УДК 544.653.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-84-91

К.О. Ибрагимова¹, Ш.Ш. Хидиров¹, З.М. Магомедова²

**Влияние среды и природы электрода на электровосстановление
диметилсульфоксида**

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; satila.06@mail.ru;

² Дагестанский государственный медицинский университет; Россия, 367000, г. Махачкала, пл. Ленина, 1; mzalmo@mail.ru

Исследование поведения высокополярных органических растворителей на твердых электродах, в частности диметилсульфоксида (ДМСО), изучено недостаточно. Интерес к диметилсульфоксиду связан с широким использованием его в качестве растворителя и в электрохимии органических соединений. В настоящей работе на циклических вольтамперограммах, снятых в потенциодинамическом режиме, наблюдаются четко выраженные волны восстановления ДМСО при катодных потенциалах В: 0,3, 1,1; 1,6 независимо от среды. Методом препаративного электросинтеза в кислой и щелочной средах установлен механизм электровосстановления диметилсульфоксида до диметилсульфида. Установлено, что в щелочной среде, как и в кислой, механизм электровосстановления имеет однотипный характер. Идентификацию конечного продукта препаративного электролиза осуществляли путем проведения качественной реакции с медно-аммиачным комплексом, а также снятием ИК-спектра.

Ключевые слова: диметилсульфоксид, вольтамперометрия, платиновый электрод, электросинтез.

Специфическая адсорбция органических молекул из растворов электролитов на идеально поляризуемом металлическом электроде остается привлекательным явлением до сих пор [1]. Проявляется она в характерном изменении вида электрокапиллярных кривых или других характеристик межфазной границы (кривых заряжения, дифференциальной емкости) в зависимости от содержания поверхностно-активных веществ в растворе.

Проблема адсорбции молекул воды на твердых электродах, в отличие от ртутного электрода [2–4], является более сложной, потому что свойства поверхности не определены четко. Авторы статьи [5], изучив адсорбцию воды на платине в растворе перхлората калия и диметилсульфоксида (ДМСО), обращают внимание исследователей, использующих ДМСО в качестве растворителя для различных электрохимических исследований на Pt, на то, что большинство процессов, исследуемых в этой системе, наиболее вероятно, происходит на поверхности хемосорбированного слоя ДМСО.

Электрохимическое поведение органических соединений серы на графитовых электродах в растворе серной кислоты приводит к образованию сульфоновых кислот [6]. Дисульфиды, сульфиды и сульфоксиды электрохимически могут окисляться до сульфонов и сульфокислот [7, 8], а при электрохимическом восстановлении восстанавливаются до тиолов.

Исследование поведения высокополярных органических растворителей на платиновых электродах, а также адсорбции и реакции диметилсульфоксида подробно изуче-

ны в работах [9, 10]. Авторами предложен двухстадийный механизм реакции восстановления ДМСО до диметилсульфида (ДМС). Предположительно молекула ДМСО на поверхности платины адсорбируется положительным концом к металлу [10], т. е. происходит взаимодействие атомов серы молекулы ДМСО с поверхностными атомами серы. В работе отмечается неоднородность продукта восстановления ДМСО.

Диметилсульфид – органическое соединение, которое широко используется не только как одорант природного газа, но и в качестве промежуточного продукта при производстве инсектицидов, в нефтехимических процессах – как модификатор катализаторов гидрокрекинга, гидродесульфуризации, риформинга, а также в пищевой промышленности. С этой точки зрения изучение механизма электровосстановления диметилсульфоксида представляет научный интерес.

Методика эксперимента

Катодное восстановление диметилсульфоксида изучалось в водном растворе вольтамперометрическим методом, в динамическом режиме и в стационарных условиях, а также методом препаративного электролиза.

Изучение проводилось с использованием потенциостата IPC – Pro MF (рис. 1) на гладком платиновом электроде с истинной поверхностью $0,056 \text{ см}^2$ на фоне гидроксида натрия и серной кислоты марок ОСЧ. Растворы готовились на бидистиллированной воде. Диметилсульфоксид очищали путем перегонки [11].

Рис. 1. Установка поляризационных измерений: 1 – трехэлектродная электрохимическая ячейка; 2 – генератор водорода для водородного электрода сравнения

При снятии стационарных поляризационных кривых в качестве рабочего электрода использовался гладкий угольный электрод в виде пластины с поверхностью 1 см^2 , а в качестве вспомогательного – платиновая пластина. Перед началом измерений электрод промывали несколько раз горячей бидистиллированной водой.

Обсуждение результатов

Использование высокой скорости развертки потенциала позволяет получить более полную информацию о механизме процесса электровосстановления диметилсульфок-

сида методом вольтамперометрии, которая в основном базируется на определении числа и высот катодных пиков. На рис. 2 представлены вольтамперограммы электровосстановления ДМСО в кислой среде.

