

Новые направления в химии серосодержащих восстановителей

С.В.Макаров

Ивановский государственный химико-технологический университет

153460 Иваново, просп. Ф.Энгельса, 7, факс (093) 241–7995

Обобщены данные о структуре, способах получения, стабильности и реакционной способности серосодержащих восстановителей со связью C–S или S–S — дитионита натрия, гидроксиметансульфината натрия и оксидов тиомочевин. Обсуждены реакции анаэробного и аэробного разложения серосодержащих восстановителей, рассмотрено применение этих соединений при исследовании нелинейных явлений в химической кинетике и в синтезах гуанидинов.

Библиография — 165 ссылок.

Оглавление

I. Введение	996
II. Строение молекул серосодержащих восстановителей	996
III. Классификация серосодержащих восстановителей и области их применения	997
IV. Методы синтеза серосодержащих восстановителей	1000
V. Кинетика и механизмы реакций с участием серосодержащих восстановителей	1000
VI. Заключение	1005

I. Введение

Соединения, содержащие связь S–S или C–S — дитионит натрия, гидроксиметансульфинат натрия (ГМС, техническое название — ронгалит), диоксид тиомочевины (ДОТМ), — давно и широко используют в химии и химической технологии в качестве восстановителей. Традиционные области их применения — печать и крашение текстильных материалов,¹ производство синтетического каучука,² получение соединений урана и трансурановых элементов,³ препаративная органическая⁴ и неорганическая⁵ химия — достаточно подробно освещены в монографиях^{6,7}. В последние годы наряду с развитием указанных направлений (и прежде всего органического синтеза^{8,9}) появились новые. В частности, увеличилось число публикаций, посвященных использованию этих соединений в биохимии,^{10–12} химии фторогранических соединений,¹³ при исследованиях нелинейных явлений в химической кинетике.^{14,15} Перспективной областью применения диоксидов тиомочевин и продуктов их окисления — триоксидов — является синтез гуанидинов.^{16–20} Возросший в последнее время^{21,22} интерес исследователей к свойствам гуанидинов обусловлен открытием важнейшей биологической роли оксида азота, предшественником которого в организмах является L-аргинин (2-амино-5-гуанидиновалериановая кислота), а также поиском новых лекарственных средств.^{18,20} В связи с этим возникла необходимость в напи-

сании обзора, отражающего современное состояние химии серосодержащих восстановителей.

II. Строение молекул серосодержащих восстановителей

Строение молекул дитионита натрия, ГМС и ДОТМ подробно изучено методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Наибольший интерес исследователей вызывала структура дитионита натрия. Казалось бы, ион $S_2O_4^{2-}$ по своей структуре должен походить на такие известные серокислородные анионы со связью S–S, как $S_2O_5^{2-}$ и $S_2O_6^{2-}$ (см.²³). При этом можно было ожидать, что ионы $S_2O_4^{2-}$ и $S_2O_6^{2-}$ относятся к центросимметричным точечным группам D_{3d} и C_{2h} соответственно. В отношении последнего прогноз оправдался, однако для дитионита натрия были получены неожиданные результаты. Рентгеноструктурные исследования показали^{24,25}, что ион $S_2O_4^{2-}$ принадлежит к точечной группе C_{2v} и содержит аномально длинную связь S–S (2.39 Å). Позже методом спектроскопии КР было установлено,^{26,27} что в водном растворе дитионита натрия структура иона $S_2O_4^{2-}$ меняется: он становится центросимметричным и при этом относится к точечной группе C_{2h} . Изучено влияние природы катиона на строение дитионит-иона в солях.²³ Установлено, что аномальную «заслоненную» конформацию (C_{2v}) ион $S_2O_4^{2-}$ имеет в солях с катионом небольшого размера, например с ионом натрия. В солях с крупным катионом, в частности с тетраэтиламмонием, дитионит-ион обладает центросимметричной структурой как в твердой фазе, так и в растворах. Таким образом, аномальное строение дитионита натрия в твердой фазе обусловлено влиянием катиона и связанными с ним эффектами упаковки,²³ а не свойствами собственно аниона $S_2O_4^{2-}$. Теоретическое обоснование приведенных выше экспериментальных данных было сделано на основании результатов расчетов функционала

С.В.Макаров. Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ. Телефон: (093)232–7397, e-mail: makarov@icti.ivanovo.su
Область научных интересов: химия серосодержащих соединений, химическая кинетика.

Дата поступления 13 февраля 2001 г.

плотности с использованием метода LCAO-X_α (см.²⁸). Установлено, что в отличие от ионов S₂O₆²⁻ и S₂O₅²⁻ для дитионит-иона кривая зависимости полной энергии от длины связи S—S имеет очень пологий минимум. Это свидетельствует о том, что длина связи S—S в анионе S₂O₄²⁻ существенно зависит от внешних факторов, в частности от эффектов упаковки в кристалле. Обнаружено также, что барьер вращения в дитионит-ионе очень низок. Этим объясняется легкость дегидратации Na₂S₂O₄·2H₂O и связанное с ней изменение строения дитионита (например, длина связи S—S увеличивается от 2.298 Å в дигидрате до 2.393 Å в безводной соли). Поэтому можно полагать, что свойства твердых дитионитов должны зависеть от природы растворителя, из которого проводится их кристаллизация. Действительно, на примере дитионита лития показано,²⁹ что продукты, выделенные из водного и тетрагидрофуранового растворов, имеют различные свойства: последний, в частности, крайне чувствителен к окислению и склонен к само-взгоранию на воздухе. При хранении дитионита лития в запаянном капилляре происходит перестройка его кристаллической решетки, приводящая к образованию дефектов и ускорению твердофазных процессов. Аналогичную трансформацию наблюдали и для натриевой соли, но при повышенных температурах. Таким образом, условия получения дитионитов очень сильно влияют на их свойства. Существенная зависимость стабильности от природы растворителя, используемого для перекристаллизации, характерна также для твердого гидроксиметансульфината натрия.³⁰

Из-за наличия длинной и весьма слабой связи S—S дитиониты склонны к гомолитическому распаду с образованием анион-радикалов SO₂⁻. Определены³¹ структурные параметры анион-радикала SO₂⁻: расстояние (*r*) S—O равно 1.523 ± 0.02 Å, угол O—S—O (α_{O-S-O}) — 115.6 ± 2.0°. Структуры анион-радикала SO₂⁻ и комплекса с переносом заряда NaSO₂ рассчитаны также методом *ab initio*.³²

Согласно результатам рентгеноструктурных исследований³³ ГМС является натриевой солью гидроксиметансульфиновой кислоты HOCH₂SO₂Na. Определены параметры кристаллической решетки ГМС и межатомные расстояния в анионе HOCH₂SO₂⁻; установлено, что наибольшую длину (1.838 Å) имеет связь C—S.

Рентгеноструктурный анализ ДОТМ впервые провели авторы работы³⁴, позднее их данные были уточнены.^{35, 36} В твердой фазе ДОТМ существует в виде (NH₂)₂CSO₂, группа CSO₂ имеет пирамидальную конфигурацию, длины связей S—O и C—N равны 1.496 и 1.296 Å соответственно, длина связи C—S (1.867 Å) значительно превышает таковую в молекуле тиомочевины (1.716 Å). Длины связей в молекуле ДОТМ, найденные из рентгеноструктурных данных, хорошо согласуются со значениями, полученными методом *ab initio*.³⁶ Высказано предположение, что структура ДОТМ представляет собой комбинацию двух цвиттерионных форм



В этих ионах отрицательный заряд сосредоточен на атомах кислорода и азота, положительный — на атомах водорода, углерода и серы, причем на последнем — в наибольшей степени. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что объектами нуклеофильной атаки являются атомы углерода и серы. На структуру диоксида тиомочевины существенно влияет растворитель. Установлено,³⁷ что после растворения ДОТМ в воде кислотность среды повышается, причем постоянное значение pH устанавливается очень медленно. Специальные опыты показали, что эти изменения не связаны с разложением ДОТМ, а также с присутствием кислорода.

Обнаружены изменения во времени спектра ЯМР ¹H водного³⁸ и диметилсульфоксидного³⁹ растворов ДОТМ. Пик, первоначально наблюдаемый в спектре ДОТМ, быстро расщепляется в дублет, причем изменения происходят только в первые минуты после растворения диоксида тиомочевины. Квантово-химические расчеты ДОТМ в форме (NH₂)₂CSO₂ и NH₂C(=NH)SO₂H (аминоиминометансульфиновая кислота), выполненные с использованием метода AM1,⁴⁰ показали, что сolvатация водой и диметилсульфоксидом приводит к существенному снижению общей энергии системы. Отметим, что в отличие от газовой фазы в водных растворах более термодинамически устойчивой является аминоиминометансульфиновая кислота. Таким образом, квантово-химические расчеты свидетельствуют о возможности таутомеризации ДОТМ в водных растворах. Проведено теоретическое изучение таутомерных превращений ДОТМ в водных растворах с использованием метода критических точек на поверхности потенциальной энергии.⁴¹ Наиболее вероятный механизм таутомеризации включает стадии последовательного межмолекулярного переноса протонов в олигомерах ДОТМ и распада последних с образованием сольватированных мономеров аминоиминометансульфиновой кислоты.

Изучена также структура триоксида тиомочевины (ТОТМ).⁴² Установлено, что связи C—N в ТОТМ практически эквивалентны (1.298 и 1.297 Å), причем их длина существенно меньше типичной длины ординарной связи C—N (1.470 Å), в то время как длина связи C—S (1.815 Å) незначительно превышает сумму ковалентных радиусов атомов S и C (1.790 Å). Тетраэдрический атом S характеризуется тремя почти эквивалентными связями S—O (1.439, 1.431 и 1.446 Å). Структуры ди- и триоксидов тиомочевины стабилизированы межмолекулярными водородными связями.^{36, 42} Необычно высокое значение плотности, рассчитанной⁴² для ТОТМ — 1.948 г·см⁻³ (для диоксида тиомочевины оно составляет³⁶ 1.70 г·см⁻³), указывает на чрезвычайно эффективную упаковку молекул (NH₂)₂CSO₃ в кристаллической решетке. По-видимому, по своей структуре ТОТМ подобен ДОТМ.

Исследование строения дитионита натрия, ГМС и ДОТМ показало, что в молекулах всех соединений имеется аномально длинная и потому весьма склонная к разрыву связь (S—S в дитионите и C—S в ГМС и ДОТМ). Именно эта особенность строения обуславливает их высокую восстановительную активность. Как будет показано ниже, химические свойства дитионитов, ГМС, ДОТМ и их аналогов определяются превращением одних и тех же интермедиатов, в качестве которых выступают сульфокисловая кислота H₂SO₂ или ее анионы и анион-радикал SO₂⁻. Это обстоятельство, а также общность способов применения данных соединений объясняет, почему они объединены в одну группу.

III. Классификация серосодержащих восстановителей и области их применения

Рассматриваемые серосодержащие восстановители (табл. 1) можно подразделить на дитиониты, α-гидроксиалкансульфинаты и диоксиды тиомочевин.

