

К.И. ДЮСЕНГАЛИЕВ, Т.П. СЕРИКОВ,  
Д.К. КУЛБАТЫРОВ, А.К. ДЮСЕНГАЛИЕВ, С.Ж. ЖУМАГАЛИЕВ

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ «ДИСУЛЬФИДНОГО МАСЛА» ТЕНГИЗСКОГО ГПЗ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау, Республика Казахстан

*Методами масс-спектрометрии и квантовой химии изучены компоненты «дисульфидного масла» (ДСМ) Тенгизского ГПЗ. В составе ДСМ однозначно идентифицированы диалкилдисульфины с числом углеродных атомов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.*

Извлечение меркаптанов из газового конденсата и нефтей – промышленный процесс, при этом, как правило, они превращаются в дисульфины.

Смесь нефтяных дисульфидов получило название «дисульфидное масло» (ДСМ), которая представляет собой смесь диметил-, метилэтил- и диэтилдисульфидов [1-4].

В табл. 1 приведены выходы и физико-химические характеристики компонентов ДСМ Тенгизского ГПЗ.

Таблица 1. Выходы и физико-химические характеристики компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ

№ п/п	Дисульфид	Выход, масс.%	T <sub>кпп</sub> , °C	d, g/cm <sup>3</sup>	n <sub>d</sub> <sup>20</sup>
1	CH <sub>3</sub> S - SCH <sub>3</sub> (I)	50	108-109	1,0630	1,5250
2	CH <sub>3</sub> S - SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (II)	29	138-139	1,0521	1,4280
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S - SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (III)	21	153-154	0,9930	1,5060

Вопросы изучения и рационального использования компонентов ДСМ упираются в проблему надежной идентификации дисульфидов, которую невозможно решить без применения современных методов физико-химического и квантово-химического исследования.

Нами в работе [5] изучены масс-спектры компонентов ДСМ. По характеру фрагментации дисульфид (I) сильно отличается от других двух дисульфидов (II) и (III) [6]. Устойчивость к электронной ионизации соединения (I) - самая максимальная среди соединений (I)-(III).

Максимальный пик в масс-спектре отвечает молекулярному иону (МИ) соединения (I) с m/z 94.

Первым актом фрагментации в данном случае является отщепление метильного радикала, приводящее к образованию иона CH<sub>3</sub>-S<sup>+</sup>=S (Φ<sub>1</sub>) с m/z 79, пик которого - второй по интенсивности в масс-спектре.

Дальнейший распад иона Φ<sub>1</sub>, приводит к образованию ионов: [S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S]<sup>+</sup>, [CH<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>, [CH<sub>2</sub>=S]<sup>+</sup>, [HC=S]<sup>+</sup> с m/z 64, 61, 48, 47, 46, 45. Следует отметить также, что в масс-спектре наблюдаются незначительные пики ионов с m/z 66 и 32 ([HSSH]<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>).

В масс-спектре метилэтилдисульфида (II) имеется очень интенсивный пик МИ, максимальный пик катион-радикала метилгидродисульфида [CH<sub>3</sub>-S-SH]<sup>+</sup> (Φ<sub>1</sub>) с m/z 80, отвечающий потере молекулы этена. Наряду с фрагментом Φ<sub>1</sub> в масс-спектре соединения (II) имеются несколько интенсивные пики ионов [CH<sub>3</sub>-S-S]<sup>+</sup> (m/z 79), [S=S]<sup>+</sup> (m/z 64), [CH<sub>3</sub>S]<sup>+</sup> (m/z 47), [CH<sub>2</sub>=S]<sup>+</sup>, (m/z 46) и [HCS]<sup>+</sup> (m/z 45), образующийся в результате элиминирования группы атомов (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S, HSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) из МИ. В отличие от соединения (I) в масс-спектре имеются интенсивные пики углеводородных ионов [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (m/z 29) и [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (m/z 27). Необходимо подчеркнуть, что соединение (I) и (II) имеют значительное сходство в масс-спектрах.

По-видимому, их фрагментные ионы ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [CH<sub>3</sub>-S-S]<sup>+</sup>, [S=S]<sup>+</sup>, [HCS]<sup>+</sup>) образуются из одинаковых предшественников [5].

В отличие от соединения (I) основной распад МИ диэтилдисульфида (II) обусловлен легким последовательным выбросом этенов с переносом водорода из метильных радикалов через четы-

рехченное переходное состояние с образованием ионов: этилгидродисульфида ( $[C_2H_5-S-SH]^+$ , m/z 94) и дигидродисульфида ( $[HS-SH]^+$ , m/z 66) и имеют высокую интенсивность. Аналогично соединению (I) в масс-спектре соединения (II) наиболее интенсивным является пик молекулярного иона с m/z 122 и его устойчивость к электронной ионизации равна 20,4%.

