

УДК 544.421:546.134:547.305:543.429.22

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ 4-КАРАНТИОЛА ДИОКСИДОМ ХЛОРА

© *И.М. Кузиванов**, *О.Н. Гребенкина*, *О.М. Лезина*, *Р.А. Садыков*

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия), e-mail: kuzivanov-im@chemi.komisc.ru

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучена кинетика реакции окисления 4-карантиола диоксидом хлора до дисульфида в растворе ацетонитрила, являющейся начальной стадией окисления тиола до сульфоновой кислоты. По спектрам ЭПР парамагнитного диоксида хлора в растворе ацетонитрила получены временные зависимости его расхода при различных мольных соотношениях тиол-окислитель и температурах (-10; -15; -20 °С). Определены кинетические и термодинамические параметры первой стадии окисления тиола (константы скорости реакции, предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, энергии активации $E_a = 79$ кДж/моль, энтальпии $\Delta H = 76.9 \pm 2.5$ кДж/моль, изменения энтропии $\Delta S = -1.7 \pm 0.9$ Дж/(моль·К)). Установлено, что скорость реакции описывается уравнением второго порядка по концентрациям реагентов. Методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием показана зависимость конверсии 4-карантиола от мольного соотношения тиол – окислитель. Установлено, что полная конверсия исходного тиола достигается при соотношении реагентов 1 : 1. Максимальный выход дисульфида достигается при мольном соотношении диоксида хлора к органическому субстрату приблизительно равным 0.4÷0.5.

Ключевые слова: тиол, 4-карантиол, диоксид хлора, окисление, кинетика, электронный парамагнитный резонанс.

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Республики Коми (проект 16-43-110358 p_a)

Введение

Терпены являются природными соединениями с высокой биологической активностью. Химическая модификация терпенов позволяет изменить их свойства и расширить спектр биологической активности. Фармакологические исследования некоторых производных 3-карена показали наличие у них сильных антиоксидантных свойств [1], антигистаминной [2], противовоспалительной и обезболивающей активностей [3]. Серосодержащие терпеноиды карановой структуры проявляют противогрибковую, противохеликобактерную, фунгицидную, пестицидную и умеренную противоопухолевую активности [4]. Введение в структуру терпена сульфогруппы позволяет повысить растворимость в воде, сохранив при этом его фармакологические свойства, однако сульфирование их обычными методами осложняется лабильностью терпенового фрагмента и склонностью к перегруппировкам.

Кузиванов Иван Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования, e-mail: kuzivanov-im@chemi.komisc.ru

Гребенкина Ольга Николаевна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии окислительных процессов, e-mail: olya.grebyonkina@mail.ru

Лезина Ольга Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии окислительных процессов, e-mail: lezina-om@yandex.ru

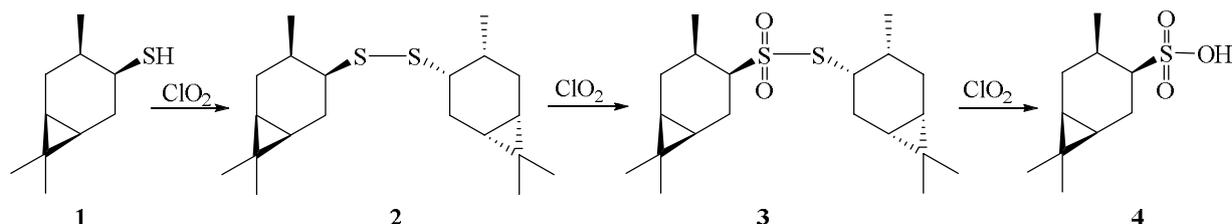
Садыков Раис Асхатович – ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования, e-mail: ras6sad@gmail.com

