

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ДАГЕСТАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ДФИЦ РАН)

*На правах рукописи*



Ахмедов Магомед Абдурахманович

*ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА И МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА  
ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ*

**Специальность 1.4.6. Электрохимия**

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Хидиров Шахабуди Шайдабекович

**Махачкала – 2022**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1. Электродные процессы в растворах сероорганических соединений .....	11
1.2. Электрокаталитические свойства платины .....	14
1.3. Характеристика и области применения исследуемых объектов.....	17
Выводы к главе 1 .....	21
Глава 2. Методика эксперимента.....	23
2.1. Исходные реактивы и материалы .....	23
2.2. Основное и вспомогательное электрохимическое оборудование.....	24
2.3. Методика препаративного электролиза .....	25
2.4. Методика электросинтеза метансульфокислоты из диметилсульфона.....	27
2.5. Методика электросинтеза диметилдисульфона.....	27
2.6. Методика электросинтеза диметилполисульфида.....	28
2.7. Методика электросинтеза диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата) из метансульфокислоты.....	28
2.8. Методика модифицирования целлюлозы .....	29
2.9. Методика анодного окисления целлюлозы .....	30
Глава 3. Методы исследования .....	31
3.1. Методы вольтамперометрии .....	31
3.1.1. Методика снятия кривых заряжения.....	32
3.1.2. Методика снятия потенциодинамических кривых .....	33
3.1.3. Методика снятия стационарных поляризационных кривых. ....	34
3.1.4. Методика исследования адсорбции .....	35
3.2. Методы количественного анализа.....	36
3.3. Методы молекулярной спектроскопии .....	38
3.3.1. Методика проведения ЯМР- анализа .....	38
3.3.2. Методика снятия ИК - спектров. ....	38

3.3.3. Методика спектроскопии комбинационного рассеяния света. ....	38
3.4. Методы хроматографического анализа .....	39
3.4.1. Методика проведения газовой хроматографии.....	39
3.4.2. Методика хромато-масс-спектрометрического анализа .....	40
3.5. Методика проведения сканирующей электронной микроскопии.....	40
3.6. Методика дифрактометрического анализа .....	41
Глава 4. Результаты и обсуждение .....	42
4.1. Адсорбция диметилсульфона в кислой среде.....	42
4.2. Электроокисление диметилсульфона в кислой и щелочной средах .....	46
4.3. Анализ продуктов электрохимического окисления диметилсульфона.....	50
4.4. Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде .....	62
Выводы к главе 4 .....	70
Глава 5. Электродные процессы с участием метансульфонат-аниона .....	71
5.1. Электрохимическая поляризация платины в разбавленных растворах метансульфокислоты .....	71
5.2. Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты.....	77
5.3. Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты.....	89
5.4. Анодное окисление целлюлозы в растворах метансульфокислоты .....	98
Выводы к главе 5 .....	103
Заключение .....	105
Список литературы .....	107
Приложение А .....	129
Приложение Б .....	130

## Введение

**Актуальность темы.** В последние годы, возрастает роль электрохимии органических соединений в развитии таких критически важных областей науки и техники, как энергетика, нано- и биотехнологии, биомедицина, геновая инженерия и др. Фундаментальное исследование электродных процессов в растворах сероорганических соединений имеет важное практическое и экологическое значение, так как позволяет разрабатывать перспективные: технологии электрохимического обессеривания нефти и нефтепродуктов; методы утилизации токсичных сероорганических соединений в ценные химические продукты; вольтамперометрические методы исследования анализа сероорганических соединений (сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и сульфокислот); методы получения новых функциональных (катодных, электролитных и мембранных) материалов с улучшенными свойствами и техническими характеристиками для химических источников тока. Выбор объектов исследования - диметилсульфона и метансульфонокислоты обусловлен востребованностью электрохимических производств, где их применяют: для получения широкого спектра покрытий и различных материалов, включая металлы, сплавы, пленки из пористого оксида металла, проводящих полимеров и многих других композитов.

Особый интерес представляют электродные процессы на платине (Pt), поскольку она является уникальным низкотемпературным электрокатализатором, обладающий анодной устойчивостью и коррозионной стойкости к окислителям, а также возможностью избирательно и селективно поляризовать, окислять или восстанавливать функциональные группы молекулы органических соединений, оставляя совершенно неприкосновенной оставшуюся часть.