Высокая интенсивность МИ в масс-спектрах дисульфидов (I)-(III) имеет особо важное значение потому, что дает возможность обнаруживать присутствие серы без элементарного анализа по наличию пика с величиной m/z, что на две массовых единицы выше, чем у МИ (природное содержание изотопа S<sup>34</sup> составляет 4,4 %).

Последнее десятилетие характеризуется бурным развитием производства различных органических соединений серы. На мировом рынке химических товаров появились в больших количествах такие соединения серы, как диметилсульфид, сульфолан, широкий ассортимент меркаптанов, сульфидов, тиофенов и других веществ, используемых в качестве экстрагентов, растворителей, флотореагентов и исходных соединений для синтеза различных биологически активных веществ, в частности, пестицидов, лекарственных соединений, специфических пластификаторов и других вспомогательных веществ [7].

Широкое использование таких соединений для нужд экономики и здравоохранения в значительной степени определяется разработкой промышленных способов их получения и успехами в области извлечения и использования сераорганических соединений, содержащихся в углеводородном сырье различных месторождений Казахстана.

Многие реакции дисульфидов нефтяного происхождения протекают при активации и расщеплении S-S связи, поэтому изучение геометрического и электронного строения дисульфидов и природы S-S связи представляется важным при прогнозировании реакционной способности этих соединений [8, 9].

В настоящей работе проведены *ab initio* расчеты следующих дисульфидов Alk'-S'-S"-Alk": CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub> (I), CH<sub>3</sub>-S-S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-S-S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III) – компонентов ДСМ.

Расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии. Проанализированы геометрические и электронные параметры изученных молекул. Наряду с этим выполнены расчеты колебательных спектров, которые сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Выполнены *ab initio* расчеты радикалов, которые образуются при разрыве связи S-S и определены энергии разрыва этих связей для изученных молекул. Величины рассчитанных энергий диссоциации связей сопоставлены с имеющимися термодинамическими данными.

### Методика квантово-химических расчетов

Расчеты геометрического и электронного строения дисульфидов Alk-S-S-Alk' (I)-(III) выполнены методом теории возмущения Меллера-Плессе второго порядка MP2 [10]. Оптимизация геометрического строения молекул и радикалов проводилась при использовании атомных базисов 6-31G\*. Расчеты отдельных точек дисульфидов были выполнены при использовании коррелированных базисов Даннинга (см., например, работу [11]). Расчет частот нормальных колебаний проводился методом MP2. Оптимизация геометрии радикалов проводилась в рамках теории UMP2/6-31G\*, а расчет отдельных точек – методом ROMP2/aug-cc-pVDZ. Расчеты выполнены при использовании программы GAUSSIAN-98 [12] д.х.н., профессором Ю.А.Борисовым на двухпроцессорном мини-суперкомпьютере SC760-D (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва).

### Обсуждение полученных результатов

В таблице 2 приведены рассчитанные параметры молекул компонентов ДСМ: а именно диалкилдисульфиды следующего строения Alk'-S'-S"-Alk" (I)-(III). Здесь даны межатомные расстояния R(Alk'-S'), R(S'-S") и R(S"-Alk"), валентные углы  $\alpha(Alk'-S'-S")$ ,  $\alpha(S'-S"-Alk")$  и двухгранный угол  $\beta(Alk'-S'-S"-Alk")$ . В таблице 2 приведены также дипольные моменты ( $\mu$ ) в дебаях, энергии граничных орбиталей (E (ВЗМО), E (НВМО)) в атомных единицах энергии, величины эффективных зарядов на атомах серы (Q) в единицах заряда электрона, полные энергии в двух базисах (-E<sub>0</sub>, -E<sub>1</sub>) в атомных единицах энергии, энергии нулевых колебаний (ZPC) в атомных единицах энергии и значения энтропий (S, кал/моль·град K). Полные энергии -E<sub>0</sub> получены в рамках теории MP2/6-31G\*, а энергии -E<sub>1</sub> в рамках теории MP2/aug-cc-pVDZ.

