

**СЕРОВОДОРОД И АЛКАНТИОЛЫ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИ-ГРУПП В АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ**

**А.В. Охлобыстина, А.О. Охлобыстин, Н.Т. Берберова, Д.А. Бурмистрова**

Александра Вячеславовна Охлобыстина\*, Андрей Олегович Охлобыстин, Надежда Титовна Берберова, Дарья Александровна Бурмистрова

Кафедра химии, Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева, 16, Астрахань, Российская Федерация, 414056

E-mail: sanikohl@gmail.com\*

*Сероводород и алкантиолы являются токсичными соединениями, содержащимися в продукции скважин многих нефтяных и газоконденсатных месторождений. В связи с тем, что политика предприятий по переработке углеводородного сырья направлена на развитие новых фундаментальных исследований, процессов и технологий с целью поиска путей рационального использования сырья, превращение сероводорода и алкантиолов в ценные соединения является одной из стратегических целей нефтегазовой отрасли. Перспективными процессами превращения сероводорода и алкантиолов в ценные органические соединения являются методы «зеленой» химии, позволяющие работать в экологических условиях с минимальными энерго- и ресурсозатратами. В данной работе впервые исследованы реакции прямого нуклеофильного замещения ОН-групп в бутаноле-2, пентаноле-1 и гексаноле-1 на HS- и RS-группу в условиях одноэлектронного восстановления сероводорода и алкантиолов в ацетонитриле и ионной жидкости при комнатной температуре и атмосферном давлении с единственным побочным продуктом – H<sub>2</sub>O. Возможность проведения эксперимента без фонового электролита за счет собственной электропроводности ионной жидкости позволяет не только снизить расход реагентов, но и облегчить выделение конечного продукта. За счет структурирования и возникающего матричного эффекта в ионных жидкостях продолжительность электролиза в рассматриваемых реакциях в 2-3 раза меньше по сравнению с апротонными растворителями.*

**Ключевые слова:** сероводород, алкантиолы, нуклеофильное замещение, электрохимический синтез, ионные жидкости, синтез алифатических спиртов

**HYDROGEN SULFIDE AND ALKANTHIOLS IN NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS OF HYDROXY GROUPS IN ALIPHATIC ALCOHOLS**

**A.V. Okhlobystina, A.O. Okhlobystin, N.T. Berberova, D.A. Burmistrova**

Aleksandra V. Okhlobystina\*, Andrey O. Okhlobystin, Nadezhda T. Berberova, Daria A. Burmistrova

Department of Chemistry, Astrakhan State Technical University, Tatischev st., 16, Astrakhan, 414056, Russia

E-mail: sanikohl@gmail.com\*

*Hydrogen sulfide and alkanethiols are toxic compounds containing in the production of wells in many oil and gas condensate fields. Because the policy of hydrocarbon processing enterprises aimed at the development of new fundamental research, processes and technologies in order to find rational use of raw materials, the conversion of hydrogen sulfide and alkanethiols into valuable compounds is one of the strategic goals of the oil and gas industry. The methods of "green" chemistry are perspective processes for converting hydrogen sulfide and alkanethiols into valuable organic compounds, which allow working in environmentally friendly conditions with minimal energy and resource costs. The reactions of direct nucleophilic substitution of butanol-2, pentanol-1 and hexanol-1 to HS- and RS- group by single-electron reduction of hydrogen sulfide and alkanthiol in acetonitrile and ionic liquid at room temperature and atmospheric pressure with a single by-product - H<sub>2</sub>O were described. The possibility of conducting an experiment without electrolyte due to the intrinsic electrical conductivity of the ionic liquid allows not only lowering the consumption of reagents, but also facilitating the isolation of the target product. Due to the structuring and the matrix effect in ionic liquids, the duration of electrolysis in the reactions under consideration is 2-3 times less than in the case of aprotic solvents.*

**Key words:** hydrogen sulfide, alkanthiols, nucleophilic substitution, electrochemical synthesis, ionic liquids, aliphatic alcohols synthesis

**Для цитирования:**

Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Бурмистрова Д.А. Сероводород и алкантиолы в реакциях нуклеофильного замещения гидроксигрупп в алифатических спиртах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 61–65