Ранее в работе [5] нами был предложен способ получения сульфопроизводных карановой структуры окислением соответствующих тиолов диоксидом хлора. Диоксид хлора (ClO_2) – один из доступных окислителей, выпускаемый в промышленных масштабах, широко используется в водочистке и отбелке целлюлозы [6]. Механизмы реакций диоксида хлора с различными классами соединений изучены, в основном, в водных растворах при малых концентрациях реагентов. Известны работы по кинетике окисления тиолов диоксидом

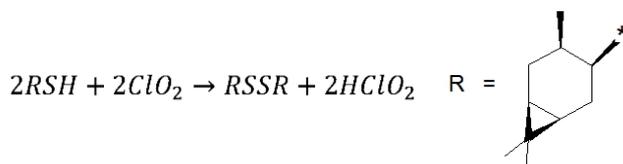
* Автор, с которым следует вести переписку.

хлора в органических растворителях [7, 8], но исследования с более сложными, природными, субстратами – терпеновыми тиолами – не проводились. Учитывая, что продукты окисления терпеновых тиолов – потенциально биологически активные соединения, изучение механизмов реакций и кинетических закономерностей данных процессов является актуальным направлением органической и физической химии.

Ранее установлено [5], что на первой стадии окисления 4-карантиола (1) независимо от растворителя превращается в дисульфид 2, затем в тиолсульфонат 3 и далее окисляется до сульфоновой кислоты 4 по схеме. Тем не менее наиболее предпочтительными являются апротонные азотсодержащие растворители (пиридин, ДМФА, ацетонитрил), которые способствуют гладкому превращению тиола в сульфоновую кислоту с выходами 82–88% и предотвращают кислотно-катализируемые перегруппировки в реакциях тиолов карановых структур с диоксидом хлора. Способ синтеза монотерпеновой сульфокислоты 4 описан в патенте [6].



Целью данной работы стало исследование кинетики реакции 4-карантиола (1) с диоксидом хлора в ацетонитриле. Исследование кинетики и механизма рассматриваемой реакции требует последовательного изучения каждой ее стадии. В этой связи мы ограничились изучением лишь процесса образования дисульфида 2, который описывается следующим уравнением [5]:



Расход диоксида хлора обычно фиксируют спектрофотометрическим методом, в котором начальная концентрация окислителя ограничена величиной порядка $\sim 10^{-4}$ моль/л. С целью увеличения концентраций и приближения к реальным условиям синтетических исследований в работе использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющий легко регистрировать спектр ЭПР парамагнитной молекулы ClO₂ в растворе при различных температурах и концентрациях. На основании результатов работы [5] в качестве растворителя был выбран ацетонитрил.

Материалы и методы

Раствор диоксида хлора в ацетонитриле готовили заранее барботированием из водного раствора: предварительно диоксид хлора пропускали через насыщенный раствор карбоната натрия, для очистки от свободного хлора. Далее газ осушали, пропуская через концентрированную серную кислоту и хлорид кальция. Поскольку растворимость газов при охлаждении повышается, то для лучшего растворения диоксида хлора, приемную колбу с ацетонитрилом охлаждали в бане со льдом при температуре около 0 °С. Концентрацию диоксида хлора в ацетонитриле определяли методом йодометрического титрования [12].

Тиол 1 синтезирован из 3-карена по методике [13].

Изучение кинетики расхода диоксида хлора проводили методом ЭПР с использованием спектрометра ESR 70-03 XD/2 (КБСТ БГУ, г. Минск) с длиной волны СВЧ 3 см (X-диапазон) и частотой модуляции 100 кГц.

