

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ С ГИДРОКСИМЕТАНСУЛЬФИНАТОМ НАТРИЯ И ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С.В. Макаров, П.А. Молодцов, И.А. Деревеньков, Е.В. Найденко

Сергей Васильевич Макаров*, Павел Алексеевич Молодцов, Илья Александрович Деревеньков, Екатерина Викторовна Найденко

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: makarov@isuct.ru*

Изучено взаимодействие селенита натрия с гидроксиметансульфинатом (ГМС) натрия и диоксидом тиомочевины (ДОТМ) в водных растворах различной кислотности. Показано, что промежуточным продуктом восстановления селенита является селен, конечным – селенид. Определены условия (рН, концентрации и соотношение реагентов) получения селена и селенида. Установлено, что размер частиц селена, получаемого при взаимодействии гидроксиметансульфината и селенита натрия, зависит, прежде всего, от рН раствора, концентраций реагентов и их соотношения, а также времени выдержки реакционной системы. Оптимальными для получения селена с размерами частиц около 100 нм с использованием ГМС являются близкие к нейтральным водные растворы, время выдержки растворов – около 10 мин, при выдержке в течение нескольких часов получен селен с размерами частиц около 500 нм. Слабокислые водные растворы являются наиболее предпочтительными для получения селенидов; их синтезу способствует также избыток гидроксиметансульфината натрия. Предложен механизм процесса восстановления селенита гидроксиметансульфинатом натрия, включающий стадии распада ГМС с образованием активного восстановительного агента – сульфоксилата и его взаимодействия с селенитом и селеном. В отличие от реакции ГМС с селенитом, его взаимодействие с диоксидом тиомочевины в слабых и нейтральных растворах при комнатной температуре не протекает. Селенит восстанавливается лишь в щелочных растворах, промежуточным продуктом редокс реакции является селен, конечным – селенид. Независимо от соотношения концентраций ДОТМ и селенита, при его восстановлении диоксидом тиомочевины частицы селена относительно большого размера (300-500 нм) получить не удалось, поскольку агрегирование частиц происходит медленнее, чем восстановление до селенида. Показано, что, как и при восстановлении гидроксиметансульфинатом, во взаимодействии с селенитом и селеном участвует продукт распада ДОТМ – сульфоксилат.

Ключевые слова: селенит натрия, селен, селенид, гидроксиметансульфинат натрия, диоксид тиомочевины

INTERACTION OF SODIUM SELENITE WITH SODIUM HYDROXYMETHANESULFINATE AND THIOUREA DIOXIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

S.V. Makarov, P.A. Molodtsov, I.A. Dereven'kov, E.V. Naidenko

Sergei V. Makarov*, Pavel A. Molodtsov, Ilya A. Dereven'kov, Ekaterina V. Naidenko

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: makarov@isuct.ru*

The reactions between sodium selenite and sodium hydroxymethanesulfinate (HMS) or thiourea dioxide (TDO) in aqueous solutions have been studied. It is shown that selenium and selenide are the intermediate and final products of these reactions, respectively. The conditions (pH, concentrations, ratio of the reagents) for the synthesis of selenium and selenide are determined. The

size of the selenium particles synthesized with sodium hydroxymethanesulfinate depends mostly on pH, concentrations and ratio of the reagents as well as the age of the solution. The optimum conditions for the synthesis of the selenium with particle size nearly 100 nm are: neutral solutions, age of the solution nearly 10 min (the age of solutions longer than a few hours leads to the synthesis of the selenium with particle size nearly 500 nm). The most preferable for the synthesis of selenides are weakly acidic solutions and the excess of HMS. The mechanism of redox reaction comprises of the decomposition of hydroxymethanesulfinate with the formation of the active reductant – sulfoxylate and its reactions with selenite and selenium. In contrast to reaction between hydroxymethanesulfinate and selenite, its reaction with thiourea dioxide does not proceed in weakly acidic and neutral solutions. Selenite is reduced in alkaline solutions. Selenium and selenide are the intermediate and final products of these reactions, respectively. Independently of the concentrations of the thiourea dioxide and selenite as well as a ratio of these concentrations, the reduction of selenite with thiourea dioxide does not lead towards the formation of relatively large (300-500 nm) particles of selenium, since the aggregation of particles proceeds slower than the reduction of selenium. It is shown that, like with hydroxymethanesulfinate, selenite and selenium react with the product of the TDO decomposition – sulfoxylate.