**For citation:**

Okhlobystina A.V., Okhlobystin A.O., Berberova H.T., Burmistrova D.A. Hydrogen sulfide and alkanthiols in nucleophilic substitution reactions of hydroxy groups in aliphatic alcohols. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 61–65

## ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых эффективных методов получения алифатических и ароматических тиолов не теряет своей актуальности, что связано с их ценными свойствами. Так алифатические тиолы применяются в медицине в качестве антисептиков, седативных и антибактериальных агентов [1]. Органические полисульфиды обладают противораковыми свойствами, участвуют в регуляции иммунных, сердечно-сосудистых и других процессов за счет эндогенно образующегося сероводорода [2-5]. Тиофенолы и 1,2-бензолдителиолы предотвращают окислительный стресс, сопровождающий патогенез многих заболеваний, за счет связывания тяжелых металлов и обрыва радикальных процессов, спровоцированных агрессивными свободными радикалами [6-9].

Синтез ценных органических соединений серы многостадийен и требует жестких условий [10, 11], а именно высоких температур, применения катализаторов и сильноосновных сред. Так, в присутствии вольфрамового или молибденового катализатора реакция нуклеофильного замещения гидроксигруппы на тиогруппу протекает при  $t = 390$ -

430 °С. Известна высокотемпературная (400-500 °С) реакция превращения циклогексанола в присутствии сероводорода и окиси алюминия в циклогексантиол [12]. При использовании оксофильных кислот Льюиса в качестве катализаторов прямого нуклеофильного замещения спиртов требуется нагрев реакционной смеси, а продолжительность реакции может достигать 24 ч [13].

В настоящее время одним из наиболее доступных, экологически безопасных и экономически целесообразных подходов для решения задач синтеза сернистых органических соединений является электрохимический метод. Химический реагент, который может быть опасен для окружающей среды, в предлагаемом методе «зеленой химии» заменяется на электрон, который в свою очередь является мощным инструментом в процессах электрохимической активации, синтезе и модификации органических соединений. Кроме того, при электрохимическом синтезе отпадает необходимость в нагревании и очистке целевого продукта от веществ, образующихся в процессе электролиза [14, 15]. При одновременном присутствии в ароматическом ядре Cl- и OH- групп тиолат-анион замещает галоген, что подтверждает повышенную инертность

гидрокси-групп в данных реакциях. Недостатком замещения хлора на тио-группу является образование агрессивного хлористого водорода.

Ранее нами были исследованы процессы окислительной активации сероводорода и тиолов [16]. Были предложены способы прямой S-функционализации алифатических и ароматических соединений, протекающих по радикальному механизму в апротонных растворителях [17, 18]. Несмотря на то, что реакции окислительной электрохимической активации сероводорода и тиолов имеют много преимуществ, есть один существенный недостаток – это параллельно протекающие реакции, в результате которых образуются трудно-разделимые побочные продукты. Изменение окислительной функции электрода на восстановительную в случае  $H_2S$  и  $RSH$  позволит генерировать активные нуклеофильные реагенты и свести к минимуму число побочных реакций. Примеры реакций нуклеофильного замещения гидрокси-группы с достаточно инертным сероводородом при комнатной температуре и атмосферном давлении единичны, значительно чаще в таких реакциях используются тиолы.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных результатов при разработке новых безотходных технологий синтеза S-содержащих алифатических и ароматических соединений, обладающих ценными свойствами.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

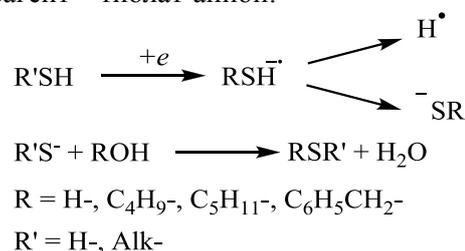
Измерение потенциалов окисления проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата VersaSTAT 3. Электроды: рабочий Pt-электрод ( $S = 3,14 \text{ мм}^2$ ); вспомогательный Pt-электрод –  $70 \text{ мм}^2$ ; электрод сравнения –  $Ag/AgCl/KCl$  с водонепроницаемой диафрагмой. Фоновый электролит ( $0,1 \text{ M NBu}_4ClO_4$ ) предварительно высушивали в вакууме 48 ч при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Препаративный электролиз проводили на стационарных платиновых электродах – пластинах площадью  $700 \text{ мм}^2$  в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке объемом  $100 \text{ мл}$ .

