

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ СИСТЕМЫ: ТИОМОЧЕВИНА И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ**А.С. Самадов, И.В. Миронов, Г.З. Казиев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова**

Абдурасул Саидович Самадов*, Гарри Захарович Казиев, Анна Федоровна Степнова

Кафедра общей химии, Институт биологии и химии Московский педагогический государственный университет, ул. Кибальчича, 6, корп. 3, Москва, Российская Федерация, 129164

E-mail: s.s.rasul@mail.ru*, gkaziev@mail.ru, af.stepnova@mpgu.su

Игорь Витальевич Миронов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: imir@niic.nsc.ru

Ольга Владимировна Ковальчукова

Кафедра общей химии, Российский университет дружбы народов, ул. Орджоникидзе, 3, Москва, Российская Федерация, 115419

E-mail: kovalchukova-ov@rudn.ru

Потенциометрическим методом с платиновым электродом изучены окислительно-восстановительные системы: тиомочевина (Ti, RS), тиосемикарбазид (Tsc), N-фенилтиомочевина (Phtu), N-ацетилтиомочевина (Atu) и их окисленные формы (формамидиндисульфидпроизводные, $RSSR^{2+}$) в среде 1 моль/л HCl при $t = 25,0 \pm 0,1$ °C. Для определения обратимости процессов в системе ($RSSR^{2+} + RS + 1$ M HCl) и для образования соответствующих дисульфидов в качестве окислителей применяли раствор йода (I_2) и перекись водорода. При окислении RS в системе устанавливается равновесие по уравнениям: $2 RS - 2 e = RSSR^{2+}$. Доказательством протекания процесса является крутизна электродной функции ϑ ($\vartheta = 2,3 RT/nF$), которая соответствует $n = 2$, то есть, каждая молекула $R=S$ отдает один электрон. Реакция окисления с перекисью водорода проходит медленно. Определены значения условного стандартного потенциала окислительно-восстановительной системы « $RSSR^{2+}/RS - 1$ моль/л HCl». Установлено, что в окисленной форме тиомочевина и тиосемикарбазид проявляют стабильный воспроизводимый потенциал, а формамидиндисульфидпроизводные N-фенилтиомочевины и N-ацетилтиомочевины – нестабильный и через 30–60 мин разлагаются с образованием элементарной серы и других продуктов, поэтому для этих систем в качестве окислителя применяли только раствор I_2 . Окисленная форма тиосемикарбазид (Tsc) (диамминоформамидиндисульфид, $H_2Damfds^{2+}$) сохраняется в растворе до 4 ч, после чего наблюдается появление коллоидной серы. Отметим, что разложение окисленных форм Phtu и Atu зависит от их концентраций: увеличение концентрации окисленной формы в растворе приводит к уменьшению ее стабильности.

Ключевые слова: окислительно-восстановительные потенциалы, тиомочевина, N-замещенные тиомочевины, стандартный потенциал, потенциометрия

Для цитирования:

Самадов А.С., Миронов И.В., Казиев Г.З., Ковальчукова О.В., Степнова А.Ф. Потенциометрическое определение окислительно-восстановительных потенциалов системы: тиомочевина и некоторые ее N-замещенные. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 7. С. 27–32

For citation:

Samadov A.S., Mironov I.V., Kaziev G.Z., Kovalchukova O.V., Stepnova A.F. Potentiometric determination of redox potentials of system: thiurea and some of its N-substituted. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 7. P. 27–32

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF REDOX POTENTIALS OF SYSTEM: THIUREA AND SOME OF ITS N-SUBSTITUTED

A.S. Samadov, I.V. Mironov, G.Z. Kaziev, O.V. Kovalchukova, A.F. Stepnova

Abdurasul S. Samadov*, Garry Z. Kaziev, Anna F. Stepnova

Department of General Chemistry, Institute of Biology and Chemistry, Moscow State Pedagogical University, Kibalchicha st., 6, bld. 3, Moscow, 129164, Russia

E-mail: s.s.rasul@mail.ru*, gkaziev@mail.ru, af.stepnova@mpgu.su

Igor V. Mironov

Institute of Inorganic Chemistry named after A.V. Nikolaev, SB of RAS, Akademika Lavrentieva ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: imir@niic.nsc.ru

