

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ С *n*-БУТИЛАМИНОМ**С.В. Макаров, А.Г. Киселёва, Е.А. Покровская**

Сергей Васильевич Макаров (ORCID 0000-0002-1919-3813)*, Анастасия Геннадьевна Киселёва (ORCID 0000-0002-2877-7327)

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: makarov@isuct.ru*, kiseleva_ag@isuct.ru

Елизавета Александровна Покровская (ORCID 0000-0002-7356-438X)

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: lispokr@yandex.ru

*Изучено влияние *n*-бутиламина на стабильность и восстановительную активность диоксида тиомочевина (ДОТМ, аминиминометансульфиновой кислоты, формамидинсульфиновой кислоты) в реакции с азокрасителем кислотным оранжевым (Orange II). Установлено, что в присутствии избытка *n*-бутиламина в сильнощелочных средах восстановительная активность диоксида тиомочевина в реакции с азокрасителем Orange II возрастает, а стабильность уменьшается. Показано, что при избытке *n*-бутиламина образуется диоксид *N,N'*-ди-*n*-бутилтиомочевина. Синтезирован и выделен в твердом состоянии диоксид *N*-*n*-бутилтиомочевина - продукт взаимодействия диоксида тиомочевина с *n*-бутиламином в кислой среде (рН 5) при молярном соотношении реагентов 1:1. Полученное соединение охарактеризовано методами ИК, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Диоксид *N*-*n*-бутилтиомочевина обладает большей растворимостью в воде, чем исходный диоксид тиомочевина, но меньшей восстановительной активностью по отношению к азокрасителю Orange II при рН 6,9 – 11,8. Высокая восстановительная активность диоксида тиомочевина в щелочных водных растворах обусловлена тем, что в данных условиях он разлагается с образованием активного восстановительного агента - сульфоксилата. Показано, что с ростом рН скорости процесса разложения исследуемых соединений возрастают. Установлено, что диоксид *N*-*n*-бутилтиомочевина более стабилен в щелочных средах по сравнению с диоксидом тиомочевина. На основании данных, полученных ранее и в настоящей работе, предложен следующий ряд уменьшения восстановительной активности диоксидов тиомочевин в сильнощелочных средах: диоксиды *N,N'*-диалкилтиомочевин > диоксид тиомочевина > диоксиды *N*-алкил тиомочевин. Стабильность диоксидов тиомочевин в сильнощелочных водных растворах возрастает в обратной последовательности.*

Ключевые слова: диоксид тиомочевина, *n*-бутиламин, восстановительная активность, азокраситель Orange II

INTERACTION OF THIOUREA DIOXIDE WITH *n*-BUTYLAMINE**S.V. Makarov, A.G. Kiseleva, E.A. Pokrovskaya**

Sergei V. Makarov (ORCID 0000-0002-1919-3813)*, Anastasiya G. Kiseleva (ORCID 0000-0002-2877-7327)

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

E-mail: makarov@isuct.ru*, kiseleva_ag@isuct.ru

Elizaveta A. Pokrovskaya (ORCID 0000-0002-7356-438X)

Department of Technology of Ceramics and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: lispokr@yandex.ru

The influence of n-butylamine on the stability and reducing activity of thiourea dioxide (TDO, aminoiminomethanesulfinic acid, formamidinesulfinic acid) in the reaction with azo dye Orange II has been studied. The addition of an excess of n-butylamine leads to the increase in reducing activity of thiourea dioxide in the reaction with the azo dye Orange II in strongly alkaline solutions, whereas the stability of thiourea dioxide decreases under these conditions. It has been shown that with an excess of n-butylamine, N,N'-di-n-butylthiourea dioxide is formed. N-n-butylthiourea dioxide was synthesized and isolated in the solid state as a product of the reaction of thiourea dioxide with n-butylamine in an acidic medium (pH 5) at a molar ratio of reagents 1:1. This compound was characterized by IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. N-n-butylthiourea dioxide has a higher solubility in water than the thiourea dioxide, but lower reducing activity in the reaction with azo dye Orange II in the range of pH 6.9–11.8. The formation of active reducing agent sulfoxylate in course of TDO decomposition leads to its high reducing activity in alkaline aqueous solutions. It has been shown that the rates of decomposition of the studied compounds increase with increasing pH. It has been established that N-n-butylthiourea dioxide is more stable in alkaline media than thiourea dioxide. Based on the previous data and data obtained in this work the following sequence of reducing activity of thioureas dioxides in strongly alkaline media was proposed: N,N'-dialkylthiourea dioxides > thiourea dioxide > N-alkylthiourea dioxides. The stability of thiourea dioxides in strongly alkaline aqueous solutions increases in reverse order.

