

А. Г. Гасанов (д.х.н., проф. зав. лаб.)¹, Г. З. Гусейнов (д.х.н., проф.)²,
Ф. С. Гурбанова (докторант)¹, Л. Э. Абдуллаева (докторант)¹

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

¹ Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Циклоолефины»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: aqasanov@mail.ru

² Бакинский Государственный Университет, кафедра «Нефтехимия»
Республика Азербайджан, AZ 1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23

A. G. Gasanov¹, G. Z. Guseinov², F. S. Gurbanova¹, L. E. Abdullayeva¹

STUDYING THE REACTION OF ADDITION OF THIOGLYCOLIC ACID TO UNSATURATED COMPOUNDS

¹ Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: aqasanov@mail.ru

² Baku State University
23, Z. Khalilov Str., AZ 1148, Baku, Republic of Azerbaijan

Реакции присоединения тиогликолевой кислоты к различным ненасыщенным соединениям играют важную роль в препаративной органической химии и являются важными стадиями в процессе промышленного синтеза целого ряда органических соединений. Представлены основные реакции присоединения тиогликолевой кислоты к непредельным соединениям с различной функциональностью. Показано влияние различных факторов на выход и селективность реакций, а также рассмотрены основные направления применения образующихся аддуктов.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии; меркаптаны; меркаптоуксусная кислота; тиогликолевая кислота; тиол-еновые реакции.

Тиогликолевая кислота находит широкое применение в промышленности. Выделяя основные области применения тиогликолевой кислоты, следует отметить следующие ведущие направления:

а) тиогликолевая кислота является промежуточным продуктом в производстве тиометопрола (капутрила), биотина, тиоцинковой кислоты, дитиосукцината натрия и других фармацевтических препаратов, а также является промежуточным продуктом в синтезе цистеина, гормонального

The addition reactions of thioglycolic acid to various unsaturated compounds play an important role in preparative organic chemistry, and are important key processes in the industrial synthesis of a number of organic compounds. In the presented work, we studied the main reactions of the addition of thioglycolic acid to unsaturated compounds with different functionality. The influence of various factors on the yield and selectivity of reactions is shown, and the main directions of application of the resulting adducts are considered.

Key words: corrosion inhibitors; mercaptans; mercaptoacetic acid; thioglycolic acid; thiol-ene reactions.

средства и промышленного дезинфицирующего средства, а также является важным сырьем для синтеза серной кислоты.

б) тиогликолевая кислота используется в качестве антиоксиданта и стабилизатора в фармацевтических препаратах для повышения стабильности основного лекарственного средства и продления срока годности фармацевтических препаратов.

в) аммонийные и натриевые соли тиогликолевой кислоты используются в составах для заживки волос, кальциевые соли могут использоваться в составе средств для депиляции.

Дата поступления 19.07.24

г) тиогликолевая кислота используется для производства эпоксидной смолы, катализатора бисфенола А, а также в качестве основного сырья для синтеза прозрачного пластика ПВХ, органической сурьмы и органического термостабилизатора олова.

д) тиогликолевая кислота является чувствительным реагентом для определения железа, молибдена, алюминия, олова и др., а также ингибитором образования сульфидов меди и сульфидов железа в минералах при обогащении. В нефтехимической промышленности и железнодорожном хозяйстве применяется для очистки и удаления ржавчины с оборудования и рельсов. Ее можно использовать в качестве зародышеобразователя кристаллизации при переработке и формовании полипропилена, в качестве модификатора для покрытий и волокон, в качестве ускорителя покрытия, в качестве стабилизирующего сырья для поливинилхлорида и каучука, в качестве агента для химической завивки и в качестве фармацевтического препарата.

е) тиогликолевая кислота используется в качестве цветного проявителя для фотометрического определения молибдена, рения и железа, а также в качестве маскирующего агента.

ж) тиогликолевая кислота используется в качестве средства для обработки поверхности металлов. Добавление очень небольшого количества тиогликолевой кислоты может улучшить очищающий эффект средств для очистки металла и иммерсионных жидкостей, а также может замедлить коррозию обработанной металлической поверхности, поэтому ее часто используют в качестве ингибитора ржавчины при прецизионной механической обработке металлов.

з) тиогликолевая кислота используется в качестве малотоксичного или нетоксичного стабилизатора полиоксиэтилена. Тиогликолят октановой кислоты, метиловый эфир олова, октиловый эфир, 2-этилгексиловый эфир, метоксибутиловый эфир, этоксиэтиловый эфир и т. д. обладают низкой токсичностью и нетоксичностью.

и) тиогликолевая кислота используется как ингибитор коррозии при разведке нефти. При бурении скважин высокого давления при разведке нефти с целью защиты нефтяных и газовых пластов и уменьшения повреждения пластов требуются не содержащие бромидные твердофазные жидкости заканчивания. Концентрированные растворы солей обладают высокой коррозионной активностью, причем коррозионная активность возрастает с повышением температуры. Ингибитором коррозии, тормозящим коррозию соленой воды при высокой температуре, являются только серосодержащие соединения, а тиогликолят реа-

гирует с металлом при определенной температуре с образованием плотной защитной пленки FeS, играющей роль в ингибировании коррозии¹⁻⁵.

Учитывая высокое практическое назначение тиогликолевой кислоты, большое внимание уделяется ее химическим превращениям с целью синтеза новых серосодержащих производных и определению новых областей их применения. Одним из таких направлений является взаимодействие этой кислоты с непредельными соединениями.

Следует отметить, что эти исследования берут свое начало еще с середины прошлого столетия и продолжают по сегодняшний день. В этой работе мы постарались обобщить исследования в этой области нефтехимического синтеза. Так, в одной из ранних работ⁶ было изучено присоединение тиогликолевой кислоты к стиролу и изобутилену и исследован пероксидный эффект в этих реакциях.

В работе⁷ исследованы реакции присоединения тиогликолевой кислоты к некоторым мононенасыщенным соединениям с длинной цепью, в частности олеиновой кислоте, метилолеинату, метилтрицинолеату и 10-ундеценовой кислоте.

В работе⁸ исследованы реакции присоединения тиогликолевой кислоты, тиофенола и изопентантиола к некоторым простым олефинам, таким как терпинолен, силвестрен, стильбен и дифенилбутadiен.

Реакция аддуктообразования тиогликолевой кислоты с резиноподобными полимерами была изучена в патенте⁹.

В работе¹⁰ исследована реакция присоединения тиогликолевой кислоты к различным ненасыщенным соединениям. Показано, что продукты реакции получали с высоким выходом.