Olga V. Kovalchukova

Department of General Chemistry, Peoples' Friendship University of Russia, Ordzhonikidze st., 3, Moscow, 115419, Russia

E-mail: kovalchukova-ov@rudn.ru

The redox systems of thiourea (Tu, RS), thiosemicarbazide (Tsc), N-phenylthiourea (Phtu), N-acetylthiourea (Atu) and their oxidized form (formamidine disulfide derivatives, RSSR²⁺) were studied in HCl at $t = 25.0 \pm 0.1$ °C. To determine the reversibility of the processes in the system (RSSR²⁺ + RS + 1 M HCl) and to form the corresponding disulfides, iodine solution (I₂) and hydrogen peroxide were used as oxidants. When RS is oxidized, equilibrium is established in the system according to the equations: $2 RS - 2 e = RSSR^{2+}$. The witnesses of the equations are the slope of the electrode function ϑ ($\vartheta = 2.3 RT/nF$), which corresponds to $n = 2$, that is, each R=S molecule donates one electron. The oxidation reaction with hydrogen peroxide is slow. The values of the conventional standard potential of the redox system "RSSR²⁺ / RS - 1 mol/l HCl" have been determined. It was found that in the oxidized form thiourea and thiosemicarbazide exhibit a stable reproducible potential, while formamidine disulfide derivatives of N-phenylthiourea and N-acetylthiourea are unstable and after 30-60 min decompose with the formation of elemental sulfur and other products. Therefore, for these systems, only solution I₂ was used as an oxidizing agent. The oxidized form of thiosemicarbazide (Tsc) (diamminoforamidine disulfide, H₂Damfds²⁺) remains in solution for up to 4 h, after which the appearance of colloidal sulfur is observed. Note that the decomposition of the oxidized form of Phtu and Atu depends on their concentrations: an increase in the concentration of the oxidized form in solution leads to a decrease in its stability.

Key words: redox potentials, thiourea, N-substituted thioureas, standard potential, potentiometry

ВВЕДЕНИЕ

Тиомочевина и ее производные в водном растворе в зависимости от pH среды могут существовать в форме тион – тиольных [–NH–C(=S)–NH–] и [–N=C(SH)–NH–] таутомеров. С увеличением кислотности среды они сохраняют свою тионную форму [1-5] и обладают хорошей способностью к комплексообразованию с участием в координации атома серы тионной группы (R=S) [6]. При взаимодействии с окислителями они окисляются до соответствующих дисульфидов (R–S–S–R) [7, 8]. Известно, что такие системы имеют стабиль-

ные воспроизводимые потенциалы, которые соответствуют уравнениям типа: $2 RS - 2 e^- = RSSR^{2+}$ [9, 10].

Соединения, содержащие тион или дисульфидные группы, часто используются для активации или инактивации ферментативных процессов [9, 11], а также при потенциометрическом изучении комплексообразования [12]. Так, в [13] изучены метилтиомочевинные комплексы висмута(III) с использованием редокс пары метилтиомочевина (mtu) – симметричный диметилформамидиндисульфид и определены константы образования комплексов. В качестве окислителя использо-

вали перекись водорода. Окислительно-восстановительные равновесия N-этилтиомочевины и 1-метил-2-меркаптоимидазола изучены в работах [14, 15]. В качестве окислителей применяли I_2 и $K_2Cr_2O_7$. Установлена обратимость электродного процесса и определены константы образования комплексов с металлами.

Данных об обратимости редокс систем на основе тиосемикарбазида, N-фенилтиомочевины и N-ацетилтиомочевины (окисленной и восстановленной форм) в литературе отсутствуют.