**Степень разработанности темы исследования.** Изучением электролитных систем на основе диметилсульфона и метансульфонокислоты занимаются многие научные группы. Среди отечественных исследователей можно выделить научные группы под руководством: профессора *Колосницына В.С.*, занимающуюся

исследованием свойств сульфоновых электролитов и их электрохимического поведения в литиевых аккумуляторах; *Данилова Ф.И.* и *Проценко В.С.* занимаются изучением электролитического осаждения *d*-металлов из соответствующих солей метансульфонатов. Также следует упомянуть работы *Петрия О.А.*, внесшие существенный вклад в теоретические и практические исследования в области электрокатализа и адсорбции органических веществ на платиновых электродах. Однако, в мировой научной литературе отсутствуют сведения, позволяющие расширить теоретические представления о строении двойного электрического слоя, кинетики и механизмы процессов адсорбции и анодного окисления в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты. В связи с этим актуальность научной задачи определяется в проведении комплексного исследования электродных процессов и анализа состава продуктов, образующихся при анодной и катодной поляризации платинового электрода в растворах метансульфокислоты и диметилсульфона. Ряд результатов диссертации были поддержаны и выполнены за счет средств гранта Фонда содействия инновациям по программе УМНИК-2014/2015 на 2 года (договоры 8809ГУ2/2015 номер 0016996 и 3326ГУ1/2014 номер 0003751) проект – «Разработка универсального селективного метода извлечения серасоединений из нефтепродуктов».

**Цель работы:** установить кинетические закономерности электрокаталитических процессов в водных растворах диметилсульфона и метансульфокислоты на платиновом электроде в широкой области потенциалов.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач**:

1. Выявление закономерностей процесса электроокисления диметилсульфона до метансульфокислоты на платиновом электроде в кислой и щелочной средах.
2. Анализ состава продуктов электросинтеза – метансульфокислоты и её производных методами молекулярной (ЯМР, ИК, КРС) спектроскопии.

3. Установить кинетические закономерности катодного восстановления диметилсульфона на платиновом электроде в кислой среде.
4. Изучить электрокаталитические процессы в растворах метансульфокислоты на поверхности платинового электрода в широкой области анодных потенциалов.
5. Исследовать анодное модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты.

**Научная новизна.** В работе были впервые получены следующие результаты:

1. Разработаны и защищены патентами методы препаративного электросинтеза: метансульфокислоты, диметилдисульфона, диметилдисульфопероксида (пероксид димезилата) и продукта кислотного гидролиза целлюлозы в растворе метансульфокислоты - микрокристаллической целлюлозы.
2. Впервые изучена адсорбция диметилсульфона на платиновом электроде в кислой среде; определены кинетические закономерности и оптимальные условия электроокисления, предложен механизм анодного процесса диметилсульфона до метансульфокислоты в кислой и щелочной средах.
3. Определено, что продуктом катодного восстановления диметилсульфона в кислой среде является диметилполисульфид.
4. Установлено, что анодное окисление метансульфокислоты в концентрированном растворе при потенциалах более 2.9 В относительно обратимого водородного электрода (о.в.э.) сравнения приводит к образованию диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата).
5. Предложена схема кислотного гидролиза и модифицирования целлюлозы в концентрированных растворах метансульфокислоты.

**Теоретическая и практическая значимость результатов работы.** Работа вносит вклад в развитие научных основ в области электрохимии органических соединений и идентификации состава продуктов электрохимических реакций

спектральными методами. В диссертационной работе получены новые сведения об электрокаталитических процессах, протекающих на платиновом электроде в водных растворах диметилсульфона, метансульфокислоты, и превращения их в ценные химические продукты (диметилдисульфид, пероксид димезилата, мезилат целлюлозы и микрокристаллическая целлюлоза) могут быть использованы в тонком органическом синтезе, гальванотехнике, при разработке химических источников тока, а также в смежных междисциплинарных областях – нано- и биотехнология, фармацевтика и др.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Для изучения свойств синтезированных соединений был использован комплекс современных прецизионных физико-химических методов исследования, таких как вольтамперометрия, ЯМР-, ИК- и КРС-спектроскопия, позволяющих выявить условия проведения препаративного электролиза, и особенности электрокаталитических процессов на платиновом электроде в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты. Работа выполнена с использованием высокотехнологического оборудования на базе кафедры физической и органической химии химического факультета ФГБОУ ВО Дагестанского государственного университета и Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского Федерального Исследовательского Центра (ДФИЦ) РАН.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Электроокисление и электровосстановление диметилсульфона на поверхности платинового электрода происходит за счет разрыва C–S связи по ион-радикальному механизму.
2. Конечными продуктами анодного окисления диметилсульфона в кислой среде являются метансульфокислота и диметилдисульфид, в щелочной среде – диметилдисульфид. Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфидов.