Key words: sodium selenite, selenium, selenide, sodium hydroxymethanesulfinate, thiourea dioxide

Для цитирования:

Макаров С.В., Молодцов П.А., Деревеньков И.А., Найденко Е.В. Взаимодействие селенита натрия с гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевинны в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 65–70

For citation:

Makarov S.V., Molodtsov P.A., Dereven'kov I.A., Naidenko E.V. Interaction of sodium selenite with sodium hydroxymethanesulfinate and thiourea dioxide in aqueous solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 65–70

ВВЕДЕНИЕ

Селен является незаменимым микроэлементом для человека [1]. Известны многочисленные неорганические (селенат, селенит, селеноводород и др.) и органические (селеноцистеин, селенометионин, метилселениды, селеносахара и др.) соединения селена [2]. Недостаток селена в продуктах питания можно компенсировать с помощью препаратов, в которых селен, как правило, содержится в форме неорганических солей – селенитов и селенатов и реже – селенометионина [3].

Селен, существующий в нескольких аллотропных модификациях, обладает отличными фотоэлектрическими характеристиками и полупроводниковыми свойствами [4]. Наноселен используется в качестве эффективного средства доставки биологически активных соединений в клетки и ткани живых организмов [5]. Показано, что наноселен способен связывать свободные радикалы *in vitro* и повышать активность ферментов [6].

Селенит может быть восстановлен железом (Fe(0)) [7], аскорбиновой кислотой [8], супервосстановленным кобаламином [9], дитионитом [10], сульфитом [11]. Основным маршрутом восстановления селенита *in vivo* является его реакция с биологическими тиолами [12-14]; недавно доказано

образование тиол-S-селенита ($RS-SeO_2^-$) в ходе этой реакции [15]. Однако механизм редокс превращений селенита при его взаимодействии с другими серосодержащими восстановителями изучен недостаточно, а реакции с такими известными и широко применяемыми соединениями, как гидроксиметансульфинат натрия (ГМС, ронгалит, $HOCH_2SO_2Na$) и диоксид тиомочевинны (ДОТМ, $(NH_2)_2CSO_2$) [16-21], не исследованы вообще (взаимодействие селена с ГМС изучено в работе [22]). В настоящей работе изучена реакция восстановления селенита гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевинны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Селенит натрия, гидроксиметансульфинат натрия дигидрат и диоксид тиомочевинны (Sigma-Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Другие использованные в данной работе вещества имели марку «х.ч.». Для поддержания постоянного значения pH использовали ацетатный, фосфатный и тетраборатный буферные растворы. Значение pH раствора контролировали с помощью pH-метра Мультитест IPL-103 (SEMICO), снабженного комбинированным стеклянным электро-

дом ЭСК-10601/7. Электронные спектры записывали на спектрофотометре Cary 50 в термостатируемых кварцевых кюветках толщиной 1 см. Для создания анаэробных условий использовали аргон. Микрофотографии были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что изменение электронных спектров и цвета раствора во времени при взаимодействии гидроксиметансульфината и селенита натрия очень сильно зависит от pH раствора, концентраций реагентов и их соотношения.

Из рис. 1 видно, что при проведении реакции в нейтральных средах максимум поглощения смещается во времени в сторону больших длин волн и образуется продукт(ы) с максимумом поглощения при 550 нм. Цвет раствора при этом меняется от желтого к оранжевому. Аналогичные изменения наблюдались ранее при восстановлении селенита до селена глюкозой [23]. Можно полагать, что продуктом реакции селенита и ГМС также является селен. Указанный выше батохромный сдвиг максимума поглощения объясняется увеличением размера частиц селена во времени [23].

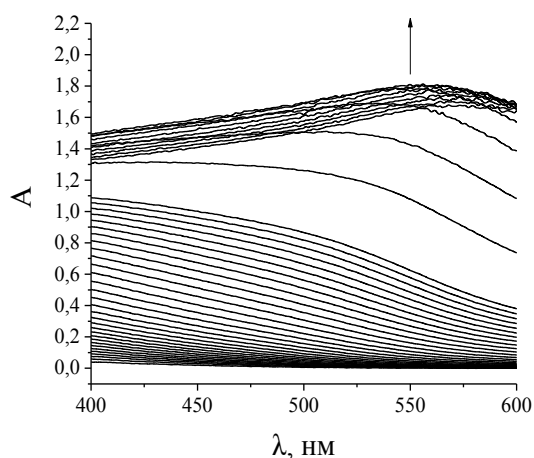


Рис. 1. Спектральные изменения в ходе реакции ГМС с селенитом в анаэробных условиях; $[\text{HMS}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Na}_2\text{SeO}_3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH 7,0; 25 °C; стрелкой указано направление изменений спектра во времени