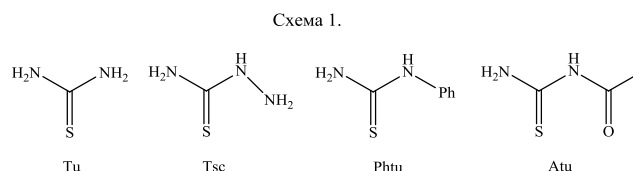
Цель настоящей работы заключается в изучении окислительно-восстановительных свойств тиомочевины, тиосемикарбазида, N-фенилтиомочевины и N-ацетилтиомочевины и определении Red/Ox потенциалов их пар с дисульфидами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

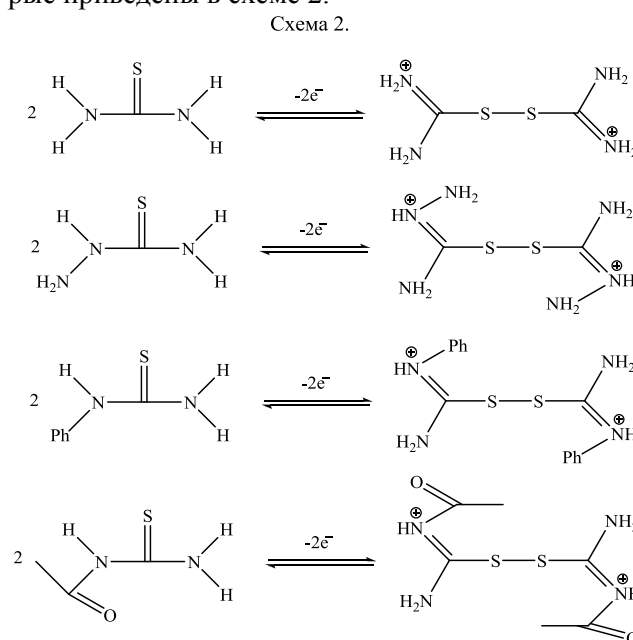
В работе использовали следующее реагенты: тиомочевину (Tu) (ос.ч.), тиосемикарбазид (Tsc) (х.ч.), N-фенилтиомочевину (Phtu) (ч.), N-ацетилтиомочевину (Atu) (ч.д.а.), соляную кислоту (х.ч.) и прокипяченную дистиллированную воду. Потенциометрическое титрование проводили с помощью прибора ЭКСПЕРТ – 001. В качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (НХСЭ). Все потенциалы в работе приведены относительно НХСЭ (200 мВ). Окислительно-восстановительные системы, состоящие из Tu, Tsc, Phtu, Atu и их окисленных форм, создавали путем окисления небольшой части исходных реагентов в среде 1 моль/л HCl 0,1 н раствором I_2 или перекисью водорода (H_2O_2). Начальная концентрация окисленных форм ($RSSR^{2+}$) составляла $(2,5-5,0) \cdot 10^{-4}$ М при титровании растворов восстановленных форм (RS). Далее растворы, содержащие $(1,0-2,5) \cdot 10^{-2}$ М RS, титровали растворами $RSSR^{2+}$ с концентрацией $(1,0-5,0) \cdot 10^{-3}$ М. Реакция окисления йодом проходила в соответствии с уравнением $RS + 1/2 I_2 = 1/2 RSSR^{2+} + I^-$. Процесс окисления перекисью водорода проходил медленно по уравнению $RS + 1/2 H_2O_2 = 1/2 RSSR^{2+} + H_2O$. Измерения проводили в термостатированной ячейке при $t = (25,0 \pm 0,1) ^\circ C$ и перемешивании магнитной мешалкой. Обработку данных проводили при помощи программ Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе в качестве органических соединений использовали тиомочевину (Tu), тиосемикарбазид (Tsc), N-фенилтиомочевину (Phtu) и N-ацетилтиомочевину (Atu)



При окислении RS иодом или перекисью водорода в системах $R=S - 1$ М HCl устанавливаются окислительно-восстановительные равновесия между $R=S$, их окисленными формами (формами динилсульфидпроизводными, $R-S-S-R^{2+}$), и формами иода. Органические соединения ($R=S$) окисляются до соответствующих дисульфидов, которые приведены в схеме 2.



