

УДК 547.541.3, 547.542.7

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2024.17.2.001

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
(ОБЗОР)**

© Гурбанова Фидан Сахиб гызы (а), Гасанов Ариф Гасан оглу (b),
Гусейнов Гасым Зульфали оглу (с), Абдуллаева Ляман Эмин гызы (d)

(а) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, н.с. лаборатории «Циклоолефины», fidannkpi@gmail.com, Баку

(b) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, доктор химических наук, профессор, зав. лаборатории «Циклоолефины» aqasanov@mail.ru, Баку

(с) Бакинский Государственный Университет, доктор химических наук, профессор, старший преподаватель кафедры «Нефтехимия», qasym_Huseynov@mail.ru, Баку

(d) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, н.с. лаборатории «Циклоолефины», lemanabdullayeva2701@gmail.com, Баку

Аннотация. В работе представлены результаты исследований зарубежных авторов об основных закономерностях реакции этерификации тиогликолевой (меркаптоуксусной) кислоты различными спиртами в присутствии разнообразных катализаторов, осуществленных в этой области в последние десятилетия. Изучено влияние различных факторов и параметров реакции на выход образующегося эфира. Сообщается, что алкиловые эфиры, полученные авторами статьи, реакцией этерификации тиогликолевой кислоты одноатомными алифатическими спиртами ряда C₂-C₄. обладают широким спектром практического применения.

Ключевые слова: тиогликолевая кислота, одноатомные и полиатомные спирты, этерификация, катализаторы, эфиры меркаптоуксусной кислоты.

**INVESTIGATION OF REACTION ESTERIFICATION OF THIOGLICOLIC
ACID (REVIEW)**

© Gurbanova Fidan Sahib (a), Hasanov Arif Hasan (b),
Huseynov Gasym Zulfali (c), Abdullayeva Laman Emin (d)

(a) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan, doctoral student, researcher of laboratory "Cycloolefins", fidannkpi@gmail.com, Baku

(b) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan, doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins", aqasanov@mail.ru, Baku

(c) Baku State University, doctor of chemical sciences, professor, senior lecturer at the department of Petrochemistry, qasym_Huseynov@mail.ru, Baku

(d) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan, researcher of laboratory "Cycloolefins", lemanabdullayeva2701@gmail.com, Baku

Abstract. The paper presents the results of studies by foreign authors on the basic laws of the esterification reaction of thioglycolic (mercaptoacetic) acid with various alcohols in the presence of various catalysts, carried out in this area in recent decades. The influence of various factors and reaction parameters on the yield of the resulting ester was studied. It is reported that the alkyl ethers obtained by the authors of the article are the reaction of esterification of thioglycolic acid with monohydric aliphatic alcohols of the C₂-C₄ series. have a wide range of practical applications.

Key words: thioglycolic acid, monohydric and polyhydric alcohols, esterification, catalysts, mercaptoacetic acid esters.

Тиогликолевая кислота и ее функционализированные производные находят широкое применения в различных сферах производственной деятельности. В частности, она применяется в качестве химического средства для удаления волос, и до сих пор используется как таковая, особенно в солевых формах, включая тиогликолят кальция и тиогликолят натрия. Она является предшественником тиогликолята аммония, который используется для перманентов. Эта кислота и ее производные разрывают дисульфидные связи в коре волос. Затем восстанавливают эти разорванные связи, создавая волосам химическую завивку. Альтернативно и чаще этот процесс приводит к депиляции. Тиогликолят аммония также используется в качестве индикатора кислотности в процессе производства тиогликолатов и в бактериологии для приготовления тиогликолятных сред. Применение тиогликолевой кислоты может смягчить ногти. Тиогликолат натрия используется в составе специальной среды для роста бактерий – тиогликолятный бульон.

Среди различных производных тиогликолевой кислоты наибольшее значение имеют эфиры этой кислоты. Одним из основных способов получения эфирных производных меркаптоуксусной кислоты является реакция этерификация тиогликолевой кислоты различными спиртами.

Так, в патентах [1,2] описано получение эфиров меркаптокарбоновых кислот путем их этерификации спиртами. Этерификацию проводят непрерывно в присутствии избытка спирта, а образовавшуюся воду удаляют азеотропным уносом в вакууме при температуре, такой, чтобы концентрация остаточной воды в реакционной смеси постоянно оставалась ниже 0,5 мас.%. Отмечается, что способ особенно применим для синтеза октиловых эфиров тиогликолевой кислоты.

В работе [3] проведены получение и спектрофотометрическое исследование некоторых эфиров тиогликолевой кислоты, а также изучены их комплексообразующие свойства с кобальтом (II). Определены оптимальные условия образования комплексов. Показано, что при pH 9 в водной среде светопоглощение достигает своего максимума – 560 нм. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса составляет $5.7 \cdot 10^4$.

Сообщается [4], что меркаптокарбоновые кислоты и их эфиры, класс бифункциональных соединений, несущих как меркапто-, так и карбоновую кислоту или сложно-

эфирную функциональную группу, представляют собой промышленные химикаты, потенциально опасные для окружающей среды. Биodeградация таких соединений систематически исследовалась как путем поиска в литературе, так и с помощью экспериментов (испытание в закрытой бутылке OECD 301D и испытание манометрической респирометрией OECD 301F). Было обнаружено, что эти соединения либо легко биоразлагаемы, либо, по крайней мере, биоразлагаемы в значительной степени. Для сравнения были испытаны некоторые родственные соединения двухвалентной серы (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды). Для двух соответствующих классов монофункциональных соединений, карбоновых кислот/эфиров и меркаптанов, были собраны литературные данные и путем сравнения со структурно сходными соединениями без этих функциональных групп оценено влияние групп COOH/COOR' и SH на биоразлагаемость. Таким образом, существующее эмпирическое правило биоразложения карбоновых кислот/эфиров было подтверждено экспериментальными данными, и эмпирическое правило можно было сформулировать для меркаптанов. Одновременно с биodeградацией в экспериментах наблюдались абиотические процессы: быстрое окислительное образование дисульфидов (димеризация мономеркаптанов и циклизация димеркаптанов) и гидролиз эфиров. Обсуждались некоторые проблемы, которые ставят под угрозу воспроизводимость результатов испытаний на биоразложение.