Таблица 2. Вычисленные геометрические, электронные  
и энергетические характеристики компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ

Параметр	$\text{CH}_3\text{S}' - \text{S}''\text{CH}_3$ (I)	$\text{CH}_3\text{S}' - \text{S}''\text{C}_2\text{H}_5$ (II)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}' - \text{S}''\text{C}_2\text{H}_5$ (III)
$R(\text{CH}_3-\text{S}')$	1.814	1.814	1.823
$R(\text{S}'-\text{S}'')$	2.055	2.056	2.057
$R(\text{S}''-\text{C}_2\text{H}_5)$	1.815	1.823	1.823
$\alpha (\text{CH}_3\text{S}'-\text{S}'')$	102.1	101.8	102.3
$\alpha (\text{S}'-\text{S}''-\text{C}_2\text{H}_5)$	102.1	102.5	102.3
$\beta$	85.0	86.0	87.2
$\mu D$	2.297	2.310	2.303
$E (\text{B3MO})$ , а.е.	-0.349	-0.347	-0.345
$E (\text{HBMO})$ , а.е.	0.035	0.035	0.035
$Q (\text{S}')$	0.075	0.063	0.109
$Q (\text{S}'')$	0.075	0.126	0.109
$-E_0$ , а.е.	874.753	913.922	953.090
$ZPC$ , а.е.	0.080	0.110	0.139
$-E_1$ , а.е.	874.891	914.083	953.274
$S$ , кал/моль·град К	78.998	85.498	92.017

Как видно из таблицы 2, вычисленные длины связей S-H, S-C и S-S в органических дисульфидах (I)-(III) меняются незначительно. Среднее расстояние S-S в ряду дисульфидов (I)-(III) составляет 2.056 Å. Для примера экспериментальное значение межатомного расстояния S-S в (I) равно 2.04 Å [13]. Среднее расстояние S-C по соединениям (I)-(III) составляет 1.818 Å. Для рассмотренных органических дисульфидов (I)-(III) валентные углы  $\alpha (\text{Alk}'-\text{S}'-\text{S}'')$ ,  $\alpha (\text{S}'-\text{S}''-\text{Alk}'')$  изменяются в интервале от 101.8 до 102.5 градуса. Двухгранные углы  $\beta (\text{Alk}'-\text{S}'-\text{S}''-\text{Alk}'')$  принимают значения от 85.0 до 87.2 градуса, так что органические дисульфиды имеют зигзагообразное строение.

В таблице 2 также приведены вычисленные значения дипольных моментов. Дипольные моменты изменяются в интервале от 2.297 Дебая для (I) до максимального значения 2.310 Дебая для молекулы (II). В таблице 2 приведены величины зарядов на атомах серы в приближении Малликена. Заряды на атомах могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

В таблице 3 приведены наиболее характерные частоты колебаний связей S-S, S-H и S-C в рассмотренных нами дисульфидах (I)-(III). Для каждого значения частоты колебаний связи в скобках даны интенсивности этих переходов.

Вычисленные значения частот нормальных колебаний связи S-S в рассмотренных дисульфидах лежат в интервале 526 – 531  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно экспериментальным данным интервал этих значений находится в области 470 – 503  $\text{cm}^{-1}$  [14].

Вычисленные значения частот колебаний S-S связи лежат примерно на 28-55  $\text{cm}^{-1}$  выше экспериментальных значений. Это может быть объяснено тем, что эксперимент проводился для жидких образцов дисульфидов, а расчет – для газофазных молекул.

Таблица 3. Рассчитанные частоты и интенсивности (в скобках)  
нормальных колебаний молекул компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ (I)-(III)

Тип колебания	$\text{CH}_3\text{SS}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{SS}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}-\text{C}_2\text{H}_5$
	(I)	(II)	(III)
S-S	531 (0.20)	529 (0.22)	526 (0.23)
S-H sym.			
S-H anti			692 (0.06)
S-C ( $\text{CH}_3$ ) sym	750 (0.11)	747 (0.71)	688 (1.70)
S-C ( $\text{CH}_3$ ) anti	745 (1.49)		
S-C ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )		691 (1.00)	

В таблице 4 приведены данные об энергиях разрыва связи S-S в дисульфидах (I)-(III), полученных на основе наших расчетов. Здесь  $\Delta H$  соответствует разнице полных энергий двух образующихся радикалов и полной энергии молекулы дисульфида из уравнения реакции (1):



$\Delta G$  – это свободная энталпия, определенная при 300 К из соотношения (2):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии при разрыве связи S-S в дисульфидах.

Таблица 4. Вычисленные термодинамические характеристики процесса диссоциации молекул компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ с образованием двух радикалов  $R'-S'$ - и  $-S''-R''$

Параметр	$CH_3S' - S''CH_3$ (I)	$CH_3S' - S''C_2H_5$ (II)	$C_2H_5S' - S''C_2H_5$ (III)
$\Delta H$ , ккал/моль	57.30	62.31	67.36
$\Delta S$ , кал/моль·град К	40.280	39.823	39.347
$\Delta G$ , ккал/моль	45.22	50.36	55.56
$\Delta H$ эксп. ккал/моль	74±2 65.8±6.0	72±2	70±2 68.9

При расчете энергий разрыва S-S-связи в дисульфидах учитывалась разница в энергиях нулевых колебаний молекулы и образующихся свободных радикалов. Значения вычисленных таким образом энергий разрыва связей лежит в интервале от 57 до 67 ккал/моль.

