

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ НА ИХ СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.Д. Дмитриева, А.А. Ковалева, П.В. Оськин

Кафедра химии, Естественно-научный институт, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»,
пр. Ленина, 92, Тула, Российская Федерация, 300012

E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru (автор для связи), alina-kovaleva71@mail.ru, pavelfraj@yandex.ru

С целью введения дополнительных функциональных групп, способствующих изменению окислительно-восстановительных свойств и сорбционной способности гуминовых кислот по отношению к ионам тяжелых металлов, получены гуминовые композиты на основе элементарной серы. Синтез композитов проведен в мягких условиях для предотвращения деградации исходных молекул гуминовых кислот и увеличения выхода модифицированных образцов. Выход гуминовых композитов составил 69-80%. В статье предложен анион-радикальный механизм тиолирования гуминовых кислот с участием тииозонид-иона. Для доказательства участия этого интермедиата в реакции проанализирован спектр поглощения щелочного спиртового раствора элементарной серы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра при различных условиях. Установлено, что тиолирование гуминовых кислот способствует увеличению величины восстановительной емкости, за счет введенных серусодержащих групп, участвующих в восстановлении окислителя. Исследована сорбционная способность исходных и модифицированных гуминовых кислот торфов по отношению к ионам свинца, которые образуют прочные комплексы с атомами серы. Обнаружено, что степень извлечения ионов свинца из раствора, содержащего модифицированные гуминовые кислоты, возрастает до 9,2%. Результаты определения восстановительной и сорбционной способностей коррелируют между собой, различия в параметрах для гуминовых кислот торфов обусловлены молекулярно-массовым составом их фракций, содержанием кислородсодержащих групп, главным образом фенольных, хиноидных фрагментов и семихинонных радикалов, от которых зависит количество встраиваемых сульфидных групп. Результаты исследования позволяют рассматривать композиты гуминовых кислот на основе элементарной серы в качестве перспективных сорбентов по отношению к ионам переходных металлов.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, тиолирование, модификация, восстановительная емкость, сорбционная способность

EFFECT OF MODIFICATION OF HUMIC ACIDS WITH ELEMENTAL SULFUR ON ITS SORPTION CAPACITY TO HEAVY METAL IONS

E.D. Dmitrieva, A.A. Kovaleva, P.V. Oskin

Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Tula State University, 92 Lenin Ave., Tula, Russia,
300012

E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru, alina-kovaleva71@mail.ru, pavelfraj@yandex.ru

In order to introduce additional functional groups that contribute to a change in the redox properties and sorption capacity of humic acids in regard to heavy metal ions, humic composites based on elemental sulfur have been obtained. The composites were synthesized under mild conditions to prevent degradation of the original humic acid molecules and increase the yield of modified samples. The yield of humic composites was 69-80%. The anion-radical mechanism of humic acid

thiating with the participation of the thiozonide ion was proposed in the article. To prove the participation of this intermediate in the reaction, the absorption spectrum of an alkaline alcohol solution of elemental sulfur was analyzed in the visible and ultraviolet regions of the spectrum under different conditions. It has been established that the thiating of humic acids increases the value of reducing capacity due to the introduced sulfur-containing groups involved in the reduction of the oxidant. The sorption capacity of original and modified humic acids of peats with respect to lead ions, which form strong complexes with sulfur atoms, has been studied. It was found that the degree of lead ions extraction from the solution containing modified humic acids increases up to 9.2%. The results of determining the reducing and sorption capacities correlate with each other; the differences in the parameters for peat humic acids are due to the molecular-mass composition of their fractions, the content of oxygen-containing groups, mainly phenolic, quinoid fragments and semiquinone radicals, on which the number of embedded sulfide groups depends. The results of the study allow us to consider humic acid composites based on elemental sulfur as promising sorbents for transition metal ions.

Keywords: humic acids, thiylation, modification, recovery capacity, sorption capacity

Для цитирования:

Дмитриева Е.Д., Ковалева А.А., Оськин П.В. Влияние модификации гуминовых кислот элементарной серой на их сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 100–105. DOI: 10.6060/rcj.2024683.15.

