1 – сепаратор; К-1 – вакуумная колонна; Х-1 – холодильник; ВСС – вакуумсоздающая система; I – ионная жидкость; II – обезвоженный газовый конденсат; III – рафинат; IV – экстракт; V – раствор медиатора в ацетонитриле; VI – водородсодержащий газ; VII – сера; VIII – рециркулирующий ацетонитрил; IX – тиолы; X – смесь экстракта и раствора медиатора на рецикл; XI – холодное орошение; XII – дисульфидное масло

Fig. 5. Technological scheme of the disulfide oil production process: E-1 is a mixing type extractor; N-1-6 – pumps; ND-1-2 – metering pumps; T-1-2 – heat exchangers; RE-1 – reactor-electrolyzer; O-1 is a settling tank; C-1 is a separator; K-1 is a vacuum column; X-1 is a refrigerator; VGC is a vacuum-generating system; I – ionic liquid; II – dehydrated gas condensate; III – raffinate; IV – extract; V – mediator solution in acetonitrile; VI – hydrogen-containing gas; VII – sulfur; VIII – recirculating acetonitrile; IX – thiols; X is a mixture of extract and mediator solution for recycling; XI – cold irrigation; XII is disulfide oil

Ионная жидкость [1-Et-3-MeIm]SO₄Et выполняет роль экстрагента тиофенола при извлечении его из топлива, а также органической среды и фонового электролита, необходимых для проведения электро-синтеза. Установка включает три блока: для экстракционной очистки; реакторный; для разделения продуктов синтеза. Основным аппаратом первого блока является экстрактор смесительного типа, реакторного блока – электролизер с Pt-электродами. Для непрямого электро-синтеза дифенилдисульфида в смеси CH₃CN/ИЖЗ (объемное соотношение 3 : 1) применяли бромид тетра(*n*-бутил)аммония в качестве медиатора, способного к регенерации на электроде. В качестве основного аппарата третьего блока выбрана вакуумная колонна.

Предварительно нагретая (до 50 °С) ИЖ и жидкое топливо подаются в Э-1, оборудованный перемешивающим устройством, которое обеспечивает наилучший массообмен между двумя фазами. В отстойной зоне аппарата смесь проходит через коалесцентные пластины и разделяется на две фазы: очищенное жидкое топливо и отработанная ИЖ, содержащая извлеченные из топлива сернистые компоненты. С помощью Н-2 полученный экстракт транспортируется по трубопроводу до узла, где происходит его смешение с предварительно растворенным медиатором в CH₃CN. Полученная гомогенная смесь подается в верхнюю часть РЭ-1, предназначенного для работы в гидродинамическом режиме полного смешения. Температурный режим работы реактора – изотермический. Температура в реакционной зоне 30 °С поддерживается путем порционной подачи водяного пара в тепловую рубашку реактора.

На стадии электрохимического синтеза в РЭ-1 происходит окисление тиофенола и H₂S на Pt-электродах при потенциале первого анодного пика медиатора (1,0 В). Водородсодержащий газ, как побочный продукт целевой реакции, выводится с верха РЭ-1 и может быть использован в других технологических процессах после предварительной очистки от H₂S, тиофенола и следов CH₃CN.

Реактор РЭ-1 работает в циклическом режиме определенное количество циклов ($n = 5$) (n рассчитано с учетом степени регенерации медиатора, установленной экспериментально) в пределах одного контура, а далее необходимо осуществлять загрузку свежей порции медиатора. В отстойнике О-1 из реакционной смеси, подаваемой на рецикл, удаляется молекулярная сера, получаемая в результате электролиза сероводорода. С низа аппарата РЭ-1 отводится реакционная смесь, которая подогрывается в теплообменнике Т-1 до температуры кипения CH₃CN (81,6 °С) и направляется в С-1 для его удаления. Ацетонитрил после очистки от примесей повторно используют в качестве растворителя в электро-синтезе.