Образование продуктов нуклеофильного замещения гидрокси-группы на тио-группу было доказано данными ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. На ИК спектрах зафиксированы валентные колебания SH-связей в диапазоне  $2540\text{-}2600 \text{ см}^{-1}$ , а также валентные колебания C-S-связи при  $710\text{-}750 \text{ см}^{-1}$ . Методом масс-спектрометрии зафиксированы характеристические ионы массой  $m/e$ : распад бутантиола – 90, 56, 47, 41; пентантиола – 104, 70, 55, 42; дибутилсульфида – 146, 90, 61, 56, 41, 29; дигексилсульфида – 202, 131, 117, 84, 55.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью повышения реакционной способности малореакционноспособных сероводорода и тиолов ранее нами были изучены различные способы окислительной активации сероводорода, позволяющие вводить тиогруппу по ион-радикальному или радикальному механизму в широкий спектр субстратов [16]. Недостатком таких реакций является протекание побочных реакций, поскольку образующиеся продукты окисляются практически при тех же потенциалах, что и исходные реагенты.

В настоящей работе предлагается использовать восстановительную активацию сероводорода и алкантиолов, в результате которой через анион-радикал образуется активный нуклеофильный реагент – тиолат-анион:



В случае сероводорода в апротонных растворителях ( $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$ , DMF) на циклической вольтамперограмме (ЦВА) фиксируется одноэлектронный пик восстановления сероводорода, а на обратной ветви наблюдается пик окисления тиолат-аниона (рисунок).

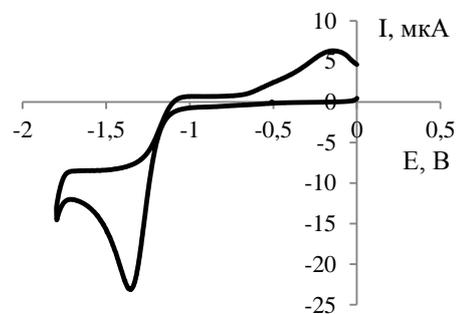


Рис. Циклическая вольтамперограмма восстановления  $H_2S$  ( $V=100 \text{ мВ/с}$ ;  $CH_3CN$ ; Pt-анод;  $Ag/AgCl$ ;  $0,15 \text{ M NBu}_4ClO_4$ )  
 Fig. Cyclic voltammogram for reduction of  $H_2S$  (scan rate is  $100 \text{ мВ s}^{-1}$ ;  $CH_3CN$ ; Pt-anode;  $Ag/AgCl$ ;  $0,15 \text{ M NBu}_4ClO_4$ )

Для электрохимического исследования процессов синтеза органических соединений серы были взяты различные алифатические спирты: бутанол-2 (I), пентанол-1 (II), гексанол-1(III). Перечисленные субстраты в органических растворителях ( $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$ ) на Pt-электроде достаточно инертны и не образуют пиков окисления и восстановления в диапазоне от  $-2,0 \text{ В}$  до  $+2,0 \text{ В}$ .

В условиях генерирования тиолат-аниона в течение  $1 \text{ ч}$  при потенциале чуть выше потенциала

восстановления сероводорода  $E_{\text{пк}} = -1,2$  В на платиновом катоде были проведены взаимодействия с перечисленными алифатическими спиртами и получены целевые алкантиолы (табл.).

Одним из направлений в области «зеленой» электрохимии является подбор безопасных, но в тоже время эффективных растворителей. В работе предложено заменить апротонные растворители на ионные жидкости, что позволяет проводить предлагаемый синтез ценных сернистых соединений в экологических условиях с минимальными энерго- и ресурсозатратами.