Исследована реакция меркаптоуксусной кислоты с метиллинолеатом и линолевой кислотой¹¹. Реакция протекала с низкими и нестабильными скоростями, с катализаторами, такими как пероксиды, и без них, при различных температурах, но ее можно было ускорить, используя большой избыток меркаптоуксусной кислоты. Добавление 1 моля меркаптоуксусной кислоты к 1 молю метиллинолеата привело к получению продукта, содержащего около 40% моноаддукта. Озонолиз очищенного моноаддукта дает примерно эквимольные количества капроновой и азелаиновой кислот, что указывает на то, что присоединение происходит примерно в равной степени по 9,10- и 12,13-этиленовым связям. Получены дикарбоновая кислота и диметиловый эфир моноаддукта, трикарбоновая кислота и триметиловый эфир диаддукта линолевой кислоты и меркаптоуксусной кислоты, определены инфракрасные спектры и некоторые физико-химические характеристики

этих продуктов. Были получены инфракрасные спектры продуктов реакции и сопоставлены с образующими их функциональными группами. Полосы около 7.8 и 8.8 мкм, обычно наблюдаемые в длинноцепочечных кислотах и сложных эфирах и приписываемые колебаниям СО, усиливаются в серосодержащих продуктах реакции, что предполагает характерное поглощение связи С–S почти на одинаковых длинах волн. Образование аддуктов сопровождалось высокой степенью изомеризации непрореагировавших этиленовых связей из *цис*-в *транс*-форму как в моноаддукте, так и в непрореагировавшем метиллинолеате. Выделенный метиллинолеат содержал около 12% диеновой конъюгации, но каталитические количества меркаптоуксусной кислоты не были эффективны для индукции конъюгации.

В работе ¹² исследовано присоединение тиогликолевой кислоты к α -алкенам, в частности ряда C₈–C₁₁, а в работе ¹³ исследовано присоединение тиогликолевой кислоты и других меркаптановых соединений к триметилвинилсилану в присутствии каталитического количества пероксидов с образованием двух возможных изомеров. Это присоединение также было проведено в условиях основного катализа, приводящее к образованию единственного продукта β -присоединения.

Изучено свободнорадикальное присоединение меркаптоуксусной кислоты к замещенным фенилциклогексенам ¹⁴. Ход реакции контролировали иодометрическим титрованием тиогликолевой кислоты, не вступившей в реакцию. Процесс проводили при мольных соотношениях 1:1, 2:1 и 3:1. Выявлена роль природы фенильного заместителя в циклогексеновом кольце на скорость реакции.

На рубеже двух столетий проводились интенсивные исследования в области изучения реакции взаимодействия меркаптоуксусной кислоты с функционально-замещенными ненасыщенными соединениями. Так, в работе ¹⁵ были получены эфиры тиогликолевой кислоты с 1,2- или 1,3-диолами и на основе указанных эфиров и замещенных ацетиленов мольном соотношении 1:1 были синтезированы 12- и 13-членные серосодержащие лактоны с выходами до 48%. Механизм этой гомолитической реакции, инициируемой системой трипропилборан/кислород, включает образование тиильных радикалов и их присоединение к тройной связи алкинов.

Сообщается ¹⁶ о реакции 2-стирил-2(1H)-хиноксалинона с тиофенолом и тиогликолевой кислотой, приводящей к образованию 3- α -[β -(фенил)- β -(пленилтио)]этил-2(1H)-хиноксалинона и 3- α -[β -фенил)- β -(гидроксикарбонилметилтио)]-этил-2(1H)-хиноксалинона соответственно. Показано, что 2-бромметил-2(1H)-хиноксалинон реагирует с тиогликолевой кислотой с образованием S-[2(1H)-оксохиноксалин-3-ил-метил]-меркаптоуксусной кислоты, которая при циклизации с уксусным ангидридом/пиридином дает 1,2,5,6-тетрагидро[1,4]тиазино[4,3- α]хиноксалин-1,6-дион). Указанные гетероциклические соединения являются синтонами для получения новых гетероциклических каркасов, находящихся применение в фармацевтической практике.

2-Меркаптометил-1,3,4-оксадиазолин-5-он был синтезирован синтезировали из гидразида тиогликолевой кислоты и этилхлорформиата в работе ¹⁷. Изучены реакции этого аддукта с ароматическими аминами, аминопроизводными, гидразингидратом, гидроксиламином и формамидом. Кроме того, было исследовано присоединение этого полученного соединения к α,β -ненасыщенным соединениям: халконам, малеиновому ангидриду, хинонам и акрилонитрилу.

В работе ¹⁸ исследовано асимметрическое присоединение тиогликолевой кислоты к нитроолефинам, катализируемое цинхоновым алкалоидом. Отмечается, что энантиомерный выход аддукта составил 58%.

7Н-тиазоло-[3,2- α]-пиридины были синтезированы в работе ¹⁹ реакцией присоединения тиогликолевой кислоты к α,β -ненасыщенным нитрилам и были испытаны в качестве потенциальных антимикробных препаратов.

Одной из исследованных в этот период реакций присоединения тиогликолевой кислоты является реакция Фиссельмана, представляющая собой синтез производных тиофена из сложных эфиров α,β -ацетиленовой кислоты и тиогликолевой кислотой и ее производных в присутствии основания ²⁰. Реакция была разработана Гансом Фиссельманом в 1950-х годах и протекает по схеме 1. Механизм этой реакции представлен на схеме 2.

Автор отмечает, что в этой реакции в качестве основного компонента могут быть использованы и другие реагенты, а также эфиры тиогликолевой кислоты (схема 3).