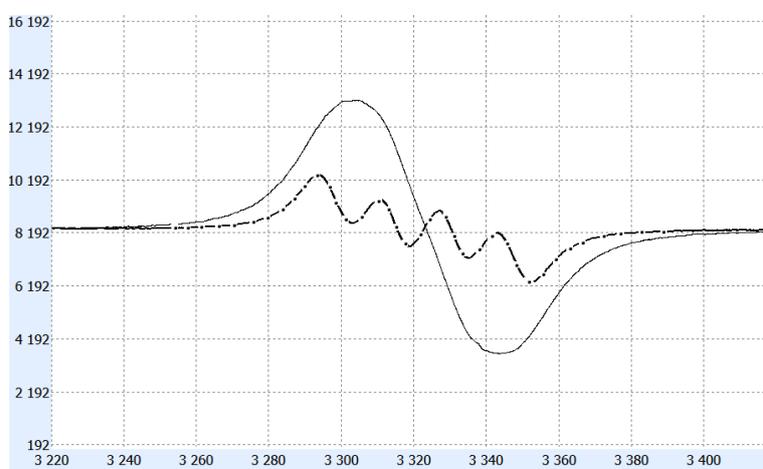
Эксперименты проводили при различных мольных соотношениях диоксида хлора к тиолу. Заранее приготовленные растворы диоксида хлора и 4-карантиола смешивали в необходимых пропорциях пипеточным дозатором, обеспечивающим точность ± 0.3 мкл. Объем реакционной смеси – не более 50 мкл. Концентрация диоксида хлора не превышала 0.03 моль/л, карантиола – 0.1 моль/л. Далее отбирали реакционную смесь в капилляр для дальнейшего ЭПР анализа.

Из-за большой скорости протекания реакции окисления тиола при комнатной температуре и избытке субстрата фиксирование расхода диоксида хлора методом ЭПР затруднительно. В этой связи исследования проводили при отрицательных температурах. Для предотвращения реакции во время подготовки образца смешивание компонентов проводили в охлажденной вials при температуре ниже $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Охлаждение вials осуществляли при помощи смеси жидкого азота и тетрахлорметана.

Охлажденную смесь набирали в капилляр, замораживали жидким азотом и запаивали. Капилляр с реакционной смесью помещали в резонатор ЭПР спектрометра с заранее установленной температурой. ЭПР спектры снимали при следующих условиях: значение постоянного магнитного поля – 332.0 мТ , диапазон развертки поля – 100 мТ , модуляция – 0.08 мТ , время регистрации спектра – 30 с , мощность СВЧ – 6.33 мВт , коэффициент усиления – 100 . Программа для регистрации и интегрирования спектров – EPRspectrum_5.13.6.0 (УП «КБСТ БГУ»).

По мере снижения концентрации диоксида хлора в реакционной смеси форма сигнала ЭПР изменяется из широкого синглета до квартета (рис. 1). Двойной интеграл ЭПР спектра теоретически пропорционален концентрации диоксида хлора и не зависит от формы сигнала.

Рис. 1. Спектр ЭПР диоксида хлора в ацетонитриле, температура: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Начало реакции: $[\text{ClO}_2]_0 = 0.028\text{ моль/л}$ (сплошная); Окончание реакции: $[\text{ClO}_2] = 0.010\text{ моль/л}$ (штрихпунктирная)



Продукты окисления тиола анализировали методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. ГЖХ-МС анализ исследованных образцов проводили с использованием газового хроматографа GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Япония), оснащенного масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом. Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5ms (Agilent, США) $60\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$ с толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм . Регистрацию хроматограмм проводили в режиме программирования температуры: изотерма $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 мин , нагрев до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$, изотерма 10 мин . Температура испарителя составляла $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура ионного источника – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; температура интерфейса – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве газа-носителя использовали гелий. Поток газа в колонке – 1.5 мл/мин ; режим ввода – Split $1 : 10$; объем вводимой пробы – 1 мкл . Энергия ионизации – 70 эВ . Диапазон сканирования составлял от 2 до 500 m/z . Обсчет хроматограмм проводился в режиме ТИС с использованием стандартного программного обеспечения GCMS solution Version X.X 2.70. Количественную оценку содержания компонентов в пробе проводили методом внутренней нормализации. Идентификацию компонентов осуществляли с использованием библиотеки спектров NIST08.