For citation:

Dmitrieva E.D., Kovaleva A.A., Oskin P.V. Effect of modification of humic acids with elemental sulfur on its sorption capacity to heavy metal ions. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 100–105. DOI: 10.6060/rcj.2024683.15.

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой полифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот- и серосодержащие группы [1, 2]. Многофункциональный состав ГК обуславливает их высокую реакционную способность по отношению к органическим и неорганическим экотоксикантам [3, 4], в том числе ионам металлов, за счет процессов комплексообразования и ионного обмена.

Актуальной областью исследований является направленная химическая модификация ГК, позволяющая на их основе получать композиты с заданными свойствами, используя различные прекурсоры [5–9]. Введение дополнительных функциональных групп в состав ГК следует проводить в мягких условиях для предотвращения изменений исходной структуры ГК. Модификация способствует повышению биологической активности и сорбционных свойств [10] полученных композитов. Известно, что ацилирование [6] позволяет ввести ацильную группу в состав матрицы ГК и увеличить биологическую активность полученных препаратов. Модификация по типу фенолформальдегидной конденсации [8] способствует повышению сорбционных и окислительно-восстановительных свойств модифицированных гуминовых

кислот. Одним из способов модификации ГК является введение серосодержащих групп, которое приводит к изменению окислительно-восстановительных свойств и сорбционной способности, а также биологической активности гуминовых кислот. Авторами [11, 12] показано, что тиолирование большинства органических соединений протекает в жестких условиях, поэтому для снижения разрушения матрицы ГК и увеличения выхода продукта модификацию необходимо проводить в мягких условиях, используя различные растворители для активации серы [12–14].

Целью работы является получение композитов гуминовых кислот на основе элементарной серы и выявление влияния модификации на восстановительную и сорбционную способности синтезируемых композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гуминовые кислоты выделяли методом щелочной экстракции [15] из торфов различного генезиса: сфагновый переходный (СПТ), сфагновый верховой (СВТ), черноольховый низинный (ЧНТ) и тростниковый низинный (ТНТ) [16]. Независимо от происхождения ГК торфов имеют полидисперсный состав: содержат 4 фракции, различающиеся по молекулярной массе и относительному содержанию [15, 17], что в свою очередь определяет

сложную структуру макромолекул ГК и их комплексообразующую способность. Гуминовые кислоты обогащены карбоксильными и фенольными группами [17, 18] (табл. 1).

Таблица 1

Содержание основных кислых групп в составе гуминовых кислот [15, 16]

ГК	pK ₁	pK ₂	COOH, моль/г	ОН, моль/г
СПТ	6,4 ± 0,2	7,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1	7,4 ± 0,2
СВТ	4,4 ± 0,2	9,7 ± 0,1	4,7 ± 0,2	6,5 ± 0,2
ЧНТ	6,2 ± 0,2	7,5 ± 0,1	2,5 ± 0,2	8,2 ± 0,3
ТНТ	3,6 ± 0,1	9,5 ± 0,1	3,9 ± 0,1	5,2 ± 0,3

Величины констант диссоциации находятся в диапазонах: pK₁ 3,6–6,4; pK₂ 7,5–9,7. По аналогии с белками считают [19], что при pH < 7 преимущественно диссоциируют карбоксильные группы различной степени кислотности, при pH > 9 – фенольные, а в области pH 7–8 частично и те и другие.

Модификацию ГК элементарной серой проводили следующим образом: в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0,5 г серы, 1,0 г ГК, 1,2 г гидроксида калия и 250 см³ этилового спирта. Смесь доводили до кипения и кипятили в течение 40 минут. После завершения реакции, раствор охлаждали до 40 °С. Полученный композит ГК фильтровали под вакуумом, промывали последовательно раствором соляной кислоты концентрацией 1,0 моль/дм³, дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. Полученный осадок сушили на воздухе при комнатной температуре.