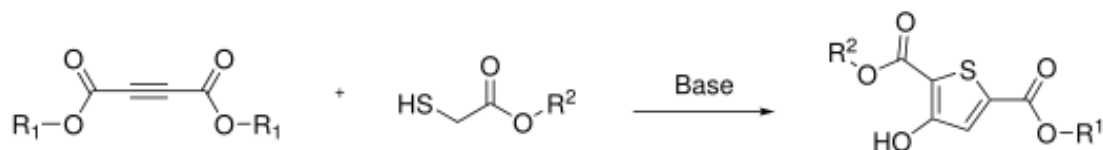


Схема 1

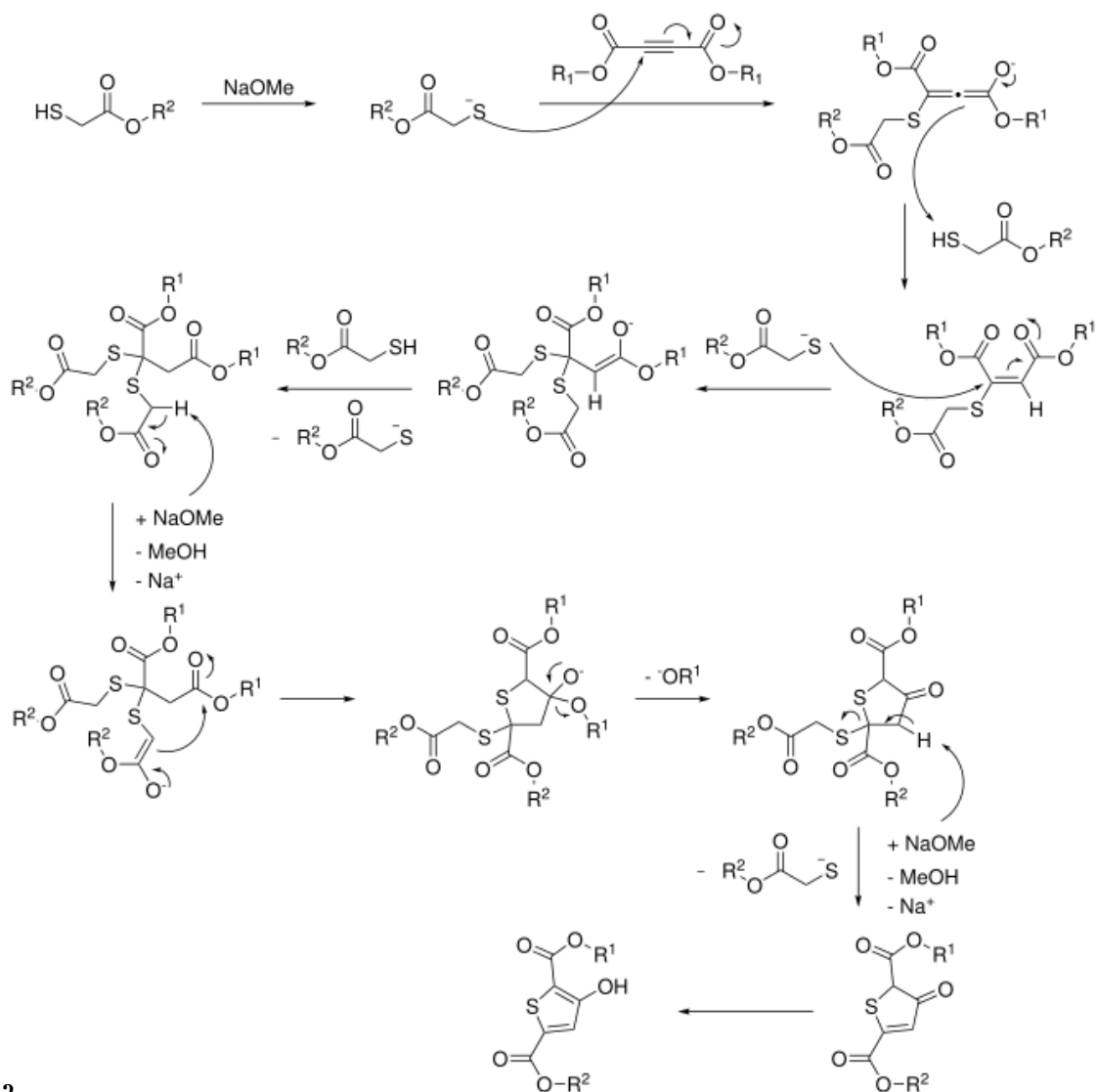


Схема 2

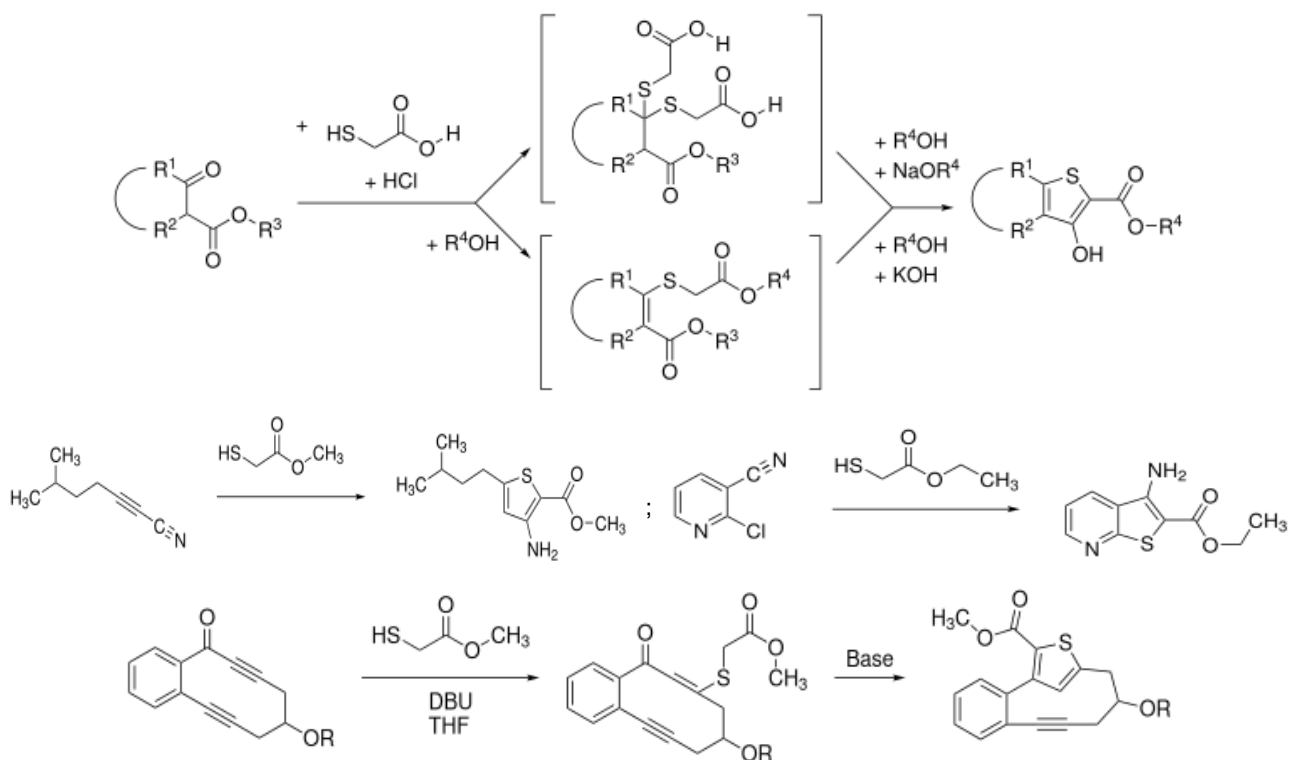


Схема 3

В новом столетии были проведены широкие исследования в области изучения реакции присоединения тиогликолевой кислоты к непредельным соединениям. Так, в работе ²¹ сообщается о беспрецедентном сопряженном присоединении енолизируемых кетонов и незащищенной меркаптоуксусной кислоты к обедненным электронами алкенам с использованием оксида графена в качестве катализатора фазового переноса. Предусмотренный метод является универсальным и применим к структурно различным акцепторам Михаэля, таким как α,β -ненасыщенный альдегид/кетон/кислота/эфир/амид/нитрил и β -нитроалкен, с получением соответствующих аддуктов. Региоселективность продукта, простота эксплуатации, условия реакции при окружающей среде, отличный выход продуктов (до 92%) и возможность повторного использования катализатора до пяти раз без каких-либо существенных изменений в морфологии, а также каталитическая эффективность являются отличительными особенностями предусмотренного метода (схема 4).

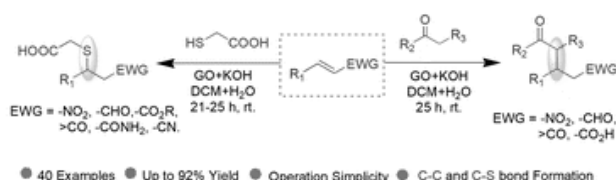


Схема 4

В работе ²² химию тиол-инового клика использовали для модификации монослоев с алкиновыми концевыми группами на безоксидных поверхностях Si (111), и результаты сравнивали с аналогичными реакциями химии тиол-енового клика. Широкий спектр тиолов, таких как 9-флуоренилметоксикарбонилцистеин, тетраацетат тиро- β -D-глюкозы, тиоуксусная кислота, тиоглицерин, тиогликолевая кислота и 1H,1H,2H,2H-перфтордекантиол был иммобилизован с использованием этих реакций в фотохимических условиях, и все модифицированные поверхности были охарактеризованы с помощью статических измерений угла контакта с водой, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (включая ее моделирование с помощью расчетов функционала плотности) и спектроскопии отражения инфракрасного поглощения. Эти процессы позволяют последовательно и высокоэффективно прикрепить два разных тиола к монослою с концевыми алкиновыми группами.

Приведен первый пример оперативно простого прямого введения звеньев глицина/меркаптоуксусной кислоты в обедненные электронами алкены ²³. В этом методе катализируемое кислотой Льюиса присоединение по Михаэлю активи-

