

## ХИМИЯ ГИДРОКСИМЕТАНСУЛЬФИНАТА НАТРИЯ И ОКСИДОВ ТИОМОЧЕВИН: НОВЫЕ ДАННЫЕ

С.В. Макаров, А.С. Макарова, И.А. Деревеньков

Сергей Васильевич Макаров (ORCID 0000-0002-1919-3813)\*, Анна Сергеевна Макарова (ORCID 0000-0003-1111-7186), Илья Александрович Деревеньков (ORCID 0000-0003-1332-4998)

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

*В обзоре рассматриваются результаты исследований методов синтеза, реакционной способности и применения гидроксиметансульфината натрия и оксидов тиомочевин, выполненных в последние годы. Наиболее подробно обсуждаются данные, полученные в этой области сотрудниками кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии Ивановского государственного химико-технологического университета.*

**Ключевые слова:** диоксид тиомочевин, гидроксиметансульфинат натрия, реакционная способность

## CHEMISTRY OF SODIUM HYDROXYMETHANESULFINATE AND THIOUREA OXIDES: NEW DATA

S.V. Makarov, A.S. Makarova, I.A. Dereven'kov

Sergei V. Makarov (ORCID 0000-0002-1919-3813)\*, Anna S. Makarova (ORCID 0000-0003-1111-7186), Ilya A. Dereven'kov (ORCID 0000-0003-1332-4998)

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: makarov@isuct.ru\*, makarova\_as@isuct.ru, derevenkov\_ia@isuct.ru

*New data on synthesis, reactivity and application of sodium hydroxymethanesulfinate and thiourea oxides are discussed. The studies of chemists from Ivanovo State University of Chemistry and Technology are considered in detail.*

**Key words:** thiourea dioxide, sodium hydroxymethanesulfinate, reactivity

### Для цитирования:

Макаров С.В., Макарова А.С., Деревеньков И.А. Химия гидроксиметансульфината натрия и оксидов тиомочевин: новые данные. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6856j.

### For citation:

Makarov S.V., Makarova A.S., Dereven'kov I.A. Chemistry of sodium hydroxymethanesulfinate and thiourea oxides: new data. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6856j.

Серосодержащие восстановители уже давно привлекают пристальное внимание химиков и технологов. Это обусловлено ролью, которую они играют в химии, биохимии и химической технологии [1-4]. Важное место среди них занимают гидроксиметансульфинат натрия (ГМС, ронгалит)  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$  и диоксид тиомочевин (ДОТМ)  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ , которые широко используются в хи-

мической, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, в органическом синтезе [1]. Одним из центров исследования их свойств уже в течение многих лет является Ивановский государственный химико-технологический университет. Результаты этих исследований обобщены в нескольких обзорах [2-5] и монографии [1]. После их публикации учеными разных стран были полу-

чены новые интересные результаты, обсуждению которых посвящена эта статья. Особое внимание в обзоре будет уделено работам ивановских химиков.

В последние годы расширилось применение ГМС в процессах получения сульфонов и сульфонамидов – соединений, имеющих важное значение в фармацевтике и агрохимии [6-10]. Эта область использования серосодержащих восстановителей не является новой ([5]), однако начиная с 2016 г. удалось устранить некоторые мешающие более широкому применению ГМС обстоятельства. В 2016 г. было предложено использовать систему ронгалит – алкилбромид(иодид) в синтезе алифатических сульфонамидов, сульфонилов и несимметричных сульфонов [8]. Преимущества метода – мягкие условия проведения синтеза, стабильность исходных реагентов во влажной воздушной атмосфере и их дешевизна. Недостаток – нестабильность ГМС в использовавшемся растворителе – диметилсульфоксиде, что сделало необходимым усовершенствование метода. Позже эти же авторы установили [9], что гидроксильная группа гидроксиметансульфината может быть защищена, если провести реакцию ГМС с некоторыми электрофилами. Ими по реакции ГМС с 3,4,5-триметоксибензоилхлоридом синтезировано и выделено в твердом виде стабильное негигроскопичное соединение, названное ронгацилом (Rongacyl). Использование ронгацила в качестве сульфонилирующего реагента позволило устранить указанный выше недостаток и расширить круг применяемых в синтезе соединений. В прошлогодней статье [10] другая группа ученых подтвердила результаты, представленные в работе [9].

