

**ПРИМЕНЕНИЕ АНИОН-РАДИКАЛОВ СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СЕРЫ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

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

Елена Дмитриевна Дмитриева (ORCID 0000-0001-6408-5873) *, Павел Владимирович Оськин (ORCID 0000-0001-9308-6496), Алина Александровна Ковалева (ORCID 0000-0002-2520-9471), Кристина Викторовна Осина (ORCID 0000-0001-7811-5025)

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

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

Исследование реакций с участием анион-радикалов серы в органическом синтезе стало областью активных исследований в последние несколько лет. Особый интерес вызывает роль полисульфидных радикалов в электрохимических процессах литий-серных (Li-S) аккумуляторов. Исследование механизмов этих реакций имеет решающее значение для повышения производительности Li-S аккумуляторов. С целью обобщения и анализа наиболее актуальных литературных данных в обзоре представлены сведения по вопросам применения и изучения анион-радикалов серы в органическом синтезе и методах определения форм серы. Мы классифицировали и подробно обсудили спектры различных форм серы в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. В статье описаны выбор растворителя, корреляция между свойствами растворителей, влияние природы растворителя на сдвиг полос поглощения частиц серы и на устойчивость анион-радикала, идентификация форм серы в ультрафиолетовой и видимой области спектра и возможность стабилизации анион-радикалов за счет комплексообразования с краун-эфирами. Полосы поглощения для S₂₂-, S₃₂-, S₅₂-, S₇₂- сильно перекрываются с полосами поглощения других частиц, и имеют при этом более низкую интенсивность, что приводит к разным выводам относительно распределения полисульфидов и разных форм серы в водной среде. Представленные в обзоре данные имеют прикладное значение, вносят вклад в понимание применения анион-радикалов серы в органическом синтезе и могут быть использованы для выбора метода определения форм серы и растворителя. Данная обзорная статья может быть интересной специалистам, занимающимся в данной области, и поможет спланировать исследования по изучению форм серы и интерпретации спектров различных форм серы.

Ключевые слова: сера, метод определения форм серы, спектры поглощения форм серы, применение анион-радикалов серы

Для цитирования:

Дмитриева Е.Д., Оськин П.В., Ковалева А.А., Осина К.В. Применение анион-радикалов серы в органическом синтезе. Определение форм серы спектральными методами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 6–18. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6875.

For citation:

Dmitrieva E.D., Oskin P.V., Kovaleva A.A., Osina K.V. Application of sulfur radical anions in organic synthesis. Determination of forms of sulfur. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 6–18. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6875.

APPLICATION OF SULFUR RADICAL ANIONS IN ORGANIC SYNTHESIS. DETERMINATION OF FORMS OF SULFUR

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

Elena D. Dmitrieva (ORCID 0000-0001-6408-5873) *, Pavel V. Oskin (ORCID 0000-9308-6496), Alina A. Kovaleva (ORCID 0000-0002-2520-9471), Kristina V. Osina (ORCID 0000-0001-7811-5025)

Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Tula State University, Lenina st., 92, Tula, 300012, Russia

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

The study of reactions involving sulfur anion radicals in organic synthesis has become an area of active research in the last few years. The role of polysulfide radicals in the electrochemical processes of lithium-sulfur (Li-S) batteries has been particularly discussed. Understanding the pathways of the electrochemical reactions is crucial for improving the performance of Li-S batteries. In order to summarize and analyze the most relevant literature data, the review presents information on the application and study of sulfur anion radicals in organic synthesis and methods for the determination of sulfur forms. We have classified and discussed in detail the spectra of various forms of sulfur in the ultraviolet and visible ranges. The article describes the choice of solvent, the correlation between the properties of solvents, the influence of the nature of the solvent on the absorption band shift of sulfur particles and on the stability of the anion radical, the identification of sulfur forms in the ultraviolet and visible spectrum regions, and the possibility of stabilizing anion radicals by complexation with crown ethers. The absorption bands for S₂₂⁻, S₃₂⁻, S₅₂⁻, S₇₂⁻ strongly overlap with other particles while having lower intensities, leading to different conclusions regarding the distribution of polysulfides and different forms of sulfur in aqueous media. The data presented in the review have an applied meaning, contribute to the understanding of the application of sulfur anion radicals in organic synthesis and can be used for the choice of method for the determination of sulfur forms and solvent. This review article may be of interest to specialists in the field and will help to plan studies on the study of sulfur forms and the interpretation of spectra of different sulfur forms.

Key words: sulfur, methods of determining the forms of sulfur, absorption spectra of sulfur forms, application of sulfur radical anions

ВВЕДЕНИЕ

Элементарная сера и многие ее неорганические производные играют важную роль в био-, гео- и космосфере [1], поэтому исследование поведения форм данного химического элемента при различных условиях представляет большой интерес. Для решения этой задачи используются следующие методы: спектроскопия тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей [2], рентгеновская дифракция [3], масс-спектрометрия [4], ЯМР-спектроскопия [5-10], ЭПР-спектроскопия, КР-спектроскопия [11, 12], циклическая вольтамперометрия [13-15], а также спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области. Наиболее распространенным и доступным методом является спектроскопия в ультрафиолетовой (190-400 нм) и ви-

димой (400-700 нм) областях. Однако интерпретация получаемых результатов затруднена из-за противоречивых данных о характеристических полосах поглощения различных форм серы. По свойствам и применению серы был составлен ряд обзоров [1, 16-20], но в них уделено мало внимания вопросам применения анион-радикалов данного элемента в органическом синтезе, несмотря на повышенный интерес исследователей к этой области в последние несколько лет. Данная обзорная статья написана для восполнения этих пробелов.

ПРИМЕНЕНИЕ АНИОН-РАДИКАЛОВ СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Щелочные растворы серы в полярных апротонных растворителях, в которых образуется анион-радикал S₃⁻ [21, 22], нашли широкое приме-

нение для синтеза целого ряда органических тиопроизводных и для обнаружения следовых количеств воды в органических растворителях. Первая работа, в которой было описано использование этой частицы, содержала исследование тиолирования норборена серой в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии аммиака [23]. Затем, в 2014 году авторы исследования [24] предложили использовать трисульфид анион-радикал для синтеза производных тиофена из ароматических диенов. В дальнейшем методика синтеза была улучшена [25, 26], и было предложено использовать в качестве прекурсоров другие соединения [27-35]. Радикал $S_3^{\cdot-}$ применяют также для синтеза гетероциклических систем [36-42] и тиопроизводных [43, 44]. Возможно участие анион-радикалов серы при тиолировании фенолов элементарной серой [45], и при окислительном тиолировании фенолов [46].

Во всех случаях реакция протекает в мягких условиях и с большими выходами, часто за короткий промежуток времени. Используемые реагенты – диметилформамид, сера, щелочь, полисульфид калия, дешевы и безопасны в использовании. Альтернативные методы получения описанных соединений, как правило, немногочисленны, многостадийны и требуют жестких условий и труднодоступных реагентов. Для доказательства наличия анион-радикалов серы в приведенных работах использованы методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и УФ-спектроскопии.

Анион-радикалы серы могут участвовать в процессах фотоиндуцированного катализа, причем для их активации необходимо использовать видимое излучение. В работах [47, 48] на основании данных циклической вольтамперометрии и спектроскопии в УФ и видимой области рассматриваются фотокаталитические свойства ионов $S_3^{\cdot-}$ и S_4^{2-} , образующихся при растворении полисульфида калия в диметилсульфоксиде (ДМСО). Данная система используется для генерации свободных радикалов из арилгаллогенидов с последующим образованием биариллов. По такому же принципу было проведено фотоиндуцированное аминирование электронодефицитных алкенов [49] и алкилирование α -вторичных бензиламинов арилнитрилами и арилкетонами [50]. В работе [51] в качестве катализатора окисления терминальных алкенов до карбонильных соединений используется смесь хлорного железа с сульфидом натрия, содержащая анион-радикалы серы.

Одним из основных направлений, для которых важно изучать различные формы серы и равновесия между ними, является разработка литий-

сульфидных батарей. Следует отметить, что большая доля всех работ, посвященных изучению восстановления и диспропорционирования серы, связана именно с данной тематикой. В обзоре не рассматривается данная область химии серы, так как по этой тематике существует исчерпывающий обзор [20].

ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРЫ

Изучение формообразования серы представляет большой интерес для геохимии и минералогии. Известно, что анион-радикал $S_3^{\cdot-}$ синий, а молекула S_4 красный хромофор лазуритов и содалитов [18, 19, 52-57]. Эти же частицы являются причиной окраски ультрамариновых пигментов [58-67], а также участвуют в процессах фотолуминесценции алюмосиликатов [68-70].