Результаты и обсуждение

Эксперименты проводили при отрицательных температурах от -5 до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рисунке 2 в качестве иллюстрации приведен график расхода ClO_2 в координатах $\lg[\text{ClO}_2]$ – время. Как следует из рисунка, полученная полулогарифмическая анаморфоза расхода диоксида хлора соответствует приведенной выше схеме реакции. В начальной стадии реакции диоксид хлора в основном расходуется на превращение исходного тиола **1** в дисульфид **2** (пологий участок), который окисляется далее до тиолсульфоната **3** и сульфоновой кислоты **4**. На рисунке видно, что с течением времени, по мере накопления дисульфида **2**, скорость расхода ClO_2 возрастает, поскольку окислитель тратится как на образование дисульфида, так и на его окисление.

На рисунке 3 представлены зависимости концентрации диоксида хлора от времени при различных температурах, соответствующие главным образом окислению тиола до дисульфида. Как следует из рисунка, полученные кривые имеют небольшую выпуклость. Это объясняется тем, что даже в начальной стадии реакции наблюдается некоторое дальнейшее окисление дисульфида. Тем не менее эти кривые с достаточной степенью точности можно аппроксимировать прямыми линиями. Коэффициенты корреляции R^2 и аппроксимационные уравнения приведены в таблице 1. Тангенс угла наклона (коэффициент перед x) численно равен эффективной константе скорости ($k_{эфф}$) разложения диоксида хлора. Таким образом, можно считать, что полулогарифмическая анаморфоза зависимости расхода ClO_2 в начальной стадии реакции соответствует первому порядку по диоксиду хлора, т.е. подчиняется уравнению

$$d[ClO_2]/dt = k_{эфф}[ClO_2],$$

где $k_{эфф}$ – эффективная константа скорости реакции.

Линейная зависимость эффективной константы скорости $k_{эфф}$ от исходной концентрации тиола при постоянной начальной концентрации диоксида хлора, приведенная на рисунке 4, свидетельствует о первом порядке начальной стадии реакции по тиолу.

Тангенс угла наклона прямой, аппроксимирующей линейную зависимость, соответствует значению константы скорости второго порядка окисления тиола до дисульфида

$$k_{эфф} = k [RSH],$$

где k – константа скорости реакции второго порядка начальной стадии реакции. В данном случае $k = 0.0028$ л/моль·с.

Следует отметить, что величина отрезка, отсекаемого на оси ординат (рис. 4), равна константе скорости термического разложения диоксида хлора в отсутствие тиола: $k_d = 8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Поскольку k_d при $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ мала, то его термическим распадом можно пренебречь. Тогда начальная стадия реакции, соответствующая превращению тиола в дисульфид, описывается уравнением

$$\frac{d[ClO_2]}{dt} = k[ClO_2][RSH]$$

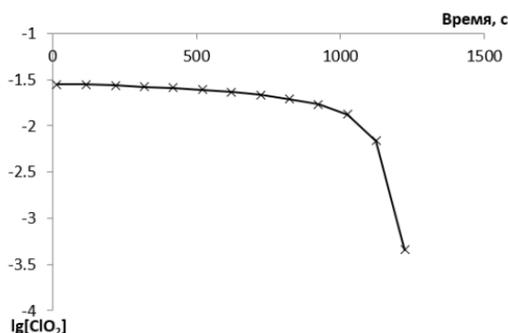


Рис. 2. Кинетика расхода диоксида хлора при его взаимодействии с 4-карантиолом в ацетонитриле. Температура: $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, $[ClO_2]_0 = 0.028$ моль/л, начальная концентрация тиола 0.091 моль/л