Было показано, что ионные жидкости являются эффективными средами для электрохимической активации сероводорода и тиолов [19, 20]. Поэтому в настоящей работе для изучения реакций нуклеофильного замещения гидрокси-групп кроме классических апротонных растворителей использованы ионные жидкости имидазольевого типа. За счет низкой летучести ионные жидкости не наносят существенного вреда окружающей среде и здоровью человека, и с точки зрения «зеленой» химии являются безопасными для использования в лабораторных исследованиях и промышленности. Ионные жидкости наиболее интересны в электрохимических процессах, где наблюдается ускорение процесса переноса электрона по сравнению с обычными молекулярными растворителями.

С целью получения ценных алифатических сульфидов были проведены эксперименты в смеси ацетонитрила и ионной жидкости – тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия [BuMeIm]BF<sub>4</sub> (1:1), где в качестве реагентов использовали алифатические тиолы. Реакция взаимодействия тиолов с алифатическими спиртами проходила в условиях постоянного генерирования алкилтиолат-анионов при потенциале восстановления тиолов на платиновом катоде. На ЦВА фиксируется обратимый пик окисления дигексилсульфида, что свидетельствует о стабилизации катион-радикала ионной жидкостью.

Проведение электросинтеза в ионной жидкости с участием тиолов имеет ряд несомненных преимуществ. Возможность проведения экспери-

мента без фонового электролита за счет собственной электропроводности ионной жидкости позволяет не только снизить расход реагентов, но и облегчить выделение конечного продукта. За счет структурирования и возникающего матричного эффекта в ионных жидкостях продолжительность электролиза в рассматриваемых реакциях в 2-3 раза меньше по сравнению с апротонными растворителями.

Необходимо отметить, что пик окисления и восстановления сероводорода в смеси ацетонитрила и [BuMeIm]BF<sub>4</sub> (1:1) отсутствует или слабо выражен, что говорит о его блокировании матричной структурой ионной жидкости. В таблице приведены потенциалы окисления субстратов ( $E_{\text{па1}}$ ) и полученных серосодержащих продуктов ( $E_{\text{па2}}$ ) в условиях восстановительной активации сероводорода и тиолов в реакциях нуклеофильного замещения OH-групп в алифатических спиртах. Проведенный эксперимент показал эффективность использования сероводорода и алкантиолов в реакциях нуклеофильного замещения гидрокси-групп в алифатических спиртах при электрохимическом генерировании тиолат- и алкитиолат-аниона в апротонных растворителях и ионных жидкостях и позволил исключить протекание побочных реакций.

Таблица

Электрохимические характеристики полученных тиопроизводных (CH<sub>3</sub>CN, [BuMeIm]BF<sub>4</sub>; Pt-анод; Ag/AgCl; 0,15 М NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Table. Electrochemical characteristics of produced thio-compounds (CH<sub>3</sub>CN, [BuMeIm]BF<sub>4</sub>; Pt-anode; Ag/AgCl; 0.15 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Реагент	$E_{\text{па1}}$ , В		Суб-страт	Про-дукты	$E_{\text{па2}}$ , В	
	CH <sub>3</sub> CN	[BMIm]BF <sub>4</sub>			CH <sub>3</sub> CN	[BMIm]BF <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> S	1,60	-	I	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	1,53	-
			II	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SH	1,45	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	1,53	1,44	I	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> S	1,75	1,50
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SH	1,57	1,40	III	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> S	1,72	1,32

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-693.2017.3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение. М.: Книга по Требованию. 2013. 697 с.
2. Zhao Y., Wang H., Xian M. Cysteine-Activated Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) Donors. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 15-17. DOI: 10.1021/ja1085723.
3. Devarie-Baez N.O., Bagdon P.E., Peng B., Zhao Y., Park C.M., Xian M. Light-Induced Hydrogen Sulfide Release from "Caged" gem-Dithiols. *Org. Lett.* 2013. V. 15. P. 2786-2789. DOI: 10.1021/ol401118k.

#### REFERENCES

1. Melnikov N.N. Pesticides. Chemistry, technology, application. M.: Book on Demand. 2013. 697 p. (in Russian).
2. Zhao Y., Wang H., Xian M. Cysteine-Activated Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) Donors. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 15-17. DOI: 10.1021/ja1085723.
3. Devarie-Baez N.O., Bagdon P.E., Peng B., Zhao Y., Park C.M., Xian M. Light-Induced Hydrogen Sulfide Release from "Caged" gem-Dithiols. *Org. Lett.* 2013. V. 15. P. 2786-2789. DOI: 10.1021/ol401118k.