При температуре выше 100 °С и повышенном давлении в водных растворах присутствуют полисульфид-ионы и анион-радикалы в высоких концентрациях [71]. Показано, что растворимые комплексы $S_3^{\cdot-}$ с золотом, платиной и молибденом являются одной из основных форм существования данных элементов в гидротермальных флюидах [72-75], и именно за счет этих форм происходит транспорт золота, платины и молибдена в земной коре. Видообразование и концентрация серы во флюидах играют решающую роль в процессах сульфирования нефти [76-78] и образовании сульфидных минералов [79-83].

Интерпретация спектров различных форм серы в ультрафиолетовом и видимом диапазонах представляет собой трудоемкую задачу. Полосы поглощения находятся очень близко и зачастую перекрываются [84], кроме того, каждая частица имеет несколько полос поглощения. Возможен сдвиг полос поглощения вследствие неполной диссоциации солей (табл. 1).

В работе [126] показано, что чем полнее диссоциирован длинноцепочечный полисульфид, тем в более длинноволновой области находится максимум поглощения. Эту закономерность можно проследить на примере иона S_8^{2-} . В диметилформамиде (ДМФ) и ДМСО происходит более полная диссоциация солей за счет образования прочных сольватных комплексов [127], чем в ацетонитриле и диметиловом эфире (ДМЭ), что приводит к bathochromному сдвигу полос поглощения.

В связи с тем, что возможно получить индивидуальные растворы молекулярной серы, сульфид и гидросульфид-анионов, их полосы поглощения определить достаточно легко. Элементарная

Таблица 1

Полосы поглощения форм серы в УФ и видимой области спектра
Table 1. Absorption bands of sulfur forms in the UV and visible region of the spectrum

Вид	Растворитель	Длина волны λ , нм	Ист.
1	2	3	4
S ₈	-	285	[19]
	Тетрагидрофуран	265	[85]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	265	[86]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	270, 280	[87]
	Этанол	264	[88]
	Вода+циклодекстран	263	[89]
	Вода	263	[90]
	Вода+Triton X-100	325	[90]
	Вода+кукурбитурилы	263	[91]
S ₃	Циклопентан	400	[19]
	Алюмосиликат	525	[59,102]
	Циклопентан	530	[19]
HS ⁻	Вода	229	[92, 93]
	Вода	230	[94,95]
S ²⁻	Алюмосиликат	400	[54,56]
	Вода	250	[92]
	Вода	244	[93]
	Диметилформамид	250	[96]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	255, 245, 282	[90]
S ₂ ²⁻	Вода	277-358	[95]
	Диметилформамид	280	[96]
S ₃ ²⁻	Вода	417	[95]
	Вода	270, 362	[105]
	Диметилформамид	330	[101]
	Диметилформамид	430	[22]
	Диметилсульфоксид	273	[47]
	Диметилсульфоксид	260-270	[13]
	Диметилсульфоксид	270	[103]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	340	[91]
	Диметилформамид	334	[96]
S ₄ ²⁻	Вода	269-303	[105]
	Диметилформамид	420	[96]
	Диметилсульфоксид	420	[15]
	Диметилсульфоксид	420, 325	[103]
	Диметилсульфоксид	436, 333	[47]
	Диметилсульфоксид	420, 310-320	[13]
	Диметилсульфоксид	305	[104]
	Диметилформамид + Диметилсульфоксид	435	[116]
	1,3-диоксолан + Диметоксиэтан	420, 320	[103]
	Ацетонитрил	425	[118]
	Ацетонитрил	430	[109]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	420	[91]

1	2	3	4
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	425	[90]
	Бис-(трифторметан)-сульфонамид лития	420	[115]
	1-бутил-3-метилимидазолия дицианамид	440	[117]
S ₅ ²⁻	Диметилформамид	435	[96]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	450	[91]
S ₆ ²⁻	Вода	460, 350	[90]
	Диметилформамид	450, 340	[96]
	Диметилформамид	480	[22]
	Диметилформамид	460	[96, 99]
	Диметоксиэтан	400	[102]
	Диметилацетамид	450-460	[108]
	Диметилсульфоксид	475, 336	[104]
	Диметилсульфоксид	450, 340	[13]
	Диметилсульфоксид	475, 350	[103]
	Диметилсульфоксид	320	[106]
	N-метилпирролидон	350	[106]
	1,3-диоксолан + Диметоксиэтан	470, 350	[103]
	Ацетонитрил	450, 340	[109]
	NH _{3ж.}	450	[110]
	NH _{3ж.}	440, 330	[111]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	350	[91]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	332	[90]
Диэтилфосфат трибутилэтилфосфония	485	[113]	
Бис-(трифторметан)-сульфонамид лития	470	[115]	
1-бутил-3-метилимидазолия дицианамид	460, 350	[117]	
S ₇ ²⁻	Диметилформамид	470	[96]
S ₈ ²⁻	Диметилформамид	355, 490	[96]
	Диметилформамид	500	[22]
	Диметилформамид	490	[95]
	Диметилформамид	505	[102]
	Диметилформамид	505, 360	[125]
	Диметилформамид	480-498	[14]
	Диметилсульфоксид	492	[15]
	Диметилсульфоксид	490, 355	[125]
	Диметилсульфоксид	500	[104]
	Диметилсульфоксид	380, 490	[13]
	Диметилформамид + Диметилсульфоксид	505	[116]
	Тетрагидрофуран + Диметилсульфоксид	492	[107]
	1,3-диоксолан + Диметоксиэтан	560	[103]
	Диметоксиэтан	430	[102]
	Диметилацетамид	518, 365	[108]
	Ацетонитрил	480, 350	[109]

Продолжение таблицы

Вид	Растворитель	Длина волны λ , нм	Ист.
1	2	3	4
	Бис-(трифторметан)-сульфонамид лития	560	[115]
S_2^-	Алюмосиликат	420	[102]
	Алюмосиликат	385	[59]
	Алюмосиликат	395	[65]
	Алюмосиликат	370	[64]
	KI	400	[97]
	LiCl+KCl ж.	400	[98]
	Гексаметиленфосфортриамид	333	[95]
S_3^-	Алюмосиликат	600	[54,56, 64]
	Алюмосиликат	595	[59,65]
	Вода	595	[100]
	Диметилформаид	600	[101, 96]
	Диметилформаид	617	[14, 29, 95]
	Диметилформаид	618	[102]
	Диметилсульфоксид	617	[103]
	Диметилсульфоксид	616	[104]
	Диметилсульфоксид	618	[15]
	Диметилсульфоксид	605-610	[13]
	Диметилсульфоксид	620	[106]
	Тетрагидрофуран + диметилсульфоксид	618	[107]
	Диметоксиэтан	610	[102]
	1,3-диоксолан + диметоксиэтан	620	[106]
	N-метилпирролидон	620	[106]
	Димилацетамид	618	[110]
	Тетрагидрофуран	618	[107]
	Ацетонитрил	613	[109]
	NH _{3ж.}	610	[110,111]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	616	[91]
	Триэтиленгликоля диметиловый эфир	615	[90]
	Гексаметиленфосфортриамид	620	[112]
	Диэтилфосфат трибутилэтилфосфония	616	[113]
	Расплав KSCN	588	[114]
	Бис-(трифторметан)-сульфонамид лития	617	[115]
	1-бутил-3-метилимидазолия дидицианамид	620	[117]
S_4^-	Диметилформаид	770	[96]
	Диметилсульфоксид	770	[13]
HSO_3^-	Вода	190	[119,120]
	Вода	218	[119]
SO_3^{2-}	Вода	192	[121]
	Вода	215	[120]
$S_2O_3^{2-}$	Вода	214	[122]

1	2	3	4
	Вода	218	[94]
	Вода	218	[123]
	Ацетонитрил	260	[123]
	Этиленгликоль	245	[123]
	Метанол	250	[123]
$S_2O_4^{2-}$	Вода	317	[121]
$S_2O_5^{2-}$	Вода	255-256	[119,120, 124]
$S_3O_6^{2-}$	Вода	195	[121]
	Вода	190	[122]
$S_4O_6^{2-}$	Вода	216	[121]
	Вода	214	[122]
$S_5O_6^{2-}$	Вода	214	[121]
	Вода	210	[122]
$S_6O_6^{2-}$	Вода	217	[121]
	Вода	215	[122]
SO_2^-	Вода	365	[120]
1	2	3	4
	Вода	313	[149]
SO_3^-	Вода	255	[120]
SO_4^-	Вода	450	[120]
$S_2O_2^-$	Вода	280	[120]
$S_2O_3^-$	Вода	380	[120]

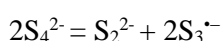
сера существует в виде линейных или кольцевых молекул с различным числом атомов [23], но наиболее распространенной формой является S_8 . Данная частица в растворенной форме имеет полосу поглощения около 265 нм, которая практически не подвержена сольватохромному эффекту, использование некоторых неионогенных ПАВ, таких как Triton X-100, может приводить к значительному батохромному сдвигу [90]. В работе [87] приводится значение максимума поглощения 280 нм, однако, по-видимому, эта полоса соответствует поглощению элементарной серы в отсутствие растворителя [19]. Авторы ссылаются на предыдущие публикации [85, 88], однако там указана полоса поглощения 265 нм.