Определение величины восстановительной емкости гуминовых кислот с K₂Cr₂O₇. В пробирки помещали 0,01 г исходных или модифицированных серой ГК, 2,5 см³ 0,1н раствора дихромата, 0,2 см³ серной кислоты 2,0 моль/дм³ и 2,3 см³ дистиллированной воды. Пробирки оставляли перемешиваться на продольном встряхивателе в течение суток. Аликвоту (0,1 см³) переносили в мерную колбу на 100,0 см³, приливали 1,0 см³ 65% серной кислоты и 2,0 см³ раствора 1 % дифенилкарбазида. Доводили объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивали. Через 10 минут измеряли оптическую плотность раствора на фотометре «Эксперт-003» при длине волны 525 нм. Оставшуюся в растворе концентрацию ионов Cr₂O₇²⁻ определяли по градуировочной зависимости D=f(C Cr₂O₇²⁻). Восстановительную способность оценивали, как изменение концентрации дихромат-ионов по формуле:

$$C_{\text{восст}} = \frac{C_0 - C}{m}; \quad (1)$$

где C₀ – исходная концентрация Cr₂O₇²⁻ в растворе, C – концентрация Cr₂O₇²⁻ после протекания реакции с ГК, m – масса навески ГК.

Определение сорбционной способности ГК по отношению к иону Pb²⁺. В пробирки помещали навески исходных или модифицированных серой ГК (0,02 г) и приливали 1,0 см³ раствора Pb(NO₃)₂ концентрацией 5 мг/дм³. Раствор перемешивали в течение часа на продольном встряхивателе. В аликвотной части надосадочного раствора после центрифугирования (7000 об/мин в течение 5 мин) методом комплексонометрического титрования определяли количество несорбированных ионов Pb²⁺. В колбу для титрования приливали 2,0 см³ раствора 20% уксусной кислоты, вносили 0,1 см³ сорбционного раствора, индикатор ксиленовый оранжевый (0,1%) и 2 капли уротропина – до бордово-красной окраски. Титровали раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) концентрацией 0,005 моль/дм³ до лимонно-желтого цвета.

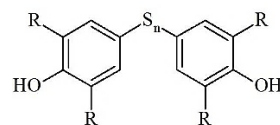
Степень извлечения (Q, %) ионов свинца из раствора определяли, как отношение концентрации сорбированных на ГК ионов металла к концентрации исходного раствора металла по формуле:

$$Q = \frac{C_0 - C_{\text{Me}^{2+}}}{C_0}; \quad (2)$$

где C₀ – концентрация Me²⁺ в исходном растворе, C_{Me²⁺} – концентрация Me²⁺ в растворе после сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На сегодняшний день, механизм взаимодействия элементарной серы с ГК в щелочной среде малоизучен. В литературе [19, 20] встречаются данные об образовании олигополисульфидов (n=1-4):



Особенностью структуры ГК является наличие ароматических ядер, которые содержатся в карбонной части [1]. Для фенольных фрагментов, входящих в их состав, характерно окисление одноэлектронными окислителями (K₃[Fe(CN)₆], Ag₂O, K₂S₂O₈), в ходе которого образуются феноксильные радикалы [22], которые подвергаются внутри- или межмолекулярному сочетанию.

Многие авторы в своих работах [23–25] исследовали механизм взаимодействия серы со щелочью в таких растворителях, как диметилсульфоксид

(ДМСО), N,N-диметилформамид (ДМФА), гексаметилфосфорамид (ГМФТА), и пришли к выводу, что в данной реакции принимают участие тиоозонид-ионы, окрашивающие раствор в интенсивно синий цвет [23, 25]. Для доказательства участия данного интермедиата в реакции был проанализирован спектр поглощения щелочного спиртового раствора элементарной серы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра при различных условиях (рис. 1).