Key words: thiourea dioxide, n-butylamine, reducing activity, azo dye Orange II

Для цитирования:

Макаров С.В., Киселёва А.Г., Покровская Е.А. Взаимодействие диоксида тиомочевинны с *n*-бутиламином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6794.

For citation:

Makarov S.V., Kiseleva A.G., Pokrovskaya E.A. Interaction of thiourea dioxide with *n*-butylamine. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6794.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид тиомочевинны (ДОТМ) (NH₂)₂CSO₂ широко используется в различных областях химии и химической технологии: в текстильной промышленности для окрашивания тканей, в органическом синтезе при восстановлении альдегидов, кетонов, нитрозо- и азосоединений [1, 2], при получении сульфонов и сульфонамидов из гетероарил- и арилгалогенидов [3], в синтезе селенида из селенита [4], при создании катализаторов на основе оксида железа (III) [5, 6]. Систему диоксид тиомочевинны – трет-бутилгидропероксид применяют при окислении сульфидов в сульфоксиды и спиртов в соответствующие карбонильные соединения [7, 8]. Диоксид тиомочевинны совместно с пероксидом водорода используют для окисления крахмала [9] и хитозана [10], а также для гидроксирования ку-марина [11]. Для модификации структуры и функциональных свойств целлюлозы применяют систему Fe²⁺ - диоксид тиомочевинны - пероксид водорода [12].

ДОТМ и продукт его окисления – триоксид тиомочевинны (ТОТМ) (NH₂)₂CSO₃ являются прекурсорами в синтезе гуанидинов и гуанидиновых кислот при их взаимодействии с аминокислотами или аминами в щелочных растворах [1, 13-17].

Высокая восстановительная активность ДОТМ в щелочных водных растворах обусловлена тем, что в данных условиях он разлагается с образованием активного восстановительного агента - сульфоксилата SO₂H⁻ (SO₂²⁻) [18]. В кислых и нейтральных водных растворах устойчивость ДОТМ выше, чем в щелочных, однако восстановительная активность и растворимость в воде ниже [1, 2, 19-21]. Для увеличения восстановительной способности и растворимости ДОТМ могут быть использованы аминокислоты [1, 22], моноэтаноламин [22], амины [23], L-цистеин и N-ацетил-L-цистеин [24]. Известно, что реакция аминов с ДОТМ в щелочных средах приводит к образованию гуанидинов [1]. Установлено, однако, что при взаимодействии ДОТМ с аминокислотами и аминами при pH < 7 не происходит отщепления серосодержащего фрагмента, замещение протекает по одной из групп NH₂: при взаимодействии ДОТМ с аминокислотами в присутствии ацетата натрия образуются продукты общей формулы O₂SCNH₂NH(CH₂)_nCOONa, с аминами - NH₂NHRCO₂ (R = алифатический или ароматический радикал) [1]. Однако сведения о влиянии *n*-бутиламина на стабильность и восстановительную активность ДОТМ в водных растворах при различных значениях pH в литературе отсутствуют. Цель настоящей работы – синтез диоксида

N-n-бутилтиомочевины в кислой среде, определение влияния *n*-бутиламина на стабильность и восстановительную активность ДОТМ в реакции с азокрасителем Orange II.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы диоксид тиомочевины (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества 98%), *n*-бутиламин (содержание основного вещества 99,5%), азокраситель кислотный оранжевый (Orange II), в виде его натриевой соли (Sigma-Aldrich, $\geq 85\%$). Другие реактивы имели марку «х.ч.». В экспериментах использовались ацетатный, фосфатный, тетраборатный и карбонатный буферы. Измерения pH проводились на pH-метре ИПЛ 311 с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601/7.

