

**ПОЛУПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА
2-(1,3-ДИТИОЛАН-2-ИЛИДЕН)МАЛОНОНИТРИЛА**

К.В. Липин

Константин Владимирович Липин

Кафедра химической технологии и защиты окружающей среды, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, пр. Московский, 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: lipinkost@mail.ru

В статье проанализированы разработки научного коллектива химико-фармацевтического факультета Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова в области синтеза 1,3-дитиогетероциклов и на их основе разработан метод синтеза 2-(1,3-дитиолан-2-илиден)малононитрила, пригодный для масштабирования. За основу был выбран известный трехкомпонентный метод синтеза, имеющий ряд недостатков: использование токсичных и труднодоступных реагентов, многостадийность. В ходе лабораторных испытаний данный метод синтеза был усовершенствован. Разработанный способ получения 2-(1,3-дитиолан-2-илиден)малононитрила заключается во взаимодействии малононитрила с сероуглеродом в присутствии карбоната калия, добавлении к полученной смеси дихлорэтана, кипячении смеси в течение 10-15 мин. Конечное соединение выделяют разбавлением реакционной массы водой. На основе разработанного метода была составлена технологическая схема синтеза 2-(1,3-дитиолан-2-илиден)малононитрила. Выбранный метод получения состоит из четырех технологических операций: смешение исходных компонентов в реакторе, нагревание и кипячение реакционной смеси, разбавление реакционной массы водой и кристаллизация продукта, фильтрование 2-(1,3-дитиолан-2-илиден)малононитрила. Первые три стадии можно проводить в одном реакторе, снабженном мешалкой и рубашкой. Для фильтрования необходимо использовать нутч-фильтр. На основе разработанной методики создана технологическая схема, составлено ее описание. Производительность проектируемого процесса 5 кг/ч 2-(1,3-дитиолан-2-илиден)малононитрила. Рассчитаны конструктивные параметры оборудования. Был выбран стандартный реактор смешения объемом 0,1 м³ и нутч-фильтр марки НФП-0,25-630 ПП. Для перемешивания реакционной массы реактор должен быть снабжен мешалкой якорного типа. Разработанная технология выгодно отличается использованием простого и дешевого сырья, распространенного в химической промышленности, малой продолжительностью синтеза и использованием стандартного технологического оборудования.

Ключевые слова: 1,3-дитиогетероциклы, 1,3-дитиоланы, серосодержащие гетероциклы

**SEMI-INDUSTRIAL TECHNOLOGY FOR SYNTHESIS
OF 2-(1,3-DITHIOLAN-2-YLIDENE) MALONONITRILE**

K.V. Lipin

Konstantin V. Lipin

Department of Chemical Technology and Environmental Protection, Chuvash State University, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: lipinkost@mail.ru

This article analyzes the developments of the scientific team of the Chemical and Pharmaceutical Faculty of Chuvash State University I.N. Ulyanov in the field of synthesis of 1,3-dithioheterocycles and based on them a method of synthesis of 2-(1,3-dithiolane-2-ylidene) malononitrile suitable for scaling was developed. The basis was chosen for the well-known three-component synthesis method, which has several disadvantages: the use of toxic and inaccessible reagents, multi-stage. During laboratory testing, this method of synthesis was improved. The developed method for producing 2-(1,3-dithiolane-2-ylidene)malononitrile consists of reacting malononitrile with carbon disulfide in the presence of potassium carbonate, adding dichloroethane to the resulting mixture, and boiling the mixture for 10-15 min. The final compound is isolated by diluting the reaction mass with water. Based on the developed method, a technological scheme for the synthesis of 2-(1,3-dithiolane-2-ylidene)malononitrile was compiled. The selected production method consists of four technological operations: mixing the starting components in the reactor, heating and boiling the reaction mixture, diluting the reaction mass with water and crystallizing the product, filtering 2-(1,3-dithiolane-2-ylidene)malononitrile. The first three stages can be carried out in one technological equipment - a reactor equipped with a stirrer and a jacket. For filtering it is necessary to use a nutsche filter. Based on the developed methodology, a technological scheme has been created, its description has been compiled. The design process capacity is 5 kg/h of 2-(1,3-dithiolane-2-ylidene)malononitrile. The necessary equipment is calculated. A standard mixing reactor with a volume of 0.1 m³ and a nutsche filter NFP-0.25-630 PP were selected. To mix the reaction mass, the reactor should be equipped with an anchor type mixer. The developed technology compares favorably with the use of simple and cheap raw materials common in the chemical industry, the short synthesis time and the use of standard technological equipment.