В ряде работ [92, 93] указывается, что анион S_2^- в водном растворе имеет полосу поглощения 250 нм, однако на основании данных КР-спектроскопии, представленных в статье [128], можно утверждать, что эта форма серы отсутствует в водных растворах и сомнительно ее существование в неводных средах, а полоса 250 нм соотносится с гидросульфид-ионом.

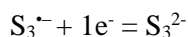
Расчетными методами показано, что полосы поглощения S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_5^{2-} , S_7^{2-} сильно перекрываются с другими частицами, имея при этом более низкую интенсивность [84]. При электрохимическом восстановлении серы в ДМФ [101] и

ДМСО [13], а также при растворении LiS_8 в диметилевого эфира тетраэтиленгликоля (ТЭГДМЕ) [91] появляющиеся вначале полосы поглощения 617, 470, 450 и 280 нм с течением времени снижают свою интенсивность, тогда как другие полосы – 340, 265 нм, растут. В работе [129] расчетными методами показано, что с ростом длины цепи полисульфида уменьшается энергия поглощаемого им излучения – длина волны максимума поглощения возрастает. Детальное рассмотрение процессов диссоциации полисульфидов позволит более точно соотнести их полосы поглощения.

Одновременное уменьшение полосы 420 нм и рост полос 600 и 280 нм авторы [101] объясняют реакцией:



Это позволяет соотнести полосу 280 нм с ионом S_2^{2-} , которая коррелирует с расчетными спектрами, из которых видно, что полосы поглощения S_8 и S_2^{2-} совпадают, хотя интенсивность поглощения аниона много меньше, чем у нейтральной молекулы [84]. Авторы работы [84] отмечают, что при потенциале -1,72 В происходит исчезновение полосы поглощения 600 нм (S_3^{-}) и возникновение полосы поглощения 330 нм (S_3^{2-}), что обусловлено реакцией:



Отнесение полосы поглощения 260-270 нм к иону S_3^{2-} в работе [13] ошибочно, авторы обосновывают данное соотношение высокой степенью восстановленности частицы, поглощающей при данной длине волны. Полосы 417 нм [98] и 430 нм [22] следует отнести к иону S_4^{2-} , ошибочная интерпретация объясняется несовершенством старого оборудования.

Для иона S_4^{2-} в ряде исследований приводятся две полосы поглощения 300-330 и 420-440 нм. Использование полосы поглощения 300-330 нм не оправдано, так как она перекрывается со спектром иона S_3^{2-} . Отнесение полосы поглощения 435-450 к иону S_5^{2-} мало обосновано [91, 101]. Нет причин считать возможным определение этой частицы с помощью спектроскопии в УФ и видимой области.

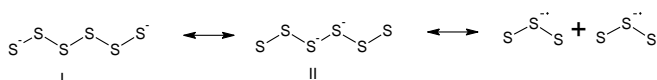
Анион S_6^{2-} имеет 2 полосы поглощения 450 и 340 нм. Наибольшее значение имеет полоса 450 нм, так как она не перекрывается со спектрами короткоцепочечных полисульфидов. Отклонение в большую сторону может быть связано с поглощением иона S_7^{2-} , ошибочно принимаемом за S_6^{2-} . Так было показано, что при снижении окислительно-восстановительного потенциала наблюдается сдвиг полосы поглощения 490 нм (S_8^{2-}) до 470 нм, а затем

до 450 нм [14, 101], что объясняется последовательным восстановлением S_8^{2-} до S_7^{2-} и S_6^{2-} . Полосу поглощения 470 нм следует отнести к иону S_7^{2-} .

Ион S_8^{2-} имеет полосы поглощения 500 и 350 нм. Показано, что они одновременно возникают в самом начале электрохимического восстановления серы в растворе ДМСО [13], что обосновывает их соотношение с S_8^{2-} . При остановке электролиза интенсивность полосы 490 нм падает быстрее, чем для 350 нм [101]. Сульфид-ионы с длиной цепи более 4 могут существовать в растворе в двух формах: циклической и линейной, причем для S_8^{2-} циклическая форма более устойчива [130, 131]. В процессе электролиза равновесие будет сдвинуто в сторону образования линейной формы за счет ее расходования в дальнейших реакциях. После остановки восстановления серы доминирующей формой вновь станет циклическая, поэтому она будет иметь наиболее интенсивную полосу поглощения. Таким образом, при 490 нм свет поглощает линейная форма S_8^{2-} , тогда как при 350 – циклическая.

Спектральных данных для анион-радикалов серы меньше, чем для анионов. Это связано с малым временем жизни большинства этих частиц, ввиду их низкой стабильности [132, 133]. В литературе упоминаются полосы поглощения S_2^{-} , S_3^{-} , S_4^{-} . Анион-радикал S_2^{-} устойчив в кристаллической решетке алюмосиликатов [59, 64, 65, 84], где он замещает хлорид-ион, иодиде калия [92], а также в расплаве хлоридов калия и лития [93], поэтому можно сделать вывод о том, что стабилизация данной частицы скорее всего связана со взаимодействием с галогенид-ионом. Обнаружение данной частицы в растворе тетрасульфида натрия в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) [94] вызывает серьезные сомнения, так как полоса поглощения 333 нм сильно отличается как от экспериментальных (400 нм), так и от расчетных [134] (408 нм) данных, приведенных в других работах, что было отмечено самими авторами. Данная полоса поглощения скорее относится к S_3^{2-} . Анион-радикал S_4^{-} упоминается лишь в двух работах [13, 101], принадлежащих одним и тем же авторам, поэтому его спектрофотометрическое обнаружение сомнительно.

Для понимания влияния природы растворителя на сдвиг полос поглощения частиц серы необходимо рассмотреть механизм стабилизации S_3^{-} , так как оба процесса связаны с делокализацией электронной плотности в молекуле [135, 136]. Образование анион-радикалов описывается уравнением:



Положительно заряженные ионы стабилизируют структуру (I) за счет электростатического взаимодействия, а при их сольватации делокализация электронов происходит более эффективно (II), что и приводит к диссоциации S_6^{2-} .

Для эффективной сольватации катионов растворитель должен обладать высоким донорным числом или хорошей комплексообразующей способностью. Возможна также стабилизация анион-радикала за счет комплексообразования с краун-эфирами [89, 137]. Высокая диэлектрическая проницаемость растворителя также способствует делокализации электронов вследствие ослабления кулоновского отталкивания между зарядами. Эти выводы согласуются с результатами [89, 103, 106], в которых было показано, что интенсивность полосы поглощения $S_3^{\cdot-}$ растет в рядах: ДМСО-ДМФ; моноглим-диглим-триглим-тетраглим; 1,3-диоксолан+диметоксиэтан – диметилсульфоксид + N-метилпирролидон (ДОЛ+ДМЭ – ДМСО – НМП). Корреляцию между свойствами растворителей и устойчивостью анион-радикала можно проследить по табл. 2. Роль диэлектрической проницаемости в стабилизации $S_3^{\cdot-}$ обсуждается в работах [89, 103, 136]. Выявлено, что в триэтаноламине, растворителе с высоким донорным числом и низкой диэлектрической проницаемостью (табл. 2), отсутствует полоса поглощения $S_3^{\cdot-}$ [103].

Таблица 2

Свойства растворителей
Table 2. Solvent properties

Растворитель	Донорное число	Диэлектрическая проницаемость
Диметоксиэтан	24 [138]	7,1 [138]
Бис(2-метоксиэтиловый) эфир	20 [139]	7,2 [139]
Диметиловый эфир триэтиленгликоля	14 [140]	7,6 [140]
Диметиловый эфир тэтраэтиленгликоля	17 [141]	7,8 [141]
Диметилформамид	27,8 [142]	36,7 [143]
Диметилсульфоксид	29,8 [142]	46,6 [143]
N-метилпирролидон	27,3 [144]	32,0 [143]
Триэтанол-амин	61 [138]	2,42 [138]

Известно, что $S_3^{\cdot-}$ наблюдается в водных растворах при высокой температуре и давлении [99, 145, 146], а также в расплавах солей [114]. Данный факт нельзя объяснить с помощью вышеизложенного механизма. По-видимому, стабилизация происходит за счет сольватации самого анион-радикала. В пользу этой гипотезы говорит падение

концентрации $S_3^{\cdot-}$ в жидком аммиаке при снижении температуры [147, 148]. В случае водных растворов дополнительным фактором может являться близость валентного угла анион-радикала к валентному углу воды, что способствует более эффективной сольватации [145].