В табл. 1 включены также триоксиды тиомочевин. Сведения об α-аминоалкансульфинатах, не вошедших в таблицу, представлены в монографии⁷. Отметим, что свойства большинства из приведенных в табл. 1 соединений изучены весьма слабо. Исключение составляют лишь дитионит натрия, ГМС и ДОТМ, получившие широкое практическое применение. В текстильной промышленности дитионит и гидроксиметансульфинат натрия используют в основном для восстановления кубовых красителей.¹ Процессы с их участием составляют основу всех технологических способов

Таблица 1. Серосодержащие восстановители.

Название соединения	Формула	Ссылки	Название соединения	Формула	Ссылки
<i>Дитиониты</i>					
Дитионит натрия	Na ₂ S ₂ O ₄	7	Диоксид N-2,6-диметилфенилтиомочевины	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₂	50
Дитионит калия	K ₂ S ₂ O ₄	43	Diоксид N-2,6-диэтилфенилтиомочевины	2,6-Et ₂ C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₂	50
Дитионит лития	Li ₂ S ₂ O ₄	29	Диоксид N-2,6-дизопропилфенилтиомочевины	2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₂	50
Дитионит цинка	ZnS ₂ O ₄	44	Диоксид N-2,6-дизамещенный фенилтиомочевины	2,6-Substituted-C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₂	50
Дитионит олова	Sn(S ₂ O ₄) ₂	25			
Дитионит тетраэтиламмония	(Et ₄ N)S ₂ O ₄	45			
<i>α-Гидроксиалкансульфинаты</i>					
Гидроксиметансульфинат натрия (ронгалит)	HOCH ₂ SO ₂ Na	7	Диоксид N-гуанилтиомочевины	NH ₂ CNC(SO ₂ H)NH ₂	54
Динатриевая соль гидроксметансульфиновой кислоты	NaOCH ₂ SO ₂ Na	6	Диоксид N-дифенилметилтиомочевины	Ph ₂ CHNHC(NH ₂)SO ₂	50
Гидроксиметансульфинат цинка	(HOCH ₂ SO ₂) ₂ Zn	46	Диоксид N-трифенилметилтиомочевины	Ph ₃ CNHC(NH ₂)SO ₂	50
Гидроксиметансульфинат цинка, основная соль	HOCH ₂ SO ₂ Zn(OH)	47	Диоксид N,N-диметилтиомочевины	Me ₂ NC(NH ₂)SO ₂	50
Гидроксиметансульфинат цинка дизамещенный		6	Диоксид N,N-дипропилтиомочевины	Pr ₂ NC(NH ₂)SO ₂	50
Гидроксиметансульфинат кальция дизамещенный		6	Диоксид N,N-дигуанилтиомочевины	Bu ₂ NC(NH ₂)SO ₂	50
Гидроксиметансульфинат титана	(HOCH ₂ SO ₂) ₂ Ti	6	Диоксид N,N-ди(2-метилпропил)тиомочевины	(Me ₂ CHCH ₂) ₂ NCSO ₂	50
Гидроксиметансульфинат бария дизамещенный		6	Диоксид N,N'-диметилтиомочевины	(MeNH) ₂ CSO ₂	55
Гидроксиметансульфинат свинца(II) дизамещенный		6	Диоксид N,N'-дибут-2-илтиомочевины	[Et(Me)CHNH] ₂ CSO ₂	50
Гидроксиметансульфинат ртути(II) дизамещенный		6	Диоксид N,N'-дифенилтиомочевины	(PhNH) ₂ CSO ₂	51
α-Гидроксизэтансульфинат натрия	MeCH(OH)SO ₂ Na	48	Диоксид N,N'-ди-o-метилфенилтиомочевины	(o-MeC ₆ H ₄ NH) ₂ CSO ₂	53
α-Гидрокситрифторэтансульфинат натрия	CF ₃ CH(OH)SO ₂ Na	49	Диоксид N,N'-дициклогексилтиомочевины	(cyclo-C ₆ H ₁₁ NH) ₂ CSO ₂	50
α-Гидроксизэтансульфинат калия	MeCH(OH)SO ₂ K	6			
α-Гидроксипропансульфинат натрия	EtCH(OH)SO ₂ Na	7			
α-Гидрокси-2-пропансульфинат калия	Me ₂ C(OH)SO ₂ K	6	<i>Диоксиды тиомочевин</i>		
α-Гидрокси-n-бутансульфинат натрия	Pr ⁿ CH(OH)SO ₂ Na	6	Триоксид тиомочевины	(NH ₂) ₂ CSO ₃	17
<i>Диоксиды тиомочевин</i>					
Диоксид тиомочевины	(NH ₂) ₂ CSO ₂	36	Триоксид N-метилтиомочевины	MeNHC(NH ₂)SO ₃	56
Диоксид N-метилтиомочевины	MeNHC(NH ₂)SO ₂	50	Триоксид N-пропилтиомочевины	Pr ⁿ NHC(NH ₂)SO ₃	56
Диоксид N-пропилтиомочевины	Pr ⁿ NHC(NH ₂)SO ₂	50	Триоксид N-бутилтиомочевины	Et(Me)CHNH ₂ CSO ₃	56
Диоксид N-изопропилтиомочевины	Me ₂ CHNHC ₆ SO ₂	50	Триоксид N-трет-бутилтиомочевины	Me ₃ CNHC(NH ₂)SO ₃	56
	NH ₂				
Диоксид N-бутилтиомочевины	Bu ⁿ NHC(NH ₂)SO ₂	50	Триоксид N-аллилтиомочевины		56
Диоксид N-бутилтиомочевины	Et(Me)CHNH ₂ CSO ₃	50	Триоксид N-фенилтиомочевины	PhNHC(NH ₂)SO ₃	56
Диоксид N-трет-бутилтиомочевины	Me ₃ CNHC(NH ₂)SO ₂	50	Триоксид N-бензилтиомочевины	PhCH ₂ NHC(NH ₂)SO ₃	56
			Триоксид N-o-метилфенилтиомочевины	o-MeC ₆ H ₄ NHC(NH ₂)SO ₃	17
Диоксид N-н-неопентилтиомочевины	Me ₃ C(CH ₂) ₂ NHC(NH ₂)SO ₂	50	Триоксид N-n-фторфенилтиомочевины	p-FC ₆ H ₄ NHC(NH ₂)SO ₃	16
Диоксид N-гидроксизетилтиомочевины	HOCH ₂ NHC(NH ₂)SO ₂	51	Триоксид N-2-изопропилфенилтиомочевины	2-Me ₂ CHC ₆ H ₄ NHC ₆ SO ₃	56
Диоксид N-тексилтиомочевины	C ₆ H ₁₃ NHC(NH ₂)SO ₂	52	Триоксид N-2,6-диметилфенилтиомочевины	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₃	56
Диоксид N-додецилтиомочевины	C ₁₂ H ₂₅ NHC(NH ₂)SO ₂	52	Триоксид N-2,6-диэтилфенилтиомочевины	2,6-Et ₂ C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₃	17
Диоксид N-фенилтиомочевины	PhNHC(NH ₂)SO ₂	51	Триоксид N-2,6-дизопропилфенилтиомочевины	2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₃	56
Диоксид N-n-метилфенилтиомочевины	p-MeC ₆ H ₄ NHC(NH ₂)SO ₂	53	Триоксид N-2,6-дихлорфенилтиомочевины	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ NHC ₆ SO ₃	17
Диоксид N-o-гидроксизетилтиомочевины	o-HOC ₆ H ₄ NHC(NH ₂)SO ₂	51			
Диоксид N-o-метоксизетилтиомочевины	o-MeOC ₆ H ₄ NHC ₆ SO ₃	51			

Таблица 1 (окончание).

Название соединения	Формула	Ссылки	Название соединения	Формула	Ссылки
<i>Триоксиды тиомочевин</i>					
Триоксид <i>N,N</i> -диметилтио- мочевины	Me ₂ NC(NH ₂)SO ₃	56	Триоксид <i>N,N'</i> -ди- <i>трем</i> -бутил- тиомочевины	(Me ₃ CNH) ₂ CSO ₃	56
Триоксид <i>N</i> -этил- <i>N</i> -фенилтио- мочевины	Ph(Et)NC(NH ₂)SO ₃	57	Триоксид <i>N,N'</i> -динеопентил- тиомочевины	(Me ₃ CCH ₂ NH) ₂ CSO ₃	56
Триоксид <i>N,N'</i> -диэтилтио- мочевины	(EtNH) ₂ CSO ₃	57	Триоксид <i>N,N'</i> -дицикло- гексилтиомочевины	(cyclo-C ₆ H ₁₁ NH) ₂ CSO ₃	56
Триоксид <i>N,N'</i> -диизопропил- тиомочевины	(Me ₂ CHNH) ₂ CSO ₃	56	Триоксид <i>N,N'</i> -дифенил- тиомочевины	(PhNH) ₂ CSO ₃	57
Триоксид <i>N,N'</i> -дибут-2-илтио- мочевины	[Et(Me)CHNH] ₂ CSO ₃	56	Триоксид <i>N,N'</i> -дибензил- тиомочевины	(PhCH ₂ NH) ₂ CSO ₃	58

крашения и печатания тканей кубовыми красителями. В текстильной промышленности применяют также цинковые соли гидроксиметансульфиновой кислоты, обладающие меньшей восстановительной активностью, чем ГМС.⁶ Напротив, α -гидроксиэтансульфинат представляет собой более сильный восстановитель, чем ГМС.⁷

Важной областью применения ГМС и ДОТМ является производство синтетического каучука.² Так, смесь ГМС с гидропероксидом изопропилбензола и этилендиаминтетра-ацетатоферратом(III) (трилоном Б) инициирует сополимеризацию бутадиена со стиролом. Система Fe^{2+} – ДОТМ – H_2O_2 используется для инициирования полимеризации различных виниловых мономеров.⁵⁹ Эффективными инициирующими системами являются также ДОТМ – KBrO_3 (см.⁶⁰) и ДОТМ – KMnO_4 (см.⁶¹). Кроме того, ДОТМ применяют при переработке макулатуры,⁶² а также при отбеливании шерсти.⁶³ Большое число работ посвящено использованию рассматриваемых восстановителей, прежде всего дитионита натрия, в биохимии.^{10–12, 64–66} Дитионит натрия применяют для восстановления многих природных и синтетических переносчиков электронов, включая производные никотиновой кислоты, флавины и цитохромы,^{64, 65} ДОТМ — для восстановления ферредоксина, цитохрома С и других субстратов,⁶⁶ а также для инактивации и модификации цитидинтрифосфат-синтазы.^{11, 12} Высокоэффективным антиоксидантом, нашедшим широкое применение в биохимических и медицинских исследованиях, является N,N' -диметилтиомочевина.⁶⁷ Так, реакция пероксида водорода с N,N' -диметилтиомочевиной, приводящая к образованию диоксида, может быть использована для определения содержания H_2O_2 в биологических системах.⁵⁵