Key words: 1,3-dithioheterocycles, 1,3-dithiolanes, sulfur-containing heterocycles

Для цитирования:

Липин К.В. Полупромышленная технология синтеза 2-(1,3-дителиолан-2-илиден)малононитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 68–73

For citation:

Lipin K.V. Semi-industrial technology for synthesis of 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene) malononitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 4. P. 68–73

ВВЕДЕНИЕ

Пятичленные 1,3-дителиогетероциклы часто встречаются в синтезе веществ с ценными электронными и оптическими свойствами. Так, широко известен 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителиолат (dmit) и металлокомплексы на его основе [1-22].

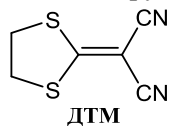
Комплексы металлов, содержащие по меньшей мере один ненасыщенный 1,2-дителиоловый лиганд, обычно называют дителиолами металла. Они могут быть гомолептическими [1, 2], если содержат только дителиоловые фрагменты, или гетеролептическими, если содержат хотя бы один другой тип лигандов [3-8]. Широкий интерес к таким соединениям обусловлен активным вкладом дителиолового лиганда в редокс-процессы [9]. Окислительно-восстановительные свойства этих систем напрямую зависят от выбора металла и лиганда [10]. Дителиолы металлов широко исследовались, как магнитные и проводящие молекуляр-

ные материалы [1, 11, 12]. Также они демонстрируют интересные оптические свойства, прежде всего, поглощение ближнего инфракрасного излучения [10, 13-17], что создает предпосылки для применения их в фототермической терапии. Некоторые комплексы демонстрируют высокую проводимость и потенциальный интерес для разработки двумерных топологических изоляторов на органической основе [18-19]. Интересные физические свойства проявляют дителиолы металлов на основе палладия и платины [20-22].

Также стоит отметить, что среди соединений 1,3-дителиолового ряда встречаются эффективные фунгициды для борьбы с заболеваниями риса [23-28].

В связи с высокой актуальностью и широким применением 1,3-дителиолов была поставлена цель разработать полупромышленную методику синтеза этих соединений на примере 2-(1,3-дителиолан-2-илиден)малононитрила (ДТМ). Для дости-

жения данной цели необходимо решить следующие задачи: оптимизировать известный метод получения 2-(1,3-дителиан-2-илиден)малонитрила и на его основе составить технологическую схему, рассчитать необходимое оборудование.



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

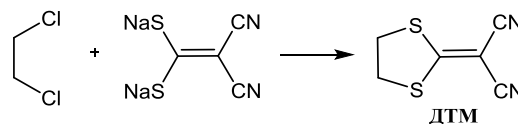
Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, проявляли с помощью УФ облучения, паров иода, термического разложения, элюент – этилацетат. Температуру плавления определяли на приборе OptiMelt MPA100. ИК спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе Perkin Elmer-2400. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500,13 МГц (для ^1H), внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 SE (электронный удар 70 эВ).

Получение 2-(1,3-дителиан-2-илиден)малонитрила. К раствору 20 моль 90% этанола, прибавляют 2 моль малонитрила, затем 2 моль карбоната калия, смесь суспендируют и при перемешивании прибавляют 2 моль сероуглерода. Реакционную массу перешивают в течение 10 мин, после чего к реакционной массе прибавляют 10 моль 1,2-дихлорэтана и смесь кипятят 10-15 мин, охлаждают и прибавляют 1000 моль воды. Образовавшийся осадок фильтруют, промывают водой. Выход 70%, т.пл. 199-200 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2208 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1457 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3,28 с (2H, CH_2), 3,95 с (2H, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 41,62 (CH_2), 64,82 ($\text{C}(\text{CN})_2$), 113,56 (CN), 191,70 ($\text{C}(\text{S})_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 168 (30) [M] $^+$. Найдено, %: С 42,93; Н 2,37; N 16,60. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 42,83; Н 2,40; N 16,65.

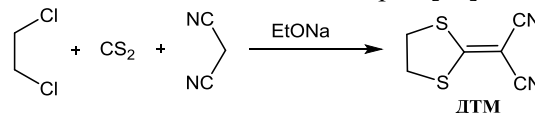
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В последние годы силами коллектива сотрудников химико-фармацевтического факультета ЧГУ имени И.Н. Ульянова разработано несколько методов синтеза 1,3-дителианов [29, 30].