рованного глицина или меркаптоуксусной кислоты, к различным обедненным электронами алкенам в системе растворителей вода/1,4-диоксан (1:2, по объему) диастереоселективно приводит к соответствующим функционально богатым α -аминокислотам или α -меркаптокислотам, соответственно, с высокими выходами при температуре окружающей среды.

Взаимодействием бензальацетона с тиогликолевой кислотой и ее алкиловыми эфирами синтезированы и охарактеризованы новые представители β -кетосульфидов, структура которых доказана методами ЯМР ¹H и ¹³C ²⁴. Гравиметрическим методом изучено влияние синтезированных соединений на скорость коррозии Ст-3 в различных агрессивных средах. Установлено, что исследованные соединения ингибируют процесс коррозии как в однофазных кислых (0.1 н. HCl и 0.1 н. H₂SO₄), так и в двухфазных (электролит–углеводород) средах. В последнем случае они более эффективны – скорость коррозии Ст-3 снижается с 2.1 до 0.06–0.35 г/м² ч, при этом степень защиты от коррозии составляет 83.3–97.1 %. Исследованные соединения проявляют больший защитный эффект в растворе соляной кислоты (97.1–92.45 %), чем в серной кислоте (76.9–87.1 %). Среди испытываемых соединений наибольшую ингибирующую эффективность в обеих средах показал β -кетосульфид, полученный на основе меркаптоуксусной кислоты.

Отмечается ²⁵, что стереорегулярные органосилоксаны являются уникальным классом кремнийорганических соединений. Эти соединения синтезируются из полиэдрических металлосилоксанов и не могут быть получены классическими реакциями кремнийорганической химии. Показана возможность модификации алл-*цис*-тетравинилтетраакис(триметилсилокси)циклотетрасилоксана и *цис*-тетравинилтетраакис(диметилвинилсилокси)-циклотетрасилоксана различными полярными фрагментами реакцией гидротииолирования в присутствии тиогликолевой кислоты (схема 5).

Широкие исследования в области применения и изучения свойств тиогликолевой кислоты были проведены в работе ²⁶.

В работе ²⁷ рассмотрен синтез тиазолидиндиона, содержащего индольное кольцо и исследованы некоторые его реакции с различными соединениями, в том числе и с тиогликолевой кислотой. Так, 3-(4-фторфенил)-2-(1H-индол-3-ил)тиазолидин-4-он получали из (*E*)-N-(4-фторфенил)-1-(1H-индол-3-ил)метанимина с тиогликолевой кислотой в хлороформе, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 18 ч при перемешивании (схема 6). Продукт осаждали и перекристаллизовывали с добавлением этанола, выход 70%, температура плавления 229–231°C.