С нижней части С-1 смесь продуктов синтеза (дисульфиды, ИЖ, медиатор и непрореагировавший тиофенол) прокачивается насосом Н-4 через

Т-2, где нагревается до 120 °С и в парожидком состоянии поступает в эвапорационное пространство К-1, работающей в условиях глубокого вакуума, создаваемого вакуумсоздающей системой для предотвращения деструкции медиатора. С верха К-1 уходит непрореагировавший тиофенол. Из средней части колонны с помощью Н-5 выводится смесь медиатора и ИЖ, которая, отдавая тепло потоку продуктов электро-синтеза, направляется на рециркуляцию в РЭ-1, а балансовое количество подается на верхнюю тарелку К-1 как холодное орошение. С куба колонны отбирается целевой продукт установки – дисульфидное масло и направляется в резервуарный парк.

Установка полностью автоматизирована, управление и контроль осуществляются с помощью ЭВМ. Аналогичная блок-схема комбинированной технологии утилизации и переработки тиофенола в дисульфид (см. рис. 5) может быть использована для получения R₂S₂ на основе циклоалкантиолов.

Экспериментальная часть

Фоновый электролит – 0,15 М (*n*-C₄H₉)NClO₄ (+99 %, Aldrich), высушивали в вакууме 48 ч при 50 °С. Очистку ацетонитрила («ХЧ», «Химмед») проводили по известной методике [44]. Коммерчески доступные реактивы использовали без дополнительной очистки: цикло-пентантиол (97 %, Macklin), цикло-гексантиол (99 %, Alfa Aesar), тиофенол (+99 %, Alfa Aesar); ИЖ (1-этил-3-метилимидазолия этилсульфат (99 %, Macklin), 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат (≥ 97 %, Sigma-Aldrich), гексан (95 %, Alfa Aesar).

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Elins Р-40Х по известной методике [45]. Для съемки циклических вольтамперограмм (ЦВА-кривых) применяли бездиафрагменную трехэлектродную ячейку ($V = 2$ см³) и электроды: рабочий – стационарный дисковый Pt-электрод ($d = 2$ мм); вспомогательный – Pt-электрод (пластина, $S = 70$ мм²); электрод сравнения – Ag/AgCl (KCl нас.) с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала $v = 0,1$ В·с⁻¹.

В качестве реагентов исследовали циклопентантиол, циклогексантиол и тиофенол. Рабочие концентрации: RSH ($C = 0,005; 0,009$ М), исследуемого медиатора (*n*-C₄H₉)₄NBr ($C = 0,004$ М). В качестве растворителя использовали смесь CH₃CN/ИЖ1-4 при объемном соотношении 3 : 1. Для проведения реакций окисления RSH в CH₃CN применяли фоновый электролит 0,1 М (*n*-C₄H₉)₄NClO₄ (+99 %, electrochemical grade), предварительно высушенный в вакууме 48 ч при 50 °С. В смеси растворителей CH₃CN/ИЖ электрохимические исследования проводили в отсутствие фонового электролита.

Электро-синтез R₂S₂ (дициклопентилдисульфид, дициклогексилдисульфид, дифенилдисульфид) на основе RSH осуществляли в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке ($V = 2$ см³) в течение 1,5 ч при 25 °С, при потенциалах первого ($E_{\text{на1}} = 1,0$ В) и второ-

го ($E_{\text{па2}} = 1,1$ В) пиков окисления ($n\text{-C}_4\text{H}_9$)₄NBr. В ходе электросинтеза плотность тока поддерживали в диапазоне 5–10 мА·см⁻². Для проведения электросинтеза в смеси CH₃CN/ИЖ1-4 в аэробной среде использовали платиновые электроды (пластины, $S = 70$ мм²).

Синтезированные R₂S₂ выделяли трехступенчатой экстракцией гексаном, далее экстракт концентрировали в вакууме и затем контролировали их содержание методами физико-химического анализа. Для идентификации полученных органических соединений серы использовали методы хромато-масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии.

Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Ultra с детектором (EI, 70 эВ). Капиллярная колонка – SPB-1 SULFUR (30 м × 0,32 мм), $t_{\text{max}} = 320$ °С. Газ-носитель – гелий. Температурный режим колонки запрограммирован в диапазоне 50–280 °С.

В масс-спектрах продуктов электросинтеза фиксировали молекулярные ионы m/Z (I , %):

– (*cyclo*-C₃H₉)₂S₂: [m/Z]⁺ 202 (10), 134 (28), 69 (100), 41 (55), 27 (7) ($\tau = 16,7$ мин);

– (*cyclo*-C₆H₁₁)₂S₂: [m/Z]⁺ 230 (11), 148 (33), 83 (100), 55 (77), 41 (40), 29 (10) ($\tau = 19,3$ мин);

– (C₆H₅)₂S₂: [m/Z]⁺ 218 (60), 185 (14), 154 (22), 109 (100), 65 (52), 39 (29) ($\tau = 19,0$ мин).

Компьютерный прогноз потенциальной биологической активности полученных органических производ-

ных серы производили с помощью программы PASS.

Заключение

Таким образом, в рамках исследования разработаны физико-химические, технологические основы экологически безопасной и эффективной технологии получения дисульфидов алициклического и ароматического ряда на основе тиолов, содержащихся в жидком топливе. Использование ионных жидкостей в качестве эффективных экстрагентов и органической среды для проведения электросинтеза биологически активных дисульфидов является перспективным и целесообразным для упрощения технологического процесса. Применение электропроводящих ионных жидкостей исключает необходимость в фоновом электролите, что снижает материальные затраты на проведение электросинтеза. Минимизация энергозатрат возможна за счет реализации электросинтеза при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также использования регенерируемого медиатора, позволяющего снизить анодное перенапряжение электродного процесса. На основании полученных экспериментальных данных разработана блок-схема энергоресурсосберегающей и экологически безопасной технологии получения симметричных дисульфидов, базирующаяся на комбинировании стадий утилизации тиолов из жидкого топлива и их переработки в практически полезные и нетоксичные соединения.