Так, был разработан оптимальный метод синтеза 1,3-дителианов, заключающийся во взаимодействии дихлоралканов с дицианоэтен-1,1-бистиолатом натрия [29].



В дальнейшем был разработан трехкомпонентный one-pot метод синтеза 1,3-дителианов, позволяющий исключить стадию получения 2,2-дицианоэтен-1,1-бистиолатов натрия [30].

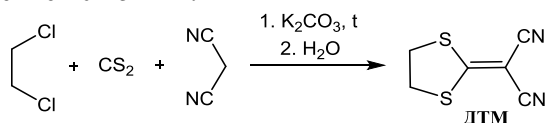


Суть методики [30] заключается в следующем: к раствору этилата натрия, полученному из 0,05 г натрия (0,002 моль) и 1 мл этанола, прибавляли 0,28 г (0,002 моль) метиленактивного соединения в 1 мл этанола. К полученной смеси прибавляли 0,15 мл сероуглерода (0,002 моль) и затем новую порцию этилата натрия из 0,05 г натрия (0,002 моль) и 1 мл этанола. Образовавшийся осадок растворяли в 4 мл диметилформамида и прибавляли 1 г дихлорэтана (0,01 моль). Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч до окончания реакции (ТСХ) и разбавляли 4-5-кратным избытком воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой, перекристаллизовывали из пропанола-2.

Первоначально была поставлена задача оптимизировать данную трёхкомпонентную методику. Один из недостатков этого способа получения – использование труднодоступного этилата натрия. Реакция проводится в среде токсичного растворителя диметилформамида (2 класс опасности), что также относится к недостаткам метода. Кроме того, в данной методике присутствует несколько вспомогательных операций, например, перекристаллизация, которые усложняют масштабирование.

В качестве основания было решено выбрать карбонат калия, который способен растворяться в органических растворителях, при этом доступен и дешев. Растворитель было решено заменить на этанол, который обладает оптимальной растворяющей способностью, легко удаляется из реакционной массы, при этом менее токсичен и более доступен, по сравнению с диметилформамидом. Для повышения растворимости карбоната калия в этаноле, в реакционную массу добавляют небольшое количество воды. Можно использовать этанол концентрации 85-90%. Также в ходе экспериментов было обнаружено, что стадию длительного перемешивания можно заменить кратковременным кипячением без потери выхода конечного продукта.

Разработанный метод заключается во взаимодействии малононитрила с сероуглеродом в этаноле в присутствии карбоната калия, добавлении к полученной смеси дихлорэтана, кипячении смеси в течение 10-15 мин.



Конечное соединение выделяют разбавлением реакционной массы водой и фильтрованием. Данная операция необходима для отделения побочного хлорида калия от 2-(1,3-дителиолан-2-илиден)малононитрила, который в воде нерастворим. В ходе лабораторных экспериментов было установлено, что стадию перекристаллизации можно не использовать, так как конечный дителиолан не загрязнен примесями по данным ТСХ. Образующиеся сточные воды, которые преимущественно состоят из воды и органических растворителей, планируется направлять на регенерацию пу-

тем ректификации с возвратом реагентов. При использовании карбоната калия в ходе реакции будет выделяться диоксид углерода, концентрация будет находиться в пределах ПДК. Для его удаления в рабочей зоне можно предусмотреть вытяжной зонтик. Дополнительного газоулавливающего оборудования не требуется.

Таким образом, выбранный метод получения 2-(1,3-дителиолан-2-илиден)малононитрила состоит из следующих технологических операций:

1. Смешение исходных компонентов в реакторе.
2. Нагревание и кипячение реакционной смеси.
3. Разбавление реакционной массы водой и кристаллизация продукта.
4. Фильтрование 2-(1,3-дителиолан-2-илиден)малононитрила.

Стадии 1-3 можно проводить в одном реакторе, снабженном мешалкой и рубашкой. Для фильтрования необходимо использовать нутч-фильтр.