Таким образом, в тех растворителях, в которых наблюдается образование $S_3^{\cdot-}$, будет наблюдаться гипсохромный сдвиг полос поглощения. Особенно ярко данный эффект будет проявляться для длинноцепочечных полисульфидов, что связано с более эффективным распределением электронов по длинной цепи атомов.

ВЫВОДЫ

В обзоре обсуждены значительные успехи, достигнутые в течение последних лет в изучении гомоатомных анионных частиц серы, и проведен систематический анализ опубликованной научной литературы. Идентификация индивидуальных полисульфидов $[S_n]^{2-}$ в растворе имеет первостепенное значение в контексте литий-серных батарей и в биологических и геологических процессах. Представленный материал предлагает обзор современных методов исследований, направленных на понимание поведения полисульфидных дианионов и анион-радикалов серы, идентификацию форм серы в ультрафиолетовой и видимой области спектра, влияние полярности растворителя на степень диссоциации S – S связи и роль диэлектрической проницаемости в стабилизации $S_3^{\cdot-}$. Максимумы поглощения для ряда анион-радикалов серы расположены близко друг к другу, и их интерпретация УФ и видимых спектров затруднена из-за существования равновесий между различными формами, а также в результате частичной диссоциации или диспропорционирования с получением полисульфидов анион-радикалов серы, следовательно, целесообразно использовать сочетание спектроскопических методов для корректной идентификации этих гомоатомных частиц. Для более полной диссоциации, за счет образования прочных сольватных комплексов, в качестве растворителя предложено использовать ДМФ и ДМСО, что дает возможность получить индивидуальные растворы молекулярной серы, сульфид и гидросульфид-анионов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

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

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

- Müller A., Bernt K. Sulfur: its significance for chemistry, for the geo-, bio-, and cosmosphere and technology. Elsevier. 2016. DOI: 10.1007/978-981-15-3401-0
- Wujcik K.H., Pascal, T.A., Pemmaraju C. D., Devaux D., Stolte W.C., Balsara N.P., Prendergast D. Characterization of polysulfide radicals present in an ether-based electrolyte of a lithium-sulfur battery during initial discharge using in situ X-ray absorption spectroscopy experiments and first-principles calculations. *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. N 16. DOI: 10.1002/aenm.201500285.
- Waluś S., Barchasz C., Colin, J. F., Martin J. F., Elkaïm E., Leprêtre J. C., Alloin F. New insight into the working mechanism of lithium-sulfur batteries: in situ and operando X-ray diffraction characterization. *Chem. Comm.* 2013. V. 49. N 72. P. 7899-7901. DOI: 10.1039/C3CC43766C.
- Cortese-Krott M.M., Gunter G. Kuhnle C., Dyson A., Fernandez B.O., Grman M., DuMond J.F., Barrow M.P., McLeod G., Nakagawa H., Ondrias K., Nagy P., Bruce King S., Saavedra J.E., Keefer L.K., Singer M., Kelm M., A. R. Butler, Feelisch M. Key bioactive reaction products of the NO/H₂S interaction are S/N-hybrid species, polysulfides, and nitroxyl. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015. V. 112. N 34. P. E4651-E4660. DOI: 10.1073/pnas.1509277112.
- See K.A., Leskes M., Griffin J.M., Britto S., Matthews P.D., Emly A., Ven A. van der, Wright D.S., Morris A.J., Grey C.P., Seshadri R. Ab initio structure search and in situ ⁷Li NMR studies of discharge products in the Li-S battery system. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 46. P. 16368-16377. DOI: 10.1021/ja508982p
- Xiao J., Hu J.Z., Chen H., Vijayakumar M., Zheng J., Pan H., Walter E.D., Hu M., Deng X., Feng J., Liaw B.Y., Gu M., Deng Z.D., Lu D., Xu S., Wang C., Liu J. Following the transient reactions in lithium-sulfur batteries using an in situ nuclear magnetic resonance technique. *Nano Lett.* 2015. V. 15. N 5. P. 3309-3316. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00521.
- Wang H., Sa N., He M., Liang X., Nazar L.F., Balasubramanian M., Gallagher K.G., Key B. In Situ NMR Observation of the Temporal Speciation of Lithium Sulfur Batteries during Electrochemical Cycling. *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. N 11. P. 6011-6017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01922.
- Mali G., Patel M.U., Mazaj M., Dominko R. Stable Crystalline Forms of Na Polysulfides: Experiment versus Ab Initio Computational Prediction. *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. N 10. P. 3355-3360. DOI: 10.1002/chem.201504242.
- Kamyshny A., Gofman A., Gun J., Rizkov D., Lev O. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 °C: A new approach for the study of polysulfides' equilibria. *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. N 24. P. 6633-6644. DOI: 10.1021/es049514e.
- Takata T., Saeki D., Makita Y., Yamada N., Kihara N. Aromatic hydrocarbon-catalyzed direct reaction of sulfur and sodium in a heterogeneous system: Selective and facile synthesis of sodium monosulfide and disulfide. *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. N 12. P. 3712-3714. DOI: 10.1021/ic034084z.
- Schmidt C., Seward T.M. Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H₂S, HS⁻, SO₂, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, S³⁻ and H₂O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature. *Chem Geol.* 2017. V. 467. P. 64-75. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.07.022.
- Clark R.J.H., Cobbold D.G. Characterization of Sulfur Radical Anions Characterization of Sulfur Radical Anions in Solutions of Alkali Polysulfides in Dimethylformamide and Hexamethylphosphoramide and in the Solid State in Ultramarine Blue, Green, and Red. *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. N 1. P. 3169. DOI: 10.1021/ic50189a042.
- Kim B.S., Park S.M. In Situ spectroelectrochemical studies on the reduction of sulfur in dimethyl sulfoxide solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. N 1. P. 115-122. DOI: 10.1149/1.2056070.
- Gaillard F., Levillain E. Visible time-resolved spectroelectrochemistry: application to study of the reduction of sulfur (S₈) in dimethylformamide. *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 398. N 1-2. P. 77-87. DOI: 10.1016/0022-0728(95)04144-1.
- Martin R.P., Doub W.H., Jr., Julian Roberts L., Jr., Sawyer D.T. Electrochemical reduction of sulfur in aprotic solvents. *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. N 8. P. 1921-1925. DOI: 10.1021/ic50126a047.
- Берберова Н.Т. Роль неорганических ион-радикалов в органических и неорганических реакциях. *СОЖ.* 1999. № 1. С. 28-34. Berberova N.T. The role of inorganic ion radicals in organic and inorganic reactions. *SOZh.* 1999. N 1. P. 28-34 (in Russian).
- Chivers T., Elder P.J.W. Ubiquitous trisulfur radical anion: Fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem Soc Rev.* 2013. V. 42. N 14. P. 5996-6005. DOI: 10.1039/C3CS60119F.
- Stuedel R. Inorganic Polysulfides Sn²⁻ and Radical Anions Sn⁻. Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II. 2012. P. 127-152. DOI: 10.1007/b13183.
- Eckert B., Stuedel R. Molecular spectra of sulfur molecules and solid sulfur allotropes. *Topics Curr. Chem.* 2012. P. 31-98. DOI: 10.1007/b11909.
- Stuedel R., Chivers T. The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 12. P. 3279-3319. DOI: 10.1039/C8CS00826D.
- Chivers T., Drummond I. Characterization of the trisulfur radical anion S³⁻ in blue solutions of alkali polysulfides in hexamethylphosphoramide. *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. N 10. P. 2525-2527. DOI: 10.1021/ic50116a047.
- Gaillard F., Levillain E., Lelieur J.P. Polysulfides in dimethylformamide: Only the radical anions S³⁻ and S⁴⁻ are reducible. *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 432. P. 29-138. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00192-7.
- Shields T.C., Kurtz A.N. Active sulfuration of norbornenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. N 19. P. 5415-5416. DOI: 10.1021/ja01047a058.
- Zhang G., Yi H., Chen H., Bian C., Liu C., Lei A. Trisulfur radical anion as the key intermediate for the synthesis of thiophene via the interaction between elemental sulfur and NaO t Bu. *Org. Lett.* 2014. V. 16. N 23. P. 6156-6159. DOI: 10.1021/ol503015b.
- Кожич Д.Т., Абрамович М.С., Арабей С.М. Модифицированные препаративные методики синтеза 2,5-дифенилтиофена и его производных. Сб. ст. II Междунар. науч.-практ. конф. «Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции». Минск: БГАТУ. 2015. С. 256-259.