Список источников

- Kadhun A. T., Albayati T. M. Desulfurization techniques process and future challenges for commercial of crude oil products // AIP Conference Proceedings. 2022. Vol. 2443. N. 1. P. 030039. DOI 10.1063/5.0092049.
- Mohammadbeigi K., Tajerian M. Demercaptanization of distillate (DMD) // Petroleum and Coal. 2004. Vol. 46. N. 1. P. 17–22.
- Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М., Васильев Г. Г. Современные технологии демеркаптанации сжиженных газов, керосина и обезвреживания сернистощелочных стоков // Экспозиция Нефть Газ. 2016. № 3 (49). С. 77–80.
- Bricker J. C., Laricchia L. Advances in Merox Process and Catalysis for Thiol Oxidation // Topics in Catalysis. 2012. Vol. 55. N. 19. P. 1315–1323. DOI 10.1007/s11244-012-9913-0.
- Mirshafiee F., etc. Current status and future prospects of oxidative desulfurization of naphtha: a review // Process Safety and Environmental Protection. 2023. Vol. 170. P. 54–75. DOI 10.1016/j.psep.2022.11.080.
- Attri P., Gupta S., Kumar. R. Green methodology for the preparation of disulfide // Green Chemistry Letters and Reviews. 2012. Vol. 5. N. 1. P. 33–42. DOI 10.1080/17518253.2011.578080.
- Andrienko O. S., etc. Oxidative desulfurization of diesel fraction and heating oil // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 2051. N. 1. P. 020014. DOI 10.1063/1.5083257.
- Qian L. A green and recyclable approach for synthesizing disulfides // Green Chemistry. 2025. Vol. 27. N. 15. P. 3858–3862. DOI 10.1039/D5GC00362H.
- Xu X., etc. Facile and efficient transformation of thiols to disulfides via a radical pathway with N-anomeric amide // RSC Advances. 2024. Vol. 14. N. 25. P. 17780–17784. DOI 10.1039/d4ra03545c.
- Hayashi M., etc. Oxidative transformation of thiols to disulfides promoted by activated carbon–air system // Tetrahedron Letters. 2010. Vol. 51. N. 51. P. 6734–6736. DOI 10.1016/j.tetlet.2010.10.070.
- Yi S.-L., etc. An efficient and convenient method for the preparation of disulfides from thiols using oxygen as oxidant catalyzed by tert-butyl nitrite // Green Chemistry Letters and Reviews. 2016. Vol. 27. N. 9. P. 1505–1508. DOI 10.1016/j.ccllet.2016.03.016.
- Плетнева И. В., Гаврилов Ю. А. Высокоактивные катализаторы окисления тиолов // Изв. высш. учеб. заведений. Сер.: Химия и хим. технологии. 2017. Vol. 60. N. 8. P. 70–73. DOI 10.6060/tcct.2017608.5648.
- Gavrilov Y. A., Pletneva I. V., Silkina E. N. Catalytic oxidative demercaptanization of fuel oil produced from gas condensate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. Vol. 50. N. 4. P. 530–535. DOI 10.1134/S0040579516040102.
- Gavrilov Yu. A., Pletneva I. V., Silkina E. N. Metal complex catalysts for oxidative demercaptanization of sulfur compounds in crude oil // Russian Chemical Bulletin. 2013. Vol. 62. N. 7. P. 1590–1594. DOI 10.1007/s11172-013-0229-4.
- Pletneva I. V., etc. Noncorrosive Metal Complex Catalysts for Oxidation of Hydrogen Sulfide and Mercaptans in Petroleum Products // Petroleum Chemistry. 2022. Vol. 62. N. 6. P. 628–635. DOI 10.1134/S0965544122050061.
- Wang M., Jiang X. Prospects and Challenges in Organosulfur Chemistry // ACS Sustainable Chemistry & Engi-