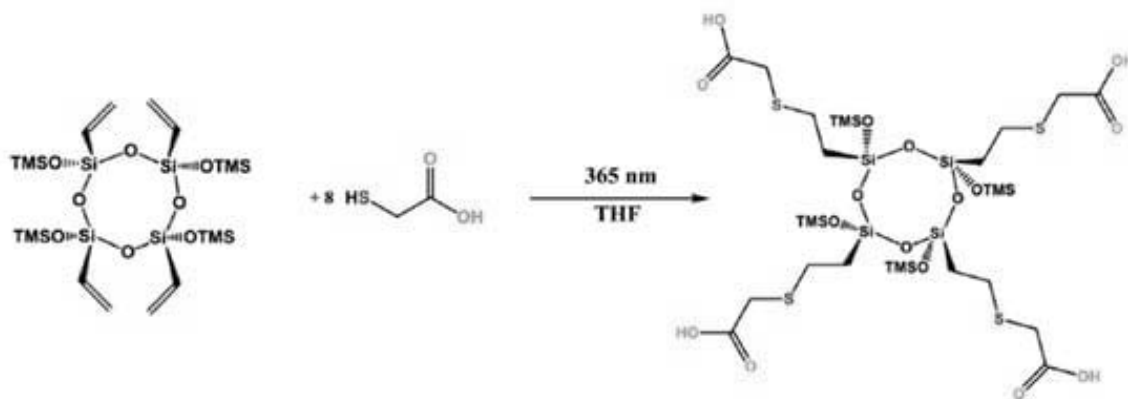


Схема 5

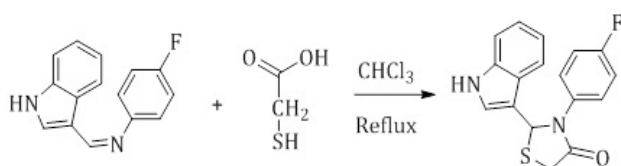


Схема 6

Аналогично был получен 3-(4-(диметилами-но)фенил)-2-(1H-индол-3-ил)тиазолидин-4-он из (*E*)-4-(((1H-индол-3-ил)метил)амино)-*N,N*-диметиланилина с тиогликолевой кислотой в хло-роформе (схема 7). Продукт затем кипятили с об-ратным холодильником в течение 18 ч при пере-мешивании, осаждали и перекристаллизовывали с добавлением этанола, выход 75%, температура плавления 230–232 °С.

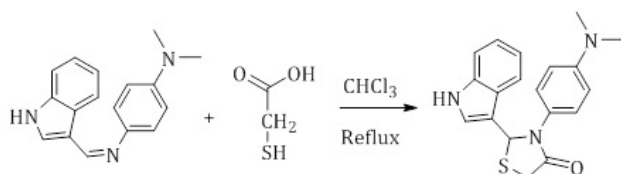


Схема 7

Механизм получения тиазолидиндионов включает реакцию синтезированных ранее Шиф-фовых оснований с тиогликолевой кислотой по схеме 8.

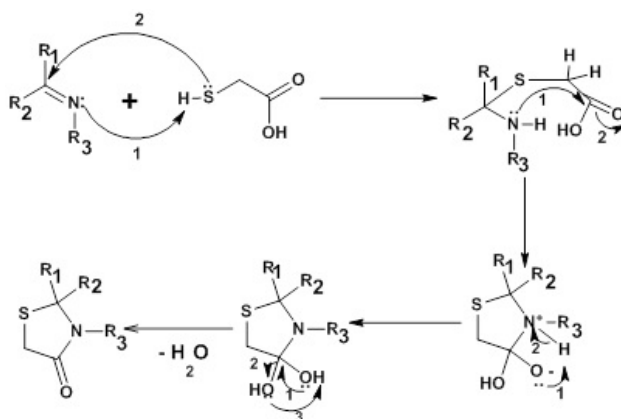


Схема 8

Присоединение эфиров меркаптоуксусной кислоты к нитрилам акриловой, метакриловой и кротоновой кислот легко протекает в присутствии триэтиламина в качестве катализатора с образова-нием соответствующих 2-цианоалкилалкоксикар-бонилметилсульфидов ²⁸.

Присоединение тиогликолевой кислоты к реакционноспособным α,β -ненасыщенным карбо-нильным соединениям, таким как акролеин или кротоноальдегид в дейтерированном ацетоне- d_6 , приводит к образованию метастабильных (*E*)- и (*Z*)-1-алкенолов, которые медленно таутомеризу-ются при температуре окружающей среды ²⁹. 1,4-Присоединение тиоуксусной кислоты и крото-нальдегида к (*Z*)-3-(ацетилсульфанил)-1-про-пен-1-олу обратимо с $K_p = 5.5 \pm 0.5$ л/моль. Пред-полагается, что согласованный циклический ре-жим 1,4-присоединения объясняет предпочти-тельную (*Z*)-стереоселективность в непротонных растворителях с более низкой полярностью.

Разработан удобный и простой метод синтеза бис(карбоксиметил)тиоацеталей и -тиокеталей на основе соответствующих меркаптокарбоновых кислот и карбонильных соединений ³⁰. Получен-ные соединения изучены как потенциальные се-росодержащие лиганды для получения смешан-ных солей (комплексов) с Co(II) и Zn(II).

Показано ³¹, что полиэтилены, функционали-зированные на концах цепи (Cef-PE) синтезиру-ются тиол-еновым присоединением полиэтилена с виниловыми концевыми группами (v-PE), в час-тности с 1,2-этандитиолом, фурфурилмеркапта-ном, цистеамином, гидрохлоридом цистеамина, тиогликолятом натрия, гидрохлоридом *L*-цистеи-на, 2-меркаптоэтансульфонатом натрия, меркап-тоэтанолом и тиогликолевой кислотой соответ-ственно. Конверсии всех реакций достигают 95–100 %. Все Cef-PE характеризуются методами ЯМР, ГПХ, ДСК, ИК-Фурье и ТГА. В экспери-ментах установлено, что щелочные меркаптаны и растворители неблагоприятно влияют на реакции тиол-енового клика.

В работе ³² из *o*-фенилендиамин с пиридин-2-альдегидом синтезировано новое гетероциклическое основание Шиффа, которое под действием меркаптоуксусной кислоты превращалось в таизолидинон. Синтез халкона осуществляют путем превращения гетероциклического таизолидинона обработанным бензальдегидом по реакции конденсации Кляйзена-Шмидта. Соединения синтеза были охарактеризованы методами СНН, УФ, ИК-Фурье, ¹Н и ¹³С ЯМР. Также представлены данные биологического скрининга синтезированных соединений.

В работе ³³ синтезированы новые производные бис-халконов конденсацией 1,4-диацетилбензола с различными альдегидами в основных средах. Реакция полученных халконпроизводных с тиогликолевой кислотой привела к промежуточным соединениям, при взаимодействии которых с этилцианоацетатом в присутствии ацетата аммония образуются соответствующие производные цианопиридина. Все продукты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ¹Н, ¹³С ЯМР и элементного анализа. Новые соединения прошли проверку на антибактериальную активность.

Ряд новых производных 2-(3-оксо-1,3-дирилпропилтио)уксусной кислоты был получен катализируемым основаниями присоединением тиогликолевой кислоты к халконам (схема 9) ³⁴. Антибактериальную активность синтезированных соединений исследовали против патогенных для человека микроорганизмов с использованием дисково-диффузионного метода. Для активных соединений также были определены минимальные ингибирующие концентрации (МИК).