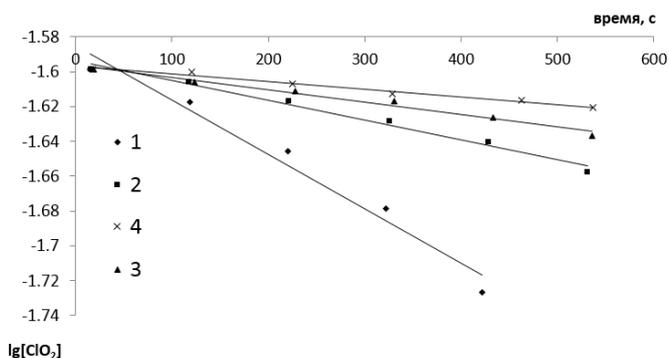


Рис. 3. Кинетика начальной стадии расходования ClO_2 в полулогарифмических координатах при окислении тиола в ацетонитриле при различных температурах. $[ClO_2]_0 = 0.0282$ моль/л, $[RSH]_0 = 0.091$ моль/л, значения температур, уравнения линейной аппроксимации R^2 представлены в таблице 1

Таблица 1. Значения температур, уравнения линейной аппроксимации и коэффициент корреляции R^2

№	Температура, $^\circ\text{C}$	Уравнение линейной аппроксимации и коэффициент детерминации
1	-5	$y = -0.00031x - 1.6$; 0.969
2	-15	$y = -0.00011x - 1.6$; 0.984
3	-17	$y = -0.000071x - 1.6$; 0.982
4	-20	$y = -0.000043x - 1.6$; 0.981

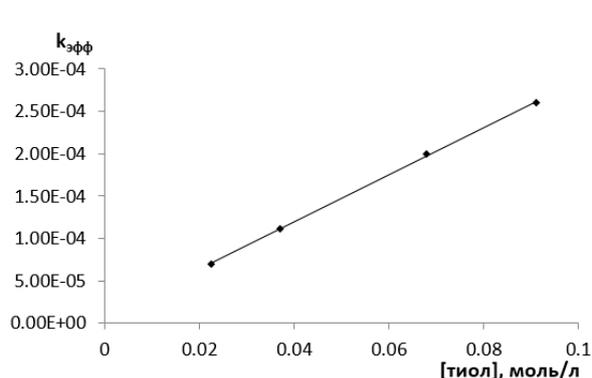


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости окисления ($k_{\text{эфф}}$) тиола диоксидом хлора от исходной концентрации тиола, $[\text{ClO}_2]_0 = 0.028$ моль/л, $y = 0.0028x + 8 \cdot 10^{-6}$

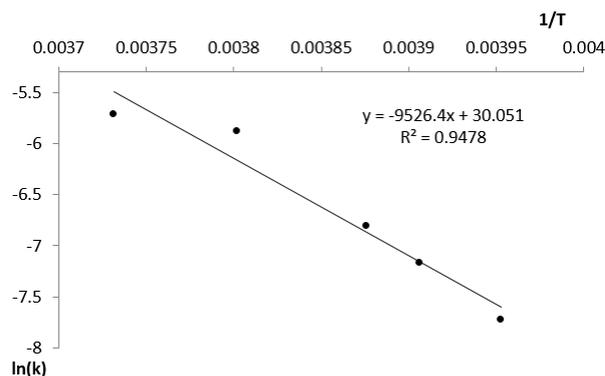


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости окисления тиола до дисульфида в координатах $\ln(k) - 1/T$, $y = -9500 \cdot x + 30$

Константы скорости второго порядка k определены для различных температур, соответствующая зависимость в координатах $\ln(k) - 1/T$ представлена на рисунке 5. По полученным данным определены аррениусовская энергия активации, предэкспоненциальный множитель A и термодинамические параметры, значения которых приведены в таблице 2.

Кинетические исследования первой стадии окисления ряда простых тиолов диоксидом хлора до соответствующих дисульфидов в органических растворителях проведены в работах [8–11]. Обнаружено, что константа скорости реакции в зависимости от используемого растворителя и структуры тиола может меняться в широком диапазоне от $2 \cdot 10^{-3}$ до 52.7 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. В частности, константа скорости окисления пропантиола при 25 °С в ацетонитриле составляет 52.7 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ и 2-меркаптоэтанола – 11.4 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. По нашим данным, константа скорости образования дисульфида из 4-карантиола при 25 °С равна 0.15 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

Для приблизительной количественной оценки образования дисульфида при окислении 4-карантиола провели дополнительный эксперимент. Смешивали 4-карантиол и диоксид хлора в разных мольных соотношениях. По окончании реакции часть реакционной смеси отбирали в виалу и разбавляли ацетонитрилом для дальнейшего анализа методом ГЖХ-МС.