3. Анодные процессы в растворе метансульфокислоты на платиновом электроде при потенциалах 2.0–2.5 В связаны с окислением молекул воды. При более высоких анодных потенциалах более 2.9 В за счет димеризации мезильных ( $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{O}^\bullet$ ) радикалов происходит образование сложного органического пероксидного соединения – диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата).
4. Целлюлоза в концентрированных растворах метансульфокислоты подвергается неполному кислотному гидролизу с образованием целлобиозы, микрокристаллической или нанокристаллической целлюлозы. Анодное окисление целлюлозы в 10.0 М растворе метансульфокислоты, при плотности тока более  $0.1 \text{ A/cm}^2$  приводит к образованию монокарбоксилата целлюлозы.

**Достоверность полученных результатов.** Все экспериментальные данные получены с использованием комплекса современных сертифицированных приборов и аттестованных методик. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, а также согласованностью всего комплекса полученных данных, находящихся в пределах методических погрешностей.

**Апробация работы.** Все основные положения и экспериментальные данные, включенные диссертантом в работу, опубликованы в отечественных и зарубежных научных журналах, докладывались лично и в соавторстве на международных, всероссийских и региональных конференциях, совещаниях, симпозиумах, семинарах, выставках и инновационных конкурсах: Международная научно-техническая конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной химии" 2010г. (Россия, Плес, 2010); Международная конференция "Иноватика-2011"(Россия, Ульяновск, 2011); VII Международная научно-практическая конференция «Научный прогресс на переломе тысячелетий»-2011(Чехия, Прага, 2011г.); Всероссийская научная конференция "МИССФМ-2013" (Россия, Новосибирск, 2013г.); Международная



конференции "Материалы науки и техники" IOPMSE – 2016 (Мишкольц-Лиллафюред, Венгрия, 2016г.); Регионально-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и образования посвященная 85-летию ДГУ» (Россия, Махачкала, 2016 г.); XX Менделеевский съезд с международным участием (Россия, Екатеринбург, 2016); X международная конференции «Механизмы каталитических реакций» (Россия, Светлогорск, 2016); 14-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» - ФПИТТ-2018 (Россия, Московская обл., г. Черноголовка 2018 г.); XIX Всероссийском Совещании с международным участием – «Электрохимия органических соединений» - ЭХОС-2018 (Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, 2018 г.); Международная научно-практической конференции и школе молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование» (Россия, Махачкала, 2018); XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Россия, Санкт-Петербург, 2019); 15-е Международное Совещание «ФПИТТ-2020» (Россия, Московская обл., г. Черноголовка 2020 г.); 6-я Международная электронная конференция по медицинской химии (Pharmaceuticals MDPI, Базель, Швейцария, 2020 г.).

**Личный вклад автора.** Диссертант совместно с научным руководителем принимал активное участие в постановке задач исследования и обсуждении экспериментальных данных; лично провел поиск и критический анализ литературных данных по тематике исследования. При непосредственном участии диссертанта проведены все экспериментальные работы, включая сборку установок для электрохимических измерений, осуществление препаративного электросинтеза и подготовка образцов для спектроскопических, хроматографических и других физико-химических исследований, анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных. Подготовка статей и тезисов докладов выполнена в соавторстве.

**Публикации.** По теме диссертации опубликована 31 научная работа, в том числе: 8 статей в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях

(реферируются в базах Web of Science и Scopus), 2 статьи в журналах, индексируемых РИНЦ, 6 патентов РФ на изобретение, и 15 тезисов докладов в материалах международных, всероссийских и региональных конференции, совещаниях, форумах и съездах.