- Kozhich D.T., Abramovich M.S., Arabey S.M.** Modified preparative methods of synthesis of 2,5-diphenylthiophene and its derivatives. Coll. of art. of the II International scientific and practical conference "Processing and quality management of agricultural products". Minsk: BGATU. 2015. P. 256-259 (in Russian).
26. **Li J.H., Huang Q., Wang S.Y., Ji S.J.** Trisulfur Radical Anion (S^{3-}) Involved [1 + 2 + 2] and [1 + 3 + 1] Cycloaddition with Aromatic Alkynes: Synthesis of Tetraphenylthiophene and 2-Benzylidenetetrahydrothiophene Derivatives. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 15. P. 4704–4708. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b02066.
 27. **Li J.H., Huang Q., Rao W., Wang S.Y., Ji S.J.** A trisulfur radical anion (S^{3-}) involved sulfur insertion reaction of 1,3-enynes: Sulfide sources control chemoselective synthesis of 2,3,5-trisubstituted thiophenes and 3-thienyl disulfides. *Chem. Comm.* 2019. V. 55. N 54. P. 7808–7811. DOI: 10.1039/C9CC03604K.
 28. **Jin S., Li S.J., Ma X., Su J., Chen H., Lan Y., Song Q.** Elemental-Sulfur-Enabled Divergent Synthesis of Disulfides, Diselenides, and Polythiophenes from β -CF₃-1,3-Enynes. *Angew. Chem.* 2021. V. 60. N 2. P. 881–888. DOI: 10.1002/anie.202009194.
 29. **Su F., Chen S., Mo X., Wu K., Wu J., Lin W., Lin Z., Lin J., Zhang H.-J., Wen T.-B.** Trisulfur Radical Anion-triggered Stitching Thienannulation: Rapid Access to Largely π -extended Thienoacenes. *Chem. Sci.* 2020. V. 11. N 6. P. 1503–1509. DOI: 10.1039/C9SC05332H.
 30. **Li B., Ni P., Huang H., Xiao F., Deng G.J.** Three-Component Thieno[2,3-b]indole Synthesis from Indoles, Alkenes or Alkynes and Sulfur Powder under Metal-Free Conditions. *Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. N 24. P. 4300–4304. DOI: 10.1002/adsc.201701106.
 31. **Ma J., Luo J., Jiang K., Zhang G., Liu S., Yin B.** Access to Polycyclic Thienoindolines via Formal [2+2+1] Cyclization of Alkynyl Indoles with S 8 and K 2 S. *Org. Lett.* 2021. V. 23. N 20. P. 8033–8038. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c03035.
 32. **Wang M., Fan Q., Jiang X.** Transition-Metal-Free Diarylanulated Sulfide and Selenide Construction via Radical/Anion-Mediated Sulfur-Iodine and Selenium-Iodine Exchange. *Org. Lett.* 2016. V. 18. N 21. P. 5756–5759. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03078.
 33. **Wang M., Fan Q., Jiang X.** Cu-catalyzed [2 + 2 + 1] cascade annulation of vinyl iodonium salts with elemental sulfur/selenium for the modular synthesis of thiophenes and selenophenes. *New J. Chem.* 2022. V. 46. N 3. P. 945–949. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03078.
 34. **Li J., Liu Y., Chen Z., Li J., Li J., Ji X., Chen L., Huang Y., Liu Q., Li Y.** Synthesis of Substituted Thiophenes through Dehydration and Heterocyclization of Alkynols. *J. Org. Chem.* 2022. V. 87. N 5. P. 3555–3566. DOI: 10.1021/acs.joc.1c03114.
 35. **Jafarpour F., Rajai-Daryasarei S., Gohari M.H.** Cascade cyclization versus chemoselective reduction: a solvent-controlled product divergence. *Org. Chem. Front.* 2020. V. 7. N 21. P. 3374–3381. DOI: 10.1039/D0QO00876A.
 36. **Liu B.B., Bai H.W., Liu H., Wang S.Y., Ji S.J.** Cascade Trisulfur Radical Anion (S^{3-}) Addition/Electron Detosylation Process for the Synthesis of 1,2,3-Thiadiazoles and Isothiazoles. *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. N 17. P. 10281–10288. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01450.
 37. **Gu Z.Y., Cao J.J., Wang S.Y., Ji S.J.** The involvement of the trisulfur radical anion in electron-catalyzed sulfur insertion reactions: Facile synthesis of benzothiazine derivatives under transition metal-free conditions. *Chem Sci.* 2016. V. 7. N 7. P. 4067–4072. DOI: 10.1039/C6SC00240D.
 38. **Zhang P., Yang L., Chen W., Liu M., Wu H.** Synthesis of [1,4]Thiazino[4,3- a]indol-10-one Derivatives through Radical Anti Aza-Michael Addition of 2'-Aminoalcones. *Org. Lett.* 2021. V. 23. N 15. P. 6094–6098.
 39. **Liu X.-Y., Zhao Y.-W., Jiang T., Rao W., Wang Sh.-Y.** Insertion Reaction of 2-Halo- N -allylanilines with K₂S Involving Trisulfur Radical Anion: Synthesis of Benzothiazole Derivatives under Transition-Metal-Free Conditions. *Georg. Thieme. Verlag.* 2021. V. 53. N 5. P. 971–977. DOI: 10.1055/s-0040-1706104.
 40. **Huang H., Qu Z., Ji X., Deng G.J.** Three-component bis-heterocyclization for synthesis of 2-aminobenzo[4,5]thieno[3,2- d]thiazoles. *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. N 8. P. 1146–1150. DOI:10.1039/C8QO01365A.
 41. **Chen L., Xia P., Du T., Deng, Y., Xiao Y.** Catalyst-Free One-Pot Synthesis of Unsymmetrical Five- and Six-Membered Sulfur-Annulated Heterocyclic Perylene Diimides for Electron-Transporting Property. *Org. Lett.* 2019. V. 21. N 14. P. 5529–5532. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b01847.
 42. **Tan W., Wang C., Jiang X.** Green carbon disulfide surrogate via a combination of potassium sulfide and chloroform for benzothiazine-thione and benzothiazole-thione construction. *Org. Chem. Front.* 2018. V. 5. N 15. P. 2390-2394. DOI: 10.1039/C8QO00481A.
 43. **Mai Y.Z., Xie Y.Z., Zheng M.H., Zhou X., Jin J.Y.** Facile synthesis of pyronin-9-thione: Via a trisulfur radical anion mechanism. *New J. Chem.* 2021. V. 45. N 1. P. 19–22. DOI: 10.1039/D0NJ04808A.
 44. **Liu W., Chen C., Zhou P.** Concise Access to α -Arylketothioamides by Redox Reaction between Acetophenones, Elemental Sulfur and DMF. *Chem. Select.* 2017. V. 2. N 20. P. 5532–5535. DOI: 10.1002/slct.201700866.
 45. **Fujisawa T., Hata K., Kojima T.** The sulfurization of sterically hindered phenols with sulfur. A convenient synthesis of 4,4'-thio-bis-(2,6-dialkylphenols) and 2,6-dialkyl-4-mercapto-phenols. *Synthesis.* 1973. V. 1. P. 38–39. DOI: 10.1055/S-1973-22126.
 46. **Хабаров Ю.Г., Прокшин Г.Ф., Боховкин И.М., Горбунова О.Ф.** О взаимодействии некоторых модельных веществ и лигнина с феррицианидом калия в присутствии сульфида натрия. *Лесной журн.* 1979. В. 1. С. 77–79. **Khabarov Yu.G., Prokshin G.F., Bokhovkin I.M., Gorbunova O.F.** On the interaction of some model substances and lignin with potassium ferricyanide in the presence of sodium sulfide. *Lesnoy Zhurn.* 1979. V. 1. P. 77-79 (in Russian).
 47. **Li H., Tang X., Pang J.H., Wu X., Yeow E.K., Wu J., Chiba S.** Polysulfide anions as visible light photoredox catalysts for aryl cross-couplings. *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 1. P. 481–487. DOI: 10.1021/jacs.0c11968.
 48. **Wang S., Wang H., König B.** Light-Induced Single-Electron Transfer Processes Involving Sulfur Anions as Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 38. P. 15530–15537. DOI: 10.1021/jacs.1c07785.
 49. **Nguyen K.X., Pham P.H., Nguyen T.T., Yang C.-H., Pham H.T. B., Nguyen T.T., Wang H., Phan N.T.S.** Trisulfur-Rad-