- neering. 2022. Vol. 10. N. 2. P. 671–677. DOI 10.1021/acscchemeng.1c07636.
17. Mustafa M., Winum J. Y. The importance of sulfur-containing motifs in drug design and discovery // *Expert Opinion on Drug Discovery*. 2022. Vol. 17. N. 5. P. 501–512. DOI 10.1080/17460441.2022.2044783.
18. Martins N., Petropoulos S., Ferreira I. C. F. R. Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and post-harvest conditions // *Food Chemistry*. 2016. Vol. 211. P. 41–50. DOI 10.1016/j.foodchem.2016.05.029.
19. Melguizo-Rodríguez L., etc. Biological properties and therapeutic applications of garlic and its components // *Food & Function*. 2022. Vol. 13. N. 5. P. 2415–2426. DOI 10.1039/d1fo03180e.
20. Sang P., etc. Organosulfur Materials for Rechargeable Batteries: Structure, Mechanism, and Application // *Chemical Reviews*. 2023. Vol. 123. N. 4. P. 1262–1326. DOI 10.1021/acs.chemrev.2c00739.
21. Singh S. K., Savoy A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 297. P. 112038. DOI 10.1016/j.molliq.2019.112038.
22. Gujjala L. K. S., etc. Advances in ionic liquids: Synthesis, environmental remediation and reusability (Review) // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. Vol. 396. P. 123896. DOI 10.1016/j.molliq.2023.123896.
23. Renner R. Ionic Liquids: an Industrial Cleanup Solution // *Environmental Science & Technology*. 2001. Vol. 35. N. 19. P. 410–413. DOI 10.1021/es012505a.
24. Kathiresan M., Velayutham D. Ionic liquids an electrolyte for the electrosynthesis of organic compounds // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51. N. 99. P. 17499–17516. DOI 10.1039/C5CC06961K.
25. Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А. Ионные жидкости как каталитические среды // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 13–35.
26. Пашаева З. Н. Применение хиральных ионных жидкостей в органическом синтезе // *Вестн. Башкир. гос. пед. ун-та*. 2021. Т. 4, № 61. С. 116–124.
27. Hallett J. P., Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis // *Chemical Review*. 2011. Vol. 111. N. 5. P. 3508–3576. DOI 10.1021/cr1003248.
28. Sood K., Saini Y., Thakur K. K. Ionic liquids in catalysis: a review // *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 81. N. 2. P. 739–744. DOI 10.1016/j.matpr.2021.04.225.
29. Артемов А. В., Ярош Е. В. Ионные жидкости – новая реакционная среда для каталитических процессов // *Катализ в промышленности*. 2004. № 4. С. 24–40.
30. Ogibin Yu. N., Elinson M. N., Nikishin G. I. Mediator oxidation systems in organic electrosynthesis // *Chemical Review*. 2009. Vol. 78. N. 2. P. 89–140. DOI 10.1070/RC2009v078n02ABEH003886.
31. Lian F., Xu K., Zeng C. Indirect electrosynthesis with halogen ions as mediators // *Chemical Record*. 2021. Vol. 21. N. 9. P. 2290–2305. DOI 10.1002/ctr.202100036.
32. Vereshchagin A. N., etc. Pyridinium bromide as a mediator in electrochemical reactions: the preparation of cyclopropane-1, 1-dicarbonitriles // *ARKIVOC*. 2019. Vol. 6. P. 325–335. DOI 10.24820/ark.5550190.p011.041.
33. Mitsudo K., etc. Electrooxidative Glycosylation through C-S bond cleavage of 1-arylthio-2,3-dideoxyglycosides. Synthesis of 2',3'-dideoxynucleosides // *Letters in Organic Chemistry*. 2005. Vol. 7. N. 21. P. 4649–4652. DOI 10.1021/ol051776d.
34. Шинкаръ Е. В. и др. Моделирование процесса переработки алкантиолов в дисульфиды с применением ионных жидкостей // *Теорет. основы хим. технологии*. 2025. Т. 59, № 1. С. 23–33. DOI 10.7868/S3034605325010037.
35. Yu Y.-H., Soriano A., Li M.-H. Heat capacities and electrical conductivities of 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids // *Thermochimica Acta*. 2009. Vol. 482. N. 1–2. P. 42–48. DOI 10.1016/j.tca.2008.10.015.
36. Plechkova N. V., Seddon K. R. Ionic liquids further UnCOILed: critical expert overviews. Seddon, John Wiley & Sons, Inc., 2014. 360 p.
37. Safarov J., etc. Thermophysical properties of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2012. Vol. 51. P. 82–87. DOI 10.1016/j.jct.2012.02.018.
38. Singh T., Kumar A. Static dielectric constant of room temperature ionic liquids: internal pressure and cohesive energy density approach // *Journal of Physical Chemistry B*. 2008. Vol. 112. N. 41. P. 12968–12972. DOI 10.1021/jp8059618.
39. Helambe S. N., etc. Dielectric study of aqueous solution of acetonitrile // *Pramana – Journal of Physics*. 1995. Vol. 44. N. 5. P. 405–410. DOI 10.1007/BF02848492.
40. Vila J., Varela L. M., Cabeza O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. N. 26. P. 7413–7417. DOI 10.1016/j.electacta.2007.06.044.
41. Roy H. A., Rodgers M. T. Nature and strength of intrinsic cation–anion interactions of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate clusters // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. Vol. 23. N. 23. P. 13405–13418. DOI 10.1039/D1CP01130H.
42. Решетов С. А., Фролкова А. К. Ионные жидкости как разделяющие агенты // *Вестн. МИТХТ*. 2009. Т. 4, № 3. С. 27–44.
43. Пат. РФ № 2844683 С1, МПК С25В 3/01 3/23. Способ получения органических дисульфидов в ионных жидкостях / Тishkov A. A., Шинкаръ Е. В., Охлобыстин А. О., Берберова Н. Т.; № 2025110262; заявл. 22.04.2025; опубл. 05.08.2025, Бюл. № 22.
44. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. 437 с.
45. Байзер М. М., Лунд Х. *Органическая электрохимия*. М.: Химия, 1988. 1023 с.

