

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.821+547.496.3+621.35

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-4-498-505>



Особенности конденсации 2-хлорпиридина с тиомочевинной. Строение образующихся продуктов и их влияние на свойства покрытий при электрохимическом никелировании

Валентина Александровна Грабельных*, Ирина Николаевна Богданова*,
Нина Геннадьевна Сосновская**, Наталия Владимировна Истомина**,
Наталия Владимировна Руссавская*, Евгений Владимирович Кондрашов*,
Роман Владимирович Бутрик**, Николай Алексеевич Корчевин***,
Игорь Борисович Розенцвейг*,***

*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

**Ангарский государственный технический университет, г. Ангарск, Российская Федерация

***Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Грабельных Валентина Александровна, venk@iriioch.irk.ru

Аннотация. Регулирование скорости подачи 2-хлорпиридина в раствор тиомочевинной в этиловом спирте для обеспечения низкой концентрации добавляемого реагента в зоне реакции позволило синтезировать и спектрально охарактеризовать 2-пиридилизотиуроний хлорид. По данным спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N) полученное соединение представляет собой примерно эквимолекулярную смесь 2-х таутомеров: ожидаемой изотиурониевой соли и хлорида пиридиния с изотиокарбамидным заместителем во 2-м положении. Возможность таутомерного перехода изотиурониевой соли в соль пиридиния определяется наличием 2-х основных центров: атомов азота изотиомочевинного фрагмента и атома азота пиридинового кольца. Квантово-химический анализ методом DFT показывает, что свободные энергии таутомеров оказались близки, при этом протонированный по имидному атому азота таутомер оказался на 2,9 ккал/моль (в газовой фазе) и на 4,7 ккал/моль (при учете растворителя ДМСО на уровне РСМ) более выгодным в сравнении с пиридиновой солью. Небольшая разница в энергиях таутомеров определяет их образование примерно в эквимолекулярном количестве. При быстром прибавлении (5–10 мл/мин) 2-хлорпиридина к раствору тиомочевинной в зоне реакции создается избыток реагента, который, воздействуя как основание, провоцирует расщепление изотиурониевой соли, что приводит к дополнительному образованию в реакционной среде бис(2-пиридил)сульфида – ценного лиганда для получения координационных соединений. Синтезированная смесь таутомеров была исследована в качестве добавки в стандартный электролит никелирования. В концентрации 0,3–0,5 г/л добавка обеспечивала получение блестящих низкопористых никелевых покрытий при достаточно высокой плотности тока 5–10 А/дм² с выходом по току 98–99 %.

Ключевые слова: 2-хлорпиридин, изотиурониевая соль, таутомерия, квантово-химический расчет, бис(2-пиридил)сульфид, блестящее никелирование

Благодарности. Спектральные и аналитические данные были получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Для цитирования: Грабельных В. А., Богданова И. Н., Сосновская Н. Г., Истомина Н. В., Руссавская Н. В., Кондрашов Е. В., Бутрик Р. В., Корчевин Н. А., Розенцвейг И. Б. Особенности конденсации 2-хлорпиридина с тиомочевинной. Строение образующихся продуктов и их влияние на свойства покрытий при электрохимическом никелировании // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 4. С. 498–505. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-4-498-505>.

Characteristics of 2-chloropyridine and thiourea condensation. Structure of the as-formed products and their effect on coating properties during electrochemical nickel plating

Valentina A. Grabelnykh*, Irina N. Bogdanova*, Nina G. Sosnovskaya**, Natalia V. Istomina**, Natal'ya V. Russavskaya*, Evgenii V. Kondrashov*, Roman V. Butrik**, Nikolai A. Korchevin*, **, Igor B. Rozentsveig*, ***