Кинетические эксперименты выполнялись на спектрофотометре Cary 50 в герметичной кварцевой кювете в термостатируемой ячейке, подключенной к термостату LT 100 ($\pm 0,1$ °C). Для создания анаэробных условий содержимое кюветы продували аргоном.

Скорость реакций восстановления азокрасителя Orange II контролировали по изменению оптической плотности при 484 нм. В контрольном опыте было установлено, что *n*-бутиламин не взаимодействует с азокрасителем. Реакцию разложения ДОТМ контролировали по изменению оптической плотности при 269 нм (максимум поглощения ДОТМ).

Синтез диоксида *N-n*-бутилтиомочевины в кислой среде (pH 5) при молярном соотношении ДОТМ : *n*-бутиламин - 1:1 выполнен по методике [1]. Инфракрасные спектры получены на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Avatar 360 FT-IR ESP (Thermo Nicolet, USA) в интервале частот 400...4000 см^{-1} . Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР зарегистрированы на приборе Avance-500 (Bruker, Германия), растворитель - DMSO-d_6 , частоты 500.0 МГц (^1H) и 125.2 МГц (^{13}C).

Диоксид *N-n*-бутилтиомочевины: кристаллы белого цвета.

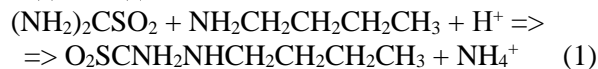
ИК спектр, ν , см^{-1} : 3050-2850 (CH_3 - и $-\text{CH}_2$ -); 1470 (C-H в $-\text{CH}_2$ -); 1000-1100 ($-\text{SO}_2$), 1680 ($-\text{NH}$), 1575, 1680 (C-N).

Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6 , 125.2 МГц), δ , млн.д.: 13,99 (C5); 19,71 (C4); 30,10 (C3); 41,97 (C2); 178 (C1).

Спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 500.0 МГц), δ , млн.д.: 0,86 - 0,89 (3H, т. CH_3); 1,23 - 1,31 (2H, м. CH_2); 1,44-1,50 (м. CH_2); 3,19-3,22 (т. CH_2); 8,95 уш. с. (NH_2); 8,61 уш. с. (NH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов с использованием методов ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии показывают, что при взаимодействии диоксида тиомочевины с *n*-бутиламином при молярном соотношении реагентов 1:1 при $\text{pH} < 7$ замещение на бутильный остаток происходит по одной из аминогрупп диоксида тиомочевины:



О сохранении серосодержащего фрагмента в структуре диоксида *N-n*-бутилтиомочевины свидетельствует присутствие в его электронном спектре поглощения максимума при 269 нм, характерного для связи $-\text{CSO}_2$ в диоксиде тиомочевины. Установлено, что растворимость диоксида *N-n*-бутилтиомочевины выше, чем у исходного ДОТМ (12 и 2,5 г в 100 г воды при 22 °C, соответственно).

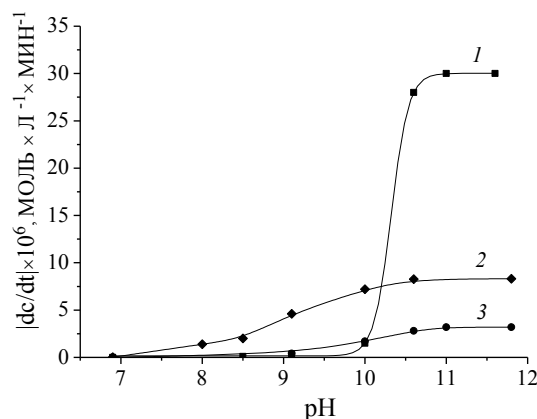


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции диоксида тиомочевины с азокрасителем Orange II с добавкой (1) и без добавки *n*-бутиламина (2) и реакции диоксида *N-n*-бутилтиомочевины с азокрасителем Orange II (3) от pH в анаэробных условиях; $[\text{ДОТМ}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{n-бутиламин}]_0 = 0,1$ моль/л; $[\text{диоксид N-n-бутилтиомочевины}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Orange II}] = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 25 °C