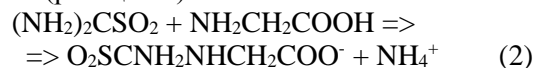
Ряд исследований, связанных с синтезом аналогов диоксида тиомочевин, проведен ивановскими химиками. Установлено, что взаимодействие ДОТМ с *n*-бутиламином при молярном соотношении реагентов 1:1 (рН < 7) приводит к образованию диоксида *N*-*n*-бутилтиомочевин [11] (подчеркнем, что в щелочных средах по реакции ДОТМ с алифатическими аминами получают гуанидины [1]):



Продукт выделен в твердом виде, его строение доказано методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Установлено, что растворимость диоксида *N*-*n*-бутилтиомочевин выше, чем у ДОТМ (12 и 2,5 г в 100 г воды при 22 °С, соответственно). Показано, что при избытке *n*-бутиламина при его взаимодействии с ДОТМ образуется диоксид не моно-, а *N,N'*-ди-*n*-бутилтиомочевин ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH})_2\text{CSO}_2$ .

На примере реакции с красителем кислотным оранжевым (Orange II) проведены сравнительные исследования восстановительной активности ДОТМ и его моно- и дибутилпроизводных. На основании данных работы [11] и более ранних исследований [1, 2] предложен следующий ряд уменьшения восстановительной активности диоксидов тиомочевин в сильнощелочных средах: диоксиды *N,N'*-диалкилтиомочевин > диоксид тиомочевин > диоксиды *N*-алкил тиомочевин. Стабильность диоксидов тиомочевин в сильнощелочных водных растворах возрастает в обратной последовательности. По мнению авторов [11], метод получения диоксидов *N*-алкилтиомочевин из диоксида тиомочевин является удобной альтернативой известному методу синтеза диоксидов замещенных тиомочевин по реакции соответствующей тиомочевин с пероксидом водорода [1].

Другая работа нашей группы посвящена исследованиям реакций диоксида тиомочевин с аминокислотами в слабокислых средах [12]. Известно, что продуктами этих реакций в щелочных средах являются кислоты, имеющие в своем составе гуанидиновый фрагмент [1], т.е. прослеживается полная аналогия с упомянутыми выше реакциями ДОТМ с алифатическими аминами, которые также сопровождаются образованием гуанидинов. В отличие от щелочных сред, в слабокислых растворах диоксид тиомочевин стабилен, и его взаимодействие с аминокислотами приводит к образованию продуктов, в которых сохраняется связь С-S. Нами подробно изучена реакция ДОТМ с глицином (реакция 2):



Монозамещенный по аминогруппе диоксида тиомочевин продукт выделен в твердом виде. Необходимо отметить, что, в отличие от реакции с *n*-бутиламином, увеличение концентрации глицина выше стехиометрической не приводит к образованию дизамещенного продукта. Полученный по реакции (2) продукт обладает меньшей восстановительной активностью, чем ДОТМ. Изучено также влияние добавок моноэтаноламина на скорость реакции диоксида тиомочевин с красителем кислотным оранжевым. Показано, что, в отличие от глицина, добавки моноэтаноламина существенно ускоряют реакцию восстановления красителя. Следовательно, можно сделать вывод о том, что моноэтаноламиновое производное ДОТМ обладает значительно большей реакционной способностью в редокс процессах, чем диоксид тиомочевин. Результаты работы [12] позволили сделать еще один важный вывод. Ранее было обна-

ружено, что диоксид тиомочевин способен инактивировать глутамин синтетазу [13]. Этот эффект объяснен взаимодействием ДОТМ с лизином и гистицином, в результате которого образуются гуанидиновые производные аминокислот. Изложенные выше данные показывают, однако, что в нейтральных и слабокислых средах, близких к физиологическим, более вероятным объяснением инактивирующего действия диоксида тиомочевин является образование производных аминокислот, содержащих фрагмент  $\text{SO}_2$  (см. реакцию 2). Их возникновение вследствие активации аминогруппы при окислении тиомочевин может быть причиной токсичности многих тиомочевин (известно, что токсичность тиомочевин связана с процессами их окисления в организме [14]).