*A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

**Angarsk State Technical University, Angarsk, Russian Federation

***Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

Corresponding author: Valentina A. Grabelnykh, venk@iriokh.irk.ru

Abstract. The synthesis and spectral characterisation of 2-pyridylisothiuronium chloride were performed by regulating the rate of feeding 2-chloropyridine into a thiourea solution in ethyl alcohol for ensuring its low concentration in the reaction zone. According to the data of NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{15}N), the obtained compound represents an approximately equimolar mixture of two tautomers: the expected isothiuronium salt and pyridinium chloride with an isothiocarbamide substituting group in the 2nd position. The ability of isothiuronium salt to transit tautomerically to pyridinium salt is determined by the presence of two main centres, including nitrogen atoms of the isothiurea unit and a nitrogen atom of the pyridine ring. A quantum chemical analysis performed using the DFT method showed that the free energy values of the tautomers were similar, with the tautomer protonated on the nitrogen imido-atom being 2.9 (in the gas phase) and 4.7 kcal/mole (taking into account the dimethyl sulphoxide solvent DMSO at the PCM level) more advantageous as compared to the pyridinium salt. A small difference in the tautomer energies determines their formation in an approximately equimolar quantity. A rapid addition (5–10 mL/min) of 2-chloropyridine to the thiourea solution in the reaction zone creates the surplus of the reagent, acting as a base and causing splitting of the isothiuronium salt. This leads to an additional formation of bis(2-pyridyl)sulphide in the reaction medium, representing a valuable ligand for obtaining coordination compounds. The synthesised mixture of tautomers was examined as an additive to the standard nickel-plating electrolyte. In the concentration of 0.3–0.5 g/L, this additive ensured the production of bright low-porous nickel coatings at a sufficiently high current density of 5–10 A/dm² and a current yield of 98–99 %.

Keywords: 2-chloropyridine, isothiuronium salt, tautomerism, quantum chemical calculation, bis(2-pyridyl) sulphide, bright nickel plating

Acknowledgements. Spectral and analytical data were obtained using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS.

For citation: Grabelnykh V. A., Bogdanova I. N., Sosnovskaya N. G., Istomina N. V., Russavskaya N. V., Kondrashov E. V., Butrik R. V., Korchevin N. A., Rozentsveig I. B. Characteristics of 2-chloropyridine and thiourea condensation. Structure of the as-formed products and their effect on coating properties during electrochemical nickel plating. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):498-505. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-4-498-505>.

ВВЕДЕНИЕ

При конденсации органических галогенидов с тиомочевинной образуются изотиуруниевые соли, которые широко используются в органическом синтезе для получения тиолов [1] или сульфидов [2–4], а также в синтезе сульфанилпиримидинов [5]. Кроме того, некоторые изотиуруниевые соли применяются в аналитической химии [6] и в биохимических исследованиях [7, 8]. Среди изотиуруниевых солей обнаружены эффективные противораковые агенты [9]. Показано, что изотиуруниевые соли выступают в качестве эффективных ингибиторов коррозии [10, 11], а при добавлении

в электролит никелирования способствуют формированию на поверхности стальных деталей блестящих практически беспористых никелевых покрытий [12, 13].

Наличие пиридинового фрагмента в органической части изотиуруниевой соли, несомненно, может существенно увеличить практическую ценность соответствующих солей. Это касается не только биохимического применения солей изотиуруния, поскольку биологическая активность производных пиридина хорошо известна [14, 15], но и их использования в других направлениях, например, в качестве добавки в электролиты

никелирования. Пиридиновые соединения в этом направлении достаточно интенсивно изучаются (например, в работах [16, 17]).

Хотя сведения о получении пиридиновых изотиуриониевых солей встречаются в патентной литературе¹, спектральные и другие аналитические характеристики при этом не обсуждаются.

Целью предлагаемой работы является анализ особенности реакции 2-хлорпиридина с тиомочевинной, исследование строения с использованием спектральных методов и квантово-химических расчетов получаемых при этом продуктов и изучение возможности их применения в качестве добавки в электролит никелирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию 2-хлорпиридина с тиомочевинной проводили в среде этанола, в котором предварительно при температуре 70 °С растворяли необходимое количество тиомочевины. При этой температуре в полученный раствор прикапывали 2-хлорпиридин. Реакционную смесь перемешивали 15 ч при кипении (~80 °С). Оказалось, что характер образующихся продуктов определяется скоростью добавления 2-хлорпиридина.

