



Конденсация 2-хлорпиридиний хлорида с тиомочевинной: строение образующегося продукта и его использование в качестве блескообразующей добавки в электролит никелирования

В.А. Грабельных*, Н.Г. Сосновская**, А.А. Истомина**, А.И. Албанов*,
Н.А. Корчевин***, Н.В. Истомина**, И.Б. Розенцвейг****

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

**Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Российская Федерация

***Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация

Аннотация: С целью исключения влияния основного центра – атома азота в пиридине – на устойчивость получаемой из 2-хлорпиридина изотиурониевой соли предварительно получена и впервые спектрально охарактеризована протонированная форма – хлорид 2-хлорпиридиния. Синтезированное соединение легко конденсируется с тиомочевинной с образованием изотиурониевой соли. По данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса (^1H и ^{13}C) показано, что соль существует в виде двух устойчивых конформеров относительно связи пиридин $\text{C2}-\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, которые в спектрах ядерного магнитного резонанса ^{13}C наиболее существенно различаются смещением сигнала C4 в пиридиновом цикле относительно сигнала в незаряженном 2-хлорпиридине. Присутствие двух устойчивых конформеров определяется наличием в α -положении дополнительного основного центра, что может быть общей закономерностью для соединений подобного типа. Синтезированный пиридиний изотиуроний хлорид был исследован в качестве блескообразующей добавки в электролит никелирования. Предварительные испытания с использованием ячейки Хулла позволили выявить рабочие диапазоны концентраций добавки 0,10–0,45 г/л и рабочих плотностей тока (3–20 А/дм²). Обнаружено, что введение добавки в концентрации 0,40–0,45 г/л в сульфатный электролит никелирования позволяет получить с высоким выходом по току блестящее никелевое покрытие, обладающее низкой пористостью и высокой твердостью. Микротвердость увеличивается с увеличением концентрации введенной добавки.

Ключевые слова: 2-хлорпиридин, хлорид 2-хлорпиридиния, дихлорид 2-пиридилиизотиурония, конформеры, спектры ядерного магнитного резонанса ^{13}C , блестящее никелирование

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

Для цитирования: Грабельных В.А., Сосновская Н.Г., Истомина А.А., Албанов А.И., Корчевин Н.А., Истомина Н.В. [и др.]. Конденсация 2-хлорпиридиний хлорида с тиомочевинной: строение образующегося продукта и его использование в качестве блескообразующей добавки в электролит никелирования // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 3. С. 318–327. DOI: 10.21285/achb.994. EDN: OCHSIR.

Condensation of 2-chloropyridinium chloride with thiourea: Structure of the resulting product and its use as a brightener in nickel plating electrolytes

Valentina A. Grabelnykh*✉, Nina G. Sosnovskaya**,
Alena A. Istomina**, Aleksandr I. Albanov*, Nikolai A. Korchevin***,
Nataliya V. Istomina**, Igor B. Rozentsveig****

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation

**Angarsk State Technical University, Angarsk, Russian Federation

***Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The protonated form, 2-chloropyridinium chloride, was synthesized and characterized spectroscopically for the first time to eliminate the influence of the basic nitrogen center in pyridine on the stability of the resulting isothiuronium salt. This compound readily condensed with thiourea to form the corresponding isothiuronium salt. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (^1H and ^{13}C) revealed that the salt exists as two stable conformers differing in the orientation around the $\text{C2}-\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ bond. These conformers are most clearly distinguished in the ^{13}C NMR spectra by the chemical shift of the C4 signal in the pyridine ring relative to its position in neutral 2-chloropyridine. The presence of two stable conformers, determined by an additional basic center in the α -position, may represent a general pattern for this class of compounds. The synthesized pyridinium isothiuronium chloride was investigated as a brightener in a nickel plating electrolyte. Preliminary tests using a Hull cell identified an effective concentration range of 0.10–0.45 g/L and operational current densities of 3–20 A/dm 2 . The addition of the agent at 0.40–0.45 g/L to a sulfate nickel plating electrolyte produced bright nickel coatings with high current efficiency, low porosity, and increased hardness. The microhardness of the coating was found to increase with the additive concentration.

Keywords: 2-chloropyridine, 2-chloropyridinium chloride, 2-pyridinylisothiuronium dichloride, conformers, ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra, bright nickel plating

Acknowledgements. Spectral and analytical data were obtained using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia).

For citation: Grabelnykh V.A., Sosnovskaya N.G., Istomina A.A., Albanov A.I., Korchevin N.A., Istomina N.V., et al. Condensation of 2-chloropyridinium chloride with thiourea: Structure of the resulting product and its use as a brightener in nickel plating electrolytes. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(3):318–327. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.994. EDN: OCHSIR.

ВВЕДЕНИЕ

Производные пиридина занимают прочные позиции в синтезе лекарственных препаратов [1, 2] и широкого круга соединений с разносторонней биологической активностью [3]. Пиридиновые структуры содержатся во многих красителях, особенно нового поколения [4].