Fig. 1. Dependence of the initial rate of the reaction between thiourea dioxide and azo dye Orange II for thiourea dioxide in the presence (1) or in the absence of *n*-butylamine (2) and the reaction between *N-n*-butylthiourea dioxide and azo dye Orange II (3) on pH under anaerobic conditions; $[\text{TDO}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{n-butylamine}]_0 = 0.1$ M; $[\text{N-n-butylthiourea dioxide}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{Orange II}] = 4.7 \cdot 10^{-5}$ M, 25 °C

Рис. 1 показывает, что диоксид *N-n*-бутилтиомочевины обладает меньшей восстановительной активностью по отношению к азокрасителю Orange II, чем диоксид тиомочевины в диапазоне pH от 6,9 до 11,8. Аналогичная закономерность наблюдалась ранее и для диоксида *N*-ацетаттиомочевины, полученного в результате взаимодействия диоксида тиомочевины с глицином в кислой среде

[22]. Влияние добавок избытка *n*-бутиламина различается в зависимости от величины pH: в сильнощелочных средах (pH 10,6; 11,0 и выше) восстановительная активность диоксида тиомочевины в его присутствии возрастает; а в слабощелочных средах (pH 8,5-10,0) - уменьшается, при этом скорость реакции (на линейном участке кинетической кривой) снижается с ростом концентрации *n*-бутиламина (как показано на рис. 2).

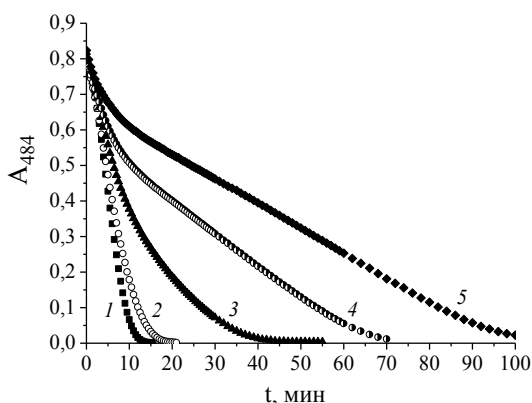


Рис. 2. Изменение оптической плотности при 484 нм во времени при восстановлении азокрасителя Orange II диоксидом тиомочевины с добавкой *n*-бутиламина при различных концентрациях амина: $[n\text{-бутиламин}]_0$, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075; 5 – 0,1. $[\text{Orange II}]_0 = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{ДОТМ}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH = 9,1, 25 °С, анаэробные условия
Fig. 2. Changes in absorbance at 484 nm in the course of reduction of azo dye Orange II by thiourea dioxide with the addition of *n*-butylamine at various concentrations of the amine, $[n\text{-butylamine}]_0$, M: 1 – 0; 2 – 0.025; 3 – 0.05; 4 – 0.075; 5 – 0.1. $[\text{Orange II}]_0 = 4,7 \cdot 10^{-5}$ M; $[\text{TDO}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M; pH = 9.1, 25 °C, anaerobic conditions

Показано, что с ростом pH скорости процесса разложения исследуемых соединений возрастают. Установлено, что диоксид *N-n*-бутилтиомочевины обладает большей стабильностью, чем диоксид тиомочевины, в том числе в щелочных водных растворах (рис. 3). Так, при pH 10,6 константы скорости процесса разложения диоксида *N-n*-бутилтиомочевины и ДОТМ равны $(2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ и $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (25 °С). Рис. 3 показывает, что в щелочных средах, в частности, при pH > 10, диоксид *N-n*-бутилтиомочевины и диоксид тиомочевины разлагаются значительно медленнее, чем диоксид тиомочевины в присутствии избытка *n*-бутиламина. Очевидно, при избытке *n*-бутиламина образуется диоксид не моно-, а *N,N'*-ди-*n*-бутилтиомочевины ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH})_2\text{CSO}_2$. Приведенные данные подтверждают полученные ранее сведения о меньшей стабильности диоксидов *N,N'*-диалкилзамещенных тиомочевин, в частности, диоксида *N,N'*-диметилтиомочевины, по сравнению с диоксидом тиомочевины [1].