Получение таутомерной смеси 2-пиридилизотиурионий хлорида (1а) и хлорида 2-пиридинийизотиомочевины (1б). В 36 мл этанола растворяли 4,57 г (0,06 моль) тиомочевины. К полученному раствору в течение 1 ч добавляли по каплям 6,81 г (0,06 моль) 2-хлорпиридина. Скорость прикапывания – 0,1 мл/мин. После перемешивания кипящей реакционной смеси в течение 15 ч частично отгоняли этанол (~20 мл) в вакууме (70 мм рт. ст.), раствор охлаждали до 25 °С и остаток выливали в 200 мл диэтилового эфира. При стоянии в холодильнике (10 ч) выпадала желтая высоковязкая масса. Растворитель отделяли декантацией, остаток 5 раз промывали эфиром (50 мл), сушили в вакууме. Масса продукта – 11,4 г (100 %). Найдено, %: С 37,89; Н 4,41; S16,64; Cl 18,63; N22,10; C₆H₈SClN₃. Вычислено, %: С 38,00; Н 4,22; S16,89; Cl 18,73; N22,16.

Спектры ЯМР¹H, ¹³C и ¹⁵N (спектрометр Bruker DPX-400 (Bruker Corporation, США), рабочая частота 400,13; 100,62 и 40,6 МГц, растворитель ДМСО-d₆, внутренний стандарт (¹H, ¹³C) – ГМДС, внешний стандарт (¹⁵N)–NH₃ показывают наличие в продукте 2-х соединений – **1а** и **1б** в соотношении ~1:1. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.; узкие мультиплеты (первым приводится сигнал, отнесенный нами к соединению **1а**, вторым – сигнал, соответствующий резонансу протонов соединения **1б**: 8,55; 8,61 (Н 6); 7,53; 7,72 (Н 3); 7,40; 7,91 (Н 4, 5). Интенсивность сигналов соответствует количеству атомов водорода. Протонам при атомах азота соответствуют 3 уширенных сигнала: 9,66; 9,78; 9,30 м.д. Спектр ЯМР¹³C, δ, м.д.: 154,70; 170,33 (С 2); 150,83;

154,66 (С 6); 139,32; 149,36 (С 4); 126,62; 128,04; 123,18; 124,76 (С 3, 5); 167,30; 161,96 (SCN₂). В спектре ЯМР¹⁵N присутствуют 5 сигналов, δ, м.д.: 85,2; 78,0; 75,8; 70,2; 64,7, которые соответствуют пяти разновидностям атомов азота (NH₂ в соединении **1а**, N⁺–Н в пиридине, N в пиридине, NH₂ в соединении **1б**, =NH в соединении **1б**), однако конкретно разнести сигналы не представилось возможным.

Бис(2-пиридил)сульфид (**2**) образуется наряду с соединениями **1а** и **1б** при быстром прибавлении 2-хлорпиридина к раствору тиомочевины, причем выход сульфида **2** зависит от скорости добавления. При добавлении 2-хлорпиридина со скоростью 10 мл/мин продукт **2** переходил в эфирный экстракт. Из остатка после удаления эфира очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент хлороформ), выход 12 %. Спектр ЯМР¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 8,49 (Н 6); 7,57 (Н 4); 7,39 (Н 3); 7,11 (Н 5). ЯМР¹³C, δ, м.д.: 156,62 (С 2); 149,93 (С 6); 136,84 (С 3); 125,65 (С 4); 121,54 (С 5). Масс-спектр (прибор Shimadzu GCMS-QP5050A (Shimadzu, Япония), хроматографическая колонка SPB-5, 60000x0,25 мм (Agilent Technologies, США), электронная ионизация, 70 эВ), приводятся m/z, характеристика иона, интенсивность, %, от максимального пика: 189 (M+H)⁺ 20, 188 M⁺ 50, 187 (M-H)⁺ 100, 78 (C₅H₄N)⁺ 40, 51 (C₄H₃)⁺ 50, 39 (C₃H₂)⁺ 25. Спектр ЯМР¹H соответствует данным работы [18].