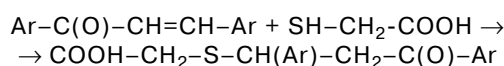


Схема 9

В работе ³⁵ халконы синтезированы реакцией (N-фенилацетамида или N-(4-хлорфенил)ацетамида) с бензальдегидом и его ароматическими заместителями с использованием этанола в качестве растворителя и в присутствии КОН в качестве основного основания. Средний. Шиффовы основания были синтезированы реакцией халконов с 4-хлоранилином с использованием капель ледяной уксусной кислоты и в присутствии этанола в качестве растворителя. Соединения таизолидин-4-она были синтезированы реакцией оснований Шиффа, полученных на второй стадии, с тиогликолевой кислотой с использованием нагревания и безводного ZnCl₂ в качестве катализатора и ис-

пользования 10% бикарбоната натрия для нейтрализации реакции. Синтетические соединения диагностировали спектральными методами (УФ, FTIR, ¹Н и ¹³С ЯМР) в дополнение к определению уровней плавления и чистоты полученных соединений и мониторингу протекания реакций с помощью тонкослойной хроматографии ТСХ. Некоторые из полученных соединений показали высокую ингибирующую эффективность в отношении бактерий *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*.

Изучено присоединение тиогликолевой кислоты к производным халкона с помощью третичного буюксида калия *трет*-С₄Н₉ОК в условиях без растворителей ³⁶. Авторы отмечают, что эта реакция протекает по типу Михаэля.

Таким образом, присоединение тиогликолевой кислоты является частным случаем тиол-еновых реакций, которые можно отнести к клик-реакциям, учитывая высокий выход, стереоселективность, высокую скорость и термодинамическую движущую силу. В результате реакции происходит антимарковниковское присоединение тиолового фрагмента к алкену. Учитывая стереоселективность, высокую скорость и выходы, эта синтетически полезная реакция может лежать в основе будущих применений в материаловедении и биомедицинских науках.

Присоединение тиогликолевой кислотой к алкенам, также как и присоединение других тиолсодержащих соединений, протекает по двум механизмам:

1) свободнорадикальное присоединение, инициируемое светом, теплом или радикальными инициаторами, образующими тиольные радикалы.

2) присоединение по Михаэлю, катализируемое либо основанием, либо нуклеофилом, в результате чего образуется продукт антимарковниковского присоединения, аналогичный продукту присоединения тиол-енового радикала

В наших исследованиях осуществлено присоединение эфиров тиогликолевой кислоты к дициклопентадиену в присутствии третичного амина. Показано, что при мольном соотношении реагирующих компонентов 1:1 присоединение тиогликолевой кислоты происходит по месту разрыва двойной связи шестичленного кольца. В результате реакции образуется сульфидное соединение, содержащее трициклический фрагмент. Подобные соединения обладают широким спектром практического применения и являются весьма интересными с точки зрения химической науки.

Литература

1. Gasanov A.G., Huseynov G.Z., Qurbanova F.S., Aliyeva L.I. Current state of research in the field of synthesis and rational application of thioglycolic acid esters // PPOR.– 2023.– V. 24, №1.– Pp.42-51.
2. Saeed M., Hameed N., Madan V., Mansoor S. Preparation and mechanisms studies of thioglycolic acid // Pakistan J. Sci. Ind. Res.– 1992.– V.35.– Pp.131-133.
3. Гусейнов Г.З., Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С. Изучение реакции взаимодействия меркаптанов с непредельными соединениями // Известия Тульского Государственного Университета. Серия Естественные науки.– 2023.– №3.– С.29-41.
4. Гусейнов Г.З., Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С. Области применения реакции взаимодействия тиолов с алкенами // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета.– 2023.– №3.– С.67-72.
5. Гусейнов Г.З., Гурбанова Ф.С., Алиева С.Т., Мамедова И.М. Применение реакции меркаптанов с непредельными соединениями в органическом синтезе // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета.– 2023.– №3.– С.73-80.
6. Kharash M.S., Read A.T., Mayo F.R. The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. XVI. The addition of thioglycolic acid to styrene and isobutylene // Journal of the Society of Chemical Industry.– 1938.– V.57, №32.– Pp.752-754.
7. Koenig N.H., Swern D. Organic Sulfur Derivatives. I. Addition of Mercaptoacetic Acid to Long-chain Monounsaturated Compounds // J. Amer. Chem. Soc.– 1957.– V.79.– №2.– Pp.362-365.
8. Cunneen J.I. The Addition of Thiocompounds to Olefins. I. Reactions of Thioglycolic Acid, Thiophenol, and Isopentanethiol // Rubber Chemistry and Technology.– 1946.– V.21, №1.– Pp.41-47.
9. Patent USA №2589151A. Thioglycolic acid adducts of rubber-like polymers and process of preparing same / Serniuk G. // Опубл. 12.09.1948.
10. Brown R., Jones W.E., Pinder A.R. The addition of thiolacetic acid to unsaturated compounds // Journal of the Chemical Society.– 1951.– №1.– Pp.2123-2125.
11. Fore S.P., O-Connor R.T., Goldblatt L.A. The reaction of mercaptoacetic acid with methyl linoleate and linoleic acid // Journal of the American Oil Chemist Society.– 1958.– V.35.– Pp.225-230.
12. Smith B., Hemestam S. Addition of thioglycolic acid to alpha-alkenes // Acta Chemica Scandinavica.– 1954.– №7.– Pp.1111-1119.
13. Wetterlin K. The addition of some mercapto compounds to α,β -unsaturated silanes // Acta Chemica Scandinavica.– 1964.– №18.– Pp.899-903.
14. Core R.S. Free Radical Addition Of Mercaptoacetic Acid To Substituted Phenylcyclohexenes.– 1967.– 76 p.
15. Demchuk D.V., Lazareva M.I., Lindeman S., Khrustalyov V.N. Synthesis of 12- and 13-Membered Sulfur-Containing Lactones by Homolytic Macrocyclization of Mercaptoacetic Esters with Alkynes // Synthesis.– 1995.– V.3.– Pp.307-311.
16. Mahgoub S.A. Studies on synthesis and heterocyclisation reactions of Michael products and formation of new 1,4-thiazine quinoxaline derivatives // Archives of Pharmacol Research.– 1990.– V.13.– Pp.319-324.