References

1. Kadhum A. T., Albayati T. M. Desulfurization techniques process and future challenges for commercial of crude oil products. *AIP Conference Proceedings*, 2022, vol. 2443, no. 1, p. 030039. DOI 10.1063/5.0092049.
2. Mohammadbeigi K., Tajerian M. Demercaptanization of distillate (DMD). *Petroleum and Coal*, 2004, vol. 46, no. 1, pp. 17–22.
3. Ahmadullina A. G., Ahmadullin R. M., Vasil'ev G. G. *Sovremennye tehnologii demerkaptanizatsii szhizhennykh gazov, kerosina i obezvrezhivaniya semnistoshchelochnykh stokov [Modern technologies for demercaptanization of liquefied gases, kerosene, and sulfur-alkali wastewater treatment]*. *Ehkspozitsiya Neft' Gaz*, 2016, no. 3 (49), pp. 77–80.

4. Bricker J. C., Laricchia L. Advances in Merox Process and Catalysis for Thiol Oxidation. *Topics in Catalysis*, 2012, vol. 55, no. 19, pp. 1315-1323. DOI 10.1007/s11244-012-9913-0.
5. Mirshafiee F., etc. Current status and future prospects of oxidative desulfurization of naphtha: a review. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, vol. 170, pp. 54-75. DOI 10.1016/j.psep.2022.11.080.
6. Attri P., Gupta S., Kumar. R. Green methodology for the preparation of disulfide. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 33-42. DOI 10.1080/17518253.2011.578080.
7. Andrienko O. S., etc. Oxidative desulfurization of diesel fraction and heating oil. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 2051, no. 1, p. 020014. DOI 10.1063/1.5083257.
8. Qian L. A green and recyclable approach for synthesizing disulfides. *Green Chemistry*, 2025, vol. 27, no. 15, pp. 3858-3862. DOI 10.1039/D5GC00362H.
9. Xu X., etc. Facile and efficient transformation of thiols to disulfides via a radical pathway with N-anomeric amide. *RSC Advances*, 2024, vol. 14, no. 25, pp. 17780-17784. DOI 10.1039/d4ra03545c.
10. Hayashi M., etc. Oxidative transformation of thiols to disulfides promoted by activated carbon-air system. *Tetrahydrofuran Letters*, 2010, vol. 51, no. 51, pp. 6734-6736. DOI 10.1016/j.tetlet.2010.10.070.
11. Yi S.-L., etc. An efficient and convenient method for the preparation of disulfides from thiols using oxygen as oxidant catalyzed by tert-butyl nitrite. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2016. vol. 27, no. 9, pp. 1505-1508. DOI 10.1016/j.ccllet.2016.03.016.
12. Pletneva I. V., Gavrilov Yu. A. Vysokoaktivnyye katalizatory oksigeniya tiolov [Highly active catalysts for thiol oxidation]. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, 2017, vol. 60, no. 8, pp. 70-73. DOI 10.6060/tcct.2017608.5648.
13. Gavrilov Y. A., Pletneva I. V., Silkina E. N. Catalytic oxidative demercaptanization of fuel oil produced from gas condensate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2016, vol. 50, no. 4, pp. 530-535. DOI 10.1134/S0040579516040102.
14. Gavrilov Yu. A., Pletneva I. V., Silkina E. N. Metal complex catalysts for oxidative demercaptanization of sulfur compounds in crude oil. *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol. 62, no. 7, pp. 1590-1594. DOI 10.1007/s11172-013-0229-4.
15. Pletneva I. V., etc. Noncorrosive Metal Complex Catalysts for Oxidation of Hydrogen Sulfide and Mercaptans in Petroleum Products. *Petroleum Chemistry*, 2022, vol. 62, no. 6, pp. 628-635. DOI 10.1134/S0965544122050061.
16. Wang M., Jiang X. Prospects and Challenges in Organosulfur Chemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, vol. 10, no. 2, pp. 671-677. DOI 10.1021/acssuschemeng.1c07636.
17. Mustafa M., Winum J. Y. The importance of sulfur-containing motifs in drug design and discovery. *Expert Opinion on Drug Discovery*, 2022, vol. 17, no. 5, pp. 501-512. DOI 10.1080/17460441.2022.2044783.