Рис. 2. Вольтамперограммы точечного платинового электрода в растворе 0,1 М H_2SO_4 (1) и в присутствии ДМСО в концентрациях М: 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); $V = 10 \text{ В/с}$

В растворе серной кислоты ток выделения водорода начинается при потенциале 0,1–0,2 В, что вполне соответствует водородной реакции:

При введении в раствор серной кислоты 0,1М диметилсульфоксида происходит подавление реакции выделения водорода, но вместе с тем проявляются токи, обусловленные восстановлением ДМСО.

Электровосстановление ДМСО проявляется в виде 3-х хорошо выраженных максимумов тока при катодных потенциалах В: 0,3; 1,1; 1,6.

При катодном потенциале 0,3 В, по-видимому, происходит непосредственно разряд адсорбированных молекул диметилсульфоксида, т. к. ток первого максимума превышает ток водородной реакции.

Второй максимум проявляется при $E = -1,1 \text{ В}$, т. е. в области восстановления ионов водорода (H^+) или молекул воды (H_2O) по реакции:

Можно предположить, что при этом в восстановлении ДМСО могут участвовать адсорбирующиеся атомы водорода по схеме:

Последующий максимум тока восстановления ДМСО можно выразить реакцией присоединения еще одного протона, образующегося по реакции восстановления молекул воды (1), по схеме:

Увеличение концентрации в 2 раза приводит к существенному изменению характера поляризационной кривой с ДМСО. Это можно объяснить тем, что с увеличением концентрации в объеме раствора растет адсорбируемость молекул диметилсульфоксида, т. е. заполнение поверхности платины молекулами ДМСО нарушает картину постадийного восстановления диметилсульфоксида.

Рис. 3. Потенциодинамические кривые Pt-электрода в растворе 0.1 М NaOH (1) в присутствии ДМСО в концентрациях М: 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); $V = 10$ В/с

Потенциодинамические кривые в щелочном растворе на платиновом электроде и в растворах с ДМСО представлены на рис. 3. Скорость и другие условия снятия потенциодинамических кривых такие же, как и в кислой среде.

В фоновом растворе 0,1 М NaOH потенциал выделения водорода, как и следовало ожидать, сильно смещен в катодную сторону из-за перенапряжения выделения водорода в щелочном растворе.

Как и в кислой среде, в щелочном растворе на потенциодинамической кривой появляются три максимума тока при потенциалах, практически близких в кислой среде. Небольшая разница в максимумах тока потенциалов обусловлена перенапряжением выделения водорода.

Электровосстановление диметилсульфоксида в кислом и щелочном растворах имеет однотипный характер.

Влияние скорости развертки потенциала на электровосстановление ДМСО показано на рис. 4. С ростом скорости развертки потенциала хорошо прослеживаются все стадии электровосстановления ДМСО, т. е. выявляются все максимумы тока. Наиболее четко они проявляются при скорости 10 В/с. С уменьшением скорости развертки, по-видимому, промежуточные продукты не фиксируются. Поэтому при скорости 1 В/с и ниже максимумы токов на потенциодинамических кривых не проявляются.

Рис. 4. Потенциодинамические кривые точечного платинового электрода в раствор 0,1 М H_2SO_4 в присутствии 0,1 М ДМСО, снятые со скоростями В/с: 1 (1); 2 (2); 5 (3); 10 (4)

Стационарные поляризационные кривые получены для выяснения кинетики процесса электровосстановления ДМСО и разработки электрохимического метода синтеза диметилсульфида.

Поляризационные кривые, снятые в стационарных условиях (рис. 5), имеют однотипный характер электровосстановления независимо от среды.

Разница в том, что скорость электровосстановления существенно меняется с потенциалом электрода. На стационарных поляризационных кривых можно выделить участки, подчиняющиеся тафелевской зависимости:

$$E = a + b \lg i,$$

где a и b – электрохимические константы; $\lg i$ – плотность тока.

Рис. 5. Стационарные поляризационные кривые электровосстановления диметилсульфоксида (0,1М) на угольном электроде в растворах 0,1М H_2SO_4 (1); 0,1М NaOH (2)

Практически в обоих растворах можно выделить три прямолинейных участка, подчиняющихся тафелевской зависимости.

На первом и третьем участках скорость электровосстановления диметилсульфоксида невысокая, т. е. процесс протекает с большим перенапряжением. В области потенциалов 0,25–0,65 В и 1,0–1,1 В в растворе серной кислоты тафелевский коэффициент b (тангенс угла наклона) 0,55 и 0,83 соответственно. В пределах потенциалов 0,3–1,25 В и 1,65–2,5 в растворе гидроксида натрия тафелевский коэффициент b имеет значения 1,1 и 0,83 соответственно.

На втором участке тафелевский коэффициент b в кислой и нейтральной среде совпадает и составляет 0,2, а в щелочном растворе составляет 0,12.