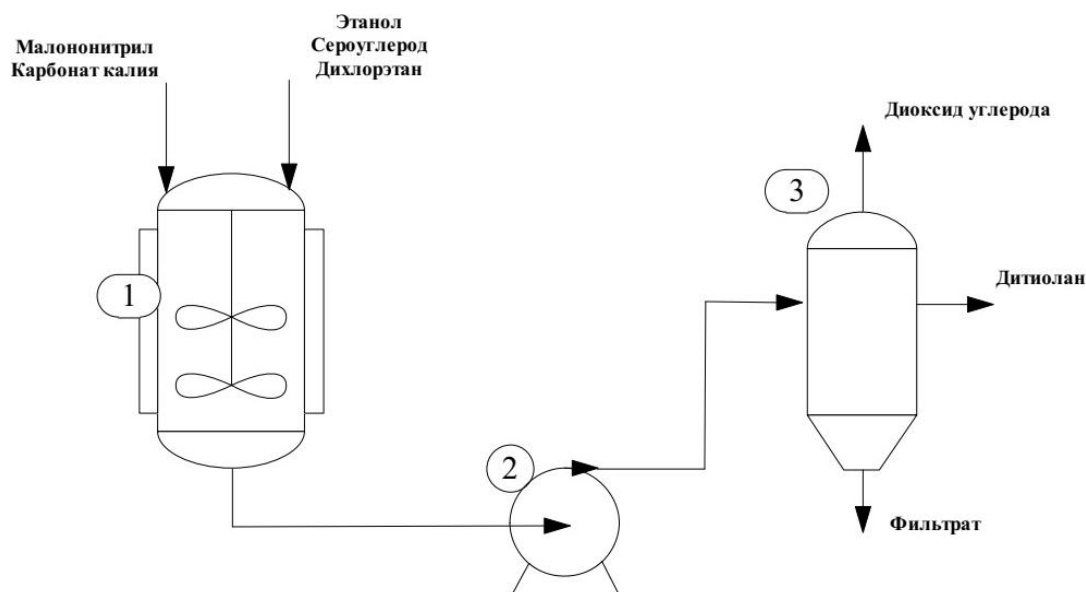


Рис. Технологическая схема производства 2-(1,3-дителиолан-2-илиден)малононитрила. 1 – реактор; 2 – насос; 3 – нутч-фильтр
Fig. Technological scheme for the production of 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene) malononitrile. 1 - reactor; 2 - pump; 3 - nutsche filter

Технологическая схема разработанного процесса показана на рисунке. Малононитрил и карбонат натрия загружают в реактор 1 вручную, после чего подается этанол и осуществляется перемешивание в течение 10 мин. Далее в реактор 1 подают сероуглерод и дихлорэтан, и затем реакционную массу нагревают путем подачи горячей воды в рубашку реактора. Массу доводят до кипения и перемешивают при нагревании в течение 20 мин. После этого отключают обогрев реактора 1 и массу

перемешивают до достижения комнатной температуры. Затем добавляют расчетное количество воды, перемешивание продолжают еще 10 мин. После этого реакционную массу перекачивают при помощи насоса 2 в фильтр 3, где происходит выделение целевого продукта методом фильтрования. Выделяющиеся на этой стадии газы собирают в вентиляцию при помощи вытяжного зонтика. Фильтрат, полученный на этой стадии, отправляется на регенерацию.

В ходе проведенных исследований рассчитаны конструктивно-технологические параметры оборудования. Производительность проектируемого процесса 5 кг/ч 2-(1,3-дителиан-2-илиден)малононитрила. Был выбран стандартный реактор смешения со следующими характеристиками:

- номинальный объем 0,1 м³ (100 л);
- диаметр аппарата 500 мм;
- площадь поверхности теплообмена рубашки 0,7 м²;
- диаметр вала мешалки 40 мм.

В связи с тем, что реакционная масса в реакторе будет в виде суспензии с высокой вязкостью, для ее перемешивания реактор должен быть снабжен мешалкой якорного типа.

Для фильтрования выбран нутч-фильтр НФП-0,25-630 ПП со следующими характеристиками:

- площадь поверхности фильтрования 0,25 м²;
- объем приемника фильтрата 140 л;
- габаритные размеры:
- ширина 740 мм;
- длина 840 мм;
- высота 1150 мм;
- вес аппарата 60 кг;
- конструкционный материал полипропилен.

Данный способ получения выгодно отличается использованием простого и дешевого сырья, распространенного в химической промышленности, малой продолжительностью синтеза и использованием стандартного технологического оборудования.

ВЫВОДЫ

На основании лабораторных экспериментов разработан пригодный для масштабирования синтез 2-(1,3-дителиан-2-илиден)малононитрила, на его основе составлена технологическая схема процесса и подобрано необходимое оборудование.

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых, соглашение № 075-15-2019-737 (проект МК-5518.2018.3).