18. Martins N. Petropoulos S. Ferreira I. C. F. R. Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and post-harvest conditions. *Food Chemistry*, 2016, vol. 211, pp. 41-50. DOI 10.1016/j.foodchem.2016.05.029.
19. Melguizo-Rodríguez L., etc. Biological properties and therapeutic applications of garlic and its components. *Food & Function*, 2022, vol. 13, no. 5, pp. 2415-2426. DOI 10.1039/d1fo03180e.
20. Sang P., etc. Organosulfur Materials for Rechargeable Batteries: Structure, Mechanism, and Application. *Chemical Reviews*, 2023, vol. 123, no. 4, pp. 1262-1326. DOI 10.1021/acs.chemrev.2c00739.
21. Singh S. K., Savoy A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 297, p. 112038. DOI 10.1016/j.molliq.2019.112038.
22. Gujjala L. K. S., etc. Advances in ionic liquids: Synthesis, environmental remediation and reusability (Review). *Journal of Molecular Liquids*, 2024, vol. 396, p. 123896. DOI 10.1016/j.molliq.2023.123896.
23. Renner R. Ionic Liquids: an Industrial Cleanup Solution. *Environmental Science & Technology*, 2001, vol. 35, no. 19, pp. 410-413. DOI 10.1021/es012505a.
24. Kathiresan M., Velayutham D. Ionic liquids an electrolyte for the electrosynthesis of organic compounds. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, no. 99, pp. 17499-17516. DOI 10.1039/S5SS06961K.
25. Kustov L. M., Vasina T. V., Ksenofontov V. A. Ionnye zhidkosti kak kataliticheskie sredy [Ionic liquids as catalytic media]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal (Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva)*, 2004, vol. XLVIII, no. 6, pp. 13-35.
26. Pashaeva Z. N. Primenenie hiral'nykh ionnykh zhidkostej v organicheskom sinteze [Application of chiral ionic liquids in organic synthesis]. *Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta*, 2021, vol. 4, no. 61, pp. 116-124.
27. Hallett J. P., Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Review*, 2011, vol. 111, no. 5, pp. 3508-3576. DOI 10.1021/cr1003248.
28. Sood K., Saini Y., Thakur K. K. Ionic liquids in catalysis: a review. *Materials Today: Proceedings*, 2023, vol. 81, no. 2, pp. 739-744. DOI 10.1016/j.matpr.2021.04.225.
29. Artemov A. V., Yarosh E. V. Ionnye zhidkosti – novaya reakcionnaya sreda dlya kataliticheskikh processov [Ionic liquids are a new reaction medium for catalytic processes]. *Kataliz v promyshlennosti*, 2004, no. 4, pp. 24-40.
30. Ogibin Yu. N., Elinson M. N., Nikishin G. I. Mediator oxidation systems in organic electrosynthesis. *Chemical Review*, 2009, vol. 78, no. 2, pp. 89-140. DOI 10.1070/RC2009v078n02ABEH003886.
31. Lian F., Xu K., Zeng C. Indirect electrosynthesis with halogen ions as mediators. *Chemical Record*, 2021, vol. 21, no. 9, pp. 2290-2305. DOI 10.1002/tcr.202100036.
32. Vereshchagin A. N., etc. Pyridinium bromide as a mediator in electrochemical reactions: the preparation of cyclopropane-1, 1-dicarbonitriles. *ARKIVOC*, 2019, vol. 6, pp. 325-335. DOI 10.24820/ark.5550190.p011.041.
33. Mitsudo K., etc. Electrooxidative Glycosylation through C-S bond cleavage of 1-arylthio-2,3-dideoxyglycosides. Synthesis of 2',3'-dideoxynucleosides. *Letters in Organic Chemistry*, 2005, vol. 7, no. 21, pp. 4649-4652. DOI 10.1021/ol051776d.
34. Shinkar' E. V. i dr. Modelirovanie processa pererabotki alkantiolov v disul'fidy s primeneniem ionnykh zhidkostej [Modeling of the process of processing alkanethiols into disulfides using ionic liquids]. *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii*, 2025, vol. 59, no. 1, pp. 23-33. DOI 10.7868/S3034605325010037.