Для выяснения природы конечного продукта электровосстановления диметилсульфоксида на угольном электроде были проведены опыты по препаративному электролизу. Электролизу подвергался 0,2 М раствор ДМСО в кислой среде в течение 6 часов при температуре 40–60 °С и плотности тока 0,1 А/см². Образовавшийся конечный продукт собирали по газоотводной трубке в коническую колбу с этиловым спиртом, которую специально охлаждали.

Идентификацию вещества осуществляли путем проведения качественной реакции с медно-аммиачным комплексом, в результате которой выпадает осадок темно-коричневого цвета, а также снятие ИК-спектра. Молекулярную ИК-спектроскопию с использованием поглощения электромагнитного излучения изучаемым веществом снимали с использованием прибора «Инфралюм ФТ-801» с Фурье-преобразованием. Обработка спектров проводилась с помощью программного комплекса Jet Spectrum и Expert Pro. При регистрации спектров использовался светоделитель из пластинки бромида калия с напылением селенида цинка. При идентификации полученного вещества сравнивали его спектр со спектрами из базы информационной поисковой системы. ИК-спектр содержит набор характеристических полос групп: $S - CH_3$ (1327 см^{-1}), широкая полоса CH_3 ($930\text{--}800\text{ см}^{-1}$, 2958 см^{-1}) и $C - S$ ($710\text{--}690\text{ см}^{-1}$).

На основании препаративного электросинтеза можно предположить следующее суммарное уравнение реакции восстановления ДМСО до диметилсульфида:

Таким образом, электровосстановление диметилсульфоксида в кислой и щелочной средах имеет однотипный характер, а также установлено, что конечным продуктом является диметилсульфид.

Литература

1. Кулин Р.Н. Уравнение состояния межфазной границы при адсорбции органических веществ // Физическая химия. – 2007. – Т. 81, № 11. – С. 2038–2045.
2. Damaskin B.B. and Frumkin A.N. Role of polarity of adsorbate and solvent molecules in adsorption of organic substances on electrodes // J. Electroanal. Chem. – 1972. – Vol. 34. – P. 191.
3. Damaskin B.B. Model of the dense part of the double layer in the absence of specific adsorption // J. Electroanal. Chem. – 1977. – Vol. 75. – P. 359.
4. Bockris J.O'M. and Habib M.A.. Contributions of water dipoles to double layer properties. A three-state water model // Electrochim. Acta. – 1977. – Vol. 22. – P. 41.
5. Wieckowski A., Szklarczyk M., Sobkowski J. Adsorption of water on a platinum electrode from dimethylsulphoxide solution // J. Electroanal. Chem. – 1980. – Vol. 113. – P. 79–87.
6. Domingos G. da Silveira, Machado L. de Carvalho, Montoya N., Domenech-Carbó A. / Solid state electrochemical behavior of organosulfur compounds // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2017. – Vol. 806. – P. 180–190.
7. Патент РФ № 2377235. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Способ получения диметилсульфона. Опублик. 27.12.2009. Бюл. № 36.
8. Патент РФ № 2344126. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Способ получения метансульфонокислота. Опублик. 20.01.2009. Бюл. № 2.
9. Sobkowski J., Szklarczyk M. The behaviour of high polar organic solvents on platinum electrodes-I. The study of adsorption and electrode reactions of dimethylsulphoxide // Electrochimica Acta. – 1980. – Vol. 25. – P. 383–385.
10. Алексеева Е.Ю. Строение двойного электрического слоя на платине и палладии в диметилсульфоксиде: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1984. – 136 с.

11. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Электроокисление диметилсульфоксида на платиновом электроде в кислой среде // Вестник ДГУ. Сер.: Естественные науки. – 2012. – Вып. 1. – С. 233–236.

Поступила в редакцию 18 мая 2019 г.

UDC 544.653.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-84-91

The influence of the environment and the nature of the electrode on the electroreduction of DMSO

K.O. Ibragimova¹, Sh.Sh. Khidirov¹, Z.M. Magomedova²

¹ *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; camila.06@mail.ru;*

² *Dagestan State Medical University; Russia, 367000, Makhachkala, Lenin Square, 1; mzalmo@mail.ru*

The study of the behavior of highly polar organic solvents on solid electrodes, in the frequency of dimethyl sulfoxide (DMSO), has not been studied enough. Interest in dimethyl sulfoxide is associated with its wide use as a solvent, as well as in the electrochemistry of organic compounds. In the present work, cyclic voltammograms taken in a potentiodynamic mode show clearly pronounced DMSO recovery waves at the following cathode potentials, V: 0.3, 1.1; 1.6, regardless of the environment. By the method of preparative electrosynthesis in acidic and alkaline media, the mechanism of electroreduction of dimethyl sulfoxide to dimethyl sulfide has been established. It is established that in an alkaline medium, as in the acidic mechanism of electroreduction, it has the same type of character. Identification of the final preparative electrolysis product was carried out by performing a qualitative reaction with a copper-ammonia complex, as well as by removing the IR spectrum.

Keywords: *dimethyl sulfoxide, voltammetry, platinum electrode, electrosynthesis.*

Received 18 May, 2019