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Robertson N., Cronin L.** Metal bis-1,2-dithiolene complexes in conducting or magnetic crystalline assemblies. *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 227. P. 93-127. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00457-X.
2. **Eisenberg R.** Trigonal prismatic coordination in tris(dithiolene) complexes: guilty or just non-innocent? *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. P. 825-836. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.09.003.
3. **Hissler M., McGarrah J.E., Connick W.B., Geiger D.K., Cummings S.D., Eisenberg R.** Platinum diimine complexes: towards a molecular photochemical device. *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 208. P. 93-127. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00254-X.
4. **Lazarides T., McCormick T.M., Wilson K.C., Lee S., McCamant D.W., Eisenberg R.** Sensitizing the sensitizer: the synthesis and photophysical study of bodipy-pt(ii)(diimine)(dithiolate) conjugates. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 350-364. DOI: 10.1021/ja1070366.
5. **Fourmigué M.** Paramagnetic cp/dithiolene complexes as molecular hinges: interplay of metal/ligand electronic delocalization and solid-state magnetic behavior. *Acc. Chem. Res.* 2004. V. 37. P. 179-186. DOI: 10.1021/ar030214w.
6. **Nomura M., Cauchy T., Fourmigué M.** Radical CpNi(dithiolene) and CpNi(diselenolene) complexes: Synthetic routes and molecular properties. *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 1406-1418. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.11.010.
7. **Tsukada S., Shibata Y., Sakamoto R., Kambe T., Ozeki T., Nishihara H.** Ir₃Co₆ and Co₃Fe₃ dithiolene cluster complexes: multiple metal-metal bond formation and correlation between structure and internuclear electronic communication. *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 1228-1230. DOI: 10.1021/ic202548g.
8. **Sakamoto R., Kambe T., Tsukada S., Takada K., Hoshiko K., Kitagawa Y., Okumura M., Nishihara H.** π -conjugated trinuclear group-9 metalladithiolenes with a triphenylene backbone. *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 7411-7416. DOI: 10.1021/ic400110z.
9. **Eisenberg R., Gray H.B.** Noninnocence in metal complexes: a dithiolene dawn. *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 9741-9751. DOI: 10.1021/ic2011748.
10. **Papavassiliou G.C., Anyfantis G.C., Mousdis G.A.** Neutral Metal 1,2-dithiolenes: preparations, properties and possible applications of unsymmetrical in comparison to the symmetrical. *Crystals.* 2012. V. 2. P. 762-811. DOI: 10.3390/cryst2030762.
11. **Kato R.** Conducting metal dithiolene complexes: structural and electronic properties. *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 5319-5346. DOI: 10.1021/cr030655t.
12. **Kato R.** Development of π -electron systems based on [M(dmit)₂] (M = Ni and Pd; dmit: 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) anion radicals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2014. V. 87. P. 355-374. DOI: 10.1246/bcsj.20130290.
13. **Mebrouk K., Chotard F., Le Goff-Gaillard C., Arlot-Bonne-mains Y., Fourmigué M., Camerel F.** Water-soluble nickel-bis(dithiolene) complexes as photothermal agents. *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 5268-5270. DOI: 10.1039/C4CC08231A.
14. **Mebrouk K., Camerel F., Jeannin O., Heinrich B., Donnio B., Fourmigué M.** High photothermal activity within neutral nickel dithiolene complexes derived from imidazolium-based ionic liquids. *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 1296-1303. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02648.
15. **Zheng B., Sabatini R.P., Fu W.-F., Eum M.-S., Brennessel W.W., Wang L., McCamant D.W., Eisenberg R.** Light-driven generation of hydrogen: new chromophore dyads for increased activity based on bodipy dye and Pt(diimine)(dithiolate) complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2015. V. 112. P. E3987-E3996. DOI: 10.1073/pnas.1509310112.
16. **Lv H., Ruberu T.P.A., Fleischauer V.E., Brennessel W.W., Neidig M.L., Eisenberg R.** Catalytic light-driven generation of hydrogen from water by iron dithiolene complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 11654-11663. DOI: 10.1021/jacs.6b05040.