Наличие свободной электронной пары на пиридиновом азоте открывает возможности создания для комплексообразования эффективных лигандов [5], на основе которых разработаны каталитические системы [6], а также синтезированы хиральные комплексы с целью исследования их биологической активности [7]. С использованием 3-пиридинсульфокислоты получены протонпроводящие композитные мембраны [8], а на основе сополимеров 4-винилпиридина синтезированы сорбенты, эффективно извлекающие соединения платины(IV) [9, 10].

В последние десятилетия наметилась четкая тенденция развития исследований по влиянию пиридина, его замещенных соединений и некоторых солей пиридина на процесс электрохимического никелирования и качество образующихся покрытий при введении этих соединений в используемый электролит [11, 12]. Особое внимание при этом привлекают изотиуруниеиевые соли, антикоррозионное [13, 14] и блескообразующее [15, 16] действие которых хорошо известно, в том числе изотиуруниеиевая соль на основе пиридина [17], которая в тоже время может найти применение и в других направлениях, например в синтезе серосодержащих производных пиридина. Применение изотиуруниеиевых солей в органическом синтезе хорошо известно [18]. Тем не менее конденсация 2-хлорпиридина с тиомочевинной протекает достаточно сложно, в частности, зависит от скорости добавления реагентов [17]. Кроме

того, продукт конденсации представляет собой смесь двух таутомеров: ожидаемой изотиуриониевой соли и хлорида пиридиния с изотиокарбамидным заместителем. При хранении эта смесь достаточно быстро подвергается химическим превращениям, которые провоцируются наличием основного центра (азот пиридина), способного, как известно [19], расщеплять изотиуриониевые соли.

В связи с вышесказанным целью проведенной работы являлось исследование возможности получения устойчивой изотиуриониевой соли на основе 2-хлорпиридина и изучение ее влияния на свойства никелевых покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из 2-хлорпиридина **1** предварительно была получена соль – хлорид 2-хлорпиридиния **2**. Для этого 11,34 г (0,1 моль) 2-хлорпиридина смешивали с 20 мл диэтилового эфира и через полученный раствор пропускали ток сухого хлористого водорода до прекращения выделения осадка. После фильтрования осадок, представляющий собой целевой продукт, промывали эфиром, сушили в вакуум-эксикаторе. Получено 12,7 г (85%) хлорида 2-хлорпиридиния **2** в виде белых легкоплавких кристаллов. Найдено, %: С – 39,73; Н – 3,25; Cl – 46,86; N – 9,11. $C_5H_5NCl_2$. Вычислено, %: С – 40,00; Н – 3,33; Cl – 47,33; N – 9,33.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) 1H , ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DPX-400 (Bruker Corporation, США), рабочая частота – 400,13 и 100,62 МГц, растворитель – $DMCO-d_6$, внутренний стандарт – гексаметилдисульфат. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,40 (д.д.д., 1H, Н 5, $^3J = 7,3$ Гц, $^3J = 4,9$ Гц, $^4J = 0,9$ Гц); 7,5 (д., 1H, Н 3, $^3J = 7,9$ Гц); 7,84 (тр.д., 1H, Н 4, $^3J_{4,3} \sim ^3J_{4,5} = 7,9$ Гц, $^3J = 2,1$ Гц); 8,40 (д.д., 1H, Н 6, $^3J = 4,9$ Гц, $^4J = 2,1$ Гц); 8,61 (ш.с., 1H, HN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 123,32 (С 5); 124,64 (С 3); 140,06 (С 6); 150,15 (С 4); 150,45 (С 2).

Дихлорид 2-пиридилизоиотиуриония **3**. Растворяли 2,0 г (0,027 моль) тиомочевин в 25 мл этанола при температуре 60 °С и к полученному раствору добавляли раствор соли **2** (4,0 г, 0,027 моль) в 20 мл спирта. Смесь перемешивали 3 ч при температуре 75 °С. Спирт отгоняли и к полученному остатку добавляли 30 мл этилового эфира. Растворитель декантировали от образовавшегося пастообразного осадка, который сушили в вакууме. Ярко-желтая соль **3** (смесь конформеров **3a** и **3b**) образуется с количественным выходом.

Найдено, %: С – 32,62; Н – 4,39; Cl – 30,98; N – 18,41; S – 14,07. $C_6H_9N_3S_2Cl_2$. Вычислено, %: С – 32,81; Н – 3,98; Cl – 31,41; N – 18,58; S – 14,16.

Соединение **3a**. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,89 (уш тр., 1H, Н 5, $^3J = 6,0$ Гц); 8,10 (д., 1H, Н 3, $^3J = 7,9$ Гц); 8,44 (тр.д., 1H, Н 4, $^3J_{4,3} = 7,5$ Гц, $^3J_{4,5} = 7,8$ Гц, $^4J = 1,3$ Гц); 8,66 (уш.д., 1H, Н 6, $^3J = 5,9$ Гц); 8,61 (ш.с., 1H, HN); 9,65 [уш.д., 4H, $SC(NH_2)_2$]. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 123,82 (С 3); 127,73 (С 5); 144,30 (С 6); 145,86 (С 4); 157,79 (С 2); 161,59 [$SC(NH_2)_2$].