На рисунке 6 приведены зависимости содержания исходного остаточного тиола **1** и образовавшегося на первой стадии реакции дисульфида **2** по окончании реакции от количества добавленного диоксида хлора. Как и следовало ожидать, содержание оставшегося непрореагировавшего тиола **1** уменьшается с увеличением количества добавленного диоксида хлора и исчезает приблизительно при мольном соотношении окислителя к субстрату 1:1. В эксперименте при $[\text{ClO}_2]_0/[\text{RSH}]_0 = 1.05$ субстрат в реакционной смеси отсутствует. Содержание дисульфида **2** растет с увеличением количества добавленного ClO_2 , достигает максимума при $[\text{ClO}_2]_0/[\text{RSH}]_0$ равным $0.4 \div 0.5$, затем уменьшается и практически исчезает.

Из общей картины зависимости расхода диоксида хлора от времени реакции (рис. 2) видно, что на последующих стадиях превращения дисульфида в сульфоновую кислоту скорость расхода ClO_2 заметно увеличивается. Это связано с тем, что диоксид хлора участвует в нескольких реакциях одновременно: образование дисульфида и дальнейшее окисление его до тиолсульфоната и сульфоновой кислоты.

Таблица 2. Константы скорости второго порядка и термодинамические параметры первой стадии реакции окисления тиола до дисульфида диоксидом хлора

Температура		Константа реакции $k \cdot 10^4$, л/моль·с	Термодинамические и кинетические характеристики реакции	
°С	К			
-5	268	33±3	Энергия активации	$E = 79$ кДж/моль
-10	263	28±1	Предэкспоненциальный множитель	$A = (4.1 \pm 2.5) \cdot 10^{12}$ л/моль·с
-15	258	10.9±0.7	Энтальпия активации	$\Delta H = 76.9 \pm 2.5$ кДж/моль
-17	256	7.7±0.4	Энтропия активации	$\Delta S = -1.7 \pm 0.9$ Дж/(моль·К)
-20	253	4.4±0.3	Энергия Гиббса активации	$\Delta G = 77 \pm 1$ кДж/моль

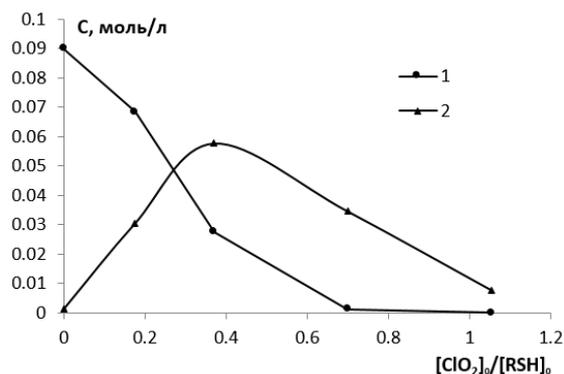


Рис. 6. Зависимость содержания тиола (1) и образовавшегося дисульфида (2) от соотношения реагентов

Выводы

Методом ЭПР изучена кинетика начальных стадий окисления 4-карантиола диоксидом хлора в растворе ацетонитрила. Показано, что скорость реакции описывается уравнением второго порядка по концентрациям реагентов. Определены кинетические параметры процесса образования 4,4'-дикаранилдисульфида: константы скорости второго порядка при различных температурах, энергия активации, предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, а также энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования активированного комплекса.