References

1. Gasanov A.G., Huseynov G.Z., Qurbanova F.S., Aliyeva L.I. [Current state of research in the field of synthesis and rational application of thioglycolic acid esters]. PPOR, 2023, vol.24, no 1, pp.42-51.
2. Saeed M., Hameed N., Madan V., Mansoor S. [Preparation and mechanisms studies of thioglycolic acid]. Pakistan J. Sci. Ind. Res., 1992, vol.35, pp.131-133.
3. Guseynov G.Z., Gasanov A.G., Gurbanova F.S. *Izucheniye reaktsii vzaimodeystviya merkaptanov s nepredel'nymi soyedineniyami* [Study of the reaction of interaction of mercaptans with unsaturated compounds]. *Izvestiya Tul'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya Yestestvennyye nauki* [Bulletin of Tula State University. Series Natural Sciences], 2023, no.3, pp.29-41.
4. Guseynov G.Z., Gasanov A.G., Gurbanova F.S. *Oblasti primeneniya reaktsii vzaimodeystviya tiolov s alkenami* [Application areas of the reaction of interaction of thiols with alkenes]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.67-72.
5. Guseynov G.Z., Gurbanova F.S., Aliyeva S.T., Mammadova I.M. *Primeneniye reaktsii merkaptanov s nepredel'nymi soyedineniyami v organicheskom sinteze* [Application of the reaction of mercaptans with unsaturated compounds in organic synthesis]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.73-80.
6. Kharash M.S., Read A.T., Mayo F.R. [The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. XVI. The addition of thioglycolic acid to styrene and isobutylene]. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1938, vol.57, no.32, pp.752-754.
7. Koenig N.H., Swern D. [Organic Sulfur Derivatives. I. Addition of Mercaptoacetic Acid to Long-chain Monounsaturated Compounds]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, vol.79, no.2, pp.362-365.
8. Cunneen J.I. [The Addition of Thiocompounds to Olefins. I. Reactions of Thioglycolic Acid, Thiophenol, and Isopentanethiol]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1946, vol.21, no.1, pp.41-47.
9. Serniuk G. [Thioglycolic acid adducts of rubber-like polymers and process of preparing same]. Patent USA no.2589151A, 1948.
10. Brown R., Jones W.E., Pinder A.R. [The addition of thiolacetic acid to unsaturated compounds]. *Journal of the Chemical Society*, 1951, no.1, pp.2123-2125.
11. Fore S.P., O-Connor R.T., Goldblatt L.A. [The reaction of mercaptoacetic acid with methyl linoleate and linoleic acid]. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 1958, vol.35, pp.225-230.
12. Smith B., Hemestam S. [Addition of thioglycolic acid to alpha-alkenes]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1954, no.7, pp.1111-1119.
13. Wetterlin K. [The addition of some mercapto compounds to α,β -unsaturated silanes]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1964, no.18, pp.899-903.
14. Core R.S.K. [Free Radical Addition Of Mercaptoacetic Acid To Substituted Phenylcyclohexenes]. 1967, 76 p.
15. Demchuk D.V., Lazareva M.I., Lindeman S., Khrustalyov V.N. [Synthesis of 12- and 13-Membered Sulfur-Containing Lactones by Homolytic Macrocyclization of Mercaptoacetic Esters with Alkynes]. *Synthesis*, 1995, vol.3, pp.307-311.