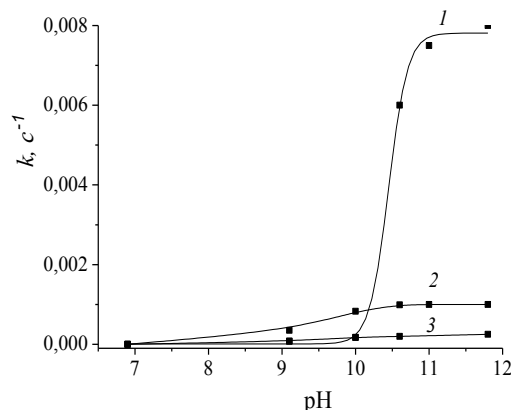


Рис. 3. Зависимость констант скорости реакции разложения диоксида тиомочевины с добавкой *n*-бутиламина (1); диоксида тиомочевины в отсутствие добавок (2) и диоксида *N-n*-бутилтиомочевины (3) от pH в анаэробных условиях. $[\text{ДОТМ}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[n\text{-бутиламин}]_0 = 0,1$ моль/л; $[\text{диоксид } N\text{-}n\text{-бутилтиомочевины}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25 °С
Fig. 3. Dependence of the rate constants of the reaction of decomposition of thiourea dioxide in the presence (1) or in the absence of *n*-butylamine (2) and *N-n*-butylthiourea dioxide (3) on pH under anaerobic conditions; $[\text{TDO}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M; $[n\text{-butylamine}]_0 = 0.1$ M; $[\text{N-n-butylthiourea dioxide}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M, 25 °C

В настоящей работе также было изучено влияние времени предварительной выдержки раствора диоксида тиомочевины с *n*-бутиламином на скорость восстановления азокрасителя Orange II. Перед добавлением раствора Orange II раствор диоксида тиомочевины с *n*-бутиламином выдерживали в течение 90 с (кривая 3 на рис. 4).

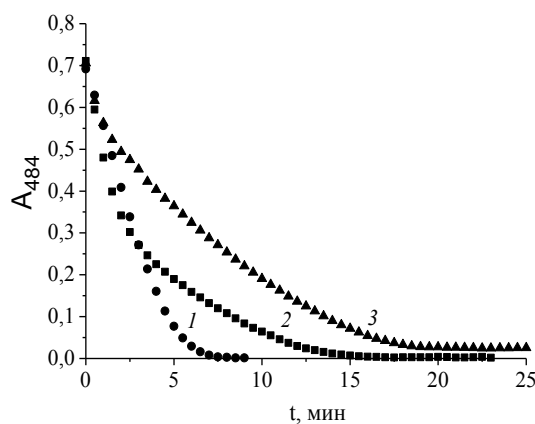


Рис. 4. Изменение оптической плотности при 484 нм во времени при восстановлении азокрасителя Orange II диоксидом тиомочевины без добавок (1) и с добавкой *n*-бутиламина (2, 3) в анаэробных условиях. Для получения кривой 3 раствор диоксида тиомочевины выдержали с *n*-бутиламином в течение 90 с до введения раствора Orange II. $[\text{ДОТМ}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[n\text{-бутиламин}]_0 = 0,1$ моль/л; pH = 10,0, 25 °С
Fig. 4. Changes in absorbance at 484 nm in the course of reduction of azo dye Orange II by thiourea dioxide in the absence (1) and in the presence of *n*-butylamine (2, 3) under anaerobic conditions. Curve 3 was obtained under conditions of preliminary holding of a solution of thiourea dioxide with *n*-butylamine for 90 s before adding of Orange II solution. $[\text{TDO}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M; $[n\text{-butylamine}]_0 = 0.1$ M; pH = 10.0, 25 °C

Рис. 4 показывает, что в случае предварительной выдержки раствора, содержащего ДОТМ и *n*-бутиламин, наблюдается снижение скорости восстановления красителя в начальный период времени (в течение первых 5 мин), поскольку в данных условиях образуется продукт их взаимодействия, обладающий меньшей восстановительной активностью при рН 10,0, чем ДОТМ. Необходимо отметить, что предварительная выдержка раствора диоксида тиомочевины с глицином не влияла на скорость восстановления азокрасителя [22].