Список литературы

1. Librowski T., Moniczewski A. Strong antioxidant activity of carane derivatives // *Pharmacol Rep.* 2010. Vol. 62. Pp. 178–184. DOI: 10.1016/S1734-1140(10)70255-3.
2. Librowski T., Pytka K., Szaleniec M. Antihistaminic activity of carane derivatives in isolated guinea-pig ileum // *Pharmacol Rep.* 2009. Vol. 61. Pp. 1211–1215. DOI: 10.1016/S1734-1140(09)70186-0.
3. Librowski T. Analgesic and anti-inflammatory activity of carane derivative stereoisomers in rodent tests // *Pharmacol Rep.* 2005. Vol. 57. N6. Pp. 802–810.
4. Никитина Л.Е., Артемова Н.П., Старцева В.А. Природные и тиомодифицированные производные: монография. Germany: LAP LAMBERT, 2012. 168 с.
5. Гребенкина О.Н., Лезина О.М., Измestьев Е.С., Судариков Д.В., Пестова С.В., Рубцова С.А., Кучин А.В. Синтез новых монотерпеновых сульфокислот и их производных // *Журнал органической химии.* 2017. №6. С. 844–852. DOI: 10.1134/S1070428017060082.
6. Патент № 2651791 (РФ). Способ получения монотерпеновых сульфокислот / О.М. Лезина, О.Н. Гребенкина, Е.С. Измestьев, Д.В. Судариков, С.А. Рубцова, А.В. Кучин / 2018.
7. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1986. 104 с.
8. Yakupov M.Z., Lyapina N.K., Shereshovets V.V., Imashev U.B. The Solvent Effect on the Rate of Reaction between Propanethiol and Chlorine Dioxide // *Kinetics and Catalysis.* 2001. Vol. 42. N5. Pp. 609–612. DOI: 10.1023/A:1012351026408.
9. Yakupov M.Z., Shereshovets V.V., Imashev U.B., Ismagilov F.R. Liquid-phase oxidation of thiols with chlorine dioxide // *Russian Chemical Bulletin. International Edition.* 2001. Vol. 50. N12. Pp. 2352–2355. DOI: 10.1023/A:1015023210699.
10. Ganiev I.M., Timergazin K.K., Kabalnova N.N., Shereshovets V.V., Tolstikov G.A. Reactions of Chlorine Dioxide with Organic Compounds // *Eurasian Chemico-Technological Journal.* 2005. Vol. 7. N1. Pp. 1–31. DOI: 10.18321/ectj409.
11. Kabalnova N.N., Grabovskiy S.A. Interaction of the Chlorine Dioxide with Some Organic Compounds // In *Chlorine: Properties, Application and Health Effects.* Nova Science Publishers, Inc., 2011. Pp. 125-160.
12. Masschelein W.J. Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds. Ann Arbor Publishers, Inc., 1979. 418 p.
13. Banach A., Ścianowski Ja., Ozimek P. The Use of Sulfides Derived from Carane, P-Menthane, Pinane, and Bornane in the Synthesis of Optically Active Epoxides // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2014. Vol. 189. N2. Pp. 274–284. DOI: 10.1080/10426507.2013.819867.

Поступила в редакцию 18 июня 2018 г.

После переработки 7 сентября 2018 г.

Принята к публикации 19 сентября 2018 г.

Для цитирования: Кузиванов И.М., Гребенкина О.Н., Лезина О.М., Садьков Р.А. Кинетика окисления 4-карантиола диоксидом хлора // *Химия растительного сырья.* 2019. №1. С. 105–111. DOI: 10.14258/jcrpm.2019014207.

Kuzivanov I.M.* , Grebenkina O.N., Lezina O.M., Sadykov R.A. THE KINETIC OF OXIDATION OF 4-QARANTHIOL WITH CHLORINE DIOXIDE

Russian Academy of Sciences Ural Branch Komi Science Centre Institute of Chemistry, ul. Pervomaiskaya, 48, Syktyvkar, 167000 (Russia), e-mail: kuzivanov-im@chemi.komisc.ru