Fig. 1. Spectral changes in the course of reaction of HMS and selenite under anaerobic conditions; $[\text{HMS}]_0 = 5.0 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{Na}_2\text{SeO}_3]_0 = 1.0 \cdot 10^{-3}$ M; pH 7.0; 25 °C; the arrow indicates the direction of spectral changes in time

При проведении реакции в слабкокислых средах и использовании сравнительно небольших концентраций реагентов также наблюдается рост оптической плотности как в ультрафиолетовой, так и видимой областях спектра, однако выраженный максимум при 550 нм не фиксируется.

При увеличении времени выдержки реакционной системы концентрация наноселена падает. Ранее [22] показано, что конечным продуктом реакции селена с ГМС является селенид. В настоящей работе установлено, что конечным продуктом реакции селенита с ГМС также является селенид: введение солей кадмия, цинка или свинца в реакционную систему, содержащую селенит и ГМС после 4 ч выдержки, приводит к образованию соответствующих селенидов.

Изменение концентрации наноселена во времени зависит от соотношения концентраций ГМС и селенита – чем оно больше, тем меньше максимальная концентрация оранжево-красного селена, и тем быстрее его концентрация падает после достижения максимума (рис. 2). При очень больших избытках восстановителя оранжево-красный селен в слабкокислых средах не образуется вообще. Это свидетельствует о том, что восстановление мелкодисперсного селена до селенида протекает быстрее, чем образование относительно крупных частиц селена.

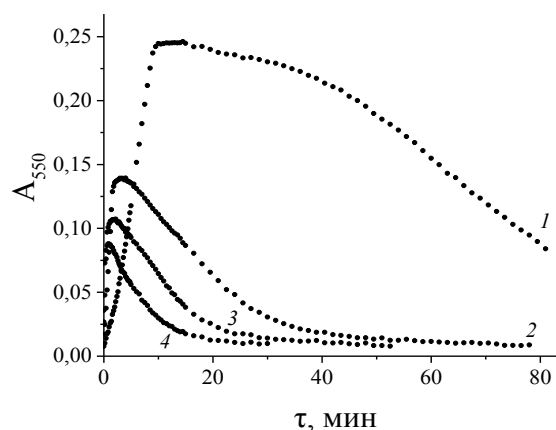


Рис. 2. Изменение оптической плотности при 550 нм в ходе реакции ГМС с селенитом в анаэробных условиях; $[\text{Na}_2\text{SeO}_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1-4); $[\text{HMS}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-4}$ (1), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (2), $2,3 \cdot 10^{-3}$ (3), $3,0 \cdot 10^{-3}$ (4) моль/л; pH 5,0; 25 °C

Fig. 2. Changes in absorbance at 550 nm in the course of reaction of HMS with selenite under anaerobic conditions; $[\text{Na}_2\text{SeO}_3]_0 = 1.5 \cdot 10^{-4}$ M (1-4); $[\text{HMS}]_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ (1), $1.5 \cdot 10^{-3}$ (2), $2.3 \cdot 10^{-3}$ (3), $3.0 \cdot 10^{-3}$ (4) M; pH 5.0; 25 °C

Характер зависимости оптической плотности при 550 нм от времени также существенно зависит от pH (рис. 3). На этих зависимостях, полученных при pH 6,0-7,0, присутствует индукционный период. При проведении реакции в кислых средах оранжево-красный продукт образуется практически сразу, однако конечная оптическая плотность, соответствующая поглощению этого продукта, значительно меньше оптической плотно-

сти, достигаемой при проведении реакции в средах, близких к нейтральным. Более быстрое образование наноселена и его восстановление до селенида в кислой среде свидетельствует об участии в реакциях с селенитом и селеном (реакции 1 и 2) продукта распада гидроксиметансульфината – сульфоксилата SO_2H^- (сульфоксильной кислоты, $\text{S}(\text{OH})_2$) (см. реакцию 3) (известно, что стабильность ГМС в кислых средах ниже, чем в нейтральных [16]):