Совершенно иначе, нежели с глицином, ДОТМ реагирует с обладающими восстановительными свойствами серосодержащими аминокислотами – L-цистеином и N-ацетил-L-цистеином [15]. В отличие от глицина, добавки этих аминокислот в водный раствор ДОТМ существенно увеличивают скорость восстановления красителя кислотного оранжевого в близких к нейтральным средах, не оказывая при этом влияния на восстановительную активность ДОТМ в сильнощелочных растворах. Показано, что взаимодействие диоксида тиомочевин и L-цистеина в средах, близких к нейтральным, сопровождается окислением L-цистеина до цистеинсульфеновой кислоты и восстановлением ДОТМ до монооксида тиомочевин  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}$ . Затем цистеинсульфеновая кислота взаимодействует с L-цистеином с образованием цистина, конечным же продуктом превращений монооксида тиомочевин в водных растворах в присутствии кислорода является сульфат аммония. Изученная реакция является первым примером восстановления ДОТМ серосодержащими соединениями.

Интерес к монооксидам тиомочевин существенно вырос в последние годы. Это обусловлено важной ролью, которую они играют в процессах окисления тиомочевин. Нами показано [16], что при окислении тетраметилтиомочевин пероксидом водорода образуется устойчивый монооксид и не образуются ди- и триоксиды тетраметилтиомочевин. Установлено, что окисление монооксида тетраметилтиомочевин пероксидом водорода приводит к образованию тетраметилмочевин и сульфата в качестве конечных продуктов. Отсутствие среди продуктов реакции тетраметилтиомочевин и  $\text{H}_2\text{O}_2$  ди- и триоксидов тетраметилтиомочевин и присутствие сульфата показывают, что распад C–S связи происходит после образова-

ния монооксида. В 2022 г. наши результаты были подтверждены: в работе [17] показано, что монооксид тиомочевин более склонен к окислению надкислотами, чем тиомочевин, и большей устойчивостью обладают монооксиды тиомочевин, содержащие объемные заместители.

Известно [1], что при переходе от щелочных водных растворов к кислым стабильность оксидов тиомочевин возрастает. В 2019 г. немецкими учеными показано, что при низких температурах разрыв связи C–S в диоксиде тиомочевин не происходит даже в среде суперкислот [18]. Ими впервые получены соли  $[(\text{XN})_2\text{CS}(\text{OX})_2]^{2+} \cdot 2[\text{MF}_6]^-$ , где X = H, D; M = As, Sb. Эти соли были охарактеризованы методом низкотемпературной колебательной спектроскопии. Подробно изучена структура соли  $2[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}(\text{OH})_2]^{2+}[\text{Ge}_4\text{F}_{20}]^{4-} \cdot 4\text{HF}$ . Установлено, что протонирование ДОТМ приводит к существенному укорочению связи C–S (от 1,867 Å в ДОТМ до 1,827 Å в указанной соли).

Триоксид тиомочевин  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_3$  (ТОТМ) значительно более устойчив, чем монооксид. Он образуется в результате окисления тиомочевин или ее диоксида пероксидом водорода или надуксусной кислотой [1]. Ранее предполагалось, что взаимодействие ТОТМ с окислителем независимо от природы последнего приводит к образованию сульфата и мочевины [1]. В 2021 г. китайскими химиками показано, что это не так [19]. Установлено, что при взаимодействии ТОТМ и  $\text{HOCl}$  образуется хлорамин  $\text{HO}_3\text{SCNHNHCl}$ . Это соединение устойчиво в нейтральных и кислых водных растворах. Данные работы [19] свидетельствуют о необходимости внесения изменений в предложенные ранее схемы реакций тиомочевин и ее оксидов с галогенсодержащими соединениями (авторы полагают, что это касается не только хлор-, но и бромсодержащих соединений). Наши недавние исследования этих реакций позволили выявить еще одну ранее не отмеченную особенность [20–22]. Обнаружено, что скорость реакции диоксида хлора или иода с диоксидом тиомочевин зависит от времени короткой предварительной выдержки водного раствора ДОТМ: чем больше это время, тем выше скорость. Причиной этого, по мнению авторов [20–22], является таутомерное превращение ДОТМ в аминоксимометансульфиновую кислоту  $\text{NH}_2\text{NHCSO}_2\text{H}$ , обладающую значительно большей реакционной способностью, чем  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ . Действительно, наши позднейшие исследования, выполненные совместно с китайскими химиками, показали, что водный раствор диоксида тиомочевин представляет собой смесь