Квантово-химические расчеты выполнены в программе Gaussian 09² методом B3LYP в базисе 6–311+G** в газовой фазе и в растворителе ДМСО. Учет растворителя проводился в приближении модели поляризационного континуума (PCM). Проведена полная оптимизация геометрии в указанных методе и базисе, и выполнен расчет колебательных частот.

Блескообразующий эффект смеси таутомеров **1а** и **1б** был исследован на установке никелирования, включающей источник постоянного тока, электроизмерительные приборы, электролизер и медный кулонометр. В качестве образцов для нанесения покрытия использованы стальные пластинки (площадь 3,66 см²). Состав электролита: 270–300 г/л NiSO₄ 7H₂O, 12 г/л NaCl, 40 г/л H₃BO₃. Перед нанесением покрытия в электролит вводили добавку смеси (**1а**+**1б**) в количестве 0,3–0,5 г/л. Электролиз проводили при температуре 50 °С и pH 4,9–5,1 (рН-метр pH-410, корректировка pH добавлением HCl или карбоната никеля). Качество покрытия (блеск, наличие питтингов, гладкость поверхности) оценивали визуально. Количественно блеск определяли на фотоэлектрическом блескомере БФ5–45/0/45 (ООО «Неразрушающий контроль», Россия) по методике, представленной в работе [13]. Методика определения пористости покрытия

¹ Китайский патент CN 103102301B (2013).

² Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., et al. Fox Gaussian 09, Revision C.01. Inc., Wallingford CT, 2009.

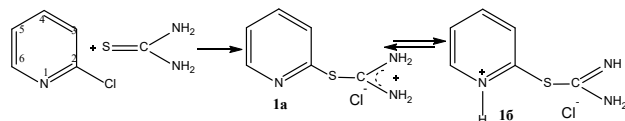
Использование смеси таутомеров (**1a**+**16**) при электрохимическом никелировании
 Tautomers (**1a**+**16**) mixture applying during electrochemical nickel plating

Концентрация добавки, г/л	Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Блеск, %	Пористость, пор/см ²	Примечание
0,30	5	98	105	3	Блеск по всей поверхности, единичные питтинги
0,35	5	99	107	5	Небольшие матовые участки
0,40	15	98	123	3	Блеск по всей поверхности, единичные питтинги
0,42	5	99	121	3	Блеск по всей поверхности, видимых дефектов нет
0,42	10	98	92	4	Блеск по всей поверхности, единичные питтинги
0,50	10	99	140	2	Блеск по всей поверхности, видимых дефектов нет

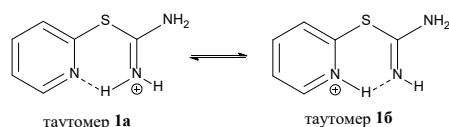
приведена там же [13]. Результаты блескообразующего действия добавки продемонстрированы в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При медленном добавлении 2-хлорпиридина к раствору тиомочевины с количественным выходом образуется маслообразный продукт, который по данным спектроскопии ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁵N) представляет собой смесь таутомеров **1a** и **16**. Соотношение таутомеров **1a**:**16** ~ 1:1 (с небольшим преобладанием **1a**), оно не изменяется при хранении.