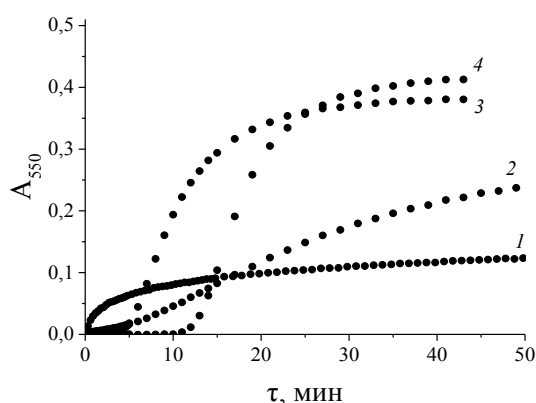
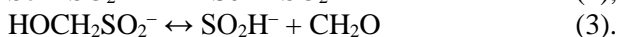
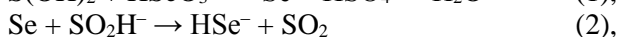
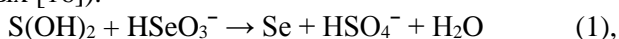


Рис. 3. Изменение оптической плотности при 550 нм в ходе реакции ГМС с селенитом в анаэробных условиях; $[\text{Na}_2\text{SeO}_3]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ГМС}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 4,2 (1), pH 5,2 (2), pH 6,0 (3), pH 7,0 (4), 25 °C

Fig. 3. Changes in absorbance at 550 nm in the course of reaction of HMS with selenite under anaerobic conditions; $[\text{Na}_2\text{SeO}_3]_0 = 5.0 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{HMS}]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M; pH 4.2 (1), pH 5.2 (2), pH 6.0 (3), pH 7.0 (4), 25 °C

В работе [24] подробно проанализировано влияние размера частиц селена на его электронные спектры и приведены спектры селена, имеющего частицы разного размера. Так, спектр, аналогичный показанному на рис. 1 (с максимумом при 550 нм), отвечает селену, имеющему средний размер частиц (146 ± 23 нм), а спектр с максимумом 310-320 нм соответствует селену с размером частиц около 100 нм. Авторы [24] исследовали реакцию селенита с тиосульфатом, причем селен был конечным продуктом реакции (его восстановление до селенида не протекает). Если рассматривать эту реакцию как метод получения наноселена, отсутствие селенида, безусловно, является положительным моментом. Однако реакция селенита с тиосульфатом неприменима для получения селенида. Использование же более сильного восстановителя – гидроксиметансульфината натрия позволяет получать и селен, и селенид. Для получения селена реакцию необхо-

димо проводить в условиях, когда восстановительная активность ГМС сравнительно низка, чтобы исключить или снизить скорость восстановления селена.

Данные настоящей работы показывают, что оптимальными для получения селена с использованием ГМС являются близкие к нейтральным водные растворы, причем, варьируя время реакции, можно получать частицы селена различных размеров (так, если использовать экспериментальные условия, приведенные в подписи к рис. 3, частицы селена с диаметром около 100 нм можно получить, если отделить селен от раствора не позже чем через 10 мин после начала опыта (pH 7,0). Об этом свидетельствуют данные рис. 4, на котором представлена фотография частиц наноселена. При выдержке в течение 1 ч синтезирован селен с размерами частиц около 500 нм. Для получения селенидов наиболее подходящими являются слабокислые растворы. Сильнокислые растворы менее предпочтительны, так как в этих условиях резко снижается стабильность растворов ГМС [16].

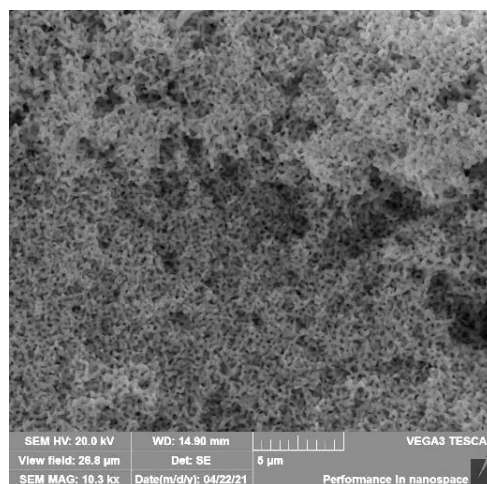


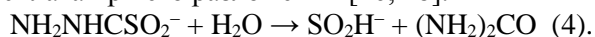
Рис. 4. Микрофотографии частиц селена, полученных в результате реакции селенита с ГМС

Fig. 4. Micrographs of selenium particles obtained by the reaction of selenite with HMS

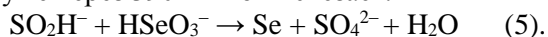
Известно, что селен может быть получен при восстановлении селенита метабисульфитом [24], однако реакцию необходимо проводить при высокой температуре (80 °C). Восстановление селенита гидроксиметансульфинатом протекает при комнатной температуре, что является важным преимуществом использования этого соединения.