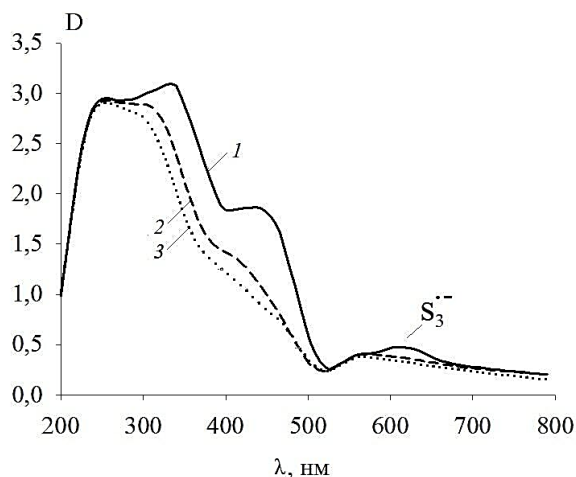
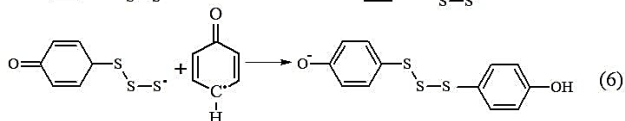
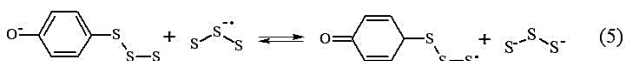
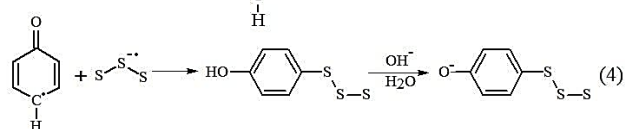
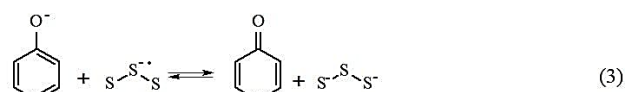


Рис. 1. Спектры поглощения серы в этаноле: 1 – горячий раствор; 2 – раствор после нагревания; 3 – раствор до нагревания

В спектре горячего раствора этанола отчетливо заметен пик при 622 нм, что свидетельствует о наличии тиоозонид-ионов [23, 26]. Основываясь на полученных экспериментальных данных и анализе литературных источников [23–25] нами был предложен механизм реакции тиоирования ГК. Взаимодействие тиоозонид-иона с фенольными фрагментами ГК можно рассматривать, как реакцию между семихинонными фрагментами гуминовых кислот и тиоозонид-ионом, протекающую по анион-радикальному механизму (уравнения 3–6):



Тиоозонид-ионы S_3^{2-} окисляют феноксид-анион до феноксильного радикала, стабилизированного резонансом (уравнение 3). Устойчивость радикала возрастает при наличии заместителей в орто-положении к атому кислорода. Затем происходит рекомбинация радикалов (уравнение 4), продукт рекомбинации вступает в реакцию с феноксильным радикалом (уравнение 6).

Выход модифицированных ГК составил 69–80%. Полученные композиты темно-коричневого цвета, растворимы в щелочи, нерастворимы в кислой ($\text{pH} < 7$) среде. Растворимость в воде модифицированных ГК выше, чем исходных ГК, что обусловлено более ярко выраженными кислотными свойствами, возникающими вследствие стабилизации депротонированной формы, определяемой образованием сопряженной системы.

Для доказательства встраивания сульфидных групп в структуру ГК определяли восстановительную способность полученных композитов, определив величину восстановительной емкости гуминовых кислот с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Окислительно-восстановительная активность ГК, обусловлена содержанием кислородсодержащих групп, главным образом фенольных, хинонных фрагментов и семихинонных радикалов [22], а также встроенных сульфидных групп. Величину восстановительной емкости оценивали, как количество окислителя, восстанавливаемого при взаимодействии с ГК, нормированное на их массу. В качестве окислителя выбран дихромат калия, способный окислять сульфидные мостики, в отличие от гексацианоферрата калия (III), используемого традиционно [27]. Результаты определения представлены в табл. 2.

Таблица 2
Восстановительная емкость гуминовых кислот

ГК	$C_{\text{восст.}}, \text{ ммоль/г}$	$\Delta C_{\text{восст.}}, \text{ ммоль/г}$
СПТ	299 ± 2	112
СПТ + S	411 ± 1	
СВТ	410 ± 1	58
СВТ + S	468 ± 1	
ЧНТ	310 ± 1	69
ЧНТ + S	379 ± 1	
ТНТ	354 ± 1	34
ТНТ + S	388 ± 1	

Установлено, что модификация гуминовых кислот серой приводит к увеличению величины восстановительной емкости по сравнению с исходными ГК от 9,6% до 37,5%. Наибольшее увеличение сульфидных групп в результате модификации для образца ГК СПТ (112 ммоль/г). Восстанови-

тельная способность определяется числом встроенных сульфидных групп и исходных фенольных гидроксидов [18], которые зависят от структуры ГК. Для ГК ТНТ наблюдается минимальное возрастание величины восстановительной емкости, что может быть связано с уменьшением числа фрагментов способных восстанавливать дихромат-ион за счет увеличения степени сшивки, обусловленной образованием сульфидных мостиков при тиолировании.