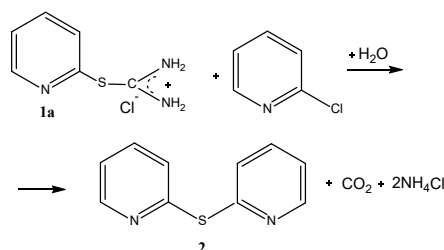


Квантово-химические расчеты изомеров изотиурониевой соли, протонированных по разным атомам азота (пиридиновому либо имидному), показали, что таутомер **1a** оказался всего на 2,9 ккал/моль (газовая фаза) более выгодным в сравнении с таутомером **16**. Учет растворителя (ДМСО) в приближении метода поляризованного континуума (PCM) привел к несколько большей разнице свободных энергий изомеров – 4,7 ккал/моль. Интересно отметить, что таутомеры изотиурониевой соли существуют только в таких конформациях, в которых атом водорода протонированной группы NH всегда имеет внутримолекулярную водородную связь с основным атомом азота той же молекулы.



При быстром прибавлении 2-хлорпиридина в зоне реакции образуется повышенная концентрация этого соединения. Хлорпиридин, подобно самому пиридину, обладает основными свойствами. Действие оснований на изотиурониевые соли приводит к их расщеплению с образованием тиолят-анионов. Именно эта реакция служит

основой для получения тиолов и сульфидов [1–5]. Известно использование органических аминов в качестве оснований для расщепления изотиурониевых солей [19]. Такое расщепление может наблюдаться и при действии 2-хлорпиридина на изотиурониевую соль **1a**.



Выход сульфида **2** (на взятый хлорпиридин) определяется скоростью прибавления 2-хлорпиридина к реакционной смеси. Использование избытка (1,5 по отношению к тиомочевине) 2-хлорпиридина и быстрое его прибавление в зону реакции позволило получить сульфид **2** с выходом 58 %, однако при этом в реакционной смеси (после 15 ч) остается непрореагировавший 2-хлорпиридин (~8 %).

Бис(2-пиридил)сульфид **2** является ценным органическим лигандом, используемым для получения комплексов металлов [20]. Обычно его синтезируют реакцией 2-бромпиридина с труднодоступным 2-меркаптопиридином (выход 72 %) [18] или реакцией 2-бромпиридина с тиомочевинной в этаноле (кипение 60 ч) с последующим хроматографическим выделением (выход 80 %) [20]. Использование для этого синтеза более доступного 2-хлорпиридина является более привлекательным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При медленном введении 2-хлорпиридина в этанольный раствор тиомочевины образуется продукт конденсации, который представляет собой смесь 2-х таутомеров: 2-пиридинизотиуроний хлорид и хлорид пиридиния с изотиокарбамидным заместителем в примерном соотношении 1:1. Квантово-химические расчеты показывают достаточно близкую энергию таутомеров как

в газовой фазе, так и в среде ДМСО. Структура таутомеров подтверждена методами ЯМР-спектроскопии. Быстрое прибавление 2-хлорпиридина к раствору тиомочевины позволяет получить с выходом 58% бис(2-пиридил)сульфид – ценный лиганд для формирования практически зна-

чимых координационных соединений переходных металлов.