**Соответствие диссертации научной специальности.** Научные положения диссертации соответствуют научной специальности 1.4.6 – Электрохимия.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 144 страницах машинописного текста, включая 15 таблиц, 70 рисунков, в списке использованной литературы указаны 199 источника.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Электродные процессы в растворах сероорганических соединений

Электродные процессы в растворах органических соединений отличаются большим многообразием и занимают важное место в электрокатализе. Органические молекулы на поверхности электрода могут не только принимать непосредственное участие в электродных процессах, адсорбируясь и превращаясь в новые соединения, но и могут изменять условия перехода заряженных частиц на границе раздела фаз и влиять на скорость электрохимической реакции [1]. Важной особенностью электродных реакций в растворах органических соединений является возможность избирательно и селективно поляризовать, окислять или восстанавливать функциональные группы молекулы, оставляя совершенно неприкосновенной оставшуюся часть [2]. Исследование процессов адсорбции органических соединений (АОС) на поверхности границы твердый электрод–индифферентный электролит методами вольтамперометрии позволяет расширить теоретические представления о строении двойного электрического слоя [3-5], детально изучить кинетику и механизмы процессов адсорбции и анодного окисления органических веществ на поверхности платины и металлов платиновой группы [1, 6-10].

На сегодняшний день, фундаментальное исследование электродных процессов в растворах сероорганических соединений имеет важное практическое и экологическое значение, так как позволяет разрабатывать:

- перспективные технологии электрохимического обессеривания нефти и нефтепродуктов [11-13];
- вольтамперометрические методы исследования анализа дисульфидов, сульфидов, тиофенов, сульфоксидов и сульфонов [14-16];
- получение новых функциональных (катодных, электролитных и мембранных) материалов с заданными свойствами для улучшения технических характеристик химических источников тока [17-22].

Авторами [16] предложена схема диагностических критериев электрохимического окисления / восстановления сероорганических соединений (рис.1.1), позволяющая анализировать обширную аналитическую информацию о труднорастворимых сероорганических веществах, содержащихся в асфальтобетонном покрытии, и дополняет современный уровень аналитической техники. Данная схема была получена в результате использования метода вольтамперометрии иммобилизованных микрочастиц (VIMP) разработанный профессором Ф. Шольцем [16]. Метод основан на регистрации вольтамперометрического отклика твердого тела, механически прикрепленного к поверхности пористого инертного электрода (обычно графитового электрода, пропитанного парафином), в контакте с подходящим электролитом.