Серосодержащие восстановители широко применяют в органическом синтезе. Так, дитионит натрия служит реагентом для восстановления нитро-, нитрозо-, азидо-, азосоединений, альдегидов, кетонов, кетоэфиров, бензилов, хинонов, гетероциклов, соединений с двойной связью, а также для синтеза сульфонов.⁴ В аналогичных процессах используют ГМС и ДОТМ, в частности, при получении светостабилизатора пластмасс —ベンазола П,⁶⁸ стабилизатора моторных масел — диафена ФП,⁶⁹ сульфонов.^{70–74} В последние годы интенсивно изучается возможность применения рассматриваемых восстановителей в химии фторорганических соединений.^{13, 75} Диоксид тиомочевины используют также для восстановления сероорганических соединений (сульфилиминов, сульфоксидов, дисульфидов),^{76, 77} для получения ряда соединений селена и теллура,^{78, 79} деоксигенирования различных гетероароматических N-оксидов,⁸ кроме того, он служит удобным восстановителем в условиях межфазного ката-

лиза.^{76,80} Гидроксиметансульфинат натрия также используют в синтезах различных соединений селена и теллура^{81,82} и для получения сультинов.⁹

Важной областью применения оксидов тиомочевин является синтез гуанидинов и их производных,^{16–20, 83–85} который заключается во взаимодействии оксидов тиомочевин с первичными⁸³ или гетероциклическими вторичными аминами, например морфолином,⁸⁵ а также с аминокислотами⁸⁴ и другими аминосоединениями. Реакцию оксидов тиомочевин с аминами проводят в неводных (метанол,⁸³ ацетонитрил⁸⁵), а с аминокислотами — в водных растворах.⁸⁴ Предлагаемый механизм реакции включает стадии присоединения нуклеофилла — амина — к оксиду тиомочевины и распада интермедиата с образованием гуанидина.⁸⁵ Использование триоксидов более удобно, так как позволяет получить гуанидины⁸⁵ и гуанидиновые кислоты⁸⁴ с большими выходами. В настоящее время триоксид тиомочевины является одним из важнейших гуанидирующих агентов и применяется в синтезах гуанидинов различного строения.^{18–20, 86–98} К сожалению, кинетика реакций оксидов тиомочевин с аминосоединениями до настоящего времени не изучена, несмотря на то что интерес к гуанидинам чрезвычайно велик в связи с обнаружением определяющей роли оксида азота в функционировании сосудистой системы.^{99–101} Установлено, что именно гуанидиновый фрагмент L-аргинина окисляется до цитруллина и оксида азота *in vivo* (в опубликованной недавно работе⁸⁷ показана возможность использования триоксида тиомочевины в синтезах производных L-аргинина). Гуанидины проявили высокую эффективность при лечении заболеваний сердечно-сосудистой системы.¹⁰⁰ Так, химиками фирмы «Du Pont» синтезирован препарат DuP 714,¹⁸ предотвращающий образование тромбов, который удалось получить только при использовании триоксида тиомочевины на стадии введения гуанидиновой группировки. Попытки синтезировать этот препарат под действием других гуанидирующих агентов не привели к успеху. Триоксиды тиомочевины^{86–98} и *N*-фенилтиомочевины¹⁶ использованы также для получения других лекарственных препаратов. Триоксиды тиомочевин являются исходными реагентами в синтезах аминоиминоэтаннитрилов, 5-аминотетразолов, *N*-цианогуанидинов и *N*-гидроксигуанидинов.⁵⁷ Реакция $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_3$ с метилантранилатом приводит к 5*H*-хиназолино[3,2-*a*]хиназолин-5,12(6*H*)-лиону.¹⁰²

Большое число исследований посвящено применению восстановительных реакций с участием ГМС и ДОТМ для получения металлов — серебра,¹⁰³ кадмия,¹⁰⁴ технеция,¹⁰⁵ никеля,¹⁰⁶ а также металлических покрытий на волокнах.¹⁰⁷

IV. Методы синтеза серосодержащих восстановителей

Дитиониты металлов получают восстановлением диоксида серы цинком, формиатом натрия⁴⁴ или борогидридами.⁴³ Разработан метод синтеза высокочистого дитионита натрия, содержащего 99% основного вещества.¹⁰⁸ Предложен способ получения дитионита тетраэтиламмония с использованием ионообменных смол.⁴⁵

Известно несколько методов синтеза гидроксиметансульфината натрия.⁶ Наибольшее применение нашел способ получения ГМС восстановлением гидроксиметансульфоната натрия дисперсным цинком.

Моно-, ди- и триоксиды тиомочевины образуются при окислении тиомочевины пероксидом водорода в нейтральной среде.⁷ Синтез ДОТМ проводят при 0–5°C. В отличие от диоксида монооксид тиомочевины весьма неустойчив. Более стабильные монооксиды образуют тиомочевины, содержащие объемистые заместители при атомах азота. Так, синтезированы монооксиды N-фенил- и этилентиомочевины.¹⁰⁹ Их образование в растворах доказано качественной реакцией с FeCl₃, характерной для моно-S-оксигенированных тиоамидов и тиокарбаматов. Нейтральные водные растворы полученных монооксидов стабильны в течение 24 ч при 0°C, однако в твердом состоянии продукты крайне неустойчивы. Диоксиды N-фенил-, N,N'-difенил-, N-o-гидроксифенил-, N-o-метоксифенилтиомочевин синтезированы при использовании молибдата натрия⁵¹ в качестве катализатора реакции соответствующей тиомочевины с H₂O₂. Получены также диоксиды других N-арилзамещенных тиомочевин.⁵³ Сообщалось о синтезе диоксидов N-арил- и N-алкилзамещенных тиомочевин с выходами 80–90% в отсутствие катализаторов.^{50, 110} Для того чтобы получить диоксид N-фенилтиомочевины, содержащий ~100% основного вещества, синтез необходимо проводить при –7–12°C.¹⁷ Получить диоксид N,N'-difенилтиомочевины по методике, предложенной ранее,⁵³ авторам работы¹⁷ не удалось. Триоксиды тиомочевин могут быть синтезированы из тиомочевин или диоксидов тиомочевин действием трех или одного эквивалента надусной кислоты соответственно.⁵⁶ Предложен¹¹¹ электрохимический способ получения триоксидов тиомочевин.

Основными продуктами взаимодействия тиомочевины с пероксидом водорода в сильнокислых средах, а также в присутствии ионов металлов являются соли формамидиндисульфида.¹¹² Единое мнение о механизме реакции тиомочевины с H₂O₂ отсутствует. Изучены¹¹³ кинетика и механизм реакций тиомочевины и N,N'-диалкилтиомочевин с пероксидом водорода в кислых средах. Предполагается, что в данном случае указанные тиомочевины выступают в качестве нуклеофилов, замещая пероксидный кислород, т.е. реакция протекает без участия свободных радикалов. Однако с помощью спиновых ловушек — N-бензилиден-*trans*-N-бутиламин-N-оксида и 5,5-диметил-1-пирролин-N-оксида (ДМПО) — удалось зафиксировать образование карбамидинотильного радикала NH₂=NHCS[•] при окислении тиомочевины пероксидом водорода.¹¹⁴ Установлено, что стабильность этого радикала существенно зависит от pH среды — наибольшая интенсивность сигнала ЭПР наблюдается при pH 2.5–3.0.

V. Кинетика и механизмы реакций с участием серосодержащих восстановителей

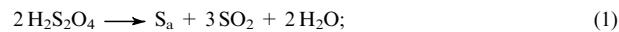
Процессы разложения серосодержащих восстановителей и их взаимодействия с окислителями тесно взаимосвязаны, поскольку протекают через образование одних и тех же интермедиатов. Поэтому сначала рассмотрим результаты исследований разложения серосодержащих восстановителей.

Стабильность водных растворов указанных соединений существенно зависит от pH. Дитионит натрия и ГМС менее устойчивы в кислых средах.

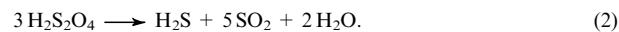
Подробно исследован процесс бескислородного разложения дитионита натрия в кислых растворах.^{115, 116} Поляграфическим методом определены изменения во времени концентраций дитионита и продуктов его разложения — сульфида, сульфита, тиосульфата, активной серы (S_a), под которой подразумеваются атомарную серу, гидрат S·H₂O, тиопероксид HSOH, полимерный бирадикал, серу в полисульфидной цепи.

Обнаружено, что разложение имеет автокатализический характер, катализаторами являются активная сера и сульфид. Изучено влияние на скорость распада дитионита добавок сульфида, сульфита, тиосульфата, дихлорида серы, а также смесей этих соединений.¹¹⁵ На основании полученных результатов сделан вывод о существовании следующих реакций, определяющих разложение дитионита:

— некатализической, протекающей в течение индукционного периода,

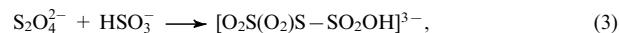


— автокатализической, протекающей в основном на стадии быстрого разложения,

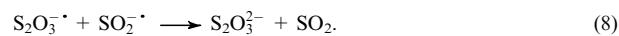
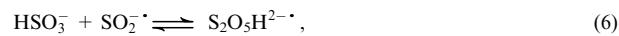


Параллельно идет целый ряд побочных реакций. На основании экспериментальных данных¹¹⁵ предложена математическая модель процесса разложения дитионита.¹¹⁶ Расчеты, выполненные с использованием этой модели, позволили оценить вклад отдельных гомогенных реакций и доказать адекватность предлагаемой двухстадийной схемы реальному механизму процесса разложения.

Исследовано некатализическое и каталитическое разложение дитионита натрия в слабокислых растворах в присутствии добавок серосодержащих соединений.¹¹⁷ Особое внимание удалено влиянию сульфита. По мнению авторов работы¹¹⁷, при высокой концентрации сульфита в растворе реализуются два механизма распада S₂O₄²⁻ — гетеролитический и гомолитический. Первый включает следующие стадии:

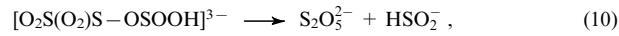
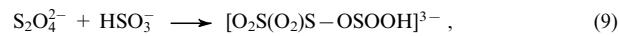


В данном случае лимитирующей является реакция (3). Образовавшийся в реакции (4) тритионат участвует наряду с ион-радикалом SO₂[•] в разложении по гомолитическому механизму:



Взаимодействие двух дианионов (реакция (7)) определяет скорость гомолитического процесса в целом.

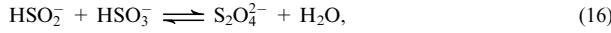
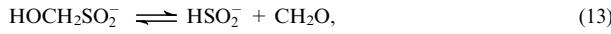
При низких концентрациях сульфита в растворе реализуется третий путь:



В отличие от первого гетеролитического механизма, начальная реакция данного маршрута представляет собой перенос атома кислорода от бисульфита на атом серы дитионита.