- ical-Anion-Triggered C(sp²)-H Amination of Electron-Deficient Alkenes. *Org. Lett.* 2020. V. 22. N 24. P. 9751–9756. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c03846.
50. **Li H., Chiba S.** Synthesis of α -tertiary amines by polysulfide anions photocatalysis via single-electron transfer and hydrogen atom transfer in relays. *Chem. Catalysis.* 2022. V. 2. N 5. P. 1128–1142. DOI: 10.1016/j.cheecat.2022.03.006.
 51. **Ai J.J., Liu B.B., Li J., Wang F., Huang C.M., Rao W., Wang S.Y.** Fe-S Catalyst Generated in Situ from Fe(III)- And S³⁻-Promoted Aerobic Oxidation of Terminal Alkenes. *Org. Lett.* 2021. V. 23. N 12. P. 4705–4709. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01408.
 52. **Wang Y.** The chromophore fading and spectroscopy analysis of lazurite in annealing treatment. *Spectrochim. Acta A.* 2021. V. 247. 119117. DOI: 10.1016/j.saa.2020.119117.
 53. **Tauson V.L., Goettlicher J., Sapozhnikov A.N., Mangold, S., Lustenberg E.E.** Sulphur speciation in lazurite-type minerals (Na,Ca)₈[Al₆Si₆O₂₄](SO₄,S)₂ and their annealing products: a comparative XPS and XAS study. *Eur. J. Miner.* 2012. V. 24. N 1. P. 133–152. DOI: 10.1127/0935-1221/2011/0023-2132.
 54. **Платонов А.Н., Тарашан Д.Н., Беличенко В.П., Поваренных А.С.** Спектроскопическое исследование сульфидной серы в некоторых каркасных алюмосиликатах. *Конституция и свойства минералов.* 1971. В. 5. С. 61–71. **Platonov A.N., Tarashchan D.N., Belichenko V.P., Povarennykh A.S.** Spectroscopic study of sulfide sulfur in some frame aluminosilicates. *Konstitutsiya Svoystva Mineralov.* 1971. V. 5. P. 61–71 (in Russian).
 55. **Climent-Pascual E., de Paz J. R., Rodríguez-Carvajal J., Suard E., Sáez-Puche R.** Synthesis and characterization of the ultramarine-type analog Na⁸X[Si₆Al₆O₂₄](S₂,S₃,CO₃)¹⁻². *Inorg Chem.* 2009. V. 48. N 14. P. 6526–6533. DOI: 10.1021/ic900438c.
 56. **Ostroumov M., Fritsch E., Faulques, E., Chauvet O.** Etude spectrometrique de la lazurite du pamiir, Tajikistan. *Canad. Mineral.* 2002. V. 40. P. 885–893. DOI: 10.2113/gscanmin.40.3.885.
 57. **Rejmak P.** Computational refinement of the puzzling red tetrasulfur chromophore in ultramarine pigments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. N 39. P. 22684–22698. DOI: 10.1039/D0CP03019H.
 58. **Fleet M.E., Liu X.** X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S³⁻ chromophore. *Spectrochim. Acta B.* 2010. V. 65. N 1. P. 75–79. DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.008.
 59. **Reinen D., Lindner G.G.** The nature of the chalcogen colour centres in ultramarine-type solids. *Chem. Soc. Rev.* 1999. V. 28. N 2. P. 75–84. DOI: 10.1039/A704920J.
 60. **Clark R.J.H., Franks M.L.** The resonance Raman spectrum of ultramarine blue. *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 34. N 1. P. 69–72. DOI: 10.1016/0009-2614(75)80202-8.
 61. **Gobeltz-Hautecoeur N., Demortier A., Lede B., Lelieur J. P., Duhayon C.** Occupancy of the sodalite cages in the blue ultramarine pigments. *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. N 11. P. 2848–2854. DOI: 10.1021/ic010822c.
 62. **Osticioli I., Mendes N.F.C., Nevin A., Gil F.P.S.C., Becucci M., Castellucci E.** Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy. *Spectrochim. Acta A.* 2009. V. 73. N 3. P. 525–531. DOI: 10.1016/j.saa.2008.11.028.
 63. **Gobeltz N., Demortier A., Lelieur J.P., Duhayon C.** Correlation between EPR, Raman and colorimetric characteristics of the blue ultramarine pigments. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 1998. V. 94. N 5. P. 677–681. DOI: 10.1039/a707619c.
 64. **Clark R.J.H., Dines T.J., Kurmoo M.** On the nature of the sulfur chromophores in ultramarine blue, green, violet, and pink and of the selenium chromophore in ultramarine selenium: characterization of radical anions by electronic and resonance Raman spectroscopy and the determination of their excited-state geometries. *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 2766–2772. DOI: 10.1021/ic00161a024.
 65. **Arieli D., Vaughan D.E.W., Goldfarb D.** New Synthesis and Insight into the Structure of Blue Ultramarine Pigments. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. N 18. P. 5776–5788. DOI: 10.1021/ja0320121.
 66. **Więckowski A.B., Wojtowicz W., Śliwa-Nieściór J.** Temperature dependence of the EPR linewidth of ultramarine blue. *Magn. Reson. Chem.* 1999. V. 37. P. 150–153. DOI: 10.1002/(sici)1097-458x(199912)37:133.0.co;2-v.
 67. **Gobeltz N., Demortier A., Lelieur J.P., Duhayon C.** Encapsulation of the chromophores into the sodalite structure during the synthesis of the blue ultramarine pigment. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 1998. V. 94. N 15. P. 2257–2260. DOI: 10.1039/a801526k.
 68. **Warner T.E., Andersen J.H.** The effects of sulfur intercalation on the optical properties of artificial “hackmanite”, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl_{1.8}S_{0.1}; “sulfosodalite”, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]S; and natural tugtupite, Na₈[Be₂Al₂Si₈O₂₄](Cl,S)₂₋₈. *Phys. Chem. Miner.* 2012. V. 39. N 2. P. 163–168. DOI: 10.1007/s00269-011-0471-y.
 69. **Deb S.K., Gallivan J.B.** Photoluminescence of O²⁻ and S²⁻ ions in synthetic sodalities. *J. Lumin.* 1972. V. 5. N 5. P. 348–360. DOI: 10.1016/0022-2313(72)90025-7.
 70. **Gaft M., Panczer G., Nagli L., Yeates H.** Laser-induced time-resolved luminescence of tugtupite, sodalite and hackmanite. *Phys. Chem. Miner.* 2009. V. 36. N 3. P. 127–141. DOI: 10.1007/s00269-008-0263-1.
 71. **Barré G., Truche L., Bazarkina E.F., Michels R., Dubessy J.** First evidence of the trisulfur radical ion S³⁻ and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* 2017. V. 462. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.03.027.
 72. **Pokrovski G.S., Kokh M.A., Guillaume D., Borisova A.Y., Gisquet P., Hazemann J. L., Lahera E., del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A.P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A.M., Boiron M.C., Dubessy J.** Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2015. V. 112. N 44. P. 13484–13489. DOI: 10.1073/pnas.1506378112
 73. **Pokrovski G.S., Kokh M.A., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E.F., Borisova A.Y., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Ferlat G., Saitta A.M.** The trisulfur radical ion S³⁻ controls platinum transport by hydrothermal fluids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2021. V. 118. N 34. DOI: 10.1073/pnas.2109768118.
 74. **Xu H.** Trisulfur radical ion S³⁻ A major carrier for platinum in hydrothermal fluids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2021. V. 118. N 34. e2112956118. DOI: 10.1073/pnas.2112956118.
 75. **Kokh M.A., Laskar C., Pokrovski G.S.** The effect of the trisulfur radical ion on molybdenum transport by hydrothermal fluids. In EGU General Assembly Conference Abstracts. 2021. V. 26. N 5. P. 298–309. DOI: 10.5194/egusphere-egu21-3318.