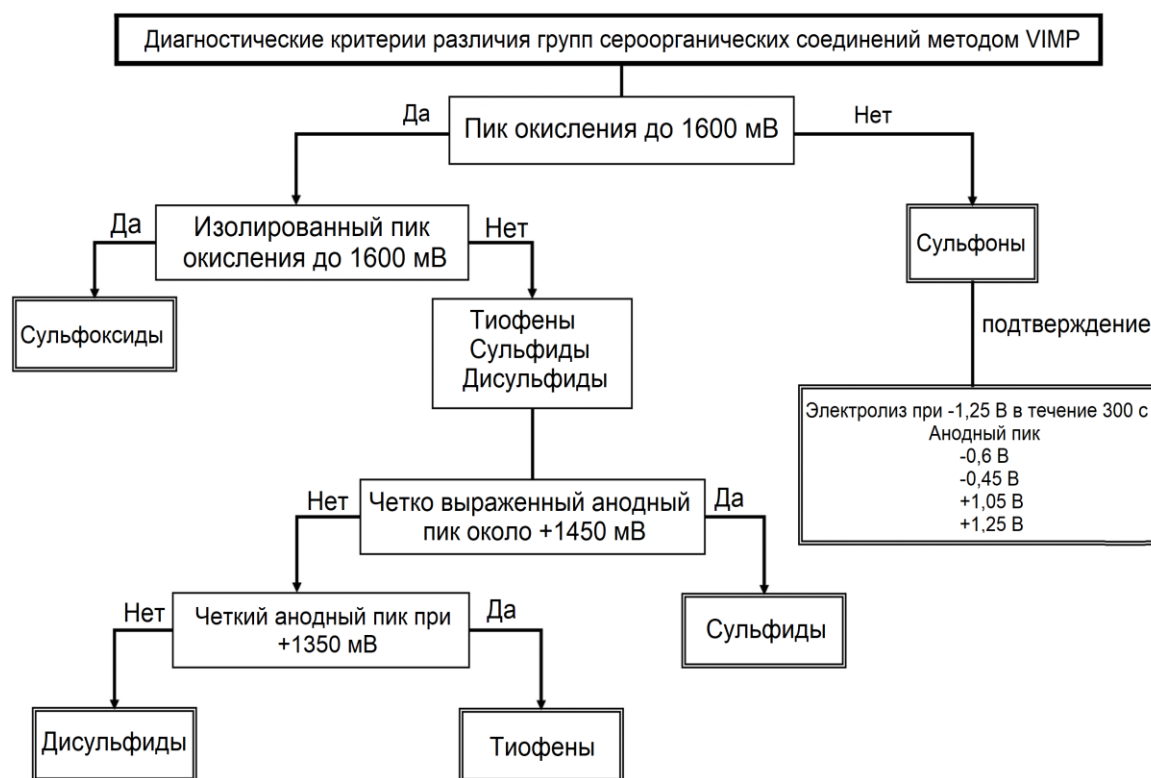


Рис.1.1. Схема диагностических критериев для различия классов сероорганических соединений с использованием метода VIMP [16].

Ранее в работах [23, 24] рассмотрены закономерности поведения металлов платиновой группы в растворах диметилсульфоксида (ДМСО), где было определено, что адсорбция ДМСО из водных растворов на гладких Pt, Pd, а также

Pt/Pt электродах сопровождается глубокими структурными изменениями с образованием прочных хемосорбированных частиц *ДМСО*, ориентированных атомами серы к поверхности Pt-электрода. Авторами [23] также установлено, что при потенциалах выше 0.6 В (относительно обратимого водородного электрода) диметилсульфоксид легко окисляется до диметилсульфона, который десорбируется с поверхности Pt/Pt в объем раствора. Восстановление *ДМСО* до диметилсульфида протекает в две стадии в диапазоне потенциалов адсорбции водорода [24-26]. В работе [27] показано, что на поверхности поликристаллического дискового Pt-электрода в 0.1 М растворе  $H_2SO_4$  в присутствии *ДМСО* (за счет адсорбции его молекул) подавляется процесс образования оксида Pt-O. Расчетным методом функционала плотности показано [27], что модификация поверхностной электронной структуры ограничена атомом Pt, контактирующим непосредственно с атомом S молекулы *ДМСО*. Энергия адсорбции на поверхности Pt (100) составила 108 кДж/моль.

В работах [28, 29] методом лазерной фотоэмиссии установлено, что на первой стадии при взаимодействии молекула *ДМСО* с  $\cdot OH$ -радикалами распадается по C-S связи с образованием короткоживущих радикалов, таких как  $\cdot CH_3$  и аддукта  $CH_3SO(OH)$ . На второй стадии полученный аддукт окисляется на электроде с получением метансульфо кислоты (*МСК*). В работах [30-33] также установлено, что при электроокислении молекулы *ДМСО* на гладком Pt электроде в кислой и щелочной средах происходит также разрыв по C-S связи с образованием диметилсульфона и метансульфо кислоты.

Особый интерес в последнее время представляют самоорганизующихся структуры монослойных пленок на основе тиолов и дисульфидов, адсорбированных на поверхности металлов [34, 35] позволяющие получать превосходного качества гальванические покрытия.

Таким образом, использование современных электрохимических методик исследования в сочетании с методами молекулярной спектроскопии позволяет развить модельные представления о процессах адсорбции на поверхности

твердых электродов как молекул простых веществ [36-43], так и сложных биологических объектов [44,45].

## 1.2. Электрокаталитические свойства платины

Платина благодаря уникальному сочетанию высокой электрокаталитической активности в реакциях анодного окисления неорганических анионов и исключительной коррозионной стойкости находит широкое применение в электросинтезе окислителей. В условиях электросинтеза окислителей строение границы электрод / раствор характеризуется образованием на поверхности металлов платиновой группы плохопроводящих анодных оксидных пленок, обладающих барьерными свойствами, процессами адсорбции разряжающихся анионов, катионов и других компонентов электролита, приводящих к формированию ион-радикальных слоев, в которых также, как и в поверхностном оксиде локализуется часть межфазного скачка потенциала и сильным перенасыщением приэлектродного слоя продуктами электросинтеза. В результате инжектирования электронов металла на поверхностные уровни оксидных пленок, обладающих полупроводниковыми свойствами поверхность анода, приобретает отрицательный заряд, что делает возможным существование на глубоко-окисленной платине, нескольких областей потенциалов нулевого заряда [47, 48].