Существенным недостатком предложенных в работе¹¹⁷ механизмов (см. реакции (3)–(12)) является полное отсутствие упоминания о роли серы и сульфида в процессе распада дитионита. В случае больших избытков сульфита это объяснимо, так как в кислых средах HSO_3^- быстро реагирует с серой и сульфидом, практически нивелируя их влияние на разложение дитионита. Однако при низких начальных концентрациях сульфита в растворе влиянием серы и сульфида — основных продуктов распада дитионита в кислых средах — пренебречь нельзя.

Изучено разложение гидроксиметансульфината натрия в кислых средах.^{118, 119} Процесс является автокатализитическим и ускоряется активной серой. Каталитическое действие S_a объяснено ее влиянием на распад одного из основных промежуточных продуктов разложения ГМС — дитионита натрия. Предложена следующая схема реакций, протекающих при бескислородном разложении ГМС в кислых водных растворах:



В механизмах разложения дитионита натрия, а также ГМС и ДОТМ важная роль принадлежит реакции (5) гомолитического расщепления $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Константа равновесия реакции (5) при 298 К составляет $1.4 \cdot 10^{-9}$ моль · л⁻¹ (см.¹²⁰). Результаты исследований температурной зависимости указанной константы весьма противоречивы. Так, найдено,¹²¹ что при повышении температуры от 298 до 353 К концентрация анион-радикала SO_3^{2-} увеличивается в 10 раз, а это приводит к возрастанию константы равновесия реакции (5) в 100 раз. На аналогичную зависимость константы от температуры указывают и другие авторы.¹²² Однако в работах^{120, 123, 124} отмечают, что значение константы равновесия этой реакции при повышении температуры увеличивается намного медленнее.

Из-за противоречивости данных о температурной зависимости константы равновесия были использованы иные способы определения термодинамических характеристик реакции (5).

Рассчитаны стандартные энталпии образования ($\Delta_f H^\circ$) анион-радикалов SO_x^\cdot ($x = 2–4$).¹²⁵ Значения $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_x^\cdot, 298)$ в водном растворе определяли на основании данных по термодинамике жидкофазных реакций распада ионов типа $[\text{R}–\text{R}]^{2-}$, включая дитионит:



Стандартную энタルпию образования продукта этой реакции можно оценить с помощью следующего выражения:

$$\Delta_f H^\circ(\text{R}^\cdot, 298) = 0.5 \{ \Delta_r G^\circ(298) + T \Delta_r S^\circ(298) + \Delta_f H^\circ([\text{R}–\text{R}]^{2-}, 298) \}, \quad (18)$$

где $\Delta_r G^\circ(298)$ и $\Delta_r S^\circ(298)$ — изменение стандартной энергии Гиббса и стандартной энтропии в реакции (17) при 298 К соответственно, $\Delta_f H^\circ([\text{R}–\text{R}]^{2-}, 298)$ — стандартная энталпия образования иона $[\text{R}–\text{R}]^{2-}$ при 298 К.

Для реакции распада $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ известны значения $\Delta_r G^\circ(298)$ (52.3 ± 1.3 кДж · моль⁻¹) и $\Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}, 298)$

(-753.7 кДж · моль⁻¹). Неопределенность в величине $T \Delta_r S^\circ(298)$ связана с отсутствием данных о значениях стандартной энтропии образования аниона SO_x^\cdot при 298 К ($S_f^\circ(\text{SO}_x^\cdot, 298)$). Для оценки последних использовали эмпирическую зависимость стандартной энтропии оксианиона $[\text{R}–\text{R}]^{2-}$ от его массы (M), заряда (Z), расстояния между центральным атомом и периферийными атомами кислорода (r) и эмпирическим фактором (f), учитывающим геометрию иона:

$$S_f^\circ(298) - 6.3 R(\ln M) = 276 - 338.6(Z/\rho), \quad (19)$$

где R — универсальная газовая постоянная, ρ — эмпирическая переменная, равная r/f . Для SO_3^{2-} значение ρ вычисляли исходя из $r = 0.151$ нм, $f = 0.87 \pm 0.11$. Рассчитанная на основании зависимости (19) величина $S_f^\circ(\text{SO}_3^{2-})$ при 298 К составила 134 ± 25 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹ (для дитионита $S_f^\circ(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = 104.5$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹). Соответствующее этим величинам значение $\Delta_r S^\circ(298)$ реакции (5) равно 163.5 ± 50 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. Вычисленное по уравнению (18) значение $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3^{2-}, 298)$ составило -326.5 ± 8 кДж · моль⁻¹. Авторы работы¹²⁵ не сравнивали полученное значение $\Delta_f H^\circ(298)$ (100.7 ± 17 кДж · моль⁻¹) с величинами, найденными из температурной зависимости константы равновесия реакции (5). Отметим, что указанное значение близко к величине $\Delta_f H^\circ(298) = 89.1$ кДж · моль⁻¹, приведенной в работе¹²². К сожалению, стандартные энталпии и энтропии образования сульфоксилат-иона SO_2^{2-} пока не определены.

Равновесие (5) в аprotонных средах изучали с использованием дитионита тетраэтиламмония.⁴⁵ Методами ЭПР и УФ-спектроскопии показано, что димер $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ диссоциирует на анион-радикалы SO_3^{2-} в ДМФА, ДМСО и ацетонитриле, причем в неводных растворителях константы равновесия в 10^7 раз выше, чем в воде. Таким образом, значение константы равновесия реакции (5) существенно зависит от природы растворителя.

В отличие от растворов ГМС и дитионита натрия щелочные растворы ДОТМ значительно менее устойчивы, чем нейтральные и кислые.

Проведено сравнительное исследование состава продуктов разложения ди- и триоксидов тио- и *N*-фенилтиомочевин, а также триоксида *N,N'*-дифенилтиомочевины в нейтральных и щелочных растворах¹⁷. Основными продуктами распада диоксидов тиомочевин в щелочных средах являются мочевины. Напротив, при разложении триоксидов тио- и *N*-фенилтиомочевин образуются преимущественно цианамиды (рН 13–14) (триоксид *N,N'*-дифенилтиомочевины дает в основном *N,N'*-дифенилмочевину). В менее щелочных растворах (рН 10) относительное содержание мочевин в составе продуктов разложения диоксидов снижается, при этом возрастает количество цианамидов. В аналогичных условиях триоксид тиомочевины с выходом 52% дает меламин; зафиксирован также цианогуанидин (дициандиамид) (образование родственного меламина замещенного триазина наблюдалось ранее при разложении *N*-пропиламиноиминометансульфоновой кислоты в присутствии *tert*-бутиламина¹⁶). Предполагается, что интермедиатом реакции образования меламина является продукт самоконденсации ТОТМ.

Существенные различия в механизмах разложения ди- и триоксидов тиомочевин и, как следствие, в составе продуктов авторы работы¹⁷ объясняют прежде всего разной стабильностью $\text{NH}_2\text{NHRCSO}_2$ и $\text{NH}_2\text{NHRCSO}_3$ в щелочных средах ($\text{R} = \text{H, Ph}$). Предполагается, что в растворах триоксид значительно стабильнее диоксида, однако экспериментальные доказательства этого отсутствуют. Нет также данных о серосодержащих продуктах распада оксидов тиомочевин.

По мнению авторов работы¹²⁶ важную роль в процессе разложения ДОТМ играют дитионит-ионы и анион-ради-

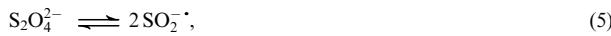
калы SO_2^- . Их возникновение в щелочных и нейтральных растворах ДОТМ зафиксировано полярографическим методом и объяснено протеканием реакции



а также приведенных выше реакций (5) и (16). Предполагается,¹²⁶ что первичным продуктом распада ДОТМ является сульфоксилат (однако не указано, в результате какого процесса возникает сульфит, необходимый для образования дитионита в реакции (16)). Предложен и другой механизм разложения ДОТМ,¹⁰⁴ в соответствии с которым сильные восстановительные свойства ДОТМ в щелочной среде обусловлены гомолитическим распадом аниона $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CSO}_2^-$ и образованием реакционноспособных частиц SO_2^- и $(\text{NH}_2)_2\text{C}^+\text{OH}^-$. Авторами работы¹²⁷ также высказано предположение, что первичным продуктом разложения ДОТМ является анион-радикал SO_2^- (в системе вода – щелочь – этанол).

К сожалению, в большинстве указанных выше работ отсутствует комплексный подход к исследованию процессов разложения серосодержащих восстановителей. Особенно это касается оксидов тиомочевин. Превращения их «серной» и «азотной» составляющих исследовались независимо химикими, специализирующимиися в разных областях. Первую, «серную» часть изучали неорганики и кинетики, вторую, «азотную» — органики и биохимики. Эти исследования не были связаны между собой, и более того, их результаты публиковались в журналах разного профиля. Удивляет также немногочисленность кинетических данных, касающихся процессов разложения серосодержащих восстановителей. Сведения о механизмах распада отрывочны и зачастую противоречивы. К сожалению, во многих работах не уделялось внимание возможному влиянию кислорода на реакции разложения рассматриваемых соединений. Часто вообще нельзя понять, в инертной или воздушной атмосфере проводилась реакция (особенно это касается статей органического профиля). Как будет показано ниже, именно влияние кислорода на состав промежуточных и конечных продуктов распада серосодержащих восстановителей является основной причиной возникновения указанных противоречий.

Рассмотрим реакции серосодержащих восстановителей с кислородом. Авторы работы¹²⁸, подтвердив предложенный ранее¹²⁰ механизм реакции дитионита с кислородом:

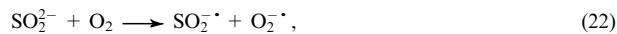


показали, что скорость процесса определяется реакцией (5), причем константа скорости прямой реакции практически не зависит от pH: $k = 2.5$ (pH 6.5) и 1.8 c^{-1} (pH 13). Они определили также нижнюю границу значений константы скорости реакции (21): $k_{21} \geq 1 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Позднее получена величина $k_{21} = 2.4 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹²⁹).

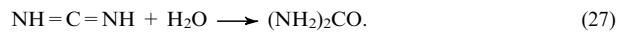
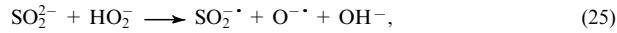
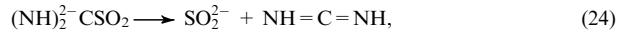
Исследована также кинетика реакции дитионита натрия с пероксидом водорода.¹²⁸ Как и в случае кислорода, в реакцию с окислителем вступает не дитионит-ион $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, а анион-радикал SO_2^- . Изучено влияние кислорода на процессы разложения ГМС и ДОТМ.^{119,130} Установлено, что при распаде ГМС в аэробных условиях появлению дитионита предшествует индукционный период, отсутствующий при проведении эксперимента в инертной атмосфере.¹¹⁹ Исследования разложения ГМС в присутствии супероксиддисмутазы, каталазы и формиата натрия показали, что активные формы кислорода (пероксид, пероксид, гидроксильные радикалы) незначительно влияют на скорость образования дитионита. Существенно большее влияние как в анаэробных, так и в аэробных условиях оказывают добавки сульфита.