циклических кластеров  $[(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2]_n$  ( $n = 2-35$ ) и молекул  $\text{NH}_2\text{NHCSO}_2\text{H}$  [23]. Очевидно, распад менее реакционноспособных в редокс процессах (по сравнению с аминоксиометансульфиновой кислотой) прочных кластеров  $[(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2]_n$  протекает сравнительно медленно, и именно эта особенность позволила обнаружить упомянутый выше “эффект старения”. Интересно, что этот эффект наблюдается только в реакциях с относительно “слабыми” окислителями – в реакции, например, с броматом [24] он отсутствует (реакции окислителя со всеми формами диоксида тиомочевина протекают настолько быстро, что различия между ними экспериментально не обнаруживаются). Результаты, полученные авторами работ [20-22], показывают, что при исследованиях редокс превращений диоксида тиомочевина в кислых и нейтральных средах необходимо учитывать возможную роль “эффекта старения”. В щелочных средах вклад этого эффекта можно не учитывать, т.к. определяющим будет маршрут с участием продукта разложения ДОТМ – сульфоксилата  $\text{SO}_2\text{H}^-$  - намного более сильного восстановителя [1, 2], чем  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$  и  $\text{NH}_2\text{NHCSO}_2\text{H}$ .

На возможность существования ДОТМ в виде супрамолекулярных агрегатов в водном растворе указывают и авторы опубликованной в 2023 г. статьи [25]. Однако превращение ДОТМ в аминоксиометансульфиновую кислоту ими ставится под сомнение.

Исследования кинетики реакций неорганических галогеносодержащих соединений с ГМС или ДОТМ получили недавно неожиданное продолжение. В 2004 г. Симой и сотрудники показали [26], что реакция иодата и гидроксиметансульфината натрия является автокаталитической, катализаторы – иод и  $[\text{H}^+]$ . Группа швейцарских химиков позже обнаружила [27], что благодаря сочетанию автокатализа и супрамолекулярного комплексобразования в системе иодат–гидроксиметансульфинат-поливиниловый спирт появляются самораспространяющиеся фронты гелеобразования, стабильные или переходные в зависимости от тонкой настройки системы. В работах [26, 27] показано, что взаимодействие иодат – ГМС является так называемой “часовой реакцией”. Хотя “часовые реакции” известны довольно давно, основополагающая статья, в которой наиболее четко описаны их отличительные черты, появилась сравнительно недавно – в 2007 г. [28]. В этой статье авторы показали, что термин “часовая реакция” (химические часы) может быть применен только к реакции, в которой наблюдается резкое

увеличение концентрации одного или нескольких продуктов вследствие полного исчезновения так называемого лимитирующего реагента. Это определение полностью подходит к известной, широко используемой в препаративной химии и играющей важную роль в химии атмосферы реакции формальдегида и сульфита: после израсходования сульфита резко возрастает концентрация ионов  $\text{OH}^-$  (увеличивается pH) (продукт этой реакции – гидроксиметансульфонат  $\text{HOCH}_2\text{SO}_3^-$  образуется при окислении гидроксиметансульфината). Опираясь на эти данные, Панзараса с сотрудниками предложили использовать эту реакцию для контролируемого получения субмикронных частиц хитозана [29]. Авторы использовали хорошо известное свойство хитозана – его растворимость в кислых средах и нерастворимость в щелочных; иными словами, имея вначале кислый раствор хитозана, при подщелачивании можно получить его частицы в твердом виде. Швейцарские химики показали, что, варьируя соотношение концентраций формальдегида и сульфита, можно получать частицы хитозана разного размера (с диаметром 200-600 нм).

Хитозановый гель с добавками ДОТМ с успехом использовался для очистки поверхности памятников и стен церквей от пятен, содержащих оксиды марганца [30]. Диоксид тиомочевина переводит нерастворимые соединения  $\text{Mn(IV)}$  в растворимые соединения  $\text{Mn(III)}$  и  $\text{Mn(II)}$ , причем более эффективно, чем гидроксилламин гидрохлорид и гидроксиметансульфинат. Важным преимуществом системы ДОТМ-хитозан является возможность получения однородного геля с требуемыми вязкостью и проникающей способностью, что способствует удалению пятен со сложных поверхностей.