Осуществлен синтез эфиров, содержащих 2 (N,N-диалкиламино)этанольные и 2-алкоксиэтанольные группы, с гетероарильными кислотами [5]. Три ряда таких эфиров: (2-замещенные-3,4-дигидро-4-оксо-куиназолин-3-ил)ацетаты, S-(3-арил-3,4-дигидро-4-оксохиназолин-2-ил)меркаптоацетаты и S-(1H-бензимидазол-2-ил)меркаптоацетаты синтезировали из соответствующих кислот/хлоридов кислот с использованием соответствующих спиртов. Их H₁-антигистаминную активность *in vivo* оценивали с использованием метода изолированной подвздошной кишки морской свинки. Значения IC₅₀ в целом указывают на более высокую эффективность хиназолинонилмеркаптоацетатов, чем у двух других серий. Наличие арильной группы в положении 3 с электроно-высвобождающим заместителем, по-видимому, усиливает антигистаминную активность. Аналогичным образом было обнаружено, что 2-(N,N-диэтиламино)этиловые эфиры более активны, чем другие типы протестированных сложных эфиров.

Патент [6] раскрывает способ получения тиогликолята этилового бензина, в котором в качестве катализатора используют перхлорат магния, в качестве водопереносящего агента используют циклогексан, проводят реакцию меркаптоуксусной кислоты с избыточным этиловым спиртом, затем перегоняют реакционный раствор при нормальном давлении с получением надводного спирта и циклогексана, промывают дистиллированной водой, экстрагируют эфиром для удаления перхлората магния, фильтруют и осушают, сбрасывают давление и перегоняют с получением этилбензин-тиогликолята. Изобретение имеет простой процесс, отсутствие загрязнения окружающей среды, низкую стоимость и высокий выход целевого продукта - 98%.

Перспективным методом интенсификации процесса является получение 2-этил-1-гексилтиогликолята (ЭТЕ) реакцией этерификации с водным раствором тиогликолевой кислоты (ТГК) в качестве сырья по технологии реакционно-разделительного сочетания [7]. Для выбора подходящей стратегии реакционно-разделительного сочетания были проведены кинетические исследования этерификации ТГК 2-этил-1-гексанолом (ЭГЛ) в пе-

риодической системе. Коммерческая ионообменная смола использовалась в качестве экологически чистого катализатора. Было определено влияние температуры, концентрации катализатора и молярного соотношения. Было интересно наблюдать, что равновесная конверсия ТГА увеличивается с увеличением массовой доли катализатора за счет адсорбции образующейся воды на поверхности смолы. Для соответствия кинетическим данным реакции, катализируемой смолой, использовались основанные на активности псевдогомогенные (PH), модели Эли-Ридила (ER) и Ленгмюра-Хиншелвуда-Хогена-Уотсона (LHHW). Модели ER и LHHW показали лучшие результаты, чем модель PH. Также была определена кинетика самокаталитической реакции ТКК. Модель гомогенной кинетики, основанная на активности, вполне могла бы описать эту самокатализируемую реакцию.

Кинетика и продукты реакции бициклического анилида (1,2,3,4,5-тетрагидро-2-оксо-1,5-этанобензазепина) с 2-меркаптоуксусной кислотой (2-тиогликолевой кислотой) и этил-2-меркаптоацетатом были изучены в H_2O при $25^\circ C$ [8]. В обоих случаях продуктами являются соответствующие тиоэфиры. Для ТКК профиль скорости pH показывает явное плато от pH 2 до 9, за которым следует линейное снижение скорости при pH выше второго pK_a тиогликолевой кислоты (10,22). Для меркаптоацетата профиль скорости pH показывает плато при низком pH с областью линейного снижения скорости при pH выше pK_a , равного 8. Для ацетата механизм реакции включает атаку моноаниона на протонированный амид во всей исследуемой области pH. То же самое происходит и с ТКК при pH ниже 3,5, с дополнительным эффективным путем, включающим атаку аниона S- на нейтральный анилид при $pH > 3,5$.

В патенте [9] предложен способ получения сложного эфира меркаптокарбоновой кислоты пентаэритрита, включающий очистку меркаптокарбоновой кислоты с целью снижения содержания тиоэфира, образующегося при конденсации двух молекул кислоты, до не более 5% в пересчете на процент площади, определенный при длине волны 230 нм высокочастотным методом жидкостной хроматографии. В случае, когда суммарная площадь меркаптокарбоновой кислоты и тиоэфира, образующихся при межмолекулярной конденсации кислоты, принимается за 100%, а пентаэритрит реагирует с очищенной меркаптокарбоновой кислотой, при этом содержание биспентаэритрита в указанном пентаэритрите составляет не более 7. мас. % в расчете на общую массу пентаэритрита.