Влияние тиолирования гуминовых кислот на связывание ионов тяжелых металлов определяли по отношению к иону свинца – мягкому основанию, образующему прочные комплексы с серой – мягкой кислотой согласно теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [28]. Сорбционную способность исходных и модифицированных ГК определяли комплексонометрическим титрованием. Результаты определения сорбционной способности ГК приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сорбционная способность ГК по отношению к иону Pb^{2+}

ГК	Степень извлечения, Q %
СПТ	2,8±0,6
СПТ + S	12±1
СВТ	10,9±0,8
СВТ + S	18,8±0,5
ЧНТ	13±1
ЧНТ + S	20,3±0,5
ТНТ	13±1
ТНТ + S	17±1

Выявлено, что химическая модификация элементарной серой увеличивает сорбционную емкость гуминовых композитов по сравнению с исходными ГК от 4,0% до 9,2%. Максимальное увеличение сорбционной емкости для ГК СПТ, за счет встраивания сульфидных групп, главным образом

обусловленных высоким содержанием фенольных фрагментов [18] в виду полидисперсности молекул ГК [15, 17].

Полученные результаты коррелируют с результатами определения восстановительной способности композитов гуминовых кислот (табл. 2). Повышение сорбционной емкости указывает на взаимодействие катионов свинца с атомами серы в составе модифицированных композитов.

ВЫВОДЫ

Проведена направленная химическая модификация ГК элементарной серой, предложен анион-радикальный механизм взаимодействия тииоозонид-иона с фенольными фрагментами ГК. Выход гуминовых композитов составил 69-80%. Показано, что тиолирование ГК увеличивает восстановительную емкость композитов на 9,6–37,6%. Для ГК СПТ, обогащенной фенольными фрагментами, наблюдается максимальное увеличение восстановительной емкости (112 ммоль/г). Минимальное возрастание величины восстановительной емкости, может быть связано с уменьшением числа фрагментов способных восстанавливать окислитель, за счет увеличения степени сшивки, обусловленной тиолированием. Методом комплексонометрического титрования определена сорбционная способность исходных и модифицированных ГК по отношению к ионам свинца. Степень извлечения ионов Pb^{2+} из растворов модифицированными ГК возрастает на 4,0-9,2%. Тиолирование способствует увеличению числа сорбционных центров в составе ГК, участвующих в связывании ионов свинца.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-петерб. ун-та. 2004. 248 с.
2. de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 62. P. 967–974. DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.001.
3. Tang, W.-W., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C. and Huang, B.-B. Sci. Total Environ. 2014. V. 468. P. 1014–1027. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.044.
4. Zhou, F., Wang, H., Fang, S., Zhang W., Qiu R. Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P.16031–16039. DOI: 10.1007/s11356-015-4818-7.
5. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. Хим. тверд. топлива. 2016. № 2. С. 64–64. DOI: 10.7868/S0023117716020122.

REFERENCES

1. Popov A.I. Humic Substances: Properties, Structure, Formation. St. Petersburg, Izd. S.-Peterb. Univ. 2004. 248 p. (In Russian).
2. de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 62. P. 967–974. DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.001.
3. Tang, W.-W., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C. and Huang, B.-B. Sci. Total Environ. 2014. V. 468. P. 1014–1027. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.044.
4. Zhou, F., Wang, H., Fang, S., Zhang W., Qiu R. Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P.16031–16039. DOI: 10.1007/s11356-015-4818-7.
5. Yarkova T.A., Gylmaliev A.M. Solid Fuel Chem. 2016. N 2. P. 64–64. (In Russian). DOI: 10.7868/S0023117716020122.