Более подробно химические превращения в системах ДОТМ-хитозан и ДОТМ-пероксид водорода-хитозан рассмотрены в нашей работе [31]. В щелочных водных растворах при взаимодействии диоксида тиомочевина с хитозаном образуется гуанидированный хитозан (степень гуанидирования 0,25-0,27), обладающий, в отличие от хитозана, бактерицидными свойствами в нейтральных средах по отношению к грам-отрицательным и грам-положительным микроорганизмам. Это объясняется частичной заменой аминоксигрупп гуанидиновыми, находящимися в нейтральной среде преимущественно в протонированной форме. Для окислительной модификации хитозана использовалась система диоксид тиомочевина – пероксид водорода. Показано, что количество карбоксиль-

ных групп в полимере возрастает с ростом отношения [ДОТМ]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>].

Нами предложен также новый способ окислительной модификации крахмала с использованием системы диоксид тиомочевина – пероксид водорода [32]. Этот метод дает возможность получать модифицированный крахмал, содержащий заданное число карбонильных и карбоксильных групп за счет изменения соотношения концентраций ДОТМ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Можно варьировать не только содержание функциональных групп, но и вязкость клейстера, приготовленного из модифицированного крахмала. Преимуществом применения системы ДОТМ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для получения окисленных крахмалов является то, что полученный данным способом крахмал не содержит примеси соединений железа и других металлов. Окислительная модификация крахмала осуществляется в мягких условиях и протекает с высокой скоростью. Высокая эффективность системы [ДОТМ] – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] в окислительных процессах обусловлена образованием при их взаимодействии сильного окислителя – гидроксильного радикала [31, 32]. Окислительные свойства системы [ДОТМ] – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] использованы нами также для гидроксирования кумарина [33]. Продуктом этой реакции является 7-гидроксикумарин, проявляющий сильные флуоресцентные свойства.

Авторы недавно опубликованных статей [34-36] полагают, что при распаде диоксида тиомочевина в щелочных водных растворах образуется пероксид (гидропероксид). Последний, взаимодействуя с люцигенином или люминолом, генерирует продукты, обладающие хемилюминесцентными свойствами [35, 36]. Продуктами распада этого гидропероксидного интермедиата в отсутствие люцигенина или люминола являются мочевина и кислород. Возможность образования кислорода в растворах ДОТМ была ранее отмечена в нашей монографии [1]. Это может быть причиной неоднократно наблюдавшегося быстрого самопроизвольного экзотермического разложения твердого диоксида тиомочевина [1]. Возможность протекания этого процесса при хранении ДОТМ и его использовании в механохимическом синтезе [37] необходимо учитывать, особенно при высокой влажности.

В последние годы нами изучено взаимодействие гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевина с селенитом натрия в водных растворах различной кислотности [38, 39]. Показано, что промежуточным продуктом восстановления селенита является селен, конечным – селенид. Определены условия синтеза частиц селена

заданного размера: для получения селена с размерами частиц 100-150 нм (восстановитель – гидроксиметансульфинат натрия) оптимальными являются нейтральные водные растворы, время выдержки растворов – 10 мин, при выдержке в течение нескольких часов получен селен с размерами частиц около 500 нм. При избытке ГМС в слабокислых растворах образуются селениды.

Установлено, что в слабокислых и нейтральных растворах при комнатной температуре селенит не реагирует с диоксидом тиомочевина. Реакция протекает только в щелочных растворах, промежуточным продуктом редокс реакции является селен, конечным – селенид. При восстановлении селенита диоксидом тиомочевина частицы селена относительно большого размера (300-500 нм) получить не удалось, так как агрегирование частиц происходит медленнее, чем восстановление до селенида. Показано, что, как и при восстановлении гидроксиметансульфинатом, во взаимодействии с селенитом и селеном участвует продукт распада ДОТМ – сульфоксилат.