В патентах [10,11] пентаэритрит, который не содержит щелочных и щелочноземельных металлов или который содержит по меньшей мере один из них в общем количестве 1,0 мас.% или меньше, подвергают реакции с меркаптокарбоновой кислотой с получением сложного эфира пентаэритрит-меркаптокарбоновой кислоты.

Изучена мягкая и простая прямая органокаталитическая этерификация нанокристаллов целлюлозы (CNC) и материалов на основе наноцеллюлозы (например, пен и пленок) тиогликолевой кислотой (TGA) [12]. Превращение дает кристаллическую наноцеллюлозу (CNC-SH), функционализированную соответствующей тиоловой группой (-SH), с использованием простых, встречающихся в природе и нетоксичных органических кислот (например, винной кислоты) в качестве катализаторов. Авторы также обнаружили, что прямая этерификация целлюлозы ТКК является автокаталитической (т. е. ТКК катализирует собственную этерификацию). Введение функциональности -SH на поверхность наноцеллюлозы открывает возможности для дальнейшего избирательного применения. Это было продемонстрировано путем прикрепления органических катализаторов и флуоресцент-

ных молекул, которые можно использовать в качестве сенсоров, к поверхности CNC-SH с помощью тиол-енового щелчка. Еще одним применением является использование пены на основе CNC-SH в качестве гетерогенного биомиметического восстановителя, стабильного при многократных повторных циклах, для катализируемой медью алкин-азидной 1,3-диполярной реакции циклоприсоединения («клик»-реакция).

Эфиры тиогликолевой кислоты находят широкое применение в различных областях промышленности и сельского хозяйства, в связи с чем повышенный интерес к этим органическим соединениям весьма объясним. Предложены различные методики синтеза эфиров тиогликолевой кислоты, описанные в научной литературе. Так, в патенте [13] предложен метод, включающий следующие стадии: (1) нагревание реакционной смеси тиогликолевой кислоты, спирта и кислотного катализатора; (2) отделение воды, образующейся в ходе реакции; (3) пропускание полученной смеси над основным ионообменным материалом. В этом методе использовали 2-этилгексанол при мольном соотношении спирта к тиогликолевой кислоте 1-1,5:1, а соотношение катализатора и тиогликолевой кислоты составляет 0,01-1:1. Катализатор представляет собой кислотный ионообменный материал Амберлист А-15. Реакцию проводят при 60-150⁰С и пониженном давлении. Ионообменный материал является слабым основанием.

В патенте [14] описан усовершенствованный способ получения алкиловых эфиров тиогликолевой кислоты путем нагревания реакционной смеси, которая содержит тиогликоловую кислоту, спирт и кислотный катализатор, при этом образовавшуюся воду удаляют перегонкой с использованием водоотделителя, затем полученный продукт смесь пропускают через основной ионообменник, если необходимо, после удаления кислотного катализатора.

Среди алкиловых эфиров тиогликолевой кислоты важный интерес вызывает ее изооктиловый эфир. Так, в работе [15] изооктилмеркаптоацетат синтезировали из меркаптоуксусной кислоты и 2-этилгексанола с использованием *n*-толуолсульфокислоты, нанесенной на гранулированный активированный уголь в качестве катализатора. Результаты экспериментов показали, что оптимальными условиями для реакции этерификации являются следующие: $n(\text{меркаптоуксусная кислота}):n(2\text{-этилгексанол})=1:1,4$, время реакции 105 мин, дозировка катализатора=2,5% реагентов, водоуносящий реагент. 10 мл. В оптимальных условиях получен выход изооктилмеркаптоацетата 95,59%.

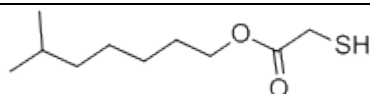
В патенте [16] описан способ получения изооктилтиогликолата, в котором в качестве сырья берут хлоруксусную кислоту и изооктанол и подвергают их реакции этерификации в присутствии катализатора для синтеза изооктилхлорацетата; затем изооктилхлорацетат и тиосульфат натрия подвергают реакции с образованием соли Бунте, а соль Бунте подвергают ацидолизу и восстановлению с получением неочищенного продукта изооктилтиогликолята; необработанный продукт ректифицируют с получением готового продукта изооктилтиогликолата. Способ получения изооктилтиогликолата имеет более высокий выход; в качестве растворителя используется изопропанол. Эксперимент показывает, что выход может составлять около 65% и выход увеличивается примерно на 5% по сравнению с выходом, полученным при использовании метанола, этанола и т.п. в качестве растворителя; и время рециркуляции изопропанола составляет всего около 2,5 часов, и это время сокращается примерно на 2 часа по сравнению со временем рециркуляции метанола, этанола и т.п., так что относительное потребление энергии значительно снижается.

Предложена технология синтеза изооктилтиогликолята с использованием многоступенчатой непрерывной экстракции и непрерывной этерификации, а изооктанол является как сырьем для этерификации, так и экстрагентом, что повышает выход продукта в реакции этерификации с использованием катализатора с двойной пористой структуры $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 @\text{CNTS}$ сверхсильной кислоты. Мезопористые материалы демонстрируют предпочтительную каталитическую активность и превосходные свойства, повторно используемые для этерификации ТГА и изооктанола при более низкой температуре в качестве катализатора этерификации [17].