Соединение **3b**. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,41 (д.д., 1H, Н 5, $^3J = 7,5$ Гц, $^3J = 5,3$ Гц); 7,52 (д., 1H, Н 3,

$^3J = 8,0$ Гц); 7,87 (д.д.д., 1H, Н 4, $^3J_{4,3} = 8,0$ Гц, $^3J_{4,5} = 7,5$ Гц, $^4J = 1,8$ Гц); 8,52 (уш.д., 1H, Н 6, $^3J = 5,3$ Гц); 8,61 (ш.с., 1H, HN); 9,65 [уш.д., 4H, $SC(NH_2)_2$]. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 123,72 (С 5); 127,18 (С 3); 139,91 (С 4); 150,1 (С 6); 155,17 (С 2); [162,40 $SC(NH_2)_2$].

Соотношение соединений **3a** и **3b** = 3:1.

Блескообразующий эффект смеси соединений **3a** и **3b** исследован на гальванической установке никелирования. Установка состоит из термостатированной (50 °С) электролитической ячейки, содержащей стальной (Ст.3) прямоугольный катод, никелевый анод марки НПА-1, электроизмерительные приборы и медный кулонометр. Для нанесения покрытия использовали сульфатный электролит никелирования, содержащий сульфат никеля (270 г/л), хлорид натрия (15 г/л) и борную кислоту (40 г/л). Необходимое количество добавки (в виде смеси соединений **3a** и **3b**) для обеспечения заданной концентрации в электролите вводили непосредственно перед нанесением покрытия.

Предварительно проводили контроль работоспособности электролита и изучали влияние плотности тока и концентрации добавки на качество никелевого покрытия с помощью угловой ячейки Хулл⁴. Исследования показали, что качественные покрытия с хорошей адгезией к основному металлу могут быть получены при концентрации добавки 0,10–0,45 г/л и плотностях тока 3–20 А/дм².

Для предварительно полученных диапазонов концентрации и плотностей тока были исследованы характеристики процесса, свойства и качество получаемых покрытий (табл. 1).

Блеск покрытий определяли качественно (матовое, полублестящее, блестящее) и количественно с помощью блескомера фотоэлектрического марки БФ5-45/0/45 (ООО «Неразрушающий контроль», Россия), а затем сравнивали с результатами блеска, полученного для никелевых покрытий с тиомочевинной (принято за 100%) (рис. 1).

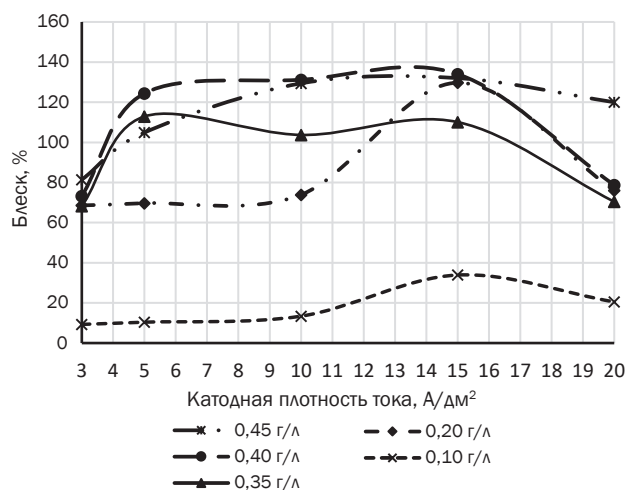


Рис. 1. Влияние концентрации добавки и плотности тока на блеск никелевых покрытий

Fig. 1. Effect of additive concentration and current density on the gloss of nickel coatings

⁴Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учеб. пособие / под ред. В.Н. Кудрявцева. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 192 с.