Изучено влияние белков – бычьего сывороточного альбумина и трипсина из поджелудочной железы свиньи на взаимодействие селенита натрия с ГМС и ДОТМ в водных растворах [39]. Показано, что указанные белки на процессы с участием диоксида тиомочевина практически не влияют. Установлено, однако, что в присутствии трипсина и особенно бычьего сывороточного альбумина количество образующегося селена с малыми размерами частиц (около 100 нм) при восстановлении селенита гидроксиметансульфинатом в слабокислых и нейтральных растворах значительно больше, чем в отсутствие белков, а селен с размерами частиц более 150 нм практически отсутствует. Таким образом, варьируя состав редокс системы и условия проведения реакции, можно получать частицы селена заданного размера.

*Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 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, N. 075-15-2021-671).*

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

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

- 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.
- Makarov S.V., Horváth A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. N 44. P. 14164-14176. DOI: 10.1002/chem.201403453.
- Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S. // *Molecules*. 2019. V. 24. Article number 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
- Makarov S.V., Silaghi-Dumitrescu R. // *J. Sulfur Chem.* 2013. V. 34. P. 444-449. DOI: 10.1080/17415993.2012.749878.
- Kotha S., Khedkar P. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1650-1680. DOI: 10.1021/cr100175t.
- Ye S., Li Y., Wu J., Li Z. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 2489-2492. DOI: 10.1039/c9cc00008a.
- Zhang J., Wang P., Li Y., Wu J. // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. P. 3821-3826. DOI: 10.1039/D2CC06339E.
- Shavnya A., Coffey S.B., Hesp K.D., Ross S.C., Tsai A.S. // *Org. Lett.* 2016. V. 18. P. 5848-5851. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02894.
- Shavnya A., Hesp K.D., Tsai A.S. // *Adv. Synth. Catal.* 2018. V. 360. P. 1768 – 1774. DOI: 10.1002/adsc.201800071.
- Friedrich M., Schulz L., Hofman K., Zangl R., Morgner N., Shaaban S., Manolikakes G. // *Tetrahedron Chem.* 2022. V. 1. Article number 100003. DOI: 10.1016/j.tchem.2021.100003.
- Макаров С.В., Киселева А.Г., Покровская Е.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 52-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6794.  
Makarov S.V., Kiseleva A.G., Pokrovskaya E.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 52-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6794.
- Макаров С.В., Кузнецова А.А., Сальников Д.С., Киселева А.Г. // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 4. С. 561-565. DOI: 10.1134/S1070363218040060.  
Makarov S.V., Kuznetsova A.A., Salnikov D.S., Kiseleva A.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 4. P. 646-649. DOI: 10.1134/S1070363218040060.
- Colanduoni J., Villafranca J.J. // *J. Biol. Chem.* 1985. V. 260. P. 15042-15050. DOI: 10.1016/S0021-9258(18)95699-1.
- Miller A.E., Bischoff J.J., Pae K. // *Chem. Res. Toxicol.* 1988. V. 1. P. 169-174. DOI: 10.1021/tx00003a007.
- Макаров С.В., Покровская Е.А., Сальников Д.С., Аманова А.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 4-10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6257.  
Makarov S.V., Pokrovskaya E.A., Salnikov D.S., Amanova A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 4-10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6257.
- Dereven'kov I.A., Ivlev P.A., Salnikov D.S., Bischin C., Attia A.A.A., Silaghi-Dumitrescu R., Makarov S.V. // *J. Sulfur Chem.* 2017. V. 38. P. 496-509. DOI: 10.1080/17415993.2017.1321650.
- Medvedko S., Ströbele M., Wagner J.P. // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 29. Article number e202203005. DOI: 10.1002/chem.202203005.
- Leitz D., Nitzer A., Morgenstern A., Zischka F., Kornath A.J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. P. 808-812. DOI: 10.1002/ejic.201801298.
- Hu Y., Li W., Wang G., Pan C., Ji C., Gao Q. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 2021. P. 3158-3164. DOI: 10.1002/ejic.202100440.
- Csekó G., Hu Y., Song Y., Kegl R.T., Gao Q., Makarov S.V., Horváth A.K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. P. 1875-1879. DOI: 10.1002/ejic.201400059.
- Hu Y., Horváth A.K., Duan S., Makarov S.V., Gao Q. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. P. 5011-5020. DOI: 10.1002/ejic.201500654.
- Xu L., Valkai L., Kuznetsova A.A., Makarov S.V., Horváth A.K. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 4679-4687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00326.
- Shao J., Liu X., Makarov S. V., Pei K. // *J. Sulfur Chem.* 2019. V. 40. P. 426-434. DOI: 10.1080/17415993.2019.1598411.
- Csekó G., Gao Q., Takács A., Horváth A.K. // *J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 123. P. 3959-3968. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b02025.
- Rudenco O., Lehene M., Lupan A., Zagrean-Tuza C., Stoian B., Gaina-Gardiuta A., Ulici A.M., Silaghi-Dumitrescu R. // *Inorg. Chim. Acta*. 2023. V. 551. P. 121474. DOI: 10.1016/j.ica.2023.121474.
- Ojo J.F., Otoikhian A., Olojo R., Simoyi R.H. // *J. Phys. Chem. A*. 2004. V. 108. P. 2457-2463. DOI: 10.1021/jp037140q.
- Riedel S., Panzarasa G. // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2021. V. 6. P. 883-887. DOI: 10.1039/d1me00116g.
- Lente G., Bazsa G., Fábian I. // *New J. Chem.* 2007. V. 31. P. 1707-1707. DOI: 10.1039/B708846A.
- Panzarasa G., Osypova A., Sicher A., Bruinink A., Dufresne E.R. // *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 6415-6418. DOI: 10.1039/c8sm01060a.
- Campos B., Marco A., Cadeco G., Freire-Lista D.M., Silvestre-Albero J., Algarra M., Vieira E., Pintado M., Moreira P. // *Heritage Sci.* 2021. V. 9. P. 160-171. DOI: 10.1186/s40494-021-00632-y.
- Найденко Е.В., Макаров С.В., Покровская Е.А., Никulin А.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 73-78. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6282.  
Naidenko E.V., Makarov S.V., Pokrovskaya E.A., Nikulin A.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 1. P. 73-78. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6282.
- Покровская Е.А., Макаров С.В., Аманова А.В., Кудрик Е.В. // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. Вып. 11. С. 1416-1419. DOI: 10.1134/S1070427219110077.  
Pokrovskaya E.A., Makarov S.V., Amanova A.V., Kudrik E.V. // *Russ J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 11. P. 1513-1516. DOI: 10.1134/S1070427219110077.
- Молодцов П.А., Макарова А.С., Макаров С.В., Кузнецова А.А., Коифман О.И. // *Журн. общей химии.* 2018. Т. 88. № 6. С. 905-908. DOI: 10.1134/S1070363218060063.