В работе [18] с использованием хлорацетата натрия и тиосульфата натрия в качестве сырья и твердой суперкислоты в качестве катализаторов получали соль бунте. Меркаптоуксусную кислоту синтезировали методом декомпрессионной перегонки через ацидолиз, изооктиловую этерификацию проводили методом экстракционной этерификации. После того, как меркаптоуксусную кислоту экстрагировали из тонкого раствора изооктиловым спиртом в качестве экстрагента, добавляли катализатор, одновременно синхронизировали реакцию этерификации паром из изооктилового спирта, продукты этерификации получали вакуумной перегонкой. Исследованы различные факторы влияния выхода продукта и выбрана оптимальная технология: время реакции синтеза меркаптоуксусной кислоты - 90 мин, количество серной кислоты - общая масса реагента 10%, дозировка цинкового порошка - общее качество реагента 2,0. %, мольное соотношение изооктилового спирта к ацетату серы составляет 2,2:1,0, дозировка катализатора составляет общее качество реагента 0,6%, а температура реакции составляет 120~130°C. В данном технологическом процессе степень этерификации составляет более 99%, а производительность - более 98%.

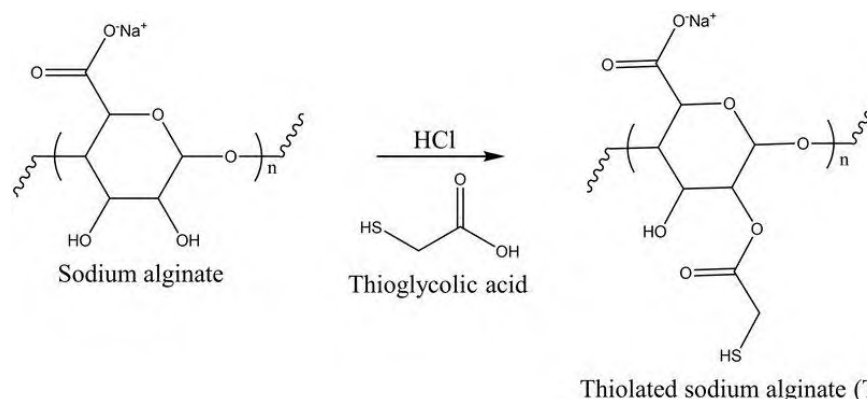
Сообщается [19], что с использованием триоксида сурьмы, изооктанола и тиогликолевой кислоты в 2 стадии синтезирован новый тип термостабилизатора - пент(изооктилтиогликолят) сурьмы ($\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_5$). Сначала триоксид сурьмы окислялся до коллоидного пероксида сурьмы. Затем пероксид сурьмы и изооктилтиогликолят прореагировали стехиометрически в течение 2 ч с выходом 87%. Это соединение использовалось в качестве термостабилизатора поливинилхлорида (ПВХ). Результаты показывают, что время термостабильности составляет 52 минуты при температуре 200°C по результатам испытания на термическое старение в печи при добавлении 2,5% термостабилизатора к смоле ПВХ. По сравнению с трис(изооктилтиогликолятом сурьмы) начальная термическая стабильность пента(изооктилтиогликолята сурьмы) лучше, чем у трис(изооктилтиогликолята сурьмы), а время долгосрочной термостабильности короче, чем у трис(изооктилтиогликолята сурьмы). Между тем, был изучен синергизм пента сурьмы (изооктилтиогликолята) со стеаратом кальция, показавший, что при массовом соотношении пента сурьмы (изооктилтиогликолята) к стеарату кальция составляет 2:1, время термостабильности ПВХ составляет 58 минут.

Изооктиловый эфир тиогликолевой кислоты имеет следующие физико-химические показатели: молекулярная масса 204, плотность 0,97 г/см³, температура кипения 96°C, температура вспышки 133°C, показатель преломления 1,4590.



В нашей работе изооктиловый эфир тиогликолевой кислоты был получен реакцией этерификации тиогликолевой кислоты изооктиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора – серной кислоты.

В работе [20] изучена этерификация тиогликолевой кислоты альгинатом натрия, которая протекает по схеме:



Показано [21], что абсорбцию препаратов ВКС III можно улучшить путем ингибирования оттока Р-гликопротеина (Р-gp) и увеличения мукоадгезии природных полимеров. В настоящем исследовании для получения тиолированного альгината натрия (ТСК) была применена этерификация альгината натрия (СА) тиогликолевой кислотой (ТГА). Для количественного определения тиоловой группы применяли тест Элмана, а для подтверждения любых связей S-S проводили тест на дисульфидную связь. Определение тиоловой группы ТСК было подтверждено методами FTIR, DSC, XRD, ^1H ЯМР и определения точки обугливания. Гелеобразные реологические свойства со слизью свиньи подтверждались вязкоэластичными свойствами, а мукоадгезию с кишкой кролика осуществляли после прессования таблеток АТС по 30 мг. Содержание тиоловой группы находилось в пределах 320-730 мкмоль/г полимера. Спектр FTIR показал характерный пик сульфгидрильной группы при 2557 см^{-1} в TSA, а снижение температуры обугливания с 220°C до 178°C подтверждало тиолирование TSA. Наблюдалась прямая связь мукоадгезии и отека с концентрацией ТГА и СК соответственно.