Таблица 1. Характеристика никелевых покрытий

Table 1. Characteristics of nickel coatings

Концентрация добавки, г/л	Катодная плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Блеск, %	Пористость никелевого покрытия, пор/см ²	Микротвердость покрытия, НВ	Качество покрытия
0,1	3	96	9,3	12,5	309	Покрытие матовое по всей поверхности, равномерное
	5	97	10,4	10,4	310	Покрытие матовое по всей поверхности, равномерное
	10	98	13,4	9,2	308	Покрытие матовое по всей поверхности, единичный питтинг
	15	98	33,9	3,7	311	Матовое покрытие по всей поверхности, единичный питтинг
	20	99	20,5	2,0	312	Матовое покрытие по всей поверхности, единичный питтинг
0,2	3	95	68,6	0,8	324	Полублестящее покрытие по всей поверхности
	5	96	69,7	1,0	328	Полублестящее покрытие по всей поверхности
	10	97	73,9	1,0	341	Полублестящее покрытие по всей поверхности
	15	98	129,7	2,2	354	Блестящее покрытие по всей поверхности
	20	98	76,0	2,5	370	Полублестящее покрытие в центре, края матовые
0,3	3	97	68,2	3,6	405	Полублестящее покрытие по всей поверхности
	5	98	112,9	4,3	467	Блестящее покрытие по всей поверхности
	10	98	103,7	5,4	499	Блестящее покрытие по всей поверхности, единичный питтинг
	15	99	110,1	1,2	548	Блестящее покрытие по всей поверхности, единичный питтинг
	20	99	70,4	4,4	581	Полублестящее покрытие по всей поверхности, питтинг
0,4	3	98	73,2	2,2	617	Полублестящее покрытие по всей поверхности
	5	98	124,4	1,3	623	Блестящее покрытие по всей поверхности
	10	99	131,2	5,4	634	Блестящее покрытие по всей поверхности
	15	99	134,0	0,9	629	Блестящее покрытие по всей поверхности
	20	99	78,7	3,3	613	Полублестящее покрытие по всей поверхности
0,45	3	98	81,4	5,9	618	Полублестящее покрытие по всей поверхности, единичный питтинг
	5	98	104,9	10,0	632	Блестящее покрытие по всей поверхности
	10	99	129,4	0,4	650	Блестящее покрытие по всей поверхности
	15	99	132,0	0,7	645	Блестящее покрытие по всей поверхности
	20	99	120,0	4,8	638	Блестящее покрытие по всей поверхности

Пористость никелевых покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной в растворе ферроцианида калия (10 г/л) и хлорида натрия (20 г/л). С помощью прибора Shimadzu HMV-2T (Shimadzu, Япония) определяли микротвердость полученных никелевых покрытий под нагрузкой 98,8 мН (HV 0,01) при времени выдержки 5 с (рис. 2).

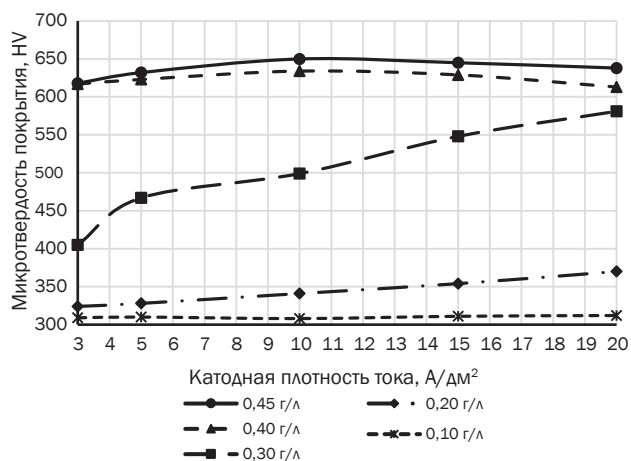


Рис. 2. Влияние концентрации добавки и плотности тока на микротвердость никелевых покрытий

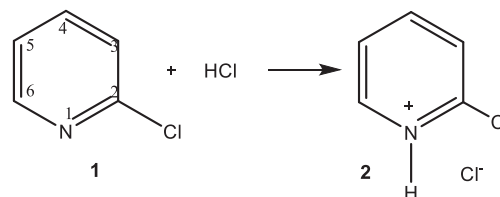
Fig. 2. Effect of additive concentration and current density on the microhardness of nickel coatings

С помощью электронного микроскопа Hitachi TM 3000 (Hitachi, Япония) с датчиком для количественного определения содержания элементов X-ray SDD XFlash 430H (Байкальский аналитический центр коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск, Россия)) провели энергодисперсионный микроанализ поверхности никелевых покрытий, полученных с использованием добавки, который показал, что осадки никеля содержат в своем составе также углерод, кислород и серу.

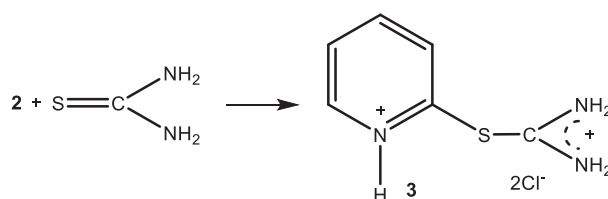
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано в работе [16], снижение устойчивости изотиуриновой соли на основе пиридина определяется наличием в ее составе основного центра – атома азота в кольце. Было предположено, что предварительное протонирование этого центра позволит стабилизировать образующуюся соль. Оказалось, несмотря на то, что 2-хлорпиридин – основание более слабое,

чем пиридин (рКа сопряженных кислот – 0,72 и 5,30 соответственно²), он легко образует хлорид 2-хлорпиридиния **2**, который впервые охарактеризован методом ЯМР (¹H, ¹³C).



Полученная соль – устойчивое вещество. Образование на пиридиновом кольце положительного заряда облегчает протекание нуклеофильных реакций и обеспечивает легкую конденсацию с тиомочевинной с образованием изотиуриновой соли **3**.