В отличие от реакции ГМС с селенитом, его взаимодействие с диоксидом тиомочевины в слабнокислых и нейтральных растворах при комнатной температуре не протекает. Селенит восстанавливается лишь в щелочных растворах (pH > 8), однако

образование оранжево-красной формы (максимум поглощения 550 нм), т.е. относительно крупных частиц селена, зафиксировать не удалось в течение 24 ч наблюдений независимо от того, какой из реагентов (селенит или ДОТМ) был в избытке, причем концентрации обоих веществ и их соотношение изменялись в широких пределах (10^{-4} – 10^{-3} моль/л, отношение [селенит] : [ДОТМ] варьировалось от 5:1 до 1:5). Известно, что диоксид тиомочевины является эффективным восстановителем лишь в щелочных растворах благодаря образованию сульфоксилата при его разложении [16, 18]:



Промежуточным продуктом восстановления селенита диоксидом тиомочевины является селен (максимум поглощения 320 нм) (см. реакцию 5), однако уже через 390 мин он исчезает.



Конечным продуктом восстановления является селенид, его выход составляет 95%. Таким образом, можно полагать, что диоксид тиомочевины может использоваться для получения селенидов при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ

Показано, что гидроксиметансульфинат натрия может быть использован для получения селена и селенида из селенита, а также определены условия получения (рН, соотношение концентраций селенита и серосодержащего восстановителя) различных форм наноселена. Диоксид тиомочевины предложено использовать для получения селенида из селенита с высоким выходом в мягких условиях. Показано, что в реакции с селенитом участвует продукт распада гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины – сульфоксильная кислота (сульфоксилат).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант 20-33-90005.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

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

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project number 20-33-90005.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Reich H.J., Hondal R.J.** Why Nature Chose Selenium. *ACS Chem. Biol.* 2016. V. 11. N 4. P. 821-841. DOI: 10.1021/acscchembio.6b00031.
2. **Cupp-Sutton K.A., Ashby M.T.** Biological Chemistry of Hydrogen Selenide. *Antioxidants.* 2016. V. 5. N 4. DOI: 10.3390/antiox5040042.
3. **Selinus O.** Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment. *Essentials of Medical Geology.* Dordrecht: Springer Netherlands. 2013. 805 p.
4. **Cui Y., Lieber C.M.** Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science.* 2001. V. 291. N 5505. P. 851-853. DOI: 10.1126/science.291.5505.851.
5. **Khurana A., Tekula S., Saifi M.A., Venkatesh P., Godugu C.** Therapeutic applications of selenium nanoparticles. *Biomed. Pharmacother.* 2019. V. 111. P. 802-812. DOI: 10.1016/j.biopha.2018.12.146.
6. **Полубояринов П.А., Елистратов Д.Г., Швец В.И.** Метаболизм и механизм токсичности селенсодержащих препаратов, используемых для коррекции дефицита микроэлемента селена. *Тонкие хим. технологии.* 2019. Т. 14. Вып. 1. С. 5-24. DOI: 10.32.362/2410-6593-2019-14-1-5-24. **Poluboyarinov P.A., Elistratov D.G., Shvets V.I.** Metabolism and mechanism of toxicity of selenium-containing drugs used to correct deficiency of the microelement selenium. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2019. V. 14. N 1. P. 5-24 (in Russian). DOI: 10.32.362/2410-6593-2019-14-1-5-24.
7. **Liang L., Jiang X., Yang W., Huang Y., Guan X., Li L.** Kinetics of selenite reduction by zero-valent iron. *Desalination. Water Treat.* 2015. V. 53. P. 2540-2548. DOI: 10.1080/19443994.2013.862868.
8. **Pettine M., Gennari F., Campanella L.** The reaction of selenium (IV) with ascorbic acid: its relevance in aqueous and soil systems. *Chemosphere.* 2013. V. 90. N 2. P. 245-250. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.061.
9. **Dereven'kov I.A., Salnikov D.S., Makarov S.V.** Interaction between super-reduced cobalamin and selenite. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. P. 2404-408. DOI: 10.1134/S003602441711005X.
10. **Goffroy N., Demopoulos G.P.** Reductive Precipitation of Elemental Selenium from Selenious Acidic Solutions Using Sodium Dithionite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. N 23. P. 10240-10246. DOI: 10.1021/ie9008502.
11. **Ball S., Milne J.** Studies on the interaction of selenite and selenium with sulfur donors. Part 3. Sulfite. *Can. J. Chem.* 1995. V. 73. N 5. P. 716-724. DOI: 10.1139/v95-091.
12. **Kice J.L., Lee T.W.S., Pan S.-T.** Mechanism of the reaction of thiols with selenite. *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. N 13. P. 4448-4455. DOI: 10.1021/ja00533a025.
13. **Kessi J., Hanselmann K.W.** Similarities between the Abiotic Reduction of Selenite with Glutathione and the Dissimilatory Reaction Mediated by *Rhodospirillum rubrum* and *Escherichia coli*. *J. Biol. Chem.* 2004. V. 279. N 49. P. 50662-50669. DOI: 10.1074/jbc.M405887200.
14. **Gennari F., Sharma V.K., Pettine M., Campanella L., Milner F.J.** Reduction of selenite by cysteine in ionic media. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 124. P. 98-108. DOI: 10.1016/j.gca.2013.09.019.