Сообщается [22], что целлюлоза, самый распространенный природный полимер на Земле, в последнее время привлекла внимание к широкому спектру применений. На наноразмере наноцеллюлозы (в основном состоящие из нанокристаллов целлюлозы или нанофибрилл целлюлозы) обладают многими преобладающими характеристиками, такими как высокая термическая и механическая стабильность, возобновляемость, биоразлагаемость и нетоксичность. Что еще более важно, модификация поверхности таких наноцеллюлоз может быть эффективно получена на основе природных поверхностных гидроксильных групп, действующих как хелаторы ионов металлов. Учитывая этот факт, в настоящей работе для получения тиол-функционализированных нанокристаллов целлюлозы был проведен последовательный процесс химического гидролиза целлюлозы и автокаталитической этерификации с использованием тиогликолевой кислоты. Изменение химического состава было отнесено к тиол-функционализированным группам и исследовано по степени замещения с использованием метода обратного титрования, порошковой рентгенов-

ской дифракции, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и термогравиметрического анализа. Нанокристаллы целлюлозы имели сферическую форму и диаметр около 50 нм по данным просвечивающей электронной микроскопии. Адсорбционное поведение такого наноматериала по отношению к ионам двухвалентной меди из водного раствора также оценивалось с помощью изотермических и кинетических исследований, выяснения механизма хемосорбции (ионный обмен, хелатирование металлов и электростатическая сила) и обработки его рабочих параметров. В отличие от неактивной конфигурации немодифицированной целлюлозы, максимальная адсорбционная способность тиол-функционализированных нанокристаллов целлюлозы по отношению к ионам двухвалентной меди из водного раствора составила 4,244 мг/г при pH 5 и при комнатной температуре.

Разработаны модифицированные и оптимизированные методы синтеза 8-бромкофеина, кофеин-8-тиогликолевой кислоты и ее эфирных производных [23]. Модификация синтеза 8-бромкофеина включала замену бромирующего агента, что привело к снижению затрат. Некоторые исследования влияния типа и концентрации катализатора проведены на модельной реакции этерификации кофеин-8-тиогликолевой кислоты метанолом. Установлено, что применение ионообменного ресина Вофатит П в качестве катализатора приводит к значительному увеличению выходов эфира и облегчению его выделения. Таким образом, оптимальными параметрами этерификации кофеин-8-тиогликолевой кислоты были: 35-кратный избыток метанола, температура 65°C и катализатор Вофатит П в количестве 4 мас. % от общей массы кислоты. Таким образом, с высокими выходами (78-98%) были синтезированы еще четыре кофеин-8-тиогликолята, а их чистота и структура были подтверждены.

Реакция этерификации поливинилового спирта (ПВС) тиогликолевой кислотой (ТГК) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора предлагает привлекательный путь для разработки тиолированного функционального материала [24]. В ходе этерификации было достигнуто максимальное содержание тиола 3,9 ммоль/г. Было замечено, что на этерификацию существенно влияют условия реакции, такие как концентрация ТГА, время реакции, температура реакции и концентрация реагента. Серная кислота оказала значительное влияние на тиолирование. Было обнаружено, что содержание тиола увеличивается с повышением температуры реакции, но обнаруживается значительное увеличение при температуре выше 60°C. Набухание уменьшается с повышением температуры реакции, что указывает на роль сшивки во время тиолирования при более высокой температуре. Исследованы подходящие условия для модификации ПВС путем тиолирования. Участие тиоловой группы в матрице ПВС было подтверждено спектрами ATR-FTIR. Микроанализ серы в образце методом EDX показал содержание серы 3,7%.

В наших исследованиях [25-30] были получены алкиловые эфиры тиогликолевой кислоты реакцией этерификации тиогликолевой кислоты одноатомными алифатическими спиртами ряда C₂-C₄. В качестве спиртов были использованы этиловый, *n*- и *изо*-пропиловый, а также *n*-бутиловый спирты. Изучены физико-химические показатели синтезированных эфиров. Строение и структура эфиров тиогликолевой кислоты подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Показано, что полученные эфиры тиогликолевой кислоты являются хорошими синтонами для синтеза новых би- и трициклических серосодержащих соединений, обладаю-

щих широким спектром практического применения [31-36]. Синтезированные серосодержащие соединения на основе производных меркаптоуксусной кислоты могут быть использованы в качестве ингибиторов химической коррозии, а также в качестве добавок к топливам и маслам в качестве антимикробной присадки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 5095138A. US. 1989. Continuous synthesis of mercaptocarboxylic acid esters / Labat Y., Muller J-P., Litvine D. /
2. Pat. 2024713C. CA. 1989. Continuous synthesis of mercaptocarboxylic acid esters / Labat Y., Muller J-P., Litvine D. /
3. Асадова, П.Г. Синтез некоторых эфиров меркаптоуксусной кислоты и исследование их в качестве реагентов для определения содержания ионов Со (II) в водной среде / П.Г. Асадова, Г.З. Гусейнов, П.Р. Мамедов // Азербайджанский Химический журнал. - 2012. - № 1. - с. 117-121
4. Rucker, Ch. Biodegradation tests of mercaptocarboxylic acids, their esters, related divalent sulfur compounds and mercaptans / Ch. Rucker, M. Waleed, D. Schwartz, K. Kummerrer // Environmental Science and Pollution Research. - 2018. - Vol. 25. - N 19. - pp. 13-20
5. Rao, A.R. New esters of heteryl acetic and mercaptoacetic acids. Synthesis and H1-antihistaminic evaluation / A.R. Rao, V.M. Reddy // Arzneimittelforschung. - 1993. - Vol. 43. - N 6. - pp. 663-667
6. Pat. 101195596A. CN. 2007. Method for producing mercaptoacetic acid ethyl ester
7. Wang, X. Reaction kinetics for the heterogeneously resin-catalyzed and homogeneously self-catalyzed esterification of thioglycolic acid with 2-ethyl-1-hexanol / X. Wang, L. Wenkai, W. Shiwei, W. Qinglian, L. Ling // Chinese Journal of Chemical Engineering. - 2021. - Vol. 36. - pp. 111-119
8. Kelloqq, B.A. Catalysis of Acyl Transfer from Amides to Thiolate Nucleophiles: The Reaction of a Distorted Anilide with Thioglycolic Acid and Ethyl 2-Mercaptoacetate / B.A. Kelloqq, A.A. Neverov, A.M. Aman, R.S. Brown // J. Amer/ Chem. Soc. - 1996. - Vol. 118 - N 44. - pp. 10829-10837
9. Pat. 2898191A1. EP. 2007. Process for producing pentaerythritol mercaptocarboxylic esters and polymerizable compositions containing the esters / Sakata M., Kuma Sh., Kobayashi S. /
10. Pat. 101291907A. CN. 2005. Preparing method of pentaerythrite mercapto carboxylic ester, pentaerythrite mercapto carboxylic ester prepared thereof and its application
11. Pat. 2007050329. WO. 2007. Preparing method of pentaerythrite mercapto carboxylic ester, pentaerythrite mercapto carboxylic ester prepared thereof and its application / Shigetoshi K., Tokunaga K., Fukatsu N., Kobayashi S. /
12. Alimohammadzadeh, R. Direct organocatalytic thioglycolic acid esterification of cellulose nanocrystals: A simple entry to click chemistry on the surface of nanocellulose / R. Alimohammadzadeh, A. Rafi, L. Goslic, Ch. Tai // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. - 2022. - Vol. 3. - N 2. - pp. 100205-100211
13. Pat. 0718282A1. EP. 1994. Process for preparing alkyl esters of thioglycolic acid / Schneider A., Cimboliek G., Muller B., Heywang U. /
14. Pat. 5714629A. US. 1994. Process for the preparation of thioglycolic acid alkyl es-