4. Fukushima N., Ieda N., Sasakura K., Nagano T., Hanaoka K., Suzuki T., Miyata N., Nakagawa H. Photocontrollable Hydrogen Sulfide Donor using Ketoprofenate Photocages. *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 587-589. DOI: 10.1039/C3CC47421F.
5. Zhou Z., von Wantoch Rekowski M., Coletta C., Szabo C., Bucci M., Cirino G., Topouzz S., Papapetropoulos A., Giannis A. Thioglycine and L-thiovaline: Biologically active H<sub>2</sub>S-donors. *Bioorg. Med. Chem.* 2012. V. 20. P. 2675-2678. DOI: 10.1016/j.bmc.2012.02.028.
6. Klein E., Likes V., Cibulkova Z. On the energetics of phenol antioxidants activity. *Petroleum and Coal.* 2005. V. 47 (1). P. 33-39.
7. Pizzi A., Mittal K.L. Handbook of Adhesive Technology. NY: Marcel Dekker. 2003. P. 541-571.
8. Зенков Н.К., Кандалинцева Н.В., Ланкин В.З., Меньшикова Е.Б., Просенко А.Е. Фенольные биоантиоксиданты. Новосибирск: СО РАМН. 2003. 328 с.
9. Bellú S., Hure E.M., Trapé M., Trossero C., Molina G., Drogo C., William P.A.M., Atria A.M., Muñoz Acevero J.C., Zaccchino S., Sortino M., Campagnoli D., Rizzotto M. Synthesis, structure and antifungal properties of Co(II)-sulfathiazolate complexes. *Polyhedron.* 2005. V. 24. P. 501 – 509. DOI: 10.1016/j.poly.2004.12.017.
10. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Гиренко Е.Е. Функционализация алкенов сероводородом в присутствии различных окислителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 10–13.
11. Lund H., Hammerich O. Organic electrochemistry. Four Edition, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker, Inc. 2001. P. 1396.
12. Metwally M.A., Abdel-Wahab B.F. Utility of cyclohexanethiols in organic synthesis. *Org. Commun.* 2009. V. 2. N 4. P. 84-119.
13. Alejandro Baeza, Carmen Najera. Recent advances in the direct nucleophilic substitution of allylic alcohols through S<sub>N</sub>1-type reactions. *Synthesis.* 2014. 46 (01). P. 0025-0034. DOI: 10.1055/s-0033-1340316.
14. Панкратов А.Н. Избранные главы электрохимии органических соединений. Ионные жидкости. Саратов: Изд. Саратов. гос. ун-т. 2011. 150 с.
15. Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. Редокс-активация сероводорода и серы в реакциях с галогензамещенными циклоалканами. Тез. докл. VIII Всеросс. науч. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2016. 37 с.
16. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН. 2009. 256 с.
17. Корольков Д.В. Активация малых молекул кластерными комплексами. *Сорос. образоват. журн.* 2000. Т. 6. № 1. С. 49-55.
18. Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Колдаева Ю.Ю., Васильева Е.А., Петрова Н.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. Методы "зеленой химии" в утилизации серосодержащих компонентов углеводородного сырья. *Защита окр. среды в нефтегаз. комплексе.* 2011. № 10. С. 67-71.
19. Aoife M. O'Mahony, Richard G. Compton. The Mediated Detection of Hydrogen Sulfide in Room Temperature Ionic Liquids. *Electroanalysis.* 2010. V. 20. P. 2313-2322. DOI: 10.1002/elan.201000283.
20. Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Колдаева Ю.Ю., Мовчан Н.О., Литвин А.А., Берберова Н.Т. Применение ионных жидкостей для экстракции и синтеза органических соединений серы. *Журн. общ. химии.* 2013. Вып. 83 (11). С. 1868-1873.
4. Fukushima N., Ieda N., Sasakura K., Nagano T., Hanaoka K., Suzuki T., Miyata N., Nakagawa H. Photocontrollable Hydrogen Sulfide Donor using Ketoprofenate Photocages. *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 587-589. DOI: 10.1039/C3CC47421F.