В кислой среде потенциалы пар тиомочевины (Tu) и N-метил(этил)тиомочевины стабильны и воспроизводимы [9, 16]. Устойчивость и кинетика разложения формамидиндисульфида (H_2fds^{2+}) изучены в работах [17-19] при разных pH (1,91-9,03) растворов. Определены константы ионизации H_2fds^{2+} : $pK_1 = 5,49$ и $pK_2 = 7,66$, а также установлено, что с ростом pH среды протекает процесс, ведущий к образованию элементарной серы, тиомочевины, цианамиды NH_2CN , сульфоновой кислоты RSO_3H и даже SO_4^{2-} [19, 20]. В работе [20] изучены гидролиз и окисление формамидиндисульфида в кислой среде и установлено, что с увеличением кислотности среды H_2fds^{2+} сохраняет свою стабильную форму. Авторы работ [11] сообщают, что диметилформамидиндисульфид разлагается через 8-10 ч. Таким образом, формамидиндисульфид и его производные более устойчивы в кислой среде. Поэтому мы проводили исследования в среде 1 М HCl.

Для определения обратимости процессов в системе ($RSSR^{2+} + RS + 1 \text{ M HCl}$) были выполнены потенциометрические титрования. Растворы, содержащие преимущественно окисленную форму $RSSR^{2+}$, получали окислением большей части RS раствором йода (или H_2O_2). Затем титровали такой

раствор раствором RS . В другом случае, наоборот, титровали раствор RS раствором, содержащим $RSSR^{2+}$. В качестве примера, в табл. 1 приведены данные потенциометрического титрования тиосемикарбазида.

Таблица 1

Значения потенциалов платинового электрода при титровании растворов тиосемикарбазида (Tsc) и диаминоформамидиндисульфида ($H_2Damfdfs^{2+}$) в системе ($Tsc + H_2Damfdfs^{2+} + 1,0 \text{ HCl}$), $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Table 1. Values of the potentials of the platinum electrode during titration of solutions of thiosemicarbazide (Tsc) and diamminoforamidine disulfide ($H_2Damfdfs^{2+}$) in the system ($Tsc + H_2Damfdfs^{2+} + 1.0 \text{ HCl}$), $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Титрование Tsc дисульфидом ($H_2Damfdfs^{2+}$)				Титрование $H_2Damfdfs^{2+}$ тиосемикарбазидом			
$E_i, \text{ mV}$	$C_{Tsc} \cdot 10^{-2}$	$C_{Ox} \cdot 10^{-3}$	$\lg X^{**}$	$E_i, \text{ mV}$	$C_{Tsc} \cdot 10^{-2}$	$C_{Ox} \cdot 10^{-3}$	$\lg X^{**}$
295,7	1,99	0,04	-0,98	400,0	0,29	1,21	2,14
306,8	1,98	0,08	-0,68	392,5	0,39	1,18	1,88
315,4	1,97	0,12	-0,50	388,3	0,47	1,16	1,73
322,2	1,95	0,20	-0,27	383,1	0,57	1,14	1,54
327,7	1,93	0,28	-0,12	378,9	0,67	1,11	1,40
333,4	1,90	0,40	0,04	371,8	0,85	1,06	1,17
338,5	1,86	0,58	0,23	365,2	1,02	1,02	0,99
343,0	1,82	0,76	0,36	361,3	1,18	0,98	0,85
348,5	1,74	1,09	0,56	357,0	1,32	0,94	0,73
353,0	1,67	1,39	0,70	350,9	1,58	0,88	0,55
358,3	1,54	1,92	0,91	346,0	1,80	0,82	0,40
361,9	1,43	2,38	1,07	341,8	2,00	0,77	0,28
366,1	1,29	2,96	1,25	334,3	2,33	0,68	0,10
370,3	1,14	3,57	1,44	330,6	2,59	0,62	-0,04
374,1	1,00	4,17	1,62	329,4	2,81	0,56	-0,15
379,1	0,89	4,63	1,77	326,0	3,07	0,50	-0,28
385,0	0,80	5,00	1,89	318,8	3,39	0,41	-0,44

Примечания: * C_{Ox} – концентрации окисленной формы тиосемикарбазида ($H_2Damfdfs^{2+}$)