В результате может быть предложен следующий ряд уменьшения восстановительной активности в сильнощелочных средах: диоксиды N,N'-диалкилтиомочевин > диоксид тиомочевины > диоксиды N-алкил тиомочевин. Стабильность диоксидов тиомочевин в сильнощелочных водных растворах возрастает в обратной последовательности.

ВЫВОДЫ

Установлено, что продукт взаимодействия диоксида тиомочевины с *n*-бутиламином в кислой среде при молярном соотношении реагентов 1:1 – диоксид N-*n*-бутилтиомочевины обладает большей растворимостью в воде и стабильностью в водных растворах, но меньшей восстановительной активностью в реакции с красителем Orange II, чем ди-

оксид тиомочевины. В присутствии избытка *n*-бутиламина в сильнощелочных средах восстановительная активность диоксида тиомочевины в реакции с красителем Orange II возрастает, а стабильность уменьшается, что свидетельствует об образовании диоксида N,N'-диалкилзамещенной тиомочевины при избытке амина.

Рассмотренный в настоящей работе метод получения диоксида N-*n*-бутилтиомочевины из диоксида тиомочевины может служить удобной альтернативой известному методу синтеза диоксидов замещенных тиомочевин по реакции соответствующей тиомочевины с пероксидом водорода [1].

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.

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

1. **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.
2. **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 44. P. 14164-14176. DOI: 10.1002/chem.201403453.
3. **Ye S., Li Y., Wu J., Li Z.** Thiourea dioxide as a source of sulfonyl groups: photoredox generation of sulfones and sulfonamides from heteroaryl/aryl halides. *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 2489-2492. DOI: 10.1039/c9cc00008a.
4. **Макаров С.В., Молодцов П.А., Деревеньков И.А., Найденко Е.В.** Взаимодействие селенита натрия с гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6442.
5. **Azarifar D., Ghaemi M.** Thiourea dioxide-grafted γ -Fe₂O₃/HAp magnetic nanoparticles: efficient, green and reusable nanocatalyst for synthesis of pyranopyridine derivatives. *Appl. Organometal. Chem.* 2017. V. 31. N 12. P. e3834-e3847. DOI: 10.1002/aoc.3834.
6. **Zolfigol M.A., Navazeni M., Yarie M., Ayazi-Nasrabadi R.** Application of biologically-based nanomagnetic catalyst in the synthesis of bis-pyrazols and pyrano[3,2-c]pyrazoles. *Appl. Organometal. Chem.* 2016. V. 31. N 6. P. e3633-e3638. DOI: 10.1002/aoc.3633.

REFERENCES

1. **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.
2. **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 44. P. 14164-14176. DOI: 10.1002/chem.201403453.
3. **Ye S., Li Y., Wu J., Li Z.** Thiourea dioxide as a source of sulfonyl groups: photoredox generation of sulfones and sulfonamides from heteroaryl/aryl halides. *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 2489-2492. DOI: 10.1039/c9cc00008a.
4. **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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6442.
5. **Azarifar D., Ghaemi M.** Thiourea dioxide-grafted γ -Fe₂O₃/HAp magnetic nanoparticles: efficient, green and reusable nanocatalyst for synthesis of pyranopyridine derivatives. *Appl. Organometal. Chem.* 2017. V. 31. N 12. P. e3834-e3847. DOI: 10.1002/aoc.3834.
6. **Zolfigol M.A., Navazeni M., Yarie M., Ayazi-Nasrabadi R.** Application of biologically-based nanomagnetic catalyst in the synthesis of bis-pyrazols and pyrano[3,2-c]pyrazoles. *Appl. Organometal. Chem.* 2016. V. 31. N 6. P. e3633-e3638. DOI: 10.1002/aoc.3633.