35. Yu Y.-H., Soriano A., Li M.-H. Heat capacities and electrical conductivities of 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 2009, vol. 482, no. 1-2, pp. 42-48. DOI 10.1016/j.tca.2008.10.015.

36. Plechkova N. V., Seddon K. R. *Ionic liquids further UnCOILed: critical expert overviews*. Seddon, John Wiley & Sons, Inc., 2014. 360 p.

37. Safarov J., etc. Thermophysical properties of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, vol. 51, pp. 82-87. DOI 10.1016/j.jct.2012.02.018.

38. Singh T., Kumar A. Static dielectric constant of room temperature ionic liquids: internal pressure and cohesive energy density approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, vol. 112, no. 41, pp. 12968-12972. DOI 10.1021/jp8059618.

39. Helambe S. N., etc. Dielectric study of aqueous solution of acetonitrile. *Pramana – Journal of Physics*, 1995, vol. 44, no. 5, pp. 405-410. DOI 10.1007/BF02848492.

40. Vila J., Varela L. M., Cabeza O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electri-

cal conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, no. 26, pp. 7413-7417. DOI 10.1016/j.electacta.2007.06.044.

41. Roy H. A., Rodgers M. T. Nature and strength of intrinsic cation-anion interactions of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, vol. 23, no. 23, pp. 13405-13418. DOI 10.1039/D1CP01130H.

42. Reshetov S. A., Frolkova A. K. Ionnye zhidkosti kak razdelyayushchie agenty [Ionic liquids as separating agents]. *Vestnik MITHT*, 2009, vol. 4, no. 3, pp. 27-44.

43. Tishkov A. A., Shinkar' E. V., Ohlobystin A. O., Berberova N. T. *Sposob polucheniya organicheskikh disulfidov v ionnykh zhidkostyah* [Method of obtaining organic disulfides in ionic liquids]. Patent 2844683 Rossijskaya Federaciya; 05.08.2025.

44. Gordon A., Ford R. *Sputnik himika* [Chemist's Companion]. Moscow, Mir Publ., 1976. 437 p.

45. Bajzer M. M., Lund H. *Organicheskaya ehlektrohimiya* [Organic electrochemistry]. Moscow, Himiya Publ., 1988. 1023 p.

Статья поступила в редакцию 23.02.2026; одобрена после рецензирования 22.04.2026; принята к публикации 02.06.2026
The article was submitted 23.02.2026; approved after reviewing 22.04.2026; accepted for publication 02.06.2026

Информация об авторах / Information about the authors

Александр Алексеевич Тишков – аспирант кафедры химии; Астраханский государственный технический университет; tishkovastu@mail.ru

Alexander A. Tishkov – Postgraduate Student of the Department of Chemistry; Astrakhan State Technical University; tishkovastu@mail.ru

Елена Владимировна Шинкарь – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры химии; Астраханский государственный технический университет; elenshin@rambler.ru

Elena V. Shinkar' – Doctor of Chemical Sciences, Professor; Professor of the Department of Chemistry; Astrakhan State Technical University; elenshin@rambler.ru

Надежда Титовна Берберова – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой химии; Астраханский государственный технический университет; nberberova@gmail.com

Nadezhda T. Berberova – Doctor of Chemical Sciences, Professor; Head of the Department of Chemistry; Astrakhan State Technical University; nberberova@gmail.com