5. Zhou Z., von Wantoch Rekowski M., Coletta C., Szabo C., Bucci M., Cirino G., Topouzz S., Papapetropoulos A., Giannis A. Thioglycine and L-thiovaline: Biologically active H<sub>2</sub>S-donors. *Bioorg. Med. Chem.* 2012. V. 20. P. 2675-2678. DOI: 10.1016/j.bmc.2012.02.028.
6. Klein E., Likes V., Cibulkova Z. On the energetics of phenol antioxidants activity. *Petroleum and Coal.* 2005. V. 47 (1). P. 33-39.
7. Pizzi A., Mittal K.L. Handbook of Adhesive Technology. NY: Marcel Dekker. 2003. P. 541-571.
8. Zenkov N.K., Kandalinцева N.V., Lankin V.Z., Menschikova E.B., Prosenko A.E. Phenolic bioantioxidants. Novosibirsk: SBMS. 2003. 328 p. (in Russian).
9. Bellú S., Hure E.M., Trapé M., Trossero C., Molina G., Drogo C., William P.A.M., Atria A.M., Muñoz Acevero J.C., Zaccchino S., Sortino M., Campagnoli D., Rizzotto M. Synthesis, structure and antifungal properties of Co(II)-sulfathiazolate complexes. *Polyhedron.* 2005. V. 24. P. 501 – 509. DOI: 10.1016/j.poly.2004.12.017.
10. Berberova N.T., Shinkar E.V., Girenko E.E. Alkenes functionalization with hydrogen sulfide in presence different oxidants. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 8. P. 10 – 13 (in Russian).
11. Lund H., Hammerich O. Organic electrochemistry. Four Edition, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker, Inc. 2001. P. 1396.
12. Metwally M.A., Abdel-Wahab B.F. Utility of cyclohexanethiols in organic synthesis. *Org. Commun.* 2009. V. 2. N 4. P. 84-119.
13. Alejandro Baeza, Carmen Najera. Recent advances in the direct nucleophilic substitution of allylic alcohols through S<sub>N</sub>1-type reactions. *Synthesis.* 2014. 46 (01). P. 0025-0034. DOI: 10.1055/s-0033-1340316.
14. Pankratov A.N. Selected chapters of the electrochemistry of organic compounds. Ionic liquids. Saratov: Izd. Saratov. Gos. Univer. 2011. 150 p. (in Russian).
15. Kuzmin V.V., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. Redox-activation of hydrogen sulfide and sulfur in reactions with halogenated cycloalkanes. Coll. of presentations VIII All-Russia scien. conf. «Actual methods in theoretic and experimental electrochemistry». Ples. 2016. 37 p. (in Russian).
16. Berberova N.T., Shinkar E.V., Smolyaninov I.V., Okhlobystin A.O. The involvement of hydrogen sulfide, thiols and polysulfones in the synthesis of organic sulfur compounds: monograph. Rostov-on-Don: SSC-RAS. 2009. 256 p. (in Russian).
17. Korolkov D.V. Small molecule activation by cluster complexes. *Soros. Obrazovat. Zhurn.* 2000. V. 6. N 1. P. 49-55 (in Russian).
18. Shinkar E.V., Okhlobystina A.V., Koldaeva Y.Y., Vasileva E.A., Petrova N.V., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. "Green chemistry" methods in utilization of sulfur compounds from hydrocarbon stock. *Zash. Okr. Sredy Neftegaz. Komplekse.* 2011. N 10. P. 67-71 (in Russian).
19. Aoife M. O'Mahony, Richard G. Compton. The Mediated Detection of Hydrogen Sulfide in Room Temperature Ionic Liquids. *Electroanalysis.* 2010. V. 20. P. 2313-2322. DOI: 10.1002/elan.201000283.
20. Okhlobystina A.V., Okhlobystin A.O., Koldaeva Y.Y., Movchan N.O., Litvin A.A., Berberova N.T. Ionic liquids for extraction and synthesis organic sulfur compounds. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2013. V. 83 (11). P. 1868-1873 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 18.07.2018  
 Принята к опубликованию (Accepted) 15.07.2019