Полученный продукт во всех опытах по составу удовлетворительно отвечал данным элементного анализа, однако получить его в кристаллическом состоянии не удалось.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соли **3** имеют достаточно сложный вид, и их анализ с использованием методики двойного резонанса позволил предположить наличие двух устойчивых соединений **3a** и **3b** в соотношении 3:1.

Известно, что положительный заряд на атоме азота пиридинового кольца вызывает смещение сигналов в спектрах ЯМР как для протонов, так и для ядер ¹³C³. При этом сигналы углеродов C 3 и C 4 смещаются в слабое поле, а сигналы углерода C 6 – в сильное поле (для незамещенного пиридина на 7 м.д.). Введение заместителя в кольцо усложняет картину смещения сигналов, однако смещение сигнала углерода C 4 даже при наличии заместителя в положении 2 может в определенной степени служить мерой заряженности атома азота. В табл. 2 представлены химические сдвиги углерода C 4 используемых соединений (для сравнения приведены данные для самого пиридина **4** и его протонированной формы **5** из работы Г. Леви и Г. Нельсона³).

Таблица 2. Химический сдвиг ядер C 4 в спектрах ядерного магнитного резонанса ¹³C

Table 2. Chemical shift of C 4 nuclei in ¹³C NMR spectra

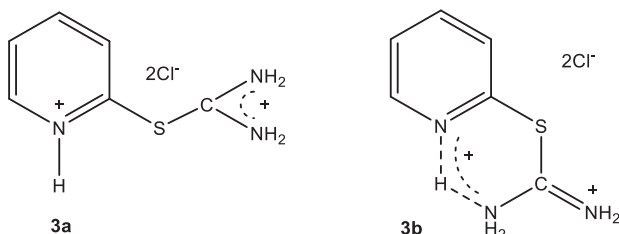
Номер соединения	4	5	1	2	3a	3b
δ, м.д.	135,9	148,3 Δ ¹ = 12,4	138,0	148,9 Δ ² = 10,9	145,8 Δ ² = 7,8	139,9 Δ ² = 1,9

Примечание. Δ¹ – разность химических сдвигов для соединений **5** и **4**, Δ² – разность химических сдвигов для исследуемых соединений и 2-хлорпиридина **1**.

²Общая органическая химия / под ред. Д. Бартон и У.Д. Оллиса. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы. М.: Химия, 1985. 752 с.

³Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков / пер. с англ. М.: Мир, 1975. 295 с.

Из данных табл. 2 следует, что соединения **3a** и **3b** отличаются по величине заряда на атоме азота, причем в соединении **3b** она должна быть существенно ниже. Исходя из анализа спектральных данных, предложены следующие структуры для соединений **3a** и **3b**:



Эти структуры отличаются конформационным расположением изотиурониевого фрагмента относительно связи пиридин C2–SC(NH₂)₂. В соединении **3a** положительные заряды удалены друг от друга, азот пиридинового кольца несет положительный заряд и величина Δ^2 имеет значение 7,8. Ее отклонение от Δ^1 и Δ^2 для хлорида 2-хлорпиридиния может быть обусловлено наличием атома серы во втором положении кольца. В соединении **3b** положительный заряд пиридинового азота частично смещается к одному из азотов изотиурониевой группы. Кольцо при этом становится менее заряженным и Δ^2 снижается до 1,9 м.д.

Возможно, что взаимные переходы **3a** $\rightleftharpoons$ **3b** затруднены из-за наличия двух положительных центров в молекуле, поэтому соотношение между конформерами в растворе не изменяется.

Таким образом, наличие в α -положении к атому углерода, на котором происходит формирование изотиурониевого фрагмента, дополнительного основного центра провоцирует таутомерные переходы в получаемой соли [17] или стабилизирует ее возможные конформационные состояния. Подобные аналоги в литературе не найдены. Строение некоторых изотиурониевых солей, полученное по данным рентгеноструктурного анализа, не отражает их конформационное поведение [20].

Смесь конформеров **3a** и **3b** устойчива при хранении, хорошо растворяется в воде, поэтому была исследована в качестве добавки в электролит никелирования. Как видно из данных табл. 1, повышение концентрации добавки приводит к повышению качества покрытия от равномерной матовой поверхности с единичными очагами питтинга до блестящего покрытия по всей

поверхности. При концентрации добавки 0,40–0,45 г/л и плотности тока 15 А/дм² образуется блестящее покрытие по всей поверхности с максимальным показателем блеска 132–134% относительно блестящего никелевого покрытия, полученного в сульфатном электролите с тиомочевинной.

Установлено, что пористость полученных никелевых покрытий с исследуемой смесью конформеров **3a** и **3b** составила 0,40–12,5 пор/см², что намного меньше пористости никелевого покрытия, осаждаемого с тиомочевинной (40 пор/см²). Следовательно, полученные покрытия будут иметь более высокий защитный эффект от атмосферной коррозии.