17. Hamad M.M., Said S.A., El-Ekyabi Y.M. Synthesis and reactions of 2-mercaptomethyl-1,3,4-oxadiazolin-5-one // *Chemical Monthly*.– 1996.– V.127.– Pp.549-555.
18. Kobayashi N., Iwai K. Asymmetric addition of thioglycolic acid to nitro olefins catalyzed by cinchona alkaloids // *J. Org. Chem.*– 1981.– V.46, №9.– Pp.1823-1828.
19. Elfattah A., Harb A. Cinnamonnitriles in Heterocycles Synthesis – Reaction of α,β -unsaturated nitriles with thioglycolic acid // *Arch. Pharm. Res.*– 1991.– V.14, №3.– Pp.199-203.
20. Donoso R., Urries J., Lissavetzky J. Synthesis of [b]-condensed alkyl 3-hydroxythiophene-2-carboxylates // *Synthesis*.– 1992.– №6.– Pp.526-528.
21. Shukla P., Singh M., Rai V.K., Ankita R. Regioselective installation of enolizable ketones and unprotected mercaptoacetic acid into olefins using GO as a phase transfer catalyst // *New Journal of Chemistry*.– 2022.– V.46, №7.– Pp.3297-3304.
22. Bhairamadgi N., Gangarapu S., Campos M.A., Paulusse I.M., Rijn J.M. Efficient functionalization of oxide-free silicon(111) surfaces: thiol-yne versus thiol-ene click chemistry // *Langmuir*.– 2013.– V.29, №14.– Pp.4535-4542.
23. Yadav L.D., Rai A. Direct introduction of glycine/mercaptoacetic acid units into electron-poor alkenes: a novel route to functionally rich α -amino/ α -mercapto acids // *Tetrahedron Letters*.– 2008.– V.49, №40.– Pp.5751-5754.
24. Kyazimov V.M., Guseynov G.Z., Madji N.S., Mirzoyeva M.A., Nabiyevev O.G. Synthesis of ketosulfides based on benzalacetone and research into their inhibitory properties // *Chemical Problems*.– 2023.– №2.– Pp.161-167.
25. Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y., Anisimov A., Drozdov F. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers*.– 2022.– V.14, №15.– Pp.3079-3085.
26. Huseynov G.Z. Synthesis and properties of mercaptoacetic acid derivatives // *PPOR*.– 2022.– V.23, №2.– Pp.233-240.
27. Kadhim Zaid A. Synthesis, Characterization, and Computational Study of Novel Thiazolidinone Derivatives Containing the Indole // *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*.– 2023.– V.6, №2.– Pp.346-354.
28. Guseynov G.Z., Mirzoyeva M.A., Aliyev P.A. Cyanalkylation of mercaptoacetic acid esters // *Azerbaijan Chemical Journal*.– 2021.– №4.– Pp.30-36.
29. Germann L., Turockin A. Reversible Generation of Metastable Enols in the 1,4-Addition of Thioacetic Acid to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds // *J. Org. Chem.*– 2012.– V.77, №24.– Pp.113435-11348.
30. Давидович Ю.А., Козлов С.В. Реакция меркаптокарбоновых кислот с карбонильными соединениями // *Фармацевтически-химический журнал*.– 2021.– Т.55, №5.– С.506-511.
31. Ying L., Zhang Y., Qian L., Zheng Sh., Youhang H. Synthesis of Novel Chain-End-Functionalized Polyethylenes via Thiol-ene Click Chemistry // *Macromolecular Chemistry and Physics*.– 2015.– V.216, №5.– Pp.569-581.
16. Mahgoub S.A. [Studies on synthesis and heterocyclisation reactions of Michael products and formation of new 1,4-thiazine quinoxaline derivatives]. *Archives of Pharmacal Research*, 1990, vol.13, pp.319-324.
17. Hamad M.M., Said S.A., El-Ekyabi Y.M. [Synthesis and reactions of 2-mercaptomethyl-1,3,4-oxadiazolin-5-one]. *Chemical Monthly*, 1996, vol.127, pp.549-555.
18. Kobayashi N., Iwai K. [Asymmetric addition of thioglycolic acid to nitro olefins catalyzed by cinchona alkaloids]. *J. Org. Chem.*, 1981, vol.46, no.9, pp.1823-1828.
19. Elfattah A., Harb A. [Cinnamonnitriles in Heterocycles Synthesis – Reaction of α,β -unsaturated nitriles with thioglycolic acid]. *Arch. Pharm. Res.*, 1991, vol.14, no.3, pp.199-203.
20. Donoso R., Urries J., Lissavetzky J. [Synthesis of [b]-condensed alkyl 3-hydroxythiophene-2-carboxylates]. *Synthesis*, 1992, no.6, pp.526-528.
21. Shukla P., Singh M., Rai V.K., Ankita R. [Regioselective installation of enolizable ketones and unprotected mercaptoacetic acid into olefins using GO as a phase transfer catalyst]. *New Journal of Chemistry*, 2022, vol.46, no.7, pp.3297-3304.
22. Bhairamadgi N., Gangarapu S., Campos M.A., Paulusse I.M., Rijn J.M. [Efficient functionalization of oxide-free silicon(111) surfaces: thiol-yne versus thiol-ene click chemistry]. *Langmuir*, 2013, vol.29, no.14, pp.4535-4542.
23. Yadav L.D., Rai A. [Direct introduction of glycine/mercaptoacetic acid units into electron-poor alkenes: a novel route to functionally rich α -amino/ α -mercapto acids]. *Tetrahedron Letters*, 2008, vol.49, no.40, pp.5751-5754.
24. Kyazimov V.M., Guseynov G.Z., Madji N.S., Mirzoyeva M.A., Nabiyevev O.G. [Synthesis of ketosulfides based on benzalacetone and research into their inhibitory properties]. *Chemical Problems*, 2023, no.2, pp.161-167.
25. Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y., Anisimov A., Drozdov F. [The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation?]. *Polymers*, 2022, vol.14, no.15, pp.3079-3085.
26. Huseynov G.Z. [Synthesis and properties of mercaptoacetic acid derivatives]. *PPOR*, 2022, vol.23, no.2, pp.233-240.
27. Kadhim Zaid A. [Synthesis, Characterization, and Computational Study of Novel Thiazolidinone Derivatives Containing the Indole]. *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*, 2023, vol.6, no.2, pp.346-354.
28. Guseynov G.Z., Mirzoyeva M.A., Aliyev P.A. [Cyanalkylation of mercaptoacetic acid esters]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2021, no.4, pp.30-36.
29. Germann L., Turockin A. [Reversible Generation of Metastable Enols in the 1,4-Addition of Thioacetic Acid to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds]. *J. Org. Chem.*, 2012, vol.77, no.24, pp.113435-11348.
30. Davidovich Yu.A., Kozlov S.V. [Reaction of mercaptocarboxylic acids with carbonyl compounds]. *Pharmaceutical-chemical journal*, 2021, vol.55, no.5, pp.506-511.

32. Al-Mosawi S.K. Synthesis and characterization of heterocyclic Schiff base, thiazolidinone and chalcone as antibacterial agents // *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*.– 2014.– V.5, №6.– Pp.411-417.
33. Ghoneim A., Elbargisy R.M., Manoer A. Design and synthesis of heterocyclic Compounds from 1,4-diacetylbenzene with Expected Antimicrobial Activity // *Egyptian Journal of Chemistry*.– 2020.– V.63, №8.– Pp.2901-2910.
34. Gezezen H., Karaman I., Ceylan M., Dilmac M. Synthesis and in vitro antimicrobial activity of novel 2-(3-oxo-1,3-diarylpropylthio)acetic acid derivatives // *Acta Pol. Pharm.*– 2012.– V.69, №5.– Pp.893-900.
35. Thamer S.T., Karin M.A., Jassim S.S. Synthesis and characterization of thiazolidine-4-one compounds derived from chalcone and evaluation of the biological activity of some of them // *Materials Today – Proceedings*.– 2022.– V.61, №3.– Pp.826-838.
36. Ceylan M., Gurdere M., Gezezen H., Budak Y. ChemInform Abstract: Potassium-Tertiary Butoxide-Assisted Addition of Thioglycolic Acid to Chalcone Derivatives under Solvent-Free Conditions // *ChemInform*.– 2011.– V.42, №4.– Pp.161-168.
31. Ying L., Zhang Y., Qian L., Zheng Sh., Youhang H. [Synthesis of Novel Chain-End-Functionalized Polyethylenes via Thiol-ene Click Chemistry]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, vol.216, no.5, pp.569-581.
32. Al-Mosawi S.K. [Synthesis and characterization of heterocyclic Schiff base, thiazolidinone and chalcone as antibacterial agents]. *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 2014, vol.5, no.6, pp.411-417.
33. Ghoneim A., Elbargisy R.M., Manoer A. [Design and synthesis of heterocyclic Compounds from 1,4-diacetylbenzene with Expected Antimicrobial Activity]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2020, vol.63, no.8, pp.2901-2910.
34. Gezezen H., Karaman I., Ceylan M., Dilmac M. [Synthesis and in vitro antimicrobial activity of novel 2-(3-oxo-1,3-diarylpropylthio)acetic acid derivatives]. *Acta Pol. Pharm*, 2012, vol.69, no.5, pp.893-900.
35. Thamer S.T., Karin M.A., Jassim S.S. [Synthesis and characterization of thiazolidine-4-one compounds derived from chalcone and evaluation of the biological activity of some of them]. *Materials Today – Proceedings*, 2022, vol.61, no.3, pp.826-838.
36. Ceylan M., Gurdere M., Gezezen H., Budak Y. [ChemInform Abstract: Potassium-Tertiary Butoxide-Assisted Addition of Thioglycolic Acid to Chalcone Derivatives under Solvent-Free Conditions]. *ChemInform*, 2011, vol.42, no.4, pp.161-168.