Важнейшее значение в исследовании адсорбции компонентов электролита, имело использование метода радиоактивных индикаторов [50], благодаря которому были получены прямые доказательства немоного изменения адсорбции компонентов раствора (анионов, катионов, поверхностно-активных веществ) с потенциалом [51]. В работе [51] также получены первые данные по электрохимическому обмену адсорбированных частиц и прочности адсорбционной связи, а также влиянии ее на эффективность анодного синтеза пероксоединений [51].

В табл. 1 приведены формы хемосорбированного кислорода (ХК), образующихся при поляризации на поверхности платинового (Pt) электрода в водных растворах кислот и щелочей [47-58].

Таблица 1

Поверхностные свойства платины в водных растворах кислот и щелочей.

№	Название и формула ХК частицы/оксида на Pt	Возможные электродные реакция на поверхности платинового электрода и потенциалы их образования	Источник литературы
1.	Pt-OH <sub>2ads</sub> (Pt-Pt)- OH <sub>2ads</sub>	$\left. \begin{array}{l} Pt + H_2O \rightarrow Pt - OH_2 \\ Pt - Pt + H_2O \rightarrow (Pt - Pt) - OH_2 \end{array} \right\} 370 \text{ мВ} < E < 850 \text{ мВ}$	[47-52] [53,54]
2.	Pt- OH	$Pt + H_2O \rightarrow Pt - OH + H^+ + e^- \quad E \leq 920 \text{ мВ} \quad (1.III)$	[50-53]
3.	ХК-1 Pt <sub>2</sub> O	$Pt + Pt - OH \rightarrow Pt - O - Pt + H^+ + e^- \quad (1.II)$ $850 \text{ мВ} \leq E \leq 1100 \text{ мВ}$	[47-52] [53,54]
4.	ХК-2 PtO	$Pt - OH_2 \rightarrow Pt - O + 2H^+ + 2e^- \quad (1.IV)$ $Pt - OH \rightarrow Pt - O + H^+ + e^- \quad (1.V)$ $1100 \text{ мВ} \leq E \leq 1400 \text{ мВ}$ $Pt - O - [O] + H_2O \rightarrow Pt - O + O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (1.VI)$ $2200 \text{ мВ} \leq E \leq 2400 \text{ мВ}$	[47-52] [53,54]
5.	Pt- OOH	$Pt - O + H_2O \rightarrow Pt - O - OH + H^+ + e^- \quad (1.VII)$ $2100 \text{ мВ} \leq E \leq 2200 \text{ мВ}$	[50-53]
6.	ХК-3 PtO <sub>2</sub>	$Pt + 2H_2O \rightarrow H_2O - Pt - OH_2 \rightarrow PtO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (1.VIII)$ $Pt + 4H_2O \rightarrow 2PtO_2 \cdot 2H_2O + 4H^+ + 4e^- \quad (1.IX)$ $Pt + 6H_2O \rightarrow 2PtO_2 \cdot 4H_2O + 4H^+ + 4e^- \quad (1.X)$ $1100 \text{ мВ} < E < 1400 \text{ мВ}$ $Pt - O - OH \rightarrow Pt - O - [O] + H^+ + e^- \quad (1.XI)$ $2300 \text{ мВ} \leq E \leq 2600 \text{ мВ}$	[47-52] [53,54]
7.	ХК-4 Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3Pt + 6H_2O \rightarrow Pt_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \quad (1.X)$ $1500 \text{ мВ} \leq E \leq 1600 \text{ мВ}$	[56-59]
8.	ХК-5 PtO <sub>3</sub>	$Pt + 3H_2O \rightarrow PtO_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (1.X)$ $E \leq 1800 \text{ мВ}$	[57-60]

Взаимодействие поверхностных атомов металла Pt с кислородсодержащими частицами (оксидами) приводит к выходу атомов

платины из металлической решетки и замещением их кислородом по механизму "обмена местами" (рис.1.2) описанному в работе [54].