76. **Orr W.L.** Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—study of Big Horn basin Paleozoic oils. *AAPG Bull.* 1974. V. 58. N 11. P. 2295–2318. DOI: 10.1306/83D91B9B-16C7-11D7-8645000102C1865D.
77. **Machel H.G.** Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sediment Geol.* 2001. V. 140. N 1–2. P. 143–175. DOI: 10.1016/S0037-0738(00)00176-7.
78. **Cai C., Amrani A., Worden R.H., Xiao Q., Wang T., Gvirtzman Z., Li H., Said-Ahmad W., Jia L.** Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2016. V. 182. P. 88–108. DOI: 10.1016/j.gca.2016.02.036.
79. **Worden R.H., Smalley P.C.** H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* 1996. V. 133. P. 157–171. DOI: 10.1016/S0009-2541(96)00074-5.
80. **Young S.A., Loukola-Ruskeeniemi K., Pratt L.M.** Reactions of hydrothermal solutions with organic matter in Paleoproterozoic black shales at Talvivaara, Finland: Evidence from multiple sulfur isotopes. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 367. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.epsl.2013.02.004.
81. **McGowan R., Roberts S., Foster R.P., Boyce A.J., Collier D.** Origin of the copper-cobalt deposits of the Zambia Copperbelt: An epigenetic view from Nchanga. *Geology.* 2003. V. 31. N 6. P. 497–500. DOI: 10.1130/0091-7613(2003)031<0497:OOTCDO>2.0.CO;2.
82. **Ottaway T.L., Wicks F.J., Bryndzia L.T., Kyser T.K., Spooner E.T.C.** Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia. *Nature.* 1994. V. 369. N 6481. P. 552–554. DOI: 10.1038/369552a0.
83. **Basuki N.I., Taylor B.E., Spooner E.T.C.** Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi Valley-type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru. *Econ. Geol.* 2008. V. 103. N 4. P. 783–799. DOI: 10.2113/gsecongeo.103.4.783.
84. **Kawase A., Shirari S., Yamoto Y., Arakawa R., Takata T.** Electrochemical reactions of lithium–sulfur batteries: an analytical study using the organic conversion technique. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16 P. 9344–9350. DOI: 10.1039/C4CP00958D.
85. **Tobishima S.-I., Yamamoto H., Matsuda M.** Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents. *Electrochim. Acta.* 1997. V. 42. N 6. P. 101–110.
86. **Canas N.A., Fronczek D.N., Wagner N., Latz A., Friedrich K.A.** Experimental and theoretical analysis of products and reaction intermediates of lithium-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. N 23. P. 12106–12114. DOI: 10.1021/jp5013208.
87. **Barchasz C., Molton F., Duboc C., Leprêtre J.C., Patoux S., Alloin F.** Lithium/sulfur cell discharge mechanism: An original approach for intermediate species identification. *Anal. Chem.* 2012. V. 84. N 9. P. 3973–3980. DOI: 10.1021/ac2032244.
88. **Heatley N.G., Page E.J.** Estimation of elemental sulfur by ultraviolet absorption. *Anal. Chem.* 1952. V. 24. N 11. P. 1854–1854. DOI: 10.1021/ac60071a047.
89. **Bolton S.G., Pluth M.D.** Modified cyclodextrins solubilize elemental sulfur in water and enable biological sulfane sulfur delivery. *Chem. Sci.* 2020. V. 11. N 43. P. 11777–11784. DOI: 10.1039/D0SC04137H.
90. **Garcia A.C., Pluth M.D.** Solubilization of Elemental Sulfur by Surfactants Promotes Reduction to H₂S by Thiols. *Chem. Comm.* 2023. DOI: 10.1039/D3CC01914D.
91. **Garcia A.C., Zakharov L.N., Pluth M.D.** Supramolecular Activation of S₈ by Cucurbiturils in Water and Mechanism of Reduction to H₂S by Thiols: Insights into Biological Sulfane Sulfur Trafficking. *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. N 33. P. 15324–15332. DOI: 10.1021/jacs.2c06332.
92. **Ellis A.J., Gigenbach W.** Hydrogen sulphide ionization and sulphur hydrolysis in high temperature solution. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1971. V. 35. N 3. P. 247–260. DOI: 10.1016/0016-7037(71)90036-6.
93. **Gigenbach W.** Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide. *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. N 7. P. 1333. DOI: 10.1021/ic50101a002.
94. **Khan S.A.** UV-ATR Spectroscopy study of the speciation in aqueous polysulfide electrolyte solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7. P. 561–568.
95. **Gigenbach W.** Optical spectra and equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solution at 20 deg. *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. N 6. P. 1201–1207. DOI: 10.1021/ic50112a009.
96. **Han D.-H., Kim B.-S., Choi S.-J., Jung Y., Kwak J., Park S.-M.** Time-resolved in situ spectroelectrochemical study on reduction of sulfur in N, N'-dimethylformamide. *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. N 9. P. E283. DOI: 10.1149/1.1773733.
97. **Holzer W.F., Murphy H., Bernstein J.** Raman spectra of negative molecular ions doped in alkali halide crystals. *J. Mol. Spectrosc.* 1969. V. 32. P. 13–23. DOI: 10.1016/0022-2852(69)90139-8.
98. **Gruen D.M., McBeth R.L., Zielen A.J.** Nature of sulfur species in fused salt solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. N 24. P. 6691–6693. DOI: 10.1021/ja00753a070.
99. **Seel F., Güttler H.-J., Simon G., Wiecekowski A.** Colored sulfur species in EPD-solvents. Non-Aqueous Solutions–5. 1977. P. 45–54. DOI: 10.1016/B978-0-08-021202-9.50008-4.
100. **Gigenbach W.** Blue solutions of sulfur in water at elevated temperatures. *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. N 6. P. 1306–1308. DOI: 10.1021/ic50100a043.
101. **Zheng D., Wang G., Liu D., Si J., Ding T., Qu D., Yang X., Qu D.** The progress of Li–S batteries—understanding of the sulfur redox mechanism: dissolved polysulfide ions in the electrolytes. *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 3. N 9. P. 1700233. DOI: 10.1002/admt.201700233.
102. **Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Y., Viganina M.F., Stuedel R.** Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits. *Minerals.* 2020. V. 10. N 11. P. 1–23. DOI: 10.3390/min10111042.
103. **Zou Q., Lu Y.C.** Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. N 8. P. 1518–1525. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00228
104. **Liang Y., Hui J.K.H., Yamada T., Kimizuka N.** Electrochemical thermoelectric conversion with polysulfide as redox species. *Chem. Sus. Chem.* 2019. V. 12. N 17. P. 4014–4020. DOI: 10.1002/cssc.201901566.