ters / Schneider A., Cimboliek G., Muller B., Heywang U. /

15. Zhiyang, Z. Synthesis of isooctyl mercaptoacetate using acid catalyst supported on granular activated carbon / Z. Zhiyang, L. Jizhong // *Industrial Catalysts*. - 2007. - Vol. 15. - N 6. - pp. 38-42

16. Pat. 102249964A. CN. 2011. Process for preparing isooctyl thioglycolate

17. Pat. 107857718A. CN. 2017. A kind of synthesis technique of isooctyl thioglycolate

18. Huang, D.Z. Study on synthesis method of isooctyl thioglycolate / D.Z. Huang, C. Meng, H. Huang, H. Ding // *Chinese Chemical Journal*. - 2011. - N 2. - Pp. 137-145

19. Liu, Y-N. Synthesis and application of antimony pent(isooctyl thioglycollate) / Y-N. Lin, B-L. Hong, W-G. Shu, Q-Y. Chen // *Journal of Central South University of Technology*. - 2005. - Vol. 12. - N 1. - Pp. 64-67

20. Hock Ing Ch., Wheat Germ Agglutinin-Conjugated Disulfide Cross-Linked Alginate Nanoparticles as a Docetaxel Carrier for Colon Cancer Therapy / Ch. Hock Ing, L. Vuanghao // *International Journal of Nanomedicine*. - 2021. - Vol. 22. - N 16. - Pp. 2995-3020

21. Siddra, Kh. Thiolated sodium alginate conjugates for mucoadhesive and controlled release behavior of metformin microspheres / Kh. Siddra, A. Ghulam, M. Hanif, Sh. Shah // *Inter. J. Biol. Macromol.* - 2020. - Vol. 64. - N 1. - Pp. 2691-2700

22. Trung, D-B. Thiol-Surface-Engineered Cellulose Nanocrystals in Favor of Copper Ion Uptake / D-B. Trunk, T-M. Nguyen, G-H. Hoang, H-H. Lam // *Polymers (Basel)*. - 2023. - Vol. 15. - N 11. - Pp. 2562-2679

23. Mitkov, J. Development of an optimized synthetic approach for synthesis of caffeine-8-thioglycolic acid and its ester derivatives / J. Mitkov, M. Georgiyeva, A. Zlatkov // *Pharmacia*. - 2012. - N 4. - Pp. 137-152

24. Gupta, Bh. Preparation of thiolated polyvinyl alcohol hydrogels / Bh. Gupta, S. Anjun, S. Ikram // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2013. - Vol. 129. - N 2. - Pp. 815-821

25. Gasanov, A.G. Current state of research in the field of synthesis and rational application of thioglycolic acid esters / A.G. Gasanov, G.Z. Guseynov, F.S. Qurbanova, L.I. Aliyeva // *Processes of petrochemistry and oil research*. - 2023. - Vol. 24. - N 1. - pp. 42-51

26. Гусейнов, Г.З. Изучение реакции взаимодействия меркаптанов с непредельными соединениями / Г.З. Гусейнов, А.Г. Гасанов, Ф.С. Гурбанова // *Известия Тульского Государственного Университета. Серия Естественные науки*. - 2023. - № 3. - с. 29-41

27. Гусейнов, Г.З. Области применения реакции взаимодействия толов с алкенами / Г.З. Гусейнов, А.Г. Гасанов, Ф.С. Гурбанова // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*. - 2023. - № 3. - с. 67-72

28. Гусейнов, Г.З. Применение реакции меркаптанов с непредельными соединениями в органическом синтезе // Г.З. Гусейнов, Ф.С. Гурбанова, С.Т. Алиева, И.М. Мамедова // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*. - 2023. - № 3. - с. 73-80

29. Гусейнов, Г.З. Некоторые области применения тиол-еновых реакций / Г.З. Гусейнов, А.Г. Гасанов, Ф.С. Гурбанова // *Вестник КНИИ РАН*. - 2023. - № 1. - С. 41-50