Разложение насыщенных воздухом щелочных растворов диоксидов тиомочевин также сопровождается образованием

дитионита, которому предшествует индукционный период.¹³⁰ Однако, в отличие от ГМС, добавки сульфита не влияют на процесс распада ДОТМ. Кроме того, при разложении диоксидов тиомочевин в анаэробных условиях дитионит не образуется. Следовательно, ион $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ и находящийся с ним в равновесии анион-радикал SO_2^- возникают в реакции серосодержащего продукта разложения диоксидов тиомочевин с кислородом. По-видимому,¹³⁰ этим серосодержащим продуктом является сульфоксилат-ион SO_2^- . Его реакция с кислородом приводит к образованию анион-радикала SO_2^- , который в свою очередь взаимодействует с кислородом (реакция (23)) и димеризуется (обратная реакция (5)):



Указанные реакции протекают в течение индукционного периода. Поскольку дитионит-ион накапливается по окончании индукционного периода, т.е. после исчезновения кислорода, имеет место взаимодействие серосодержащих частиц с супероксидом или продуктом его дисмутации — пероксидом. Известно, однако, что супероксид весьма стабилен в сильнощелочных средах¹³¹ (основная часть экспериментов проведена в растворе NaOH с концентрацией $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и практически не дисмутирует за время разложения ДОТМ. Следовательно, пероксид может образоваться лишь в результате восстановления супероксида. Это было доказано независимыми исследованиями взаимодействия ДОТМ и супероксида калия в отсутствие кислорода. Полученные кинетические кривые имели форму, аналогичную той, которая характерна для кривых разложения ДОТМ и накопления дитионита в присутствии кислорода. Те же закономерности наблюдались и при взаимодействии ДОТМ с пероксидом в анаэробных условиях, что обусловлено протеканием реакций сульфоксилата (возникающего в результате разложения депротонированного в сильнощелочной среде ДОТМ) и анион-радикала SO_2^- с пероксидом, приводящих к образованию гидроксильного радикала (последний в уравнениях (25) и (26) представлен в депротонированной форме $\text{O}^{\cdot-}$):



Таким образом, исследование кинетики реакций диоксида тиомочевины с кислородом и его восстановленными формами позволило доказать, что первичным серосодержащим продуктом распада ДОТМ в сильнощелочных средах является сульфоксилат-ион SO_2^- , а не анион-радикал SO_2^- , как предполагали авторы работы¹⁰⁴. Именно возникновением сульфоксилата определяются сильные восстановительные свойства ДОТМ в щелочных средах.

Основные закономерности процессов аэробного разложения диоксидов *N*-метил- и *N,N'*-диметилтиомочевин аналогичны рассмотренным выше для ДОТМ.¹³⁰ Наиболее активным восстановителем является диоксид *N,N'*-диметилтиомочевины, что объясняется, по-видимому, значительно более высокой устойчивостью первичного промежуточного продукта его разложения — *N,N'*-диметилкарбодиимид — по сравнению с карбодиимидом и *N*-метилкарбодиимидом.¹³² Напротив, скорости реакции кислорода и его восстановленных форм с диоксидом *N*-метилтиомочевины (ДОТМ) ниже, чем с ДОТМ. Среди рассматриваемых соединений ДОТМ является наиболее стабильным. Большая устойчивость в растворах по сравнению с ДОТМ характерна также для диоксида *N*-фенилтиомочевины

(ДОФТМ).¹³³ Данные о реакционной способности диоксидов тиомочевин могут оказаться важными для объяснения токсичности тиомочевин. Известно, что многие тиомочевины, особенно *N*-замещенные, сильно токсичны. Так, летальные дозы α -нафтил- и *N*-фенилтиомочевины составляют 0.5 и 5 мг·кг⁻¹ соответственно.¹⁷ Предполагается, что токсичность тиомочевин определяется процессами их окисления^{134–137} и способностью образующихся оксидов к десульфуризации¹⁷ — чем она выше, тем токсичнее соединение. Однако данные работ^{130, 133} противоречат этому выводу:¹⁷ скорости десульфуризации диоксидов *N*-метил- и *N*-фенилтиомочевин меньше, чем диоксида тиомочевины, тем не менее *N*-метил- и *N*-фенилтиомочевины значительно токсичнее тиомочевины. По-видимому, существуют другие причины высокой токсичности *N*-замещенных тиомочевин. В связи с этим интенсивно изучаются реакции образования и свойства аддуктов оксидов тиомочевин с белками.¹³⁷

В слабощелочных растворах диоксидов тиомочевин дитионит-ион накапливается значительно медленнее. Одной из причин этого является резкое возрастание реакционной способности пероксида водорода при понижении pH, что приводит к изменению механизма взаимодействия H₂O₂ с ДОТМ. Установлено, что при pH < 13 ДОТМ непосредственно реагирует с пероксидом, образуя радикалы диоксида тиомочевины и гидроксильные радикалы.¹³⁸ Последние зафиксированы методом ЭПР в присутствии ДМГО. Другой причиной существенного снижения скорости образования дитионита в растворах диоксидов тиомочевин может быть изменение механизма их разложения. Для выяснения этого проведено сравнительное кинетическое исследование¹³⁸ процессов разложения ДОТМ и его взаимодействия с кислородом при различных pH. Показано, что скорость реакции диоксида тиомочевины с кислородом при [ДОТМ]₀ ≫ [O₂] описывается уравнением $v = k[\text{ДОТМ}]$. В близких к нейтральным и в сильнощелочных средах константы скорости обоих процессов практически совпадают. Однако при pH 9–12 наблюдаются существенные различия: константа скорости разложения ДОТМ увеличивается намного быстрее и достигает постоянного значения при pH 10, тогда как константа скорости реакции диоксида тиомочевины с O₂ продолжает возрастать в интервале pH 10–13.7. Несовпадение механизмов разложения ДОТМ при pH 10 и 13 обнаружено и другими авторами. Так, показано,¹³⁹ что в результате взаимодействия глицина с ДОТМ в концентрированном гидроксиде аммония с выходом 36% получается гуанидинуксусная кислота. При проведении же реакции в растворе K₂CO₃ с концентрацией 1 моль·л⁻¹ (pH 10) гуанидинуксусная кислота не образуется.¹⁷ Кроме того, при разложении ДОТМ в этом растворе зафиксирован амиак¹⁷ (амиак образуется также при распаде триоксида тиомочевины в слабокислых средах⁴²). Указанные факты позволили сделать вывод,¹³⁸ что при pH 9–12 диоксид тиомочевины разлагается двумя путями. В соответствии с первым происходит отщепление амиака (при этом ДОТМ теряет способность гуанидировать глицин), но связь C–S не разрывается, анион SO₂²⁻ не возникает, и реакция с кислородом не идет. Напротив, второй маршрут включает стадию образования аниона SO₂²⁻, связь C–N не затрагивается, поэтому ДОТМ активно реагирует с кислородом и глицином. Показано,¹³⁸ что для обоих описанных выше маршрутов характерна стадия ионизации ДОТМ. Поскольку зависимость константы скорости реакции диоксида тиомочевины от pH смешена в область высоких pH, предполагается, что маршрут, включающий возникновение сульфоксилата, обусловлен распадом дианионов ДОТМ. Вmonoанионе ДОТМ связь C–N, по-видимому, значительно менее прочна, чем C–S, и

поэтому на первичной стадии его распада образуется амиак.

В кислых средах диоксид тиомочевины очень устойчив и при комнатной температуре практически не разлагается.⁷ При нагревании в ледяной уксусной кислоте ДОТМ, а также некоторые его аналоги распадаются с образованием ацетата формамина и диоксида серы.¹¹⁰

Приведенные данные свидетельствуют о том, что кислород и активные формы кислорода (АФК) играют важную роль в реакциях с участием серосодержащих восстановителей. Рассмотрим литературные данные, касающиеся взаимодействия предшественника ДОТМ — тиомочевины — с АФК (окисление пероксидом уже было частично описано выше при обсуждении методов синтеза оксидов тиомочевин). Самым сильным окислителем из АФК является гидроксильный радикал.¹⁴⁰ Реакция тиомочевины с радикалами OH[·] протекает с очень высокими скоростями¹⁴¹ ($k = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Гидроксильные радикалы весьма эффективно окисляют также *N,N'*-диметилтиомочевину⁵⁵ и тетраметилтиомочевину.¹⁴¹

Реакционная способность супероксида O₂^{·-} значительно ниже, чем радикалов OH[·]. В неводных растворителях супероксид реагирует с тиомочевиной с образованием цианамида.¹⁴² Предполагается, что интермедиатом этого процесса является ДОТМ. Взаимодействие супероксида с диарилтиомочевинами протекает иначе¹⁴³ — с образованием замещенных гуанидинов. В неводных растворах супероксид восстанавливает диоксид серы:



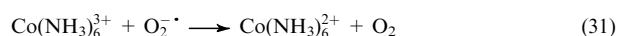
Константа равновесия этой реакции, рассчитанная на основании окисительно-восстановительных потенциалов (E°) пар O₂/O₂^{·-} и SO₂/SO₂^{·-}, равна 4.8 (см.¹⁴⁴), однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакция (28) протекает практически до конца. Это связано с последующими превращениями анион-радикала SO₂^{·-}: димеризацией до S₂O₄²⁻ и комплексообразованием с SO₂. В водной среде супероксид не восстанавливает диоксид серы: окисительно-восстановительный потенциал пары O₂/O₂^{·-} при pH 7 и pH 14 составляет –0.16 В, при pH 0 — +0.12 В;¹⁴⁵ E° пары SO₂/SO₂^{·-} равен –0.26 В.¹⁴⁶

Авторы работ^{147–149} рассматривают реакции электронного переноса в системах O₂/O₂^{·-} — комплекс металла в рамках теории Маркуса. Выведенные им уравнения

$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}f_{12}}, \quad (29)$$

$$\lg f_{12} = \frac{(\lg K_{12})^2}{4\lg(k_{11}k_{22}/z^2)}, \quad (30)$$

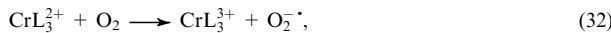
где z — фактор частоты столкновений реагирующих частиц в растворе, использованы для определения константы скорости электронного обмена в системе O₂/O₂^{·-} (k_{22}) исходя из известных констант электронного обмена в комплексах металлов (k_{11}) и найденных экспериментально констант скоростей реакций восстановления комплексов металлов супероксидом (k_{12}), например



(в уравнениях (29), (30) K_{12} — константа равновесия реакции типа (31)).