17. Dong R., Pfeffermann M., Liang H., Zheng Z., Zhu X., Zhang J., Feng X. Large-area, free-standing, two-dimensional supramolecular polymer single-layer sheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 12058-12063. DOI: 10.1002/anie.201506048.
18. Kambe T., Sakamoto R., Hoshiko K., Takada K., Miyachi M., Ryu J.-H., Sasaki S., Kim J., Nakazato K., Takata M., Nishihara H. π -conjugated nickel bis(dithiolene) complex nanosheet. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 2462-2465. DOI: 10.1021/ja312380b.
19. Kambe T., Sakamoto R., Kusamoto T., Pal T., Fukui N., Hoshiko K., Shimojima T., Wang Z., Hirahara T., Ishizaka K., Hasegawa S., Liu F., Nishihara H. Redox control and high conductivity of nickel bis(dithiolene) complex π -nanosheet: a potential organic two-dimensional topological insulator. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 14357-14360. DOI: 10.1021/ja507619d.
20. Yamashita M., Nakata N., Senshu Y., Nagata M., Yamamoto H.M., Kato R., Shibauchi T., Matsuda Y. Highly mobile gapless excitations in a two-dimensional candidate quantum spin liquid. *Science*. 2010. V. 328. P. 1246-1248. DOI: 10.1126/science.1188200.
21. Ishikawa T., Hayes S.A., Keskin S., Corthey G., Hada M., Pichugin K., Marx A., Hirscht J., Shionuma K., Onda K., Okimoto Y., Koshihara S., Yamamoto T., Cui H., Nomura M., Oshima Y., Abdel-Jawad M., Kato R., Miller R.J.D. Direct observation of collective modes coupled to molecular orbital-driven charge transfer. *Science*. 2015. V. 350. P. 1501-1505. DOI: 10.1126/science.aab3480.
22. Pop F., Avarvari N. Chiral metal-dithiolene complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 346. P. 20-31. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.11.015.
23. Pareja L., Colazzo M., Pérez-Parada A., Besil N., Heinzen H., Böcking B., Cesio V., Fernández-Alba A.R. Occurrence and distribution study of residues from pesticides applied under controlled conditions in the field during rice processing. *J. Agric. Food Chem.* 2012. V. 60. P. 4440-4448. DOI: 10.1021/jf205293j.
24. Li J.-J., Liang X.-M., Jin Sh.-H., Zhang J.-J., Yuan H.-Zh., Qi Sh.-H., Chen F.-H., Wang D.-Q. Synthesis, fungicidal activity, and structure-activity relationship of spiro-compounds containing macrolactam (macrolactone) and thiadiazoline rings. *J. Agric. Food Chem.* 2010. V. 58. P. 2659-2663. DOI: 10.1021/jf903665f.
25. Selvi A.A., Manonmani H.K. Detection of isoprothiolane in food, soil, and water samples by immunosorbent assay using avian antibodies. *J. Immunoass. Immunochem.* 2013. V. 34. P. 149-165. DOI: 10.1080/15321819.2012.699492.
26. Toan P.V., Sebesvari Z., Bläsing M., Rosendahl I., Renaud F.G. Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the mekong delta, vietnam. *Sci. Total Environ.* 2013. V. 452-453. P. 28-39. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.026.
27. Nishina T., Kien C.N., Noi N.V., Ngoc H.M., Kim C.S., Tanaka S., Iwasaki K. Pesticide residues in soils, sediments, and vegetables in the red river delta, Northern Vietnam. *Environ. Monit. Assess.* 2010. V. 169. P. 285-297. DOI: 10.1007/s10661-009-1170-8.
28. Kojima H., Sata F., Takeuchi S., Sueyoshi T., Nagai T. Comparative study of human and mouse pregnane X receptor agonistic activity in 200 pesticides using in vitro reporter gene assays. *Toxicology*. 2011. V. 280. P. 77-87. DOI: 10.1016/j.tox.2010.11.008.
29. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. Синтез некоторых представителей 2-илиден-1,3-дитиололанов. *Журн. орг. химии*. 2017. Т. 53. № 1. С. 148-150. DOI: 10.1134/S1070428017010304. Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Y., Fedoseev S.V. Synthesis of some 2-ylidene-1,3-dithiolanes. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. N 1. P. 147-149. DOI: 10.1134/S1070428017010304.
30. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. Однореакторный синтез 2-илиден-1,3-дитиололанов. *Журн. орг. химии*. 2019. Т. 55. № 2. С. 314-316. DOI: 10.1134/S1070428019020246. Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Y., Fedoseev S.V. One-pot synthesis of 2-ylidene-1,3-dithiolanes. *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. N 2. P. 276-278. DOI: 10.1134/S1070428019020246.

Поступила в редакцию 12.09.2019
Принята к опубликованию 27.02.2020

Received 12.09.2019
Accepted 27.02.2020