30. Гасанов, А.Г. Применение реакции гидротиилирования непредельных соединений в органическом синтезе / А.Г. Гасанов, Г.З. Гусейнов, Ф.С. Гурбанова // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*. - 2023. - № 4. - с. 81-87

31. Гусейнов, Г.З. Синтез ациклических сульфидов, содержащих сложноэфирную

группу и изучение их антикоррозионных свойств / Г.З. Гусейнов, П.А. Алиев // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. - 2002. - № 1. - с. 15-18

32. Гусейнов, Г.З. Синтез некоторых функциональных производных тиогликолевой кислоты и исследование влияния структурных факторов на их защитные свойства при коррозии стали / Г.З. Гусейнов, Т.А. Алиев // Азерб. Хим. Журнал. - 2007. - № 2. - с. 124-130

33. Гусейнов, Г.З. Исследование эффективности снижения сульфатредукции некоторыми производными тиогликолевой кислоты / Г.З. Гусейнов, Т.А. Алиев, В.М. Аббасов, Л.И. Алиева // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. - 2007. - № 4. - с. 15-18

34. Гусейнов, Г.З. Синтез некоторых эфиров меркаптоуксусной кислоты и исследование их в качестве реагентов для определения содержания ионов Со (II) в водной среде / Г.З. Гусейнов, П.Г. Асадова, П.Р. Мамедов // Азерб. Хим. Журнал. - 2012. - № 1. - с. 117-119

35. Гусейнов, Г.З. Синтез функционально замещенных сульфидов и исследование их в качестве присадок к смазочным маслам / Г.З. Гусейнов, А.Э. Саламова, П.Г. Асадова, С.Н. Османова // Ученые записки Азербайджанского Технического Университета. - 2019. - № 1. - с. 155-162

36. Гусейнов, Г.З. Алкилалкоксикарбонилметилсульфиды в качестве присадок к смазочным маслам / Г.З. Гусейнов, П.А. Алиев, М.А. Мирзоева // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2022. - № 1. - с. 23-25

REFERENCES

1. Pat. 5095138A. US. 1989. Continuous synthesis of mercaptocarboxylic acid esters / Labat Y., Muller J-P., Litvine D. /

2. Pat. 2024713C. CA. 1989. Continuous synthesis of mercaptocarboxylic acid esters / Labat Y., Muller J-P., Litvine D. /

3. Asadova, P.G. Synthesis of some esters of mercaptoacetic acid and their study as reagents for determining the content of Co (II) ions in an aqueous medium / P.G. Asadova. G.Z. Guseinov, P.R. Mamedov // Azerbaijan Chemical Journal. - 2012. - No. 1. - p. 117-121

4. Rucker, Ch. Biodegradation tests of mercaptocarboxylic acids, their esters, related divalent sulfur compounds and mercaptans / Ch. Rucker, M. Waleed, D. Schwartz, K. Kummerrer // Environmental Science and Pollution Research. - 2018. - Vol. 25. - N 19. - pp. 13-20

5. Rao, A.R. New esters of heteryl acetic and mercaptoacetic acids. Synthesis and H1-antihistaminic evaluation / A.R. Rao, V.M. Reddy // Arzneimittelforschung. - 1993. - Vol. 43. - N 6. - pp. 663-667

6. Pat. 101195596A. CN. 2007. Method for producing mercaptoacetic acid ethyl ester

7. Wang, X. Reaction kinetics for the heterogeneously resin-catalyzed and homogeneously self-catalyzed esterification of thioglycolic acid with 2-ethyl-1-hexanol / X. Wang, L. Wenkai, W. Shiwei, W. Qinglian, L. Ling // Chinese Journal of Chemical Engineering. - 2021. - Vol. 36. - pp. 111-119

8. Kelloqq, B.A. Catalysis of Acyl Transfer from Amides to Thiolate Nucleophiles: The Reaction of a Distorted Anilide with Thioglycolic Acid and Ethyl 2-Mercaptoacetate / B.A. Kelloqq, A.A. Neverov, A.M. Aman, R.S. Brown // J. Amer. Chem. Soc. - 1996. - Vol. 118 - N 44. - pp. 10829-10837

9.Pat. 2898191A1. EP. 2007. Process for producing pentaerythritol mercaptocarboxylic esters and polymerizable compositions containing the esters / Sakata M., Kuma Sh., Kobayashi S. /

10.Pat. 101291907A. CN. 2005. Preparing method of pentaerythrite mercapto carboxylic ester, pentaerythrite mercapto carboxylic ester prepared thereof and its application

11.Pat. 2007050329. WO. 2007. Preparing method of pentaerythrite mercapto carboxylic ester, pentaerythrite mercapto carboxylic ester prepared thereof and its application / Shigetoshi K., Tokunaga K., Fukatsu N., Kobayashi S. /

12.Alimohammadzadeh, R. Direct organocatalytic thioglycolic acid esterification of cellulose nanocrystals: A simple entry to click chemistry on the surface of nanocellulose / R. Alimohammadzadeh, A. Rafi, L. Goslic, Ch. Tai // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2022. – Vol. 3. – N 2. – pp. 100205-100211

13.Pat. 0718282A1. EP. 1994. Process for preparing alkyl esters of thioglycolic acid / Schneider A., Cimboliek G., Muller B., Heywang U. /

14.Pat. 5714629A. US. 1994. Process for the preparation of thioglycolic acid alkyl esters / Schneider A., Cimboliek G., Muller B., Heywang U. /

15.Zhiyang, Z. Synthesis of isooctyl mercaptoacetate using acid catalyst supported on granular activated carbon / Z. Zhiyang, L. Jizhong // Industrial Catalysts. - 2007. - Vol. 15. - N 6. - pp. 38-42