15. **Dereven'kov I.A., Molodtsov P.A., Makarov S.V.** Kinetic and mechanistic studies of the first step of the reaction between thiols and selenite. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2020. V. 131. P. 555-566. DOI: 10.1007/s11144-020-01877-7.
16. **Makarov S.V., Horváth A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q.** Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides. Chemistry and Application. Singapore: World Scientific. 2016. 219 p. DOI: 10.1142/q0028.
17. **Найденко Е.В., Макаров С.В., Покровская Е.А., Никулин А.М.** Модификация хитозана диоксидом тиомочевинны. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 73-78. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6282.
Naidenko E.V., Makarov S.V., Pokrovskaya E.A., Nikulin A.M. Modification of chitosan with thiourea dioxide. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 1. P. 73-78 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6282.
18. **Makarov S.V., Horváth A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q.** Recent Developments in the Chemistry of Thiourea Oxides. *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. N 4. P. 14164-14176. DOI: 10.1002/chem.201403453.
19. **Ali R.** New Dimensions in Rongalite Chemistry: The Land of Opportunities in Organic Synthesis and Material Sciences. *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 34. P. 10795-10815. DOI: 10.1002/slct.202002878.
20. **Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S.** Reactivity of small oxoacids of sulfur. *Molecules.* 2019. V. 24. N 15. 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
21. **Макаров С.В., Покровская Е.А., Сальников Д.С., Аманова А.В.** Влияние L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина на восстановительную активность диоксида тиомочевинны в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 4-10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6257.
Makarov, S.V., Pokrovskaya, E.A., Salnikov, D.S., Amanova, A.V. Influence of L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine on reducing activity of thiourea dioxide in aqueous solutions. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 10. P. 4-10 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6257.
22. **Arellano O., Rojas-Hernandez A.G., Gómez-Fuentes R., Ochoa-Landin R., Berman-Mendoza D., Mendivil-Reynoso T., Ramírez-Rodríguez L.P., Castillo S.J.** Novel synthesis of SrSe by reduction of selenium into rongalite solutions. *J. Ovonic. Res.* 2014. V. 10. N 2. P. 55-59.
23. **Jiang F., Cai W., Tan G.** Facile Synthesis and Optical Properties of Small Selenium Nanocrystals and Nanorods. *Nanosc. Res. Lett.* 2017. V. 12. P. 401-406. DOI: 10.1186/s11671-017-2165-y.
24. **Lin Z.-H., Wang C.R.C.** Evidence on the size-dependent absorption spectral evolution of selenium nanoparticles. *Mat. Chem. Phys.* 2005. V. 92. N 2-3. P. 591-594. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.023.

Поступила в редакцию 12.05.2021

Принята к опубликованию 15.06.2021

Received 12.05.2021

Accepted 15.06.2021