Введение в электролит смеси соединений **3a** и **3b** способствует увеличению микротвердости никелевых покрытий, при этом показано, что чем больше концентрация добавки в электролите, тем больше показатель микротвердости. При концентрации добавки 0,40–0,45 г/л микротвердость полученных покрытий в 2,5 раза больше, чем микротвердость осадков никеля, полученных из сульфатного электролита типа Уоттса без добавок.

Методом энергодисперсионного микроанализа установлено, что никелевые покрытия содержат в своем составе углерод (3–6% масс.), кислород (2–5% масс.) и серу (0,14–0,68% масс.). Однако четких корреляций между количеством серы в покрытии и концентрации добавки в электролите не выявлено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предварительное гидрохлорирование 2-хлорпиридина в реакции с тиомочевинной обеспечивает получение устойчивой изотиурониевой соли. Синтезированная соль существует в растворе в виде двух стабильных конформеров, обусловленных затрудненным вращением относительно связи пиридин C2–SC(NH₂)₂. Такое конформационное поведение соли определяется наличием нескольких основных центров в молекуле.

Исследование полученной соли в качестве добавки в электролит никелирования показало, что при введении добавки в электролит Уоттса в количестве 0,40–0,45 г/л обеспечивает получение равномерного блестящего покрытия с высоким выходом по току, низкой пористостью и высокой микротвердостью при плотности тока 15 А/дм².

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Lukevits É. Pyridine derivatives in the drug arsenal (150 years of pyridine chemistry) // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1995. Vol. 31. P. 639–650. DOI: 10.1007/BF01169065.
2. Abbas H.-A.S., El Sayed W.A., Fathy N.M. Synthesis and antitumor activity of new dihydropyridine thioglycosides and their corresponding dehydrogenated forms // European Journal of Medicinal Chemistry. 2010. Vol. 45, no. 3. P. 973–982. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.11.039.
3. Dyadyuchenko L.V., Dotsenko V.V. Synthesis of isoxazolo[5,4-b]pyridine derivatives (microreview) // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2021. Vol. 57. P. 627–629. DOI: 10.1007/s10593-021-02959-7.
4. Леонтьев Т.Н., Лебедева А.Ю., Федорова О.А. Синтез и изучение спектральных свойств стироловых красителей на основе бензотиазола и пиридина // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. N 7. С. 114–116. EDN: ULVPPR.
5. Brown C.M., Kitt M.J., Xu Z., Hean D., Ezhova M.B., Wolf M.O. Tunable emission of iridium(III) complexes bearing sulfur-bridged dipyrrolyl ligands // Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 56, no. 24. P. 15110–15118. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02439.
6. Shi S., Lei P., Szostak M. Pd-PEPPSI: a general Pd-NHC precatalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling of esters by C–O cleavage // Organometallics. 2017. Vol. 36, no. 19. P. 3784–3789. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00565.
7. Kokina T.E., Glinskaya L.A., Piryazev D.A., Eremina Y.A., Naumov D.Y., Larionov S.V., et al. Synthesis and structures of Cu₂II complexes with a 2,2'-bipyridine derivative bearing

a (+)-3-carene moiety // *Russian Chemical Bulletin*. 2018. Vol. 67. P. 1251–1260. DOI: 10.1007/s11172-018-2209-1.

8. Lebedeva O.V., Chesnokova A.N., Badlueva T.V., Sipkina E.I., Rzhchitskii A.E., Pozhidaev Yu.N. Hybrid ion-exchange membranes based on heteroaromatic sulfonic acid derivatives // *Petroleum Chemistry*. 2015. Vol. 55. P. 333–338. DOI: 10.1134/S0965544115040040.

9. Lebedeva O.V., Sipkina E.I., Pozhidaev Yu.N. Adsorption of platinum(IV) by a composite based on silicon dioxide and copolymer of 4-vinylpyridine and 2-hydroxyethylmethacrylate // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53. P. 80–84. DOI: 10.1134/S2070205117010130.

10. Sipkina E.I., Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Oborina E.N. Adsorption of platinum(IV) onto composites based on silicon dioxide and vinyl acetate/1-vinylimidazole and vinyl acetate/4-vinylpyridine copolymers // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53. P. 657–662. DOI: 10.1134/S2070205117040207.

11. Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Богданова И.Н., Розенцвейг И.Б., Тюрин М.Д., Корчевин Н.А. Влияние условий процесса и структуры органических добавок на формирование и свойства покрытий при электрохимическом никелировании // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2024. Т. 60. N 6. С. 629–653. DOI: 10.31857/S0044185624060064.

12. Шептицка Б. Влияние органических соединений на электрокристаллизацию никеля // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. N 7. С. 805–810. EDN: IYPVHM.

13. Ушаков И.А., Никонова В.С., Полинский И.В., Князева Л.Г., Полинская М.М., Анциферов Е.А. Исследование эффективности ингибиторов коррозии на основе производных изотиурониевых солей // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. N 2. С. 326–332. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-2-326-332. EDN: VBVSIX.