16.Pat. 102249964A. CN. 2011. Process for preparing isooctyl thioglycolate

17.Pat. 107857718A. CN. 2017. A kind of synthesis technique of isooctyl thioglycolate

18.Huang, D.Z. Study on synthesis method of isooctyl thioglycolate / D.Z. Huang, C. Meng, H. Huang, H. Ding // Chinese Chemical Journal. - 2011. - N 2. - Pp. 137-145

19.Liu, Y-N. Synthesis and application of antimony pent(isooctyl thioglycollate) / Y-N. Lin, B-L. Hong, W-G. Shu, Q-Y. Chen // Journal of Central South University of Technology. - 2005. - Vol. 12. - N 1. - Pp. 64-67

20.Hock Ing Ch., Wheat Germ Agglutinin-Conjugated Disulfide Cross-Linked Alginate Nanoparticles as a Docetaxel Carrier for Colon Cancer Therapy / Ch. Hock Ing, L. Vuanghao // International Journal of Nanomedicine. - 2021. - Vol. 22. - N 16. - Pp. 2995-3020

21.Siddra, Kh. Thiolated sodium alginate conjugates for mucoadhesive and controlled release behavior of metformin microspheres / Kh. Siddra, A. Ghulam, M. Hanif, Sh. Shah // Inter. J. Biol. Macromol. - 2020. - Vol. 64. - N 1. - Pp. 2691-2700

22.Trung, D-B. Thiol-Surface-Engineered Cellulose Nanocrystals in Favor of Copper Ion Uptake / D-B. Trunk, T-M. Nguyen, G-H. Hoang, H-H. Lam // Polymers (Basel). - 2023. - Vol. 15. - N 11. - Pp. 2562-2679

23.Mitkov, J. Development of an optimized synthetic approach for synthesis of caffeine-8-thioglycolic acid and its ester derivatives / J. Mitkov, M. Georgiyeva, A. Zlatkov // Pharmacia. - 2012. - N 4. - Pp. 137-152

24.Gupta, Bh. Preparation of thiolated polyvinyl alcohol hydrogels / Bh. Gupta, S. Anjun, S. Ikram // Journal of Applied Polymer Science. - 2013. - Vol. 129. - N 2. - Pp. 815-821

25.Gasanov, A.G. Current state of research in the field of synthesis and rational application of thioglycolic acid esters / A.G. Gasanov, G.Z. Guseynov, F.S. Qurbanova, L.I. Aliyeva // Processes of petrochemistry and oil research. – 2023. – Vol. 24. – N 1. – pp. 42-51

26.Guseynov, G.Z. Study of the reaction of interaction of mercaptans with unsaturated

compounds / G.Z. Guseynov, A.G. Gasanov, F.S. Qurbanova // News of Tula State University. Series Natural Sciences. – 2023. - No. 3. – p. 29-41

27. Guseynov, G.Z. Areas of application of the reaction between tols and alkenes / G.Z. Guseynov, A.G. Gasanov, F.S. Qurbanova // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University. – 2023. - No. 3. – p. 67-72

28. Guseynov, G.Z. Application of the reaction of mercaptans with unsaturated compounds in organic synthesis // G.Z. Guseynov, F.S. Qurbanova, S.T. Alieva, I.M. Mamedova // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University. – 2023. - No. 3. – p. 73-80

29. Guseynov, G.Z. Some areas of application of thiol-ene reactions / G.Z. Guseynov, A.G. Gasanov, F.S. Qurbanova // Bulletin of the KNII RAS. – 2023. - No. 1. – P. 41-50

30. Gasanov, A.G. Application of the hydrothiylation reaction of unsaturated compounds in organic synthesis / A.G. Gasanov, G.Z. Guseynov, F.S. Qurbanova // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University. – 2023. - No. 4. – p. 81-87

31. Guseynov, G.Z. Synthesis of acyclic sulfides containing an ester group and the study of their anti-corrosion properties / G.Z. Guseynov, P.A. Aliyev // Processes of petrochemistry and oil refining. - 2002. - No. 1. - p. 15-18

32. Guseynov, G.Z. Synthesis of some functional derivatives of thioglycolic acid and study of the influence of structural factors on their protective properties during steel corrosion / G.Z. Guseynov, T.A. Aliyev // Azerbaijan. Chem. Magazine. - 2007. - No. 2. - p. 124-130

33. Guseynov, G.Z. Study of the effectiveness of reducing sulfate reduction by some derivatives of thioglycolic acid / G.Z. Guseynov, T.A. Aliyev. V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2007. - No. 4. - p. 15-18

34. Guseynov G.Z. Synthesis of some esters of mercaptoacetic acid and their study as reagents for determining the content of Co (II) ions in a liquid medium / G.Z. Guseynov, P.G. Asadova, P.R. Mammadov // Azerbaijan. Chem. Magazine. – 2012. - No. 1. - p. 117-119

35. Guseynov, G.Z. Synthesis of functionally substituted sulfides and their study as additives for lubricating oils / G.Z. Guseynov, A.E. Salamova, P.G. Asadova, S.N. Osmanova // Scientific notes of the Azerbaijan Technical University. – 2019. - No. 1. - p. 155-162

36. Guseynov, G.Z. Alkylalkoxycarbonyl methyl sulfides as additives for lubricating oils / G.Z. Guseynov, P.A. Aliyev, M.A. Mirzoyeva // Oil refining and petrochemistry. – 2022. - No. 1. - p. 23-25