Смесь таутомеров исследована в качестве добавки в электролит никелирования, что позволило получить блестящие беспористые никелевые покрытия.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Альфонсов В. А., Беленький Л. И., Владова Н. Н. Получение и свойства органических соединений серы. М.: Химия, 1998. 560 с.
2. Luzzio F. A. Decomposition of S-alkylisothiuronium salts under anhydrous conditions-application to a facile preparation of nonsymmetrical dialkyl sulfides // *Synthetic Communications*. 1984. Vol. 14. N 3. P. 209–214. <https://doi.org/10.1080/00397918408060723>.
3. Леванова Е. П., Вахрина В. С., Грабельных В. А., Розенцвейг И. Б., Руссавская Н. В., Албанов А. И. [и др.]. Особенности синтеза ненасыщенных сульфидов на основе (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуроний хлорида // *Журнал органической химии*. 2015. Т. 51. N 2. С. 175–180. <https://doi.org/10.1134/S1070428015020037>.
4. Коваль И. В. Сульфиды: синтез и свойства // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. N 4. С. 338–360.
5. Леванова Е. П., Грабельных В. А., Вахрина В. С., Руссавская Н. В., Албанов А. И., Корчевин Н. А. [и др.]. Синтез новых 2-(алкенилсульфанил)-пиримидина // *Журнал органической химии*. 2014. Т. 50. N 3. С. 440–444. <https://doi.org/10.1134/S1070428014030221>.
6. Kubo Y., Ishihara S., Tsukahara M., Tokito S. Isothiuronim-derived simple fluorescent chemosensors of anions // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2002. N 8. P. 1455–1460. <https://doi.org/10.1039/B202953G>.
7. Allan R. D., Dickenson H. W., Hierin B. P., Johnston G. A., Kozlauskas R. Isothiuronium compounds as γ -aminobutyric acid agonists // *British Journal of Pharmacology*. 1986. Vol. 88, no. 2. P. 379–387. <https://doi.org/10.1111/j.1476-5381.1986.tb10214.x>.
8. Hoving S., Bar-Shimon M., Tijmes J. J., Goldshleger R., Tal D. M., Karlish S. J. D. Novel aromatic isothiuronium derivatives which act as high affinity competitive antagonists of alkali metal cations on Na/K-ATPase // *Journal of Biological Chemistry*. 1995. Vol. 270, no. 50. P. 29788–29793. <https://doi.org/10.1074/jbc.270.50.29788>.
9. Ferreira M., Assunçãob L. S., Silva A. H., Filippin-Monteiro F. B., Creczynski-Pasa T. B., Sáa M. M. Allylic isothiuronium salts: the discovery of a novel class of thiourea analogues with antitumor activity // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2017. Vol. 129. P. 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.02.013>.
10. Quraishi M. A., Ansari F. A., Jamal D. Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. Vol. 77, no. 3. P. 687–690. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00130-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00130-X).
11. Ушаков И. А., Никонова В. С., Польшинский И. В., Князева Л. Г., Польшинская М. М., Анциферов Е. А. Исследование эффективности ингибиторов коррозии на основе производных изотиурониевых солей // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. N 2. С. 326–332. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-326-332>.
12. Иванова А. О., Сосновская Н. Г., Никонова В. С., Леванова Е. П., Попов С. И. Использование добавок изотиурониевых солей в технологии блестящего никелирования // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. N 4. С. 136–141. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-4-136-141>.
13. Сосновская Н. Г., Истомина Н. В., Синеговская Л. М., Розенцвейг И. Б., Корчевин Н. А. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиурониевых солей // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27. N 4. С. 4–11. https://doi.org/10.47188/0869-5326_2019_27_4_4.
14. Lukevits É. Pyridine derivatives in the drug arsenal (150 years of pyridine chemistry) // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1995. Vol. 31. P. 639–650. <https://doi.org/10.1007/BF01169065>.
15. Abbas H.-A. S., El Sayed W. A., Fathy N. M. Synthesis and antitumor activity of new dihydropyridine thioglycosides and their corresponding dehydrogenated forms // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2010. Vol. 45, no. 3. P. 973–982. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.11.039>.
16. Шептица Б. Влияние органических соединений на электрокристаллизацию никеля // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. N 7. С. 805–810.
17. Sezer E., Ustamehmetoglu B., Katirci R. Effects of a N, N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide copolymer on bright nickel plating // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 213. P. 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.057>.
18. Chachaty C., Pappalardo G. C., Scarlata G. Molecular conformation of di-2-pyridyl sulphide. A dipole moment, ^1H nuclear magnetic resonance, and CNDO/2 study // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1976. No. 11. P. 2434. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1976/p2/p29760001234>.
19. Cossar B. C., Fournier J. O., Fields D. L., Reynolds D. D. Preparation of thiols // *Journal of Organic Chemistry*. 1962. Vol. 27, no. 1. P. 93–95. <https://doi.org/10.1021/jo01048a024>.
20. Brown C. M., Kitt M. J., Xu Z., Hean D., Ezhova M. B., Wolf M. O. Tunable emission of Iridium(III) complexes bearing sulfur-bridged dipyrityl ligands // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56, no. 24. P. 15110–15118. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.7b02439>.