105. **Vorobets V.S., Kovach S.K., Kolbasov G.Ya.** Potentiometric and spectrophotometric determination of the ionic composition of concentrated sodium polysulfides. *Russ. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. N 3. P. 391–395.
106. **Yu X., Manthiram A.** A class of polysulfide catholytes for lithium-sulfur batteries: Energy density, cyclability, and voltage enhancement. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. N 3. P. 2127–2136. DOI: 10.1039/c4cp04895d.
107. **Rauh R.D., Shuker F.S., Marston J.M., Brummer S.B.** Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. N 10. P. 1761–1766. DOI: 10.1016/0022-1902(77)80198-X.
108. **Paris J., Plichon V.** Electrochemical reduction of sulphur in dimethylacetamide. *Electrochim. Acta.* 1981. V. 26. N 12. P. 1823–1829. DOI: 10.1016/0013-4686(81)85170-5.
109. **Hogle H.** An investigation of cadmium and sulfur reactions in dimethylsulfoxide. Portland State University. 1982. DOI: 10.15760/etd.3204.
110. **Dubois P., Lelieur J.P., Lepoutre G.** Identification and characterization of lithium polysulfides in solution in liquid ammonia. *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. N 1. P. 73–80. DOI: 10.1021/ic00274a017.
111. **Pinon V., Lelieur P.** Absorption Bands of the S^{3-} and S_6^{2-} Polysulfide Ions in Liquid-Ammonia Solutions. *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 2260–2264. DOI: 10.1021/ic00010a008.
112. **Chivers T., Drummond I.** Sulfur imides in basic organic solvents. Synthesis and characterization of tetrabutylammonium perthionite. *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. N 5. P. 1222–1225. DOI: 10.1021/ic50135a041.
113. **Boros E., Earle M.J., Gilea M.A., Metlen A., Mudring A.V., Rieger F., Robertson A.J., Seddon K.R., Tomaszowska A.A., Trusov L., Vyle J.S.** On the dissolution of non-metallic solid elements (sulfur, selenium, tellurium and phosphorus) in ionic liquids. *Chem. Comm.* 2010. V. 46. N 5. P. 716–718. DOI: 10.1039/b910469k.
114. **Giggenbach W.** Blue solutions of sulfur in salt melts. *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. N 6. P. 1308–1311. DOI: 10.1021/ic50100a044.
115. **Yang B., Jiang H., Zhou Y., Liang Z., Zhao T., Lu Y.C.** Critical role of anion donicity in Li_2S deposition and sulfur utilization in Li-S batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. N 29. P. 25940–25948. DOI: 10.1021/acsami.9b07048.
116. **Bonnaterre R., Cauquis G.** Spectrophotometric study of the electrochemical reduction of sulphur in organic media. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972. N 5. P. 293. DOI: 10.1039/c39720000293.
117. **Manan N.S.A., Aldous L., Alias Y., Murray P., Yellowlees L.J., Lagunas M.C., Hardacre C.** Electrochemistry of sulfur and polysulfides in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. N 47. P. 13873–13879. DOI: 10.1021/jp208159v.
118. **Bieker G., Diddens D., Kolek M., Borodin O., Winter M., Bieker P., Jalkanen K.** Cation-dependent electrochemistry of polysulfides in lithium and magnesium electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. N 38. P. 21770–21783. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06560.
119. **Golding R.M.** Ultraviolet absorption studies of the bisulfite-pyrosulfite equilibrium. *J. Chem. Soc.* 1960. P. 3711–3716. DOI: 10.1039/JR9600003711.
120. **Hayon E., Treinin A., Wilf J.** Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , and SO_5^- radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. N 1. P. 47–57. DOI: 10.1021/ja00756a009.
121. **Golding R.M.** Ultraviolet and structural studies of polythionates. *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33. N 6. P. 1666–1668. DOI: 10.1063/1.1731480.
122. **Jeffrey M.I., Brunt S.D.** The quantification of thiosulfate and polythionates in gold leach solutions and on anion exchange resins. *Hydrometallurgy.* 2007. V. 89. N 1–2. P. 52–60. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.05.004.
123. **Sperling R., Treinin A.** Charge-Transfer-to-Solvent Spectra of Polyvalent Anions. II. The Electronic Spectrum of $S_2O_3^{2-}$. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. N 4. P. 897–903. DOI: 10.1021/j100786a035.
124. **Vacexa M.B.** Спектрофотометрическое изучение кислых сульфитных растворов. *Вестн. МГТУ.* 2012. Т. 15. С. 562–567. **Vasekha M.V.** Spectrophotometric study of acidic sulfite solutions. *Vestn. MGTU.* 2012. V. 15. P. 562–567 (in Russian).
125. **Badoz-Lambling J., Bonnaterre R., Cauquis G., Delamar M., Demange G.** La reduction du soufre en milieu organique. *Electrochim. Acta.* 1976. V. 21. N 2. P. 119–131. DOI: 10.1016/0013-4686(76)85048-7.
126. **Zhang B., Wu J., Gu J., Li S., Yan T., Gao X.P.** The fundamental understanding of lithium polysulfides in ether-based electrolyte for lithium-sulfur batteries. *ACS Energy Letters.* 2021. V. 6. N 2. P. 537–546. DOI: 10.1021/acseenergylett.0c02527.
127. **Муштакова С.П., Монахова Ю.Б., Варламова Т.М.** Квантовохимическое изучение строения комплексов щелочных металлов с апротонными растворителями. *Изв. Саратов. ун-та.* 2008. Т. 8. С. 12–15. **Mushtakova S.P., Monakhova Yu.B., Varlamova T.M.** Quantum chemical study of the structure of alkali metal complexes with aprotic solvents. *Izv. Saratov. Univ.* 2008. V. 8. P. 12–15 (in Russian).
128. **May P. M., Batka D., Hefter G., Königsberger E., Rowland D.** Goodbye to S^{2-} in aqueous solution. *Chem. Commun.* 2018 V. 54. N 16. P. 1980–1983.
129. **Tossell J.A.** Calculation of the visible-UV absorption spectra of hydrogen sulfide, bisulfide, polysulfides, and As and Sb sulfides, in aqueous solution. *Geochem. Trans.* 2003. V. 4. P. 28–33. DOI: 10.1039/b305086f.
130. **Salahub D.R., Foti A.E., Smith V.H.** Molecular orbital study of structural changes on oxidation and reduction of S_3 , S_4 , S_6 , and S_8 . *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. N 25. P. 7847–7859. DOI: 10.1021/ja00493a011.
131. **Hunsicker S., Jones R.O., Ganteför G.** Rings and chains in sulfur cluster anions S^- to S^{9-} : Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment). *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. N 15. P. 5917–5936. DOI: 10.1063/1.469326.
132. **Levillain E., Gaillard F., Leghie P., Demortier A., Lelieur J.P.** On the understanding of the reduction of sulfur (S_8) in dimethylformamide (DMF). *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 420. N 1–2. P. 167–177. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04796-1.
133. **Studel R., Studel Y.** Polysulfide chemistry in sodium-sulfur batteries and related systems - A computational study by G3X(MP2) and PCM calculations. *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. N 9. P. 3162–3176. DOI: 10.1002/chem.201203397.
134. **Cotton F., Harmon J., Hedges R.** Calculation of the ground state electronic structures and electronic spectra of di- and trisulfide radical anions by the scattered wave-SCF-X.alpha.

- method. *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. N 7. P. 1417–1424. DOI: 10.1021/ja00422a023.
135. **Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.** Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органическом анализе. М.: Изд-во моск. унив. 1979. 240 с.
Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic analysis. M.: Izd-vo Moskov. univ. 1979. 240 p. (in Russian).
136. **Giggenbach W.** On the nature of the blue solutions of sulfur. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. V. 30. N 12. P. 3189–3201. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80112-5.
137. **Seel F., Wagner M.** Polysulfide Radical Ions in Acetone. *Z. Naturforsch. B.* 1987. V. 42. 801 p.
138. **Aurbach D., Weissman I.** Nonaqueous Electrochemistry. Boca Raton. 1999. 602 p.
139. **Geoffroy I., Willmann P., Mesfar K., Carré B., Lemordant D.** Electrolytic characteristics of ethylene carbonate-diglyme-based electrolytes for lithium batteries. *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 2019–2027. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00431-4.
140. **Buckley F., Maryott A.** Tables of dielectric dispersion data for pure liquids and dilute solutions. U.S.: National Bureau of Standards Circular 589. 1958. 95 p.
141. **Gutmann V.** Coordination chemistry in non-aqueous solutions. Springer. 2012. 174 p.
142. **Hahn S., Miller W.M., Lichtenthaler R.N., Prausnitz J.M.** Donor number estimation for oxygen- and nitrogen-containing solvents via proton NMR shift of chloroform. *J. Solut. Chem.* 1985. V. 14. N 2. P. 129–137. DOI: 10.1007/BF00648901.
143. **Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф.** Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наук. Думка. 1985. 240 с.
Fialkov Yu.Ya., Grishchenko V.F. Electrical separation of metals from non-aqueous solutions. Kiev: Nauk. Dumka. 1985. 240 p. (in Russian).
144. **Van Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C.** Selective sulfur dioxide removal using organic solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. N 11. P. 4628–4637. DOI: 10.1021/ie970111f.
145. **Pokrovski G.S., Dubessy J.** Stability and abundance of the trisulfur radical ion S^{3-} in hydrothermal fluids. *Earth Planet Sci. Lett.* 2015. V. 411. P. 298–309. DOI: 10.1016/j.epsl.2014.11.035.
146. **Pokrovski G.S., Dubrovinsky L.S.** The S^{3-} Ion Is Stable in Geological Fluids at Elevated Temperatures and Pressures. *Science.* 2011. V. 331. N 6020. P. 1052–1054. DOI: 10.1126/science.1199911.
147. **Dubois P., Lelieur J.P., Lepoutre G.** Identification and characterization of lithium polysulfides in solution in liquid ammonia. *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. N 1. P. 73–80. DOI: 10.1021/ic00274a017.
148. **Солодовников С.П., Кабачник М.И.** К вопросу о делокализации неспаренного электрона в анион-радикалах диарилметанов. *Теор. и эксперим. химия.* 1972. Т. 8. С. 518–523. **Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I.** On the issue of the delocalization of an unpaired electron in the anion radicals of diaryl-methanes. *Teor. Eksper. Khim.* 1972. V. 8. P. 518–523 (in Russian).
149. **Поленов Ю.В., Никитин К.С., Егорова Е.В., Патрушева Д.А.** Взаимодействие 2,2'-ди-(3,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1h,1'h-6,6'-би-(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты с диоксидом тиомочевины в водно-щелочном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 47–54. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6639.
Polenov Yu. V., Nikitin K.S., Egorova E.V., Patrusheva D.A. Interaction of 2,2'-di-(3,5-dimethylphenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1h,1'h-6,6'-bi-(benzo[de]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid with thiourea dioxide in an aqueous alkaline solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 47–54 (in Russian). DOI: 10.60/ivkkt.20226509.6639.

Поступила в редакцию 25.04.2023

Принята к опубликованию 13.11.2023

Received 25.04.2023

Accepted 13.11.2023