- Molodtsov P.A., Makarova A.S., Makarov S.V., Kuznetsova A.A., Koifman O.I.** // *Russ J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 6. P. 1086-1089. DOI: 10.1134/S1070363218060063.
34. **Никитин К.С., Поленов Ю.В., Егорова Е.В.** // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. N 10. С. 1505-1509. DOI: 10.31857/S0044453720100209.
- Nikitin K.S., Polenov Yu. V., Egorova E.V.** // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. N 10. P. 2038-2041. DOI: 10.31857/S0044453720100209.
35. **Gao W., Qi L., Liu Z., Majeed S., Kittle S.A., Xu G.** // *Sensors Actuators B.* 2017. V. 238. P. 468-472. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.093.
36. **Liu F., Ji K., Quan S., Zhou Z., Dong Z., Hussain A., Zhang W., Xu G.** // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. P. 10214-10217. DOI: 10.1039/d2cc04104a.
37. **Basoccu F., Cuccu F., Caboni P., De Luca L., Porcheddu A.** // *Molecules.* 2023. V. 28. Article number 2239. DOI: 10.3390/molecules 28052239.
38. **Макаров С.В., Молодцов П.А., Деревеньков И.А., Найденко Е.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 65-70.
- Makarov S.V., Molodtsov P.A., Dereven'kov I.A., Naidenko E.V.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 11. P. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6442.
39. **Молодцов П.А., Макаров С.В., Деревеньков И.А., Макарова А.С.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 56-61.
- Molodtsov P.A., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Makarova A.S.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 4. P. 56-61. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6557.

*Поступила в редакцию 16.03.2023*

*Принята к опубликованию 20.03.2023*

*Received 16.03.2023*

*Accepted 20.03.2023*