Однако значения k_{22} , полученные в подобных расчетах,¹⁴⁷ основанных на данных о кинетике реакций O₂^{·-} с различными комплексами металлов, менялись в пределах 10⁻⁸–10^{5.7} л·моль⁻¹·с⁻¹. Невозможность использования теории Маркуса для расчета величины k_{22} , как полагали авторы работы¹⁴⁵, связана с неодинаковой сольватацией O₂ и O₂^{·-}. Позднее¹⁴⁸ для определения значений k_{22} был применен

другой подход: изучали кинетику реакции комплексов металлов не с супероксидом, а с кислородом:



где L — 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин и их замещенные.

Использование указанного подхода позволило получить значения k_{22} в пределах $1 - 10 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ (в более позднем обзоре¹⁵⁰ рекомендована величина $10 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$). Причины столь большого расхождения в значениях k_{22} , рассчитанных из данных по кинетике восстановления комплексов супероксидом, остаются невыясненными. Аналогичные данные о процессах восстановления супероксида до пероксида в литературе отсутствуют.

Интересно, что в работе¹⁴⁹ сопоставлены константы скорости реакций анион-радикалов O_2^{\cdot} и SO_2^{\cdot} с одинаковыми окислителями — комплексными соединениями металлов. Найденное отношение констант скорости реакций с участием SO_2^{\cdot} и O_2^{\cdot} составляет приблизительно 10^3 и не зависит от природы окислителя, что согласуется с теорией Маркуса и вытекающим из нее уравнением

$$\frac{k(\text{SO}_2^{\cdot})}{k(\text{O}_2^{\cdot})} = \sqrt{\frac{k(\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot})}{k(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot})}} \cdot 10^{16.9\Delta E}, \quad (33)$$

где $k(\text{SO}_2^{\cdot})$ и $k(\text{O}_2^{\cdot})$ — константы скорости реакции SO_2^{\cdot} и O_2^{\cdot} с одним и тем же субстратом; ΔE — разность восстановительных потенциалов O_2 (-0.16 В) и SO_2 (-0.26 В), $k(\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot})$ и $k(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot})$ — константы скорости электронного обмена в системах $\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot}$ и $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot}$ соответственно.

Если принять, что $k(\text{SO}_2^{\cdot})/k(\text{O}_2^{\cdot}) = 10^3$, то отношение $k(\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot})/k(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot})$ должно быть равно $\sim 10^4$.

В большинстве работ, посвященных исследованию электронного обмена в паре $\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot}$, в качестве источника SO_2^{\cdot} применяли дитионит.¹⁴⁹ Рассчитанные для внешнесферных реакций окисления CrL_3^{2+} (L — бипиридин, фенантролин и их замещенные) диоксидом серы значения $k(\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot})$ сопоставлены с полученными ранее из экспериментов с использованием SO_2^{\cdot} в качестве реагента.¹⁵¹ Показано, что в отличие от значений $k(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot})$, константы $k(\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot})$, вычисленные из кинетических данных для реакций с участием SO_2 и SO_2^{\cdot} , весьма близки: $k(\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot}) = (1-18) \cdot 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при 298 К . Эти величины приблизительно в 10^4 раз превышают приведенное в обзоре¹⁵⁰ значение $k(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot}) = 10 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, что согласуется с результатами работы¹⁴⁹.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют о применимости теории Маркуса к парам $\text{SO}_2/\text{SO}_2^{\cdot}$ и $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot}$. Интересно, что пара $\text{SO}_2^{\cdot}/\text{SO}_2^{2-}$, в которой SO_2^{\cdot} является окисленной формой, осталась неизученной. По-видимому, это обусловлено трудностью восстановления анион-радикала SO_2^{\cdot} . Наиболее предпочтительным вариантом было бы окисление сульфоксилата. Приведенные выше данные свидетельствуют о возможности использования в качестве источника SO_2^{2-} диоксидов тиомочевин.

Рассмотрим данные о реакциях с тиомочевинами еще одной активной формы кислорода — синглетного кислорода ${}^1\text{O}_2$. Так, изучено окисление тиомочевин фотохимически генерированным синглетным кислородом.¹⁵² Предварительно показано, что растворы тиомочевины не подвергаются фотолизу как в отсутствие, так и в присутствии кислорода даже при длительном облучении УФ-светом. Фотоокисление тиомочевин наблюдали при облучении видимым светом их спиртовых растворов, содержащих кислород и сенсибилизатор (краситель). Состав продуктов фотоокисления зависит от природы тиомочевины и, в меньшей степени, красителя. Основными продуктами реакции тиомочевины и ${}^1\text{O}_2$ являются SO_2 , сера и ДОТМ (сенсибилизаторы — метиленовый голубой или хлорофилл). В присут-

ствии бенгальского розового наблюдалось также образование дициандиамида.

Фотохимическая деструкция тиомочевины обнаружена при использовании в качестве сенсибилизатора диоксида титана.¹⁵³ В результате реакции образуются цианамид и дицианамид.

К активным формам кислорода относится также HOCl .⁵⁵ Кинетика реакций тиомочевин с галогенокислородными соединениями привлекает особое внимание.^{14, 15, 154, 155} До недавнего времени исследования нелинейных явлений в кинетике были связаны в основном с химией галогенов. Однако сейчас все большее значение приобретают осцилляторы на основе соединений серы. Сочетание соединений галогенов и серы в одной реакции весьма интересно. Однако сведения о кинетике подобных реакций весьма немногочисленны.

Один из первых химических осцилляторов на основе серосодержащих соединений¹⁵⁶ представлял собой смесь сульфида, сульфита, кислорода и красителя метиленового голубого. Сообщалось о наблюдении олигоосцилляции при взаимодействии хлорита и тиомочевины.¹⁵⁴ Разнообразные нелинейные эффекты обнаружены в реакциях тиомочевины с иодатом, броматом, диоксидом хлора, иодом, бромом.^{155, 157, 158} Однако наибольшее внимание исследователей до сих пор привлекает реакция с хлоритом. Несмотря на это, единое мнение о механизме взаимодействия тиомочевины и хлорита отсутствует. Так, предполагается,¹⁵⁵ что протонированная форма хлорита HClO_2 значительно более реакционноспособна, чем депротонированная. Но авторы работы¹⁵⁹ придерживаются противоположной точки зрения. Ими предложен механизм реакции ClO_2 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, в соответствии с которым две молекулы ClO_2 последовательно переносят атомы кислорода на HOSCNHNH_2 , образуя $\text{HO}_3\text{SCNHNH}_2$. В то же время авторы работы¹⁵⁵ считают, что при взаимодействии ClO_2 иmonoоксида тиомочевины происходит переход электрона, и возникают ClO_2^- и $\text{H}_2\text{NNHCSO}^{\cdot}$ (высказывалось мнение,⁶⁰ что реакция диоксида тиомочевины с броматом также протекает по радикальному механизму). Экспериментально установлено,¹⁵⁵ что скорость реакций формамидинсульфида и диоксида тиомочевины с ClO_2 существенно зависит от времени, прошедшего после приготовления растворов серосодержащих соединений. Это связывают¹⁵⁵ с накоплением в растворе реакционноспособной аминоиминометансульфоновой кислоты (монооксида тиомочевины). Однако такое объяснение вряд ли можно признать убедительным, поскольку при 298 K monoоксид тиомочевины крайне нестабилен и не может накапливаться в растворе.

Показано,¹⁵⁸ что одной из причин несовпадения кинетических данных, полученных различными авторами, может быть влияние примесей соединений металлов, особенно Cu и Fe (известно, что соединения меди и железа эффективно катализируют процессы восстановления тиомочевиной). Однако главной причиной указанных выше противоречий является отсутствие в течение длительного времени кинетических данных, касающихся отдельных стадий сложного многостадийного процесса взаимодействия тиомочевин с галогенокислородными соединениями. Лишь в 1993–1995-х годах проведены исследования реакций одного из интермедиатов окисления $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ — диоксида тиомочевины — с иодатом,¹⁶⁰ броматом¹⁵ и хлоритом.¹⁴ Найденные кинетические параметры позволили уточнить (в некоторых случаях существенно) опубликованные ранее значения констант скорости отдельных стадий процессов окисления тиомочевины. Однако вызывают сомнения полученные авторами работы¹⁴ соотношения констант скорости реакций ди- и триоксида тиомочевины с одними и теми же окислителями. Так, константы скорости реакций ДОТМ и ТОТМ с HOCl почти равны ($9.5 \cdot 10^3$ и $6.5 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$), но различаются в

60 раз для реакций с ClO_2 ($6 \cdot 10^2$ и $10 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно). Причины этих расхождений не выяснены. Еще большие возражения вызывает интерпретация^{161, 162} результатов кинетических исследований реакций гидроксиметансульфината с броматом и хлоритом в кислых средах. Предполагается, что продуктом реакций ГМС со всеми галогенокислородными соединениями, присутствующими изначально или образующимися на промежуточных стадиях (BrO_3^- , HBrO_2 , HOBr^\cdot , ClO_2^- , HOCl , ClO_2 , Cl_2O_2), является гидроксиметансульфонат.^{161, 162} Последний в результате окисления образует сульфат, т.е., как и в реакциях с участием тиомочевины, разрыв связи C—S происходит после возникновения сульфоната. Между тем известно, что гидроксиметансульфонат очень устойчив в кислых средах и не склонен участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.⁷ Напротив, ГМС быстро разлагается в кислых растворах, причем продукты его распада обладают сильными восстановительными свойствами. К сожалению, в работах^{161, 162} отсутствует даже упоминание о разложении ГМС и роли продуктов этой реакции — сульфоксилата и формальдегида (позднее этими же авторами показано,¹⁶³ что формальдегид с достаточно высокой скоростью реагирует с хлоритом). Результаты работы¹⁶⁴ позволили внести существенные изменения в схемы реакций галогенов и галогенокислородных соединений с тиомочевиной, диоксидом тиомочевины и гидроксиметансульфинатом. Установлено,¹⁶⁴ что скорости окисления сульфонатов (триоксида тиомочевины и гидроксиметансульфоната) значительно ниже, чем скорости окисления сульфинатов (диоксида тиомочевины и гидроксиметансульфината) и даже тиомочевины. Следовательно, можно полагать, что триоксид тиомочевины и гидроксиметансульфонат не являются интермедиатами реакций ДОТМ, тиомочевины и ГМС с галогенами и галогенокислородными соединениями. При окислении сульфинатов разрыв связи C—S происходит до образования сульфонатов.¹⁶⁴ Возникающий при этом активный восстановитель — сульфоксилат — затем окисляется до сульфита и сульфата.