The kinetics of oxidation of 4-qaranthiol with chlorine dioxide to disulfide in a solution of acetonitrile was studied by electron spin resonance (ESR). This reaction is the initial stage of oxidation of thiol to sulfonic acid. From the EPR spectra of paramagnetic chlorine dioxide in a solution of acetonitrile, the time dependences of its consumption were obtained for various molar ratios of the thiol-oxidant and temperatures (-10, -15, -20 °C). The kinetic and thermodynamic parameters of the first stage of thiol oxidation are determined (reaction rate constants, pre-exponential factor of the Arrhenius equation, activation energy $E_a = 79$ kJ / mol, enthalpy $\Delta H = 76.9 \pm 2.5$ kJ / mol, entropy change $\Delta S = -1.7 \pm 0.9$ J / (mol · K)). It is established that the reaction rate is described by a second-order equation for the concentrations of the reagents. The dependence of the conversion of 4-quarantine on the mole ratio of thiol-oxidant is shown by gas-liquid chromatography with mass spectrometric detection. It was found that complete conversion of the starting thiol is achieved with a 1 : 1 reagent ratio. The maximum yield of disulfide is reached at a molar ratio of chlorine dioxide to organic substrate of approximately equal to $0.4 \div 0.5$.

Keywords: thiol, chlorine dioxide, oxidation, kinetics, electron spin resonance.

References

1. Librowski T., Moniczewski A. *Pharmacol Rep.*, 2010, vol. 62, pp. 178–184, DOI: 10.1016/S1734-1140(10)70255-3.
2. Librowski T., Pytka K., Szaleniec M. *Pharmacol Rep.*, 2009, vol. 61, pp. 1211–1215, DOI: 10.1016/S1734-1140(09)70186-0.
3. Librowski T. *Pharmacol Rep.*, 2005, vol. 57, no. 6, pp. 802–810.
4. Nikitina L.Ye., Artemova N.P., Startseva V.A. *Prirodnyye i tiomodifitsirovannyye proizvodnyye: monografiya*. [Natural and Thiomodified Derivatives: Monograph]. Germany: LAP LAMBERT, 2012, 168 p. (in Russ.).
5. Grebenkina O.N., Lezina O.M., Izmest'yev Ye.S., Sudarikov D.V., Pestova S.V., Rubtsova S.A., Kuchin A.V. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2017, no. 6, pp. 844–852. DOI: 10.1134/S1070428017060082 (in Russ.).
6. Patent 2651791 (RU), 2018. (in Russ.).
7. Nikitin I.V. *Khimiya kislородnykh soyedineniy galogenov*. [Chemistry of oxygen compounds of halogens]. Moscow, 1986, 104 p. (in Russ.).
8. Yakupov M.Z., Lyapina N.K., Shereshovets V.V., Imashev U.B. *Kinetics and Catalysis*, 2001, vol. 42, no. 5, pp. 609–612, DOI: 10.1023/A:1012351026408.
9. Yakupov M.Z., Shereshovets V.V., Imashev U.B., Ismagilov F.R. *Russian Chemical Bulletin. International Edition*, 2001, vol. 50, no. 12, pp. 2352–2355, DOI: 10.1023/A:1015023210699.
10. Ganiev I.M., Timergazin K.K., Kabalnova N.N., Shereshovets V.V., Tolstikov G.A. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2005, vol. 7, no. 1, pp. 1–31, DOI: 10.18321/ectj409.
11. Kabalnova N.N., Grabovskiy S.A. *In Chlorine: Properties, Application and Health Effects*, Nova Science Publishers, Inc., 2011, pp. 125-160.
12. Masschelein W.J. *Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds*. Ann Arbor Publishers, Inc., 1979, 418 p.
13. Banach A., Ścianowski Ja., Ozimek P. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2014, vol. 189, no. 2, pp. 274–284, DOI: 10.1080/10426507.2013.819867.

Received June 18, 2018

Revised September 7, 2018

Accepted September 19, 2018

For citing: Kuzivanov I.M., Grebenkina O.N., Lezina O.M., Sadykov R.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 105–111. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019014207.

* Corresponding author.