REFERENCES

1. Al'fonsov V. A., Belen'kii L. I., Vlasova N. N. *Preparation and properties of organic sulfur compounds*. Moscow: Khimiya, 1998. 560 p. (In Russian).
2. Luzzio F. A. Decomposition of S-alkylisothiuronium salts under anhydrous conditions-application to a facile preparation of nonsymmetrical dialkyl sulfides. *Synthetic Communications*. 1984;14(3):209-214. <https://doi.org/10.1080/00397918408060723>.
3. Levanova E. P., Vakhrina V. S., Grabelnykh V. A., Rozentsveig I. B., Russavskaya N. V., Albanov A. I., et al. Features of the synthesis of unsaturated sulfides proceeding from (2-chloroprop-2-en-1-yl)isothiuronium chloride. *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015;51(2):175-180. (In Russian).
4. Koval' I. V. Sulfides: synthesis and properties. *Uspekhi khimii*. 1994;63(4):338-360. (In Russian).
5. Levanova E. P., Grabel'nykh V. A., Vakhrina V. S., Russavskaya N. V., Albanov A. I., Korchevin N. A., et al. Synthesis of new 2-(alkenylsulfanyl)pyrimidine derivatives. *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014;50(3):440-444. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/S1070428014030221>.
6. Kubo Y., Ishihara S., Tsukahara M., Tokito S. Isothiuronim-derived simple fluorescent chemosensors of anions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2002;(8):1455-1460. <https://doi.org/10.1039/B202953G>.
7. Allan R. D., Dickenson H. W., Hierin B. P., Johnston G. A., Kozlauskas R. Isothiuronium compounds as γ -aminobutyric acid agonists. *British Journal of Pharmacology*. 1986;88(2):379-387. <https://doi.org/10.1111/j.1476-5381.1986.tb10214.x>.
8. Hoving S., Bar-Shimon M., Tijmes J. J., Goldshleger R., Tal D. M., Karlish S. J. D. Novel aromatic isothiuronium derivatives which act as high affinity competitive antagonists of alkali metal cations on Na/K-ATPase. *Journal of Biological Chemistry*. 1995;270(50):29788-29793. <https://doi.org/10.1074/jbc.270.50.29788>.
9. Ferreira M., Assunção L. S., Silva A. H., Filippin-Monteiro F. B., Creczynski-Pasa T. B., Sáa M. M. Allylic isothiuronium salts: the discovery of a novel class of thiourea analogues with antitumor activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2017;129:151-158. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.02.013>.
10. Quraishi M. A., Ansari F. A., Jamal D. Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;77(3):687-690. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00130-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00130-X).
11. Ushakov I. A., Nikonova V. S., Polynskii I. V., Knyazeva L. G., Polynskaya M. M., Antsiferov E. A. Study on efficiency of corrosion inhibitors based on derivatives of isothiuronium salts. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(2):326-332. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-326-332>.
12. Ivanova A. O., Sosnovskaya N. G., Nikonova V. S., Levanova E. P., Popov S. I. The use of isothiuronium salts as brightening additives in the technology of bright nickel electrochemical plating. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(4):136-141. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-4-136-141>.
13. Sosnovskaya N. G., Istomina N. V., Sinegovskaya L. M., Rosenzweig I. B., Korchevin N. A. Electrodeposition of bright nickel coatings from sulfate electrolyte in the presence of isothiuronium salts. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti = Electroplating & Surface Treatment*. 2019;27(4):4-11. (In Russian). https://doi.org/10.47188/0869-5326_2019_27_4_4.
14. Lukevits É. Pyridine derivatives in the drug arsenal (150 years of pyridine chemistry). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1995;31:639-650. <https://doi.org/10.1007/BF01169065>.
15. Abbas H.-A. S., El Sayed W. A., Fathy N. M. Synthesis and antitumor activity of new dihydropyridine thioglycosides and their corresponding dehydrogenated forms. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2010;45(3):973-982. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.11.039>.
16. Szeptycka B. Effects of organic compounds on the electrocrystallization of nickel. *Elektrokhimiya*. 2001;37(7):805-810. (In Russian).
17. Sezer E., Ustamehmetoglu B., Katirci R. Effects of a N, N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide copolymer on bright nickel plating. *Surface and Coatings Technology*. 2012;213:253-263. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.057>.
18. Chachaty C., Pappalardo G. C., Scarlata G. Molecular conformation of di-2-pyridyl sulphide. A dipole moment, ^1H nuclear magnetic resonance, and CNDO/2 study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1976;11:2434. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1976/p2/p29760001234>.
19. Cossar B. C., Fournier J. O., Fields D. L., Reynolds D. D. Preparation of thiols. *Journal of Organic Chemistry*. 1962;27(1):93-95. <https://doi.org/10.1021/jo01048a024>.
20. Brown C. M., Kitt M. J., Xu Z., Hean D., Ezhova M. B., Wolf M. O. Tunable emission of Iridium(III) complexes bearing sulfur-bridged dipyrindyl ligands. *Inorganic Chemistry*. 2017;56(24):15110-15118. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.7b02439>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