VI. Заключение

Приведенные в обзоре данные о свойствах дитионита натрия, гидроксиметансульфината натрия и диоксидов тиомочевин позволяют сделать ряд выводов. Важнейшим свойством, объединяющим указанные соединения, является образование сильных восстановителей при их разложении в растворах. Однако противоположная зависимость устойчивости ДОТМ и ГМС от pH обусловливает различия в процессах их разложения. Так, в растворах ГМС дитионит-ион образуется преимущественно по «анаэробному» механизму, тогда как в растворах ДОТМ — по «аэробному». Серокислородные ионы (сульфит, тиосульфат) почти не влияют на разложение ДОТМ, однако механизм распада гидроксиметансульфината во многом зависит от присутствия добавок. Следовательно, в процессах разложения ГМС последующие реакции серосодержащих соединений играют существенно большую роль, чем при распаде ДОТМ. Наибольшее влияние на разложение ГМС оказывает дитионит-ион. Его крайне низкая стабильность в кислых средах и способность разлагаться в водных растворах по автокаталитическому механизму определяет автокаталитический характер разложения ГМС в целом. Уникальность дитионита объясняется наличием в данном ионе очень длинной связи S—S. Благодаря этому возможно внедрение моноатомной серы в связь S—S и, как следствие, ускорение распада дитионита и гидроксиметансульфината. Напротив, в молекуле диоксида тиомочевины непосредственное внедрение серы в более короткую связь C—S затруднено. Сопряженный маршрут разложения дитионита при распаде ДОТМ

отсутствует (в аэробных условиях в щелочных растворах диоксида тиомочевины дитионит образуется, но его устойчивость в этих средах значительно выше, чем ДОТМ).

Отметим также следующее важное обстоятельство. Диоксиды тиомочевин являются наиболее удобными предшественниками почти не изученного сульфоксилат-иона (SO_2^{2-}). Этот серокислородный ион весьма интересен как с практической, так и с теоретической точки зрения. Необходимость систематического изучения его свойств обусловлена не только его высокой восстановительной активностью, но и тем, что сульфоксилат является возможным интермедиатом окисления сероводорода.¹⁶⁵ Важность этого процесса как части круговорота серы в природе несомненна.

Литература

1. Р.П.Якичук, А.В.Мищенко, Н.Е.Булушева. *Применение кубовых красителей*. Легпромбытиздат, Москва, 1985
2. П.Н.Кирпичников, Л.А.Аверко-Антонович, Ю.А.Аверко-Антонович. *Химия и технология синтетического каучука*. Химия, Ленинград, 1975
3. Б.В.Громов. *Введение в химическую технологию урана*. Атомиздат, Москва, 1976
4. O.Louis-Andre, G.Gelbard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 565 (1986)
5. В.Ю.Кукушкин, Ю.Н.Кукушкин. *Теория и практика синтеза координационных соединений*. Наука, Ленинград, 1990
6. В.В.Буданов. *Химия и технология восстановителей на основе сульфокисловой кислоты. Ронгалит и его аналоги*. Химия, Москва, 1984
7. В.В.Буданов, С.В.Макаров. *Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины)*. Химия, Москва, 1994
8. R.Balicki, U.Chmielowiec. *Monatsh. Chem.*, **131**, 1105 (2000)
9. J.-H.Liu, A.-T.Wu, M.-H.Huang, C.-W.Wu, W.-S.Chung. *J. Org. Chem.*, **65**, 3395 (2000)
10. L.Jia, C.Bonaventura, J.Bonaventura, J.S.Stamler. *Nature (London)*, **380**, 221 (1996)
11. J.G.Robertson, L.J.Sparvero, J.J.Villafranca. *Protein Sci.*, **1**, 1298 (1992)
12. J.G.Robertson. *Biochemistry*, **34**, 7533 (1995)
13. Г.Г.Фурин. *Успехи химии*, **69**, 538 (2000)
14. J.B.Jones, C.R.Cinak, R.H.Simoyi. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1523 (1995)
15. C.R.Cinak, R.H.Simoyi, S.B.Jonnalagadda. *J. Phys. Chem.*, **98**, 545 (1994)
16. C.A.Maryanoff, R.C.Stanzione, J.N.Plampin. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **27**, 221 (1986)
17. A.E.Miller, J.J.Bischoff, K.Pae. *Chem. Res. Toxicol.*, **1**, 169 (1988)
18. J.Witiak, R.A.Earl, M.M.Abelman, Y.B.Bethel, B.N.Fisher, G.S.Kauffman, C.A.Kettner, P.Ma, J.L.McMillan, L.J.Mersinger, J.Pesti, M.E.Pierce, F.W.Rankin, R.J.Chorvat, P.N.Confalone. *J. Org. Chem.*, **60**, 3717 (1995)
19. R.O.Dempsey, K.A.Browne, T.C.Bruice. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6140 (1995)
20. P.Mantri, D.E.Duffy, C.A.Kettner. *J. Org. Chem.*, **61**, 5690 (1996)
21. L.Heys, C.G.Moore, P.J.Murphy. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 57 (2000)
22. G.S.Berlinck. *Nat. Prod. Rep.*, **16**, 339 (1999)
23. W.C.Hodgeman, J.B.Weinrach, D.W.Bennett. *Inorg. Chem.*, **30**, 1611 (1991)
24. I.D.Dunitz. *Acta Crystallogr.*, **9**, 579 (1956)
25. A.Magnusson, L.-G.Johansson. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **36**, 429 (1982)
26. L.Peter, B.Meyer. *J. Mol. Struct.*, **95**, 131 (1982)
27. H.Takahashi, N.Kaneko, K.Miwa. *Spectrochim. Acta, Part A*, **38**, 1147 (1982)
28. K.L.Carter, J.B.Weinrach, D.W.Bennett. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10981 (1993)
29. S.A.Chmielewski, J.B.Weinrach, D.W.Bennett, W.P.Kilroy. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 904 (1988)

30. С.В.Макаров, О.Н.Муравьев, В.В.Буданов. *Журн. физ. химии*, **70**, 1908 (1996)
31. M.R.Nimlos, G.B.Ellison. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2574 (1986)
32. F.Ramondo, L.Bencivenni. *Mol. Phys.*, **67**, 707 (1989)
33. M.R.Truter. *J. Chem. Soc.*, 3400 (1962)
34. R.L.Sullivan, A.Hargreaves. *Acta Crystallogr.*, **15**, 675 (1962)
35. I.-C.Chen, Y.Wang. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **40**, 1937 (1984)
36. J.S.Song , S.H.Kim, S.K.Kang, S.S.Yun, I.-H.Suh, S.-S.Choi, S.Lee, W.P.Jensen. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 201 (1996)
37. С.М.Евдокимова, А.Н.Александрова, С.В.Макаров, В.В.Буданов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **38** (6), 24 (1995)
38. V.Lepentsiotis, R.van Eldik, D.M.Stulov, S.V.Makarov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2915 (1998)
39. G.Gattow, W.Manz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 66 (1988)
40. С.В.Макаров, Е.В.Кудрик, А.В.Любимцев, Д.М.Столов. *Журн. общ. химии*, **70**, 1488 (2000)
41. С.В.Макаров, Е.В.Кудрик. *Изв. АН. Сер. хим.*, 196 (2001)
42. S.V.Makarov, C.Mundoma, J.H.Penn, J.L.Petersen, S.A.Svarovsky, R.H.Simoyi. *Inorg. Chim. Acta*, **286**, 149 (1999)
43. S.A.Chmielewski, D.W.Bennett. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **16**, 95 (1986)
44. М.Е.Позин. *Технология минеральных солей. Т. 1. Химия*, Москва, 1970
45. S.M.Lough, J.W.McDonald. *Inorg. Chem.*, **26**, 2024 (1987)
46. M.Tordeux, B.Langlois, C.Wakselman. *J. Org. Chem.*, **54**, 2452 (1989)
47. В.В.Буданов, Т.В.Верина, В.П.Панов, Н.Ф.Болеславская. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **18**, 920 (1975)
48. С.В.Макаров, В.В.Буданов, Г.В.Шалимова. *Журн. прикл. химии*, **58**, 1098 (1985)
49. M.Mulliez, C.Naudy. *Tetrahedron*, **49**, 2469 (1993)
50. W.Walter, G.Randau. *Liebigs Ann. Chem.*, **722**, 80 (1969)
51. Е.Я.Яровенко, Р.П.Ластовский. *Журн. орг. химии*, **6**, 947 (1970)
52. Пат. 63-243896 Япония; РЖХим., ЗН 47П (1992)
53. D.De Filippo, G.Ponticelli, E.F.Troqu, A.Lai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1500 (1972)
54. М.Ф.Кондрашова, Е.Я.Яровенко. В кн. *Методы получения химических реагентов и препаратов. Вып. 20. НИИТЭХИМ*, Москва, 1969. С. 56
55. W.E.Curtis, M.E.Muldrow, N.B.Parker, R.Barkley, S.L.Linas, J.E.Repine. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **85**, 3422 (1988)
56. W.Walter, G.Randau. *Liebigs Ann. Chem.*, **722**, 98 (1969)
57. A.E.Miller, D.I.Feeney, Y.Ma, L.Zarcone, M.A.Aziz, E.Magnusson. *Synth. Commun.*, **20**, 217 (1990)
58. W.Walter, K.-P.Ruess. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 243 (1974)
59. N.Y.Abou-Zeid, A.Waly, A.Higazy, A.Hebeish. *Angew. Makromol. Chem.*, **143**, 85 (1986)
60. M.H.El-Rafie, M.K.Zahran, K.F.El Tahlawy, A.Hebeish. *Polym. Degrad. Stab.*, **47**, 73 (1995)
61. S.A.Abdel-Hafiz. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2005 (1995)
62. C.Daneault, C.Leduc. *Cellul. Chem. Technol.*, **28**, 205 (1994)
63. J.Gacen, J.Cegarra, M.Caró. *J. Soc. Dyers Colour*, **107**, 138 (1991)
64. Р.Досон, Д.Элиот, У.Эллиот, К.Джонс. *Справочник биохимика*. Мир, Москва, 1991
65. О.С.Ксенжек, С.А.Петров. *Электрохимические свойства обратимых биологических редокс-систем*. Наука, Москва, 1986
66. V.E.Shashoua. *Biochemistry*, **3**, 1719 (1964)
67. R.C.Sprong, C.J.M.Aarsman, J.F.L.M.van Oirschot, B.S.van Asbeck. *J. Lab. Clin. Med.*, **129**, 470 (1997)
68. И.Н.Соколова, В.В.Буданов, Ю.В.Поленов, И.Р.Полякова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **26**, 822 (1983)
69. Ю.В.Поленов, В.В.Буданов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **31** (4), 40 (1988)
70. R.Kerber, J.Starnick. *Chem. Ber.*, **104**, 2035 (1971)
71. R.Kerber, W.Gestrich. *Chem. Ber.*, **106**, 798 (1973)
72. P.Messinger, H.Greve. *Synthesis*, 259 (1977)
73. A.R.Harris. *Synth. Commun.*, **18**, 659 (1988)
74. A.Loupy, S.Sansoulet, A.R.Harris. *Synth. Commun.*, **19**, 2939 (1989)
75. W.-Y.Huang, F.-H.Hong. *Isr. J. Chem.*, **39**, 167 (1999); РЖХим., 24-19 Ж 501 (2000)
76. G.Borgogno, S.Colonna, R.Fornasier. *Synthesis*, 529 (1975)
77. S.Drabowicz, M.Mikolajczyk. *Synthesis*, 542 (1978)
78. E.S.Lang, J.V.Comasseto. *Synth. Commun.*, **18**, 301 (1988)
79. J.B.T.Ferreira, A.R.M.de Oliveira, J.V.Comasseto. *Synth. Commun.*, **19**, 239 (1989)
80. Э.Демлов, З.Демлов. *Межфазный катализ*. Мир, Москва, 1987
81. T.Junk, G.Gritzner, K.J.Irgolic. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **19**, 931 (1989)
82. H.J.Reich, F.Chow, S.K.Shah. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6638 (1979)
83. K.Kim, Y.-T.Lin, H.S.Mosher. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3183 (1988)
84. A.E.Miller, J.J.Bischoff. *Synthesis*, 777 (1986)
85. C.A.Maryanoff, R.C.Stanzione, J.N.Plampin, J.E.Mills. *J. Org. Chem.*, **51**, 1882 (1986)
86. D.R.Artis, C.Brotherton-Pleiss, J.H.Pease. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **10**, 2421 (2000)
87. B.O.Bachmann, C.A.Townsend. *Biochemistry*, **39**, 11187 (2000)
88. W.Han, J.C.Pelletier, L.J.Mersinger. *Org. Lett.*, **1**, 1875 (1999)
89. C.Li, L.P.Budge, C.D.Driscoll, B.M.Willardson, G.W.Allman, P.B.Savage. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 931 (1999)
90. S.Routier, J.-L.Bernier, J.-P.Catteau, J.-F.Riou, C.Bailly. *Anti-Cancer Drug Des.*, **13**, 407 (1998)
91. T.Lu, B.Tomczuk, C.R.Illig, R.Bone, L.Murphy, J.Spurlino, F.R.Salemme, R.M.Soll. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **8**, 1595 (1998)
92. P.Chand, Y.S.Babu, S.Bantia, N.Chu, L.B.Cole, P.L.Kotian, W.G.Laver, J.A.Montgomery, V.P.Ved, S.L.Petty, D.P.Shroud, D.A.Walsh, G.M.Walsh. *J. Med. Chem.*, **40**, 4030 (1997)
93. A.P.Kozikowski, D.S.Dodd, J.Zaidi, Y.-P.Pang, B.Cusack, E.Richelson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1615 (1995)
94. M.von Itzstein, W.-Y.Wu, B.Jin. *Carbohydr. Res.*, **259**, 301 (1994)
95. D.J.Aitken, D.Guillaumne, H.P.Husson. *Tetrahedron*, **49**, 6375 (1993)
96. L.Crombie, S.R.M.Jarrett. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3179 (1992)
97. W.R.Jackson, F.C.Copp, J.D.Cullen, F.J.Guyett, I.D.Rae, A.J.Robinson, H.Pothaulackis, A.K.Serelis, M.Wong. *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, **19**, 17 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 82892 (1992)
98. U.Schmidt, K.Mundinger, R.Mangold, A.Lieberknecht. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1216 (1990)
99. R.J.P.Williams. *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 77 (1996)
100. В.Г.Граник, С.Ю.Рябова, Н.Б.Григорьев. *Успехи химии*, **66**, 792 (1997)
101. R.Howlett. *Nature (London)*, **395**, 625 (1998)
102. M.Prashad, L.Chen, O.Repic, T.Blacklock. *Synth. Commun.*, **28**, 2125 (1998)
103. А.А.Рябуха, Л.С.Закидышева, В.В.Петроченко. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1009 (1990)
104. J.E.McGill, F.Lindstrom. *Anal. Chem.*, **49**, 26 (1977)
105. M.Neves, H.Ferronha, L.Patricio. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **132**, 241 (1989)
106. С.В.Ермолина, С.В.Макаров, И.Н.Терская, В.В.Буданов. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1466 (1995)
107. Д.Н.Акбаров, Л.А.Самойлова, Т.Н.Овчинникова. *Хим. волокна*, 24 (1987)
108. С.Е.McKenna, W.G.Gutheil, W.Song. *Biochim. Biophys. Acta*, **1075**, 109 (1991)
109. L.L.Poulsen, R.M.Hyslop, D.M.Ziegler. *Arch. Biochem. Biophys.*, **198**, 78 (1979)
110. J.J.Havel, R.Q.Kluttz. *Synth. Commun.*, **4**, 389 (1974)
111. W.Li, T.Nonaka. *Electrochim. Acta*, **44**, 2605 (1999)
112. Н.В.Воробьев-Десятовский, Ю.Н.Кукушкин, В.В.Сибирская. *Координат. химия*, **11**, 1299 (1985)
113. M.Hoffmann, J.O.Edwards. *Inorg. Chem.*, **16**, 3333 (1977)
114. S.K.Saha, D.J.Greenslade. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2720 (1992)
115. V.Cermak, M.Smutek. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 3241 (1975)
116. M.Smutek, V.Cermak. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 3265 (1975)
117. D.A.Holman, D.W.Bennett. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13300 (1994)