** $\lg X = \lg (C_{H_2Damfdfs^{2+}} / C_{Tsc^2})$

Note: * C_{Ox} - concentration of the oxidized form of thiosemicarbazide ($H_2Damfdfs^{2+}$)

** $\lg X = \lg (C_{H_2Damfdfs^{2+}} / C_{Tsc^2})$

Измеряемый потенциал системы в каждой точке титрования соответствует уравнению Нернста $E = E^0 + (2,3RT/nF) \lg X$, где $X = C_{RSSR^{2+}} / C_{RS^2}$, что свидетельствует об обратимости электродной функции. Крутизна электродной функции ϑ ($\vartheta = 2,3RT/nF$) соответствует $n = 2$, то есть, каждая молекула $R=S$ отдает один электрон. Зависимости E от $\lg X$ для Tu , Tsc и $Phtu$ приведены на рисунке.

Окисленная форма тиосемикарбазида (диаминоформамидиндисульфид, $H_2Damfdfs^{2+}$) сохраняется в растворе до 4 ч, после чего наблюдается появление коллоидной серы. Для системы тиомочевина/формамидиндисульфид (H_2fds^{2+}) во время эксперимента никаких изменений не наблюдалось. Окисленные формы N-фенилтиомочевина и N-ацетилтиомочевина проявляют меньшую стабильность и через 30-60 мин разлагаются с образованием серы и других продуктов, поэтому для этих систем в качестве окислителя применяли только раствор I_2 . Отметим также, что разложение окис-

ленной формы $Phtu$ и Atu зависит от их концентраций: увеличение концентрации окисленной формы в растворе приводит к уменьшению ее стабильности.

Величины условного стандартного потенциала (E^0) окислительно-восстановительной системы Tu , Tsc , $Phtu$ и Atu на основе их окисленных форм (дисульфидов) определены относительно НХСЭ графическим (рис. 1) способом. Значения E^0 для системы « $RSSR^{2+}/RS - 1 \text{ моль/л HCl}$ » представлены в табл. 2.

Таким образом, окислительно-восстановительные системы Tu и Tsc обладают стабильным и воспроизводимым потенциалом, в отличие от окислительно-восстановительных систем на основе $Phtu$ и Atu , которые нестабильны и подвержены разложению.

ВЫВОДЫ

Изучен окислительно-восстановительный потенциал систем: тиомочевина (Tu , RS), тиосемикарбазид (Tsc), N-фенилтиомочевина ($Phtu$), N-аце-

тилтиомочевина (Atu) и их окисленные формы (формамидиндисульфидпроизводные, $RSSR^{2+}$) в среде 1 моль/л HCl. Определены значения условного стандартного потенциала E^0 окислительно-восстановительной системы « $RSSR^{2+}/RS - 1$ моль/л HCl». Установлено, что Red/Ox системы Tu и Tsc с их дисульфидами проявляют стабильный и воспроизводимый потенциал, а окислительно-восстановительные системы на основе Phtu и Atu – нестабильны и подвержены разложению.

Таблица 2

Значения условного стандартного потенциала E^0 системы « $RSSR^{2+}/RS - 1$ моль/л HCl» для Tu, Phtu, Tsc и Atu при $t = 25$ °C

Table 2. Values of the conventional standard potentials E^0 of the " $RSSR^{2+}/RS - 1$ mol / L HCl" system for Tu, Phtu, Tsc and Atu at $t = 25$ °C

Органические соединения	Tu	Phtu	Tsc	Atu
E^0 , мВ (относительно НХСЭ)	217,5±1,5	240,3±2,5	331,0±1,5	341,5±3,9
E^0 , мВ (относительно НВЭ)	417,5±1,5	440,3±2,5	531,0±1,5	541,5±3,9