7. Verma S., Kumar S., Jain S.L., Sain B. Thiourea dioxide promoted efficient organocatalytic one-pot synthesis of a library of novel heterocyclic compounds. *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 20. N 9. P. 6943-6948. DOI: 10.1039/c1ob05818e.
8. Kumar S., Verma S., Kumar S., Jain S.L., Sain B. Thiourea Dioxide (TUD): A Robust Organocatalyst for Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with TBHP under Mild Reaction Conditions. *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. N 26. P. 3393-3396. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.04.088.
9. Покровская Е.А., Макаров С.В., Аманова А.В., Кудрик Е.В. Получение модифицированного крахмала с использованием системы пероксид водорода – диоксид тиомочевинны. *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. Вып. 11. С. 1416-1419. DOI: 10.1134/S1070427219110077.
10. 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.
11. Молодцов П.А., Макарова А.С., Макаров С.В., Кузнецова А.А., Койфман О.И. Взаимодействие диоксида тиомочевинны и пероксида водорода с кумарином. *Журн. общей химии.* 2018. Т. 88. № 6. С. 905-908. DOI: 10.1134/S1070363218060063.
12. Guo L., Li D., Lennholm H., Zhai H., Ek M. Structural and functional modification of cellulose nanofibrils using graft copolymerization with glycidyl methacrylate by Fe²⁺ - thiourea dioxide – H₂O₂ redox system. *Cellulose.* 2019. V. 26. N 8. P. 4853-4864. DOI: 1007/s10570-019-02411-2.
13. Jursic B.S., Neumann D., McPherson A. Preparation of n-formamidinylamino acids from amino and formamidinesulfonic acids. *Synthesis.* 2000. V. 2000. N 12. P. 1656-1658. DOI: 10.1055/s-2000-8201.
14. Shallu S.M.L., Singh J. First total synthesis of a guanidine alkaloid Nitensidine D using immobilized ionic liquid, microwaves and formamidinesulfonic acid. *J. Chem. Sci.* 2014. V. 126. N 6. P. 1869-1874. DOI: 10.1007/s12039-014-0723-8.
15. Alonso-Moreno C., Antinolo A., Carrillo-Hermosilla F., Otero A. Guanidines: from classical approaches to efficient catalytic syntheses. *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 43. P. 3406-3425. DOI: 10.1039/C4CS00013G.
16. Berlinck R.G.S., Trindade-Silva A.E., Santos M.F.C. The chemistry and biology of organic guanidine derivatives. *Nat. Prod. Rep.* 2012. V. 29. P. 1382-1406. DOI: 10.1039/C2NP20071F.
17. Berlinck R.G.S., Romminger S. The chemistry and biology of guanidine natural products. *Nat. Prod. Rep.* 2016. V. 33. P. 456-490. DOI: 10.1039/C5NP00108K.
18. Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S. Reactivity of small oxoacids of sulfur. *Molecules.* 2019. V. 24. N 15. P. 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
19. Shao J., Liu X., Makarov S.V., Pei K. TDO structure investigation in aqueous solution by TOF-MS, Raman and quantum chemistry calculations. *J. Sulfur Chem.* 2019. V. 40. N 4. P. 426-434. DOI: 10.1080/17415993.2019.1598411.
20. Zhou L., Shan J., Liu X., Shao J. Study of the application of modified thiourea dioxide discharge agent in D5 non-aqueous medium. *Color. Technol.* 2015. V. 131. N 2. P. 149-156. DOI: 10.1111/cote.12129.
21. Поленов Ю.В., Шестаков Г.А., Егорова Е.В. Кинетическая модель разложения диоксида тиомочевинны в водных растворах различной кислотности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 87-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5835.
7. Verma S., Kumar S., Jain S.L., Sain B. Thiourea dioxide promoted efficient organocatalytic one-pot synthesis of a library of novel heterocyclic compounds. *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 20. N 9. P. 6943-6948. DOI: 10.1039/c1ob05818e.
8. Kumar S., Verma S., Kumar S., Jain S.L., Sain B. Thiourea Dioxide (TUD): A Robust Organocatalyst for Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with TBHP under Mild Reaction Conditions. *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. N 26. P. 3393-3396. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.04.088.
9. Pokrovskaya E.A., Makarov S.V., Amanova A.V., Kudrik E.V. Production of Modified Starch Using System Hydrogen Peroxide – Thiourea Dioxide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 11. P. 1513-1516. DOI: 10.1134/S1070427219110077.
10. 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.
11. Molodtsov P.A., Makarova A.S., Makarov S.V., Kuznetsova A.A., Koifman O.I. Reaction of thiourea dioxide and hydrogen peroxide with coumarin. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 6. P. 1086-1089. DOI: 10.1134/S1070363218060063.
12. Guo L., Li D., Lennholm H., Zhai H., Ek M. Structural and functional modification of cellulose nanofibrils using graft copolymerization with glycidyl methacrylate by Fe²⁺ - thiourea dioxide – H₂O₂ redox system. *Cellulose.* 2019. V. 26. N 8. P. 4853-4864. DOI: 1007/s10570-019-02411-2.
13. Jursic B.S., Neumann D., McPherson A. Preparation of n-formamidinylamino acids from amino and formamidinesulfonic acids. *Synthesis.* 2000. V. 2000. N 12. P. 1656-1658. DOI: 10.1055/s-2000-8201.
14. Shallu S.M.L., Singh J. First total synthesis of a guanidine alkaloid Nitensidine D using immobilized ionic liquid, microwaves and formamidinesulfonic acid. *J. Chem. Sci.* 2014. V. 126. N 6. P. 1869-1874. DOI: 10.1007/s12039-014-0723-8.
15. Alonso-Moreno C., Antinolo A., Carrillo-Hermosilla F., Otero A. Guanidines: from classical approaches to efficient catalytic syntheses. *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 43. P. 3406-3425. DOI: 10.1039/C4CS00013G.
16. Berlinck R.G.S., Trindade-Silva A.E., Santos M.F.C. The chemistry and biology of organic guanidine derivatives. *Nat. Prod. Rep.* 2012. V. 29. P. 1382-1406. DOI: 10.1039/C2NP20071F.
17. Berlinck R.G.S., Romminger S. The chemistry and biology of guanidine natural products. *Nat. Prod. Rep.* 2016. V. 33. P. 456-490. DOI: 10.1039/C5NP00108K.
18. Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S. Reactivity of small oxoacids of sulfur. *Molecules.* 2019. V. 24. N 15. P. 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
19. Shao J., Liu X., Makarov S.V., Pei K. TDO structure investigation in aqueous solution by TOF-MS, Raman and quantum chemistry calculations. *J. Sulfur Chem.* 2019. V. 40. N 4. P. 426-434. DOI: 10.1080/17415993.2019.1598411.
20. Zhou L., Shan J., Liu X., Shao J. Study of the application of modified thiourea dioxide discharge agent in D5 non-aqueous medium. *Color. Technol.* 2015. V. 131. N 2. P. 149-156. DOI: 10.1111/cote.12129.
21. Polenov Yu.V., Shestakov G.A., Egorova E.V. Kinetic model of thiourea dioxide decomposition in aqueous solutions of different acidity. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 12. P. 87-93 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5835.