6. Хилько С.Л., Семёнова Р.Г., Ефимова И.В., Смирнова О.В., Бережной В.С., Рыбаченко В.И. Хим. тверд. топлива. 2015. № 4. С. 8–15. DOI: 10.7868/S0023117715040040.
7. Потапова И.А., Бурова Е.В., Пурыгин П.П., Зарубин Ю.П. Бутлеров. сообщ. 2017. Т. 52. № 10. С. 88–97.
8. Герцен М.М., Дмитриева Е.Д., Яничкина О.С., Иванов С.В. Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 4. С. 156–164. DOI: 10.26456/vtchem2019.4.18.
9. Дмитриева Е.Д., Титова А.С., Оскийн П.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 53–59. DOI: 10.6060/rcj.2024682.7.
10. Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., С.С. Гостев, Гринев В.Г., Крашенинников В.Г., Новокионова Л.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII. № 4. С. 19–22. DOI: 10.6060/rcj.2023674.4.
11. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б. Росс. Хим. журн. 2005. Т. 49. № 6. С. 3–10.
12. Aliyev I.A., Trofimov B.A., Oparina L.A. Aromatic thiols and their derivatives. Cham: Springer International Publishing AG. 2021. 371 p. DOI: 10.1007/978-3-030-69621-4.
13. Леванова Е.П., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Розенцвейг И.Б., Тарасова О.А., Корчевин Н.А. Журнал общей хим. 2011. Т. 81. № 3. С. 611–612.
14. Кожич Д.Т., Абрамович М.С., Арабей С.М. Модифицированные препаративные методики синтеза 2,5-дифенилтиофена и его производных. Сб. ст. II Международной научно-практической конференции «Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции». Минск: Изд-во БГАТУ. 2015. С. 256–259.
15. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Хим. Раст. сырья. 2017. № 4. С. 187. DOI: 10.14258/jcprm.2017041933.
16. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Изв. ТулГУ. Естеств. науки. 2013. № 3. С. 253–264.
17. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Осина К.В. Вест. ТвГУ. Сер. Хим. 2019. Вып. 35. № 1. С. 134–146. DOI: 10.17223/24135542/7/1.
18. Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Уч. зап. КФУ. Сер. Естеств. науки. 2017. Т. 159. № 4. С. 575–588.
19. Платонова Д.С., Адеева Л.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 8. С. 35–38.
20. Fujisawa T., Hata K., Kojima T. Synthesis. 1973. V. 1. P. 38–39. DOI: 10.1055/S-1973-22126.
21. Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 4–5. С. 84–92. DOI: 10.6060/tcst.20186104-05.5659.
22. Селянина С.Б., Орлов А.С., Зубов И.Н., Канарский А.В., Гаврилов С.В., Хабаров Ю.Г. Хим. тверд. топлива. 2021. № 2. С. 13–17 DOI: 10.31857/S0023117721020080.
23. Chivers T., Drummond I. Inorg. Chem. 1972. V. 11. N 10. P. 2525–2527. DOI: 10.1021/ic50116a047.
24. Gaillard F., Levillain E., Lelieur J.P. J. Electroanal. Chem. 1997. V. 432. P. 29–138. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00192-7.
25. Steudel R. Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II. 2003. P. 127–152. DOI: 10.1007/b13183.
26. Liang Y., Hui J.K.H., Yamada T., Kimizuka N. Chem. Sus. Chem. 2019. V. 12. N 17. P. 4014–4020. DOI: 10.1002/cssc.201901566.
27. Rakshit S., Sarkar D. Int. J. Environ. Sci. Technol. 2017. V. 14. P. 1497–1504. DOI: 10.1007/s13762-017-1263-9.
28. Pearson R.G. J. Chem. Educ. 1987. V. 64. N. 7. P. 561–567. DOI: 10.1021/ed064p561.
6. Khil'ko S.L., Semyonova R.G., Efimova I.V., Smirnova O.V., Berezhnoy V.S., Rybachenko V.I. Solid Fuel Chem. 2015. N 4. P. 8–15. (In Russian) DOI: 10.7868/S0023117715040040.