ЛИТЕРАТУРА

- Smirnova O.V., Grebenyuk A.G., Nazarchuk G.I., Zub Yu.L. Thione-Thiol Tautomerism of thiourea ligands on silica surface. *Chem. Phys. Technol. Surf.* 2015. V. 6. N 2. P. 224-233. DOI: 10.15407/hftp06.02.224.
- Luckay R., Mebrahtu F., Esterhuysen C., Koch K. Extraction and transport of gold(III) using some acyl(aryl)thiourea ligands and a crystal structure of one of the complexes. *Inorg. Chem. Com.* 2010. V. 13. P. 468-470. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.01.010.
- Rostkowska H., Lapinski L., Khvorostov A., Nowak M.J. Proton-Transfer Processes in Thiourea: UV Induced Thione - Thiol Reaction and Ground State Thiol - Thione Tunneling. *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. P. 6373-6380. DOI: 10.1021/jp034684j.
- Hassan S.S., Shallaan R.N., Salama M.M. Antibacterial and molecular study of thiourea derivative ligand and its Dimethyltin(IV) complex with the superior of its Copper(II) complex as a hepatocellular antitumor drug. *J. Organometal. Chem.* 2020. V. 911. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121115.
- Смирнова О.В., Гребенюк А.Г., Зуб Ю.Л. Тионотиольная таутомерия лигандов тиомочевина на поверхности кремнезема. *Поверхность.* 2015. Вып. 7. С. 62-70.
- Ozga P. Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from thiourea aqueous solutions. *Arch. Metallurgy Mater.* 2006. V. 51. P. 413-421.
- Sahu S., Sahoo P.R., Patel S., Mishra B.K. Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review. *J. Sulfur Chem.* 2011. V. 32. P. 171-197. DOI: 10.1080/17415993.2010.550294.
- Gao Q.Y., Wang G.P., Sun Y.Y., Epstein I.R. Simultaneous tracking of sulfur species in the oxidation of thiourea by hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 5771-5773. DOI: 10.1021/jp8003932.

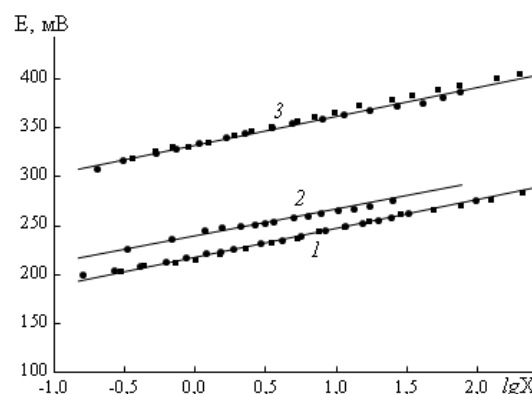


Рис. Зависимости потенциала платинового электрода (E_i , мВ) от $\lg X$ ($X = C_{RSSR^{2+}}/C_{RS^{2+}}$) для 1 – тиомочевина (Tu); 2 – N-фенилтиомочевина (Phtu); 3 – тиосемикарбазида (Tsc). ■ – титрование растворов Tu (1) и Tsc (3), ● – титрование растворов H_2fds^{2+} (1) и $H_2Damfds^{2+}$ (3). Для Phtu (2) титровали раствор йодом

Fig. Dependences of the potential of the platinum electrode (E_i , mV) on $\log X$ ($X = C_{RSSR^{2+}}/C_{RS^{2+}}$) for 1 – thiourea (Tu); 2 – N-phenylthioureas (Phtu); 3 – thiosemicarbazide (Tsc). ■ – titration of solutions Tu (1) and Tsc (3), ● – titration of solutions H_2fds^{2+} (1) and $H_2Damfds^{2+}$ (3). For Phtu (2), the solution was titrated with iodine