118. С.В.Макаров, Ю.В.Поленов, В.В.Буданов. *Журн. неорг. химии*, **29**, 2456 (1984)
119. S.V.Makarov, C.Mundoma, S.A.Svarovsky, X.Shi, P.M.Gannett, R.H.Simoyi. *Arch. Biochem. Biophys.*, **367**, 289 (1999)
120. D.O.Lambeth, G.Palmer. *J. Biol. Chem.*, **248**, 6095 (1973)
121. U.Baumgarte. *Textilveredlung*, **4**, 821 (1969)
122. L.Burlamacchi, G.Casini, C.Fagioli. *Ric. Sci.*, **37**, 97 (1967)
123. S.Lynn, R.G.Rinker, W.H.Corcoran. *J. Phys. Chem.*, **68**, 2363 (1964)
124. R.N.Mehrotra, R.G.Wilkins. *Inorg. Chem.*, **19**, 2177 (1980)
125. Г.А.Поскребышев. *Журн. физ. химии*, **71**, 1360 (1997)
126. В.В.Буданов, И.Н.Соколова, Б.Н.Мельников. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **19**, 240 (1976)
127. J.F.K.Wilshire. *Austr. J. Chem.*, **41**, 995 (1988)
128. C.Creutz, N.Sutin. *Inorg. Chem.*, **13**, 2041 (1974)
129. R.E.Huie, C.L.Clifton, N.Altstein. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 361 (1989)
130. S.A.Svarovsky, R.H.Simoyi, S.V.Makarov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 511 (2000)
131. B.H.J.Bielski, A.O.Allen. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1048 (1977)
132. M.Mikolajczyk, P.Kielbasinski. *Tetrahedron*, **37**, 233 (1981)
133. К.Лехимена, С.В.Макаров, В.В.Буданов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **34** (8), 122 (1991)
134. C.Mitchell, G.B.Steventon. *Sulfur Rep.*, **16**, 117 (1994)
135. K.Ziegler-Skylakakis, S.Nill, J.F.Pan, U.Andrae. *Environ. Mol. Mutagen.*, **31**, 362 (1998)
136. T.Mizutani, K.Yoshida, M.Murakami, M.Shirai, S.Kawazoe. *Chem. Res. Toxicol.*, **13**, 170 (2000)
137. G.J.Stevens, K.Hitchcock, Y.K.Wang, G.M.Coppola, R.W.Versace, J.A.Chin, M.Shapiro, S.Swanrumpha, B.L.K.Mangold. *Chem. Res. Toxicol.*, **10**, 733 (1997)
138. С.В.Макаров. Дис. д-ра хим. наук. ИГХТУ, Иваново, 2000
139. W.Walter. *Angew. Chem.*, **67**, 275 (1955)
140. Н.А.Кузнецова, О.Л.Калия. *Журн. Рес. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **62**, 36 (1998)
141. W.-F.Wang, M.N.Schuchmann, H.-P.Schuchmann, W.Knolle, J.von Sonntag, C.von Sonntag. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 238 (1999)
142. G.Crank, M.I.H.Makin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 53 (1984)
143. Y.H.Kim, G.H.Yon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 715 (1983)
144. D.Stallings, D.T.Sawyer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 340 (1979)
145. D.T.Sawyer, J.S.Valentine. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 393 (1981)
146. D.M.Stanbury. *Adv. Inorg. Chem.*, **33**, 69 (1989)
147. S.M.McDowell, J.H.Espenson, A.Bakac. *Inorg. Chem.*, **23**, 2232 (1984)
148. K.Zahir, J.H.Espenson, A.Bakac. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5059 (1988)
149. Z.Bradic, R.G.Wilkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2236 (1984)
150. D.M.Stanbury. In *Electron Transfer Reactions: Inorganic, Organometallic, and Biological Applications*. (Ed. S.S.Isied). American Chemical Society, Washington, DC, 1997. P. 165
151. C.A.Simmons, A.Bakac, J.H.Espenson. *Inorg. Chem.*, **28**, 581 (1989)
152. G.Crank, A.Mursyidi. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **64**, 263 (1992)
153. E.Esqueva, J.Garcia, X.Domenich, J.Peral. *Oxid. Commun.*, **20**, 546 (1997)
154. M.Alamgir, I.R.Epstein. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 429 (1985)
155. G.Rabai, R.T.Wang, K.Kustin. *Int. J. Chem. Kinet.*, **25**, 53 (1993)
156. M.Burger, R.J.Field. *Nature (London)*, **307**, 720 (1984)
157. R.H.Simoyi, I.R.Epstein, K.Kustin. *J. Phys. Chem.*, **98**, 551 (1994)
158. C.J.Doona, D.M.Stanbury. *J. Phys. Chem.*, **98**, 12630 (1994)
159. I.R.Epstein, K.Kustin, R.H.Simoyi. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5852 (1992)
160. E.Mambo, R.H.Simoyi. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13662 (1993)
161. S.B.Jonnalagadda, C.R.Chinake, R.H.Simoyi. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10231 (1995)
162. M.A.Salem, C.R.Chinake, R.H.Simoyi. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9377 (1996)
163. C.R.Chinake, O.Olojo, R.H.Simoyi. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 606 (1998)
164. S.V.Makarov, C.Mundoma, J.H.Penn, S.A.Svarovsky, R.H.Simoyi. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6786 (1998)
165. J.-Z.Zhang, F.J.Millero. In *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. (Eds C.N.Alpers, D.W.Blowes). American Chemical Society, Washington, DC, 1992. P. 393

NOVEL TRENDS IN CHEMISTRY OF SULFUR-CONTAINING REDUCTANTS

S.V.Makarov

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology
7, Prospr. F.Engelsa, 153460 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(093)241–7995*

Data on structure, synthesis, stability, and reactivity of sulfur-containing reductants with C – S and S – S bonds — sodium dithionite, sodium hydroxymethanesulfinate, as well as thiourea oxides, — are surveyed. Reactions of anaerobic and aerobic degradation of sulfur-containing reductants are discussed. Application of these compounds to study non-linear phenomena in chemical kinetics, as well as in guanidine synthesis, is considered.

Bibliography — 165 references.

Received 13th February 2001