14. Полинский И.В., Князева Л.Г. Исследование возможности использования изотиурониевых солей как ингибиторов коррозии // *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т. 35. N 5. С. 89–91. EDN: WPWBCC.

15. Иванова А.О., Сосновская Н.Г., Никонова В.С., Леванова Е.П., Попов С.И. Использование добавок изотиурониевых солей в технологии блестящего никелирования // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. N 4. С. 136–141. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-4-136-141. EDN: YMQFTF.

16. Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Синеговская Л.М., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиурониевых солей // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27. N 4. С. 4–11. DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_4_4. EDN: MHXVSI.

17. Грабельных В.А., Богданова И.Н., Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Руссавская Н.В., Кондрашов Е.В. [и др.]. Особенности конденсации 2-хлорпиридина с тиомочевой. Строение образующихся продуктов и их влияние на свойства покрытий при электрохимическом никелировании // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. N 4. С. 498–505. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-498-505. EDN: NSNWDX.

18. Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Vakhrina V.S., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Korchevin N.A., et al. Synthesis of new 2-(alkenylsulfanyl)pyrimidine derivatives // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014. Vol. 50. P. 429–433. DOI: 10.1134/S1070428014030221.

19. Cossar B.C., Fournier J.O., Fields D.L., Reynolds D.D. Preparation of thiols // *The Journal of Organic Chemistry*. 1962. Vol. 27, no. 1. P. 93–95. DOI: 10.1021/jo01048a024.

20. Кандалицева Н.В., Просенко А.Е., Добченко О.И., Стоянов Е.С. Синтез галогенидов S-алкилизотиурония по реакции тиомочевина с ω-(4-гидроксиарил)галогеналканами // *Журнал органической химии*. 2001. Т. 37. N 9. С. 1317–1320.

REFERENCES

1. Lukevits É. Pyridine derivatives in the drug arsenal (150 years of pyridine chemistry). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1995;31:639-650. DOI: 10.1007/BF01169065.

2. Abbas H.-A.S., El Sayed W.A., Fathy N.M. Synthesis and antitumor activity of new dihydropyridine thioglycosides and their corresponding dehydrogenated forms. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2010;45(3):973-982. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.11.039.

3. Dyadyuchenko L.V., Dotsenko V.V. Synthesis of isoxazolo[5,4-b]pyridine derivatives (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2021;57:627-629. DOI: 10.1007/s10593-021-02959-7.

4. Leontyev T.N., Lebedeva A.Yu., Fedorova O.A. Synthesis and study of the spectral properties of styryl dyes based on benzothiazole and pyridine. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2015;29(7):114-116. (In Russian). EDN: ULVPPR.

5. Brown C.M., Kitt M.J., Xu Z., Hean D., Ezhova M.B., Wolf M.O. Tunable emission of iridium(III) complexes bearing sulfur-bridged dipyrityl ligands. *Inorganic Chemistry*. 2017;56(24):15110-15118. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02439.

6. Shi S., Lei P., Szostak M. Pd-PEPPSI: a general Pd-NHC precatalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling of esters

by C–O cleavage. *Organometallics*. 2017;36(19):3784-3789. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00565.

7. Kokina T.E., Glinskaya L.A., Piryazev D.A., Eremina Y.A., Naumov D.Y., Larionov S.V., et al. Synthesis and structures of Cu,II complexes with a 2,2'-bipyridine derivative bearing a (+)-3-carene moiety. *Russian Chemical Bulletin*. 2018;67:1251-1260. DOI: 10.1007/s11172-018-2209-1.

8. Lebedeva O.V., Chesnokova A.N., Badlueva T.V., Sipkina E.I., Rzhchitskii A.E., Pozhidaev Yu.N. Hybrid ion-exchange membranes based on heteroaromatic sulfonic acid derivatives. *Petroleum Chemistry*. 2015;55:333-338. DOI: 10.1134/S0965544115040040.

9. Lebedeva O.V., Sipkina E.I., Pozhidaev Yu.N. Adsorption of platinum(IV) by a composite based on silicon dioxide and copolymer of 4-vinylpyridine and 2-hydroxyethylmethacrylate. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017;53:80-84. DOI: 10.1134/S2070205117010130.

10. Sipkina E.I., Lebedeva O.V., Pozhidaev Y.N., Oborina E.N. Adsorption of platinum(IV) onto composites based on silicon dioxide and vinyl acetate/1-vinylimidazole and vinyl acetate/4-vinylpyridine copolymers. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017;53:657-662. DOI: 10.1134/S2070205117040207.

11. Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Bogdanova I.N., Rozenzweig I.B., Tyurin M.D., Korchevin N.A. Influence of process conditions and organic additives structure on the formation and properties of coatings during electrochemical nickel plating. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2024;60(6):629-653. (In Russian). DOI: 10.31857/S0044185624060064.

12. Szeptycka B. Effects of organic compounds on the electrocrystallization of nickel. *Elektrokhimiya*. 2001;37(7):805-810. (In Russian). EDN: IYPVHM.