7. Potapova I.A., Burova E.V., Purygin P.P., Zarubin Y.P. Butlerov. Soobsh. 2017. V.52 N 10. P. 88–97. (in Russian).
8. Gertsen M.M., Dmitrieva E.D., Yanichkina O.S., Ivanov S.V. Vestnik TvGU. Seriya: Khimiya. 2019. N 4. P. 156–164. (In Russian). DOI: 10.26456/vtchem2019.4.18.
9. Dmitrieva E.D., Titova A.S., Oskin P.V. Ros. Khim. Zh. 2024. V. 68. N 2. P. 53–59. (In Russian). DOI: 10.6060/rcj.2024682.7.
10. Starchak E.E., Ushakova T.M., Gostev S.S., Grinev V.G., Krasheninnikov V.G., Novokshonova L.A. Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. N 4. P. 19–22. (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2023674.4.
11. Nedelkin V.I., Zachernyuk B.A., Andrianova O.B. Ross. Khim. Zhurn. 2005. V. 49. N 6. P. 3–10 (in Russian).
12. Aliyev I.A., Trofimov B.A., Oparina L.A. Aromatic thiols and their derivatives. Cham: Springer International Publishing AG. 2021. 371 p. DOI: 10.1007/978-3-030-69621-4.
13. Levanova E.P., Grabel'Nykh V.A., Russavskaya N.V., Rozentsveig I.P., Tarasova O.A., Korchevin N.A. Russ. J. Gen. Chem. 2011. V.81. N 3. P. 611–612. (in Russian).
14. Kozhich D.T., Abramovich M.S., Arabey S.M. Modified preparative procedures for the synthesis of 2,5-diphenylthiophene and its derivatives. Collection of articles of the II International scientific and practical conference "Processing and quality management of agricultural products." Minsk: Izd. BGATU. 2015. P. 256–259. (in Russian).
15. Dmitrieva E.D., Leont'eva M.M., Syundyukova K.V. Chemistry of plant raw materials. 2017. N 4. P. 187. (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2017041933.
16. Boikova O.I., Volkova E.M. Izv. TulGU. Estestv. Nauki. 2013. N 3. P. 253–264. (in Russian).
17. Dmitrieva E.D., Leonteva M.M., Osina K.V. Vest. TvGU. Ser.: Khim. 2019. V. 35. N 1. P. 134–146. (In Russian). DOI: 10.17223/24135542/7/1.
18. Dmitrieva E.D., Syundyukova K.V., Leont'eva M.M., Glebov N.N. Uch. Zap. KFU. Ser. Estestv. Nauki. 2017. V. 159. N 4. P. 575–588. (in Russian).
19. Platonova D.S., Adeeva L.N. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2015. V. 58. N 8. P. 35–38. (in Russian).
20. Fujisawa T., Hata K., Kojima T. Synthesis. 1973. V. 1. P. 38–39. DOI: 10.1055/S-1973-22126.
21. Tukhvatullin R.F., Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M., Mamedova P.Sh., Babaev E.R. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2018. V. 61. N 4–5. P. 84–92. (in Russian). DOI: 10.6060/tcst.20186104-05.5659.
22. Selyanina S.B., Orlov A.S., Zubov I.N., Kanarskii A.V., Gavrilov S.V., Khabarov Y.G. Solid Fuel Chem. 2021. V. 55. N 2. P. 78–82. DOI: 10.3103/S0361521921020087.
23. Chivers T., Drummond I. Inorg. Chem. 1972. V. 11. N 10. P. 2525–2527. DOI: 10.1021/ic50116a047.
24. Gaillard F., Levillain E., Lelieur J.P. J. Electroanal. Chem. 1997. V. 432. P. 29–138. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00192-7.
25. Steudel R. Elemental Sulfur und Sulfur-Rich Compounds II. 2003. P. 127–152. DOI: 10.1007/b13183.
26. Liang Y., Hui J.K.H., Yamada T., Kimizuka N. Chem. Sus. Chem. 2019. V. 12. N 17. P. 4014–4020. DOI: 10.1002/cssc.201901566.
27. Rakshit S., Sarkar D. Int. J. Environ. Sci. Technol. 2017. V. 14. P. 1497–1504. DOI: 10.1007/s13762-017-1263-9.
28. Pearson R.G. J. Chem. Educ. 1987. V. 64. N. 7. P. 561–567. DOI: 10.1021/ed064p561.

Поступила в редакцию (Received) 12.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024