Итак, проведены детальные расчеты геометрического и электронного строения компонентов ДСМ. Полученные результаты являются исходным базисом для теоретического исследования химических превращений этих важных сераорганических соединений.

Таким образом, методами масс-спектрометрии и квантовой химии в составе ДСМ нами однозначно идентифицированы диалкилдисульфиды с числом углеродных атомов  $C_2 - C_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Дюсенгалиев К.И., Ермеков Д.С., Муханалиева С.М. и др. Состав «дисульфидного масла» широкой фракции легких углеводородов нефти Тенгизского ГПЗ. // Изв. НАН РК. Сер.хим., 1995. №6. С. 27-31.
- Дерягина Э.Н., Корчевин Н.А., Сухомазова Э.Н. и др. Использование «дисульфидного масла» в высокотемпературном синтезе гетероциклических соединений // Нефтехимия, 1995. Т.35. №5. С.472-476.
- Dyusengaliев K.I., Bisenov A.Z., Serikov T.P. Methyl Ethyl Disulfide: isolation, identification, and photochemical reactions with  $\alpha$ -olefins // Petroleum Chem., 2005. V. 45. No. 3. P. 216-217.
- Дюсенгалиев К.И., Бисенов А.З., Сериков Т.П. Перспективы применения «дисульфидного масла» и его компонентов // Нефть и газ. 2005. №5. С.61-71.
- Жумагалиев С.Ж., Дюсенгалиев К.И., Куанышев Б.И., Кулбатыров Д.К., Сериков Т.П. Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых симметричных и несимметричных диалкилдисульфидов состава  $C_2-C_{16}$  // Изв. НАН РК. Сер.хим. и техн., 2011. №5 (389). С. 13-20.
- Бульфон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. -М.:Химия, 1986. 312 с.
- Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Моджабовский А.С. Технология органических соединений серы. - М.: ООО «Издательский центр». Техинформ "МАИ". 2001. -76 с.
- Борисов Ю.А., Дюсенгалиев К.И., Сериков Т.П., Бисенов А.З. *ab initio* исследование строения и свойств органических дисульфидов нефтяного происхождения с алкильными заместителями // Материалы V Казахстанско-Российской международной научно-практической конференции "Математическое моделирование научно-технологических и экологических проблем в нефтегазодобывающей промышленности".- Атырау, 2005, Часть I. С.39-43.
- Борисов Ю.А., Дюсенгалиев А.К., Оразова Г.А., Сериков Т.П. Квантово-химическое изучение фотохимической реакции присоединения диалкилдисульфидов к олефинам. // Нефтехимия. 2009, Т. 49. № 3. С. 258-262.
- Head-Gordon M., Head-Gordon T. Analytic MP2 frequencies without fifth order storage: theory and applicatio // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 220. P.122.
- Woon D.E., Dunning T.H. Jr. Correlation consistent basis sets with redundant functions // J. Phys. Chem. 1993. V.98. P.1358.

12. Gaussian 98, Revision A.5, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, Jr., J.A., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S., and Pople, J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
13. Оаэ С. Химия органических соединений серы / под ред. Прилежаевой Е.Н. -М.: Химия, 1975. -512 с.
14. Коваль И.В. Химия дисульфидов // Успехи химии, 1994. Т.63. №9. С.776-792.

*K.I.Дүйсенгалиев, Т.П.Сериков, Д.К. Құлбатыров, А.К.Дүйсенгалиев, С.Ж. Жұмагалиев*

**ТЕҢІЗ ГӨЗ «ДИСУЛЬФИДТІ МАЙЫНЫң»  
КОМПОНЕНТТЕРІН ТИІМДІ ПАЙДАЛАНУ МӘСЕЛЕЛЕРИ**

Теніз ГӨЗ «дисульфидті майының» (ДСМ) компоненттері масс-спектрометрия және кванттық химия әдістерімен зерттелген. ДСМ құрамындағы қөміртегі атомының саны  $C_2-C_4$  диалкилдисульфидтерден тұратыны анықталған.

*K.I. Dyusengaliev, T.P. Serikov, D.K. Kulbatyrov, A.K. Dyusengaliev, S.ZH. Zhumagaliev*

**ABOUT THE PROBLEM OF RATIONAL USE  
OF COMPONENTS «DISULFIDES OILS» TENGIZ GRP**

Methods of mass spectrometry and quantum chemistry study components «disulfide oil» (DSO) Tengizsky GRP. In structure DSO are unequivocally identified dialkyldisulfides with number carbon atoms  $C_2-C_4$ .