22. **Макаров С.В., Кузнецова А.А., Сальников Д.С., Киселева А.Г.** Влияние глицина и моноэтаноламина на стабильность и восстановительную активность диоксида тиомочевины в водных растворах. *Журн. общ. химии*. 2018. Т. 88. № 4. С. 561-565. DOI: 10.1134/S1070363218040060.
23. **Макаров С.В., Терская И.Н., Кудрик Е.В., Давыдов К.А.** Взаимодействие диоксидов тиомочевин с аминами. *Журн. общ. химии*. 2004. Т. 74. № 9. С. 1491-1494. DOI: 10.1007/s11176-005-0015-6.
24. **Макаров С.В., Покровская Е.А., Сальников Д.С., Аманова А.В.** Влияние L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина на восстановительную активность диоксида тиомочевины в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 4-10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6257.
22. **Makarov S.V., Kuznetsova A.A., Salnikov D.S., Kiseleva A.G.** Effect of glycine and monoethanolamine on the stability and reductive activity of thiourea dioxide in aqueous solutions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 4. P. 646-649. DOI: 10.1134/S1070363218040060.
23. **Makarov, S.V., Kudrik, E.V., Terskaya, I.N., Davydov K.A.** Reaction of thiourea dioxides with amines. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. V. 74. N 9. P. 1383-1385. DOI: 10.1007/s11176-005-0015-6.
24. **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.

*Поступила в редакцию 26.12.2022
Принята к опубликованию 18.01.2023*

*Received 26.12.2022
Accepted 18.01.2023*