В. А. Грабельных,
к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentina A. Grabel'nykh,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,

Российская Федерация,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1067-7755>

И. Н. Богданова,
аспирант,
Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4826-676X>

Н. Г. Сосновская,
к.т.н., доцент, заведующая кафедрой
технологии электрохимических производств,
Ангарский государственный технический
университет,
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
sosnina148@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8815-9280>

Н. В. Истомина,
проректор по учебной работе,
Ангарский государственный технический
университет,
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
prorector@angtu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5266-1527>

Н. В. Руссавская,
д.х.н., профессор,
Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
rusnatali64@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9231-6269>

Е. В. Кондрашов,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
evgeny_irich@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0599-1128>

Р. В. Бутрик,
аспирант,
Ангарский государственный технический
университет,
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
sosnina148@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3542-7525>

Н. А. Корчевин,
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,

Russian Federation,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1067-7755>

Irina N. Bogdanova,
Postgraduate Student,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4826-676X>

Nina G. Sosnovskaya,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Head of the Electrochemical Production
Technology Department,
Angarsk State Technical University,
60, Chaikovsky St., 665835, Angarsk,
Russian Federation,
sosnina148@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8815-9280>

Natalia V. Istomina,
Vice-rector for Academic Affairs,
Angarsk State Technical University,
60, Chaikovsky St., 665835, Angarsk,
Russian Federation,
prorector@angtu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5266-1527>

Natal'ya V. Russavskaya,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
rusnatali64@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9231-6269>

Evgenii V. Kondrashov,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
evgeny_irich@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0599-1128>

Roman V. Butrik,
Postgraduate Student,
Angarsk State Technical University,
60, Chaikovsky St., 665835, Angarsk,
Russian Federation,
sosnina148@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3542-7525>

Nikolai A. Korchevin,
Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,

Российская Федерация;
д.х.н., профессор,
Ангарский государственный технический
университет,
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5729-9050>

И. Б. Розенцвейг,
д.х.н., доцент, заведующий лабораторией
галогенорганических соединений,
заместитель директора по научной работе,
Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация;
д.х.н., профессор,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
i_roz@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7817-7816>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 31.05.2022.
Одобрена после рецензирования 23.10.2022.
Принята к публикации 30.11.2022.*

Russian Federation;
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Angarsk State Technical University,
60, Chaikovsky St., 665835, Angarsk,
Russian Federation,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5729-9050>

Igor B. Rozentsveig,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Laboratory of Organohalogen
Compounds, Deputy Director for Research,
A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation;
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., 664033, Irkutsk,
Russian Federation,
i_roz@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7817-7816>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests
regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

Information about the article

*The article was submitted 31.05.2022.
Approved after reviewing 23.10.2022.
Accepted for publication 30.11.2022.*