REFERENCES

- Smirnova O.V., Grebenyuk A.G., Nazarchuk G.I., Zub Yu.L. Thione-Thiol Tautomerism of thiourea ligands on silica surface. *Chem. Phys. Technol. Surf.* 2015. V. 6. N 2. P. 224-233. DOI: 10.15407/hftp06.02.224.
- Luckay R., Mebrahtu F., Esterhuysen C., Koch K. Extraction and transport of gold(III) using some acyl(aryl)thiourea ligands and a crystal structure of one of the complexes. *Inorg. Chem. Com.* 2010. V. 13. P. 468-470. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.01.010.
- Rostkowska H., Lapinski L., Khvorostov A., Nowak M.J. Proton-Transfer Processes in Thiourea: UV Induced Thione - Thiol Reaction and Ground State Thiol - Thione Tunneling. *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. P. 6373-6380. DOI: 10.1021/jp034684j.
- Hassan S.S., Shallaan R.N., Salama M.M. Antibacterial and molecular study of thiourea derivative ligand and its Dimethyltin(IV) complex with the superior of its Copper(II) complex as a hepatocellular antitumor drug. *J. Organometal. Chem.* 2020. V. 911. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121115.
- Smirnova O.V., Grebenyuk A.G., Zub Yu.L. Influence of nanosilica surface on thione-thiol tautomerism of grafted thiourea groups. *Poverkhnost'*. 2015. N 7. P. 62-70 (in Russian).
- Ozga P. Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from thiourea aqueous solutions. *Arch. Metallurgy Mater.* 2006. V. 51. P. 413-421.
- Sahu S., Sahoo P.R., Patel S., Mishra B.K. Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review. *J. Sulfur Chem.* 2011. V. 32. P. 171-197. DOI: 10.1080/17415993.2010.550294.
- Gao Q.Y., Wang G.P., Sun Y.Y., Epstein I.R. Simultaneous tracking of sulfur species in the oxidation of thiourea by hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 5771-5773. DOI: 10.1021/jp8003932.