13. Ushakov I.A., Nikonova V.S., Polynskii I.V., Knyazeva L.G., Polynskaya M.M., Antsiferov E.A. Study on efficiency of corrosion inhibitors based on derivatives of isothiuronic salts. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(2):326-332. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-2-326-332. EDN: VBVSIX.

14. Polynsky I.V., Knyazeva L.G. Study of the possibility of using isothiuronium salts as corrosion inhibitors. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021;35(5):89-91. (In Russian). EDN: WPWBCC.

15. Ivanova A.O., Sosnovskaya N.G., Nikonova V.S., Levanova E.P., Popov S.I. The use of isothiuronic salts as brightening additives in the technology of bright nickel electrochemical plating. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(4):136-141. (In Russian). DOI: 10.21285/227-2925-2017-7-4-136-141. EDN: YMQFTF.

16. Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Sinegovskaya L.M., Rosenzweig I.B., Korchevin N.A. Electrodeposition of bright nickel coatings from sulfate electrolyte in the presence of isothiuronium salts. *Electroplating & Surface Treatment*. 2019;27(4):4-11. (In Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_4_4. EDN: MHXVSI.

17. Grabelnykh V.A., Bogdanova I.N., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Russavskaya N.V., Kondrashov E.V., et al. Characteristics of 2-chloropyridine and thiourea condensation. Structure of the as-formed products and their effect on coating properties during electrochemical nickel plating. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):498-505. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-498-505. EDN: NSNWDX.

18. Levanova E.P., Grabelnykh V.A., Vakhrina V.S., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Korchevin N.A., et al. Synthesis of new 2-(alkenylsulfanyl)pyrimidine derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014;50:429-433. DOI: 10.1134/S1070428014030221.

19. Cossar B.C., Fournier J.O., Fields D.L., Reynolds D.D. Preparation of thiols. *The Journal of Organic Chemistry*. 1962;27(1):93-95. DOI: 10.1021/jo01048a024.

20. Kandalintseva N.V., Prosenko A.E., Dobchenko O.I., Stoyanov E.S. Synthesis of S-alkylisothiuronium halides by reaction of thiourea with ω -(4-hydroxyaryl)alkyl halides. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2001;37(9):1317-1320. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Грabelных Валентина Александровна,
к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
✉ venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1067-7755>

Сосновская Нина Геннадьевна,
к.т.н., доцент, заведующий кафедрой,
Ангарский государственный
технический университет,
665825, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
sosnina148@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8815-9280>

Истомина Алена Андреевна,
к.т.н., доцент,
Ангарский государственный
технический университет,
665825, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
alenaist@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3107-6975>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentina A. Grabelnykh,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1067-7755>

Nina G. Sosnovskaya,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Head of the Department,
Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665825,
Russian Federation,
sosnina148@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8815-9280>

Alena A. Istomina,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665825,
Russian Federation,
alenaist@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3107-6975>

Албанов Александр Иванович,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
albanov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7267-5416>

Корчевин Николай Алексеевич,
д.х.н.,
ведущий научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
профессор,
Ангарский государственный
технический университет,
665825, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5729-9050>

Истомина Наталия Владимировна,
д.х.н., профессор, проректор по учебной работе,
Ангарский государственный
технический университет,
665825, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
prorector@angtu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5266-1527>

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

Alexandr I. Albanov,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
albanov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7267-5416>

Nikolai A. Korchevin,
Dr. Sci. (Chemistry),
Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
Professor,
Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665825,
Russian Federation,
venk@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5729-9050>

Nataliya V. Istomina,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Vice-Rector for Academic Affairs,
Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665825,
Russian Federation,
prorector@angtu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5266-1527>

Igor B. Rozentsveig,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Laboratory,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry
of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
Professor,
Irkutsk State University,
1, Karl Marks St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
i_roz@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7817-7816>

Вклад авторов

В.А. Грабельных – разработка концепции, разработка методологии, проведение исследования.
Н.Г. Сосновская – разработка концепции, разработка методологии.
А.А. Истомина – проведение исследования.
А.И. Албанов – формальный анализ.
Н.А. Корчевин – научное руководство, написание черновика рукописи.
Н.В. Истомина – курирование данных, валидация результатов.
И.Б. Розенцвейг – административное руководство исследовательским проектом, визуализация.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 16.04.2025.
Одобрена после рецензирования 04.06.2025.
Принята к публикации 09.09.2025.

Contribution of the authors

Valentina A. Grabelnykh – conceptualization, methodology, investigation.
Nina G. Sosnovskaya – conceptualization, methodology.
Alena A. Istomina – investigation.
Aleksandr I. Albanov – formal analysis.
Nikolai A. Korchevin – supervision, writing – original draft.
Nataliya V. Istomina – data curation, validation.
Igor B. Rozentsveig – project administration, visualization.

Conflict of interest

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

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

Information about the article

The article was submitted 16.04.2025.
Approved after reviewing 04.06.2025.
Accepted for publication 09.09.2025.