9. **Preisler P.W.** Oxidation-Reduction Potentials of Thiol-Di-sulfide Systems. III. Substituted Thioureas and Compounds Containing Two Thioureido Groups. *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 2849-2852. DOI: 10.1021/ja01176a076.
10. **Mironov I.V., Tselodub L.D.** Complexation of copper (I) by thiourea in acidic aqueous solution. *J. Solut. Chem.* 1996. V. 25. P. 315-325. DOI: 10.1007/BF00972529.
11. **Mao C., Vig R., Venkatachalam T.K., Sudbeck E.A., Uckun F.M.** Structure-based design of N-[2-(1-piperidinylethyl)]-N'-[2-(5-bromopyridyl)]-thiourea and N-[2-(1-piperazinylethyl)]-N'-[2-(5-bromopyridyl)]-thiourea as potent non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998. V. 8. P. 2213-2218. DOI: 10.1016/S0960-894X(98)00384-9.
12. **Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г., Сафармамадов С.М.** Комплексообразование рений(V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl. *Журн. неорганической химии.* 2007. Т. 52. № 12. С. 1998-2002. DOI: 10.1134/S0036023607120133.
13. **Головнев Н.Н., Петров А.И., Лыхин А.О., Лешок А.А.** Образование N-метилтиомочевинных комплексов висмута(III) в водных растворах. *Журн. неорганической химии.* 2012. Т. 57. № 4. С. 661-665. DOI: 10.1134/S0036023612040092.
14. **Аминджанов А.А., Джамолидинов Ф.Д., Сафармамадов С.М., Давлатшоева Дж.А.** Процессы комплексообразования рения(V) с N-этилтиомочевинной. *Журн. неорганической химии.* 2017. Т. 62. № 11. С. 1544-1548. DOI: 10.7868/S0044457X17110198.
15. **Аминджанов А.А., Манонов К.А., Кабилов Н.Г., Абделрахман Г.А.Х.** Комплексообразование меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 7 моль/л HCl. *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. № 1. С. 86-91. DOI: 10.7868/S0044457X16010037.
16. **Shabik M.F., Begum H., Rahman M.M., Marwani H.M., Hasnat M.A.** Heterogeneous Kinetics of Thiourea Electro-Catalytic Oxidation Reactions on Palladium Surface in Aqueous Medium. *Chem. Asian J.* 2020. V. 15. N 22. P. 3575. DOI: 10.1002/asia.202001016.
17. **Xu L.Q., Gao Q.Y., Feng J.M., Wang J.C.** Oscillations and period-doubling bifurcations in the electrochemical oxidation of thiourea. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 397. P. 265-270. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.08.121.
18. **Rio L.G., Munkley C.G., Stedman. G.** Kinetic study of the stability of $(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2^{2+}$. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* 1996. 2. P. 159-162. DOI: 10.1039/P29960000159.
19. **Миронов И.В., Макотченко Е.В.** О превращении дитиокарбамидного комплекса золота(I) в щелочной среде и взаимодействии тиокарбамида с HAuCl_4 . *Журн. неорганической химии.* 2018. Т. 63. № 12. С. 1646-1651. DOI: 10.1134/S0044457X18120164.
20. **Hu Y., Feng, J., Li Y., Sun Y., Xu L., Zhao Y., Gao Q.** Kinetic study on hydrolysis and oxidation of formamidine disulfide in acidic solutions. *Sci. China Chem.* 2012. V. 55. P. 235-241. DOI: 10.1007/s11426-011-4378-8.
9. **Preisler P.W.** Oxidation-Reduction Potentials of Thiol-Di-sulfide Systems. III. Substituted Thioureas and Compounds Containing Two Thioureido Groups. *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 2849-2852. DOI: 10.1021/ja01176a076.
10. **Mironov I.V., Tselodub L.D.** Complexation of copper (I) by thiourea in acidic aqueous solution. *J. Solut. Chem.* 1996. V. 25. P. 315-325. DOI: 10.1007/BF00972529.
11. **Mao C., Vig R., Venkatachalam T.K., Sudbeck E.A., Uckun F.M.** Structure-based design of N-[2-(1-piperidinylethyl)]-N'-[2-(5-bromopyridyl)]-thiourea and N-[2-(1-piperazinylethyl)]-N'-[2-(5-bromopyridyl)]-thiourea as potent non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998. V. 8. P. 2213-2218. DOI: 10.1016/S0960-894X(98)00384-9.
12. **Amindzhanov A.A., Kabirov N.G., Safarmamadov S.M.** rhenium(V) complexation with 3-ethyl-4-methyl-1,2,4-triazole-5-thiol in 6 M hydrochloric acid. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. N 12. P. 1883-1886. DOI: 10.1134/S0036023607120133.
13. **Golovnev N.N., Petrov A.I., Lykhin A.O., Leshok A.A.** Formation of bismuth(III) n-methylthiourea complexes in aqueous solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. N 4. P. 596-600. DOI: 10.1134/S0036023612040092.
14. **Amindzhanov A.A., Dzhamoliddinov F.D., Safarmamadov S.M., Davlatshoeva D.A.** Rhenium(V) complexation with N-ethylthiourea. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. N 11. P. 1544-1547 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044457X17110198.
15. **Amindzhanov A.A., Manonov K.A., Kabirov N.G., Abdelrahman G.A.Kh.** Complexation of copper (II) with 1-methyl-2-mercaptoimidazole in 7 mol/l HCl. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 1. P. 86-91 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044457X16010037.
16. **Shabik M.F., Begum H., Rahman M.M., Marwani H.M., Hasnat M.A.** Heterogeneous Kinetics of Thiourea Electro-Catalytic Oxidation Reactions on Palladium Surface in Aqueous Medium. *Chem. Asian J.* 2020. V. 15. N 22. P. 3575. DOI: 10.1002/asia.202001016.
17. **Xu L.Q., Gao Q.Y., Feng J.M., Wang J.C.** Oscillations and period-doubling bifurcations in the electrochemical oxidation of thiourea. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 397. P. 265-270. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.08.121.
18. **Rio L.G., Munkley C.G., Stedman. G.** Kinetic study of the stability of $(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2^{2+}$. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* 1996. 2. P. 159-162. DOI: 10.1039/P29960000159.
19. **Mironov I.V., Makotchenko E.V.** Transformations of the bis(thiourea)gold(I) complex in alkaline medium and interaction of thiourea with HAuCl_4 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. N 12. P. 1667-1672. DOI: 10.1134/S0044457X18120164.
20. **Hu Y., Feng, J., Li Y., Sun Y., Xu L., Zhao Y., Gao Q.** Kinetic study on hydrolysis and oxidation of formamidine disulfide in acidic solutions. *Sci. China Chem.* 2012. V. 55. P. 235-241. DOI: 10.1007/s11426-011-4378-8.

Поступила в редакцию 22.01.2021
Принята к опубликованию 19.05.2021

Received 22.01.2021
Accepted 19.05.2021