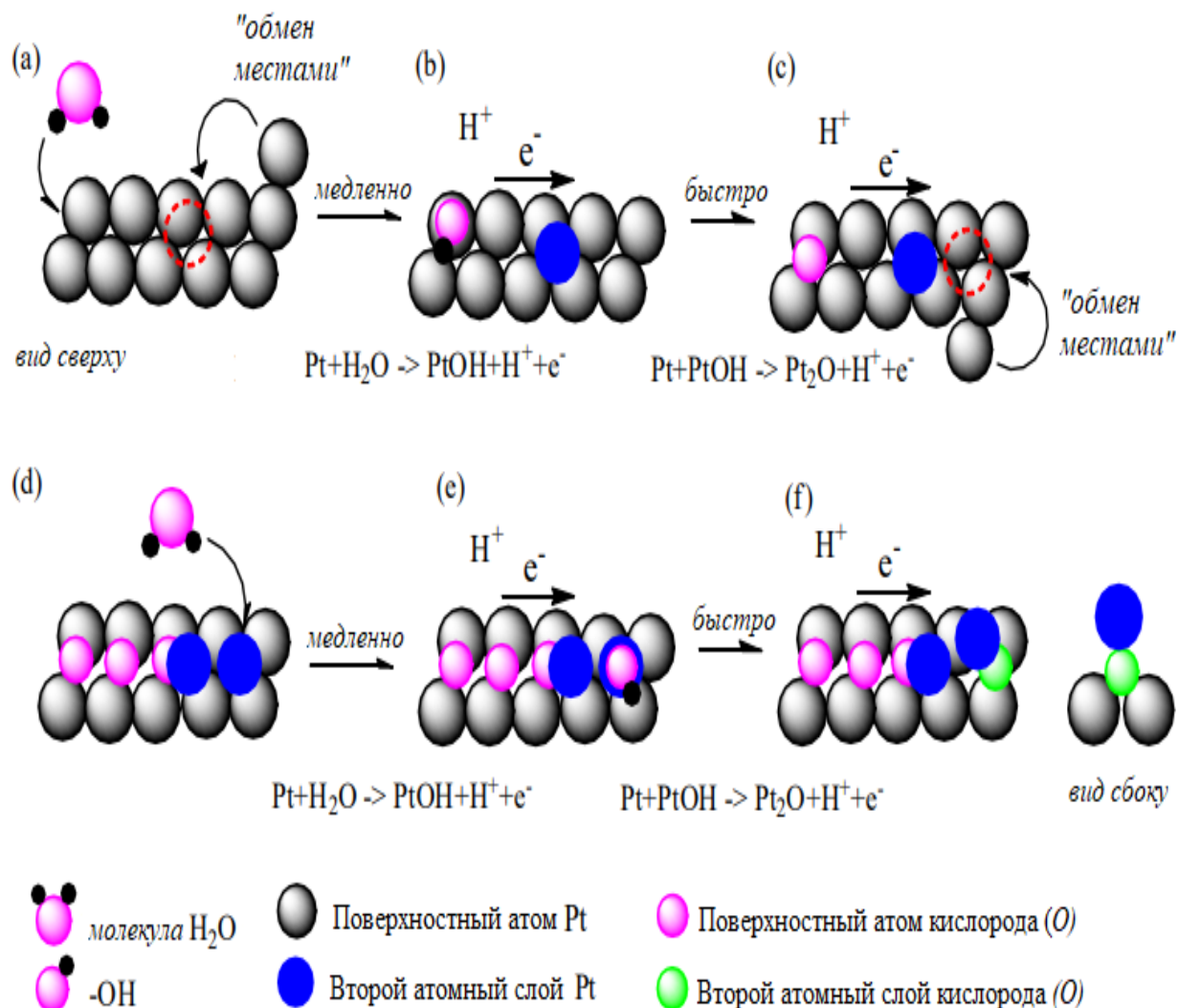


Рис.1.2. Возможный механизм реакции поверхностного окисления на поверхности Pt: (a) - (c) -рост оксида первого слоя; (d) - (f) -рост оксида второго слоя [54].

Практическая важность процессов электросинтеза окислителей создаёт интерес среди исследователей к электрокаталитическим явлениям в широкой области окислительных потенциалов, свойствам образующихся на поверхности металлов анодных оксидных пленок, их заряд и химическая природа определяют адсорбцию компонентов электролита [49, 59, 60].



### 1.3. Характеристика и области применения исследуемых объектов

Объектами электрохимического исследования в данной работе являлись диметилсульфон и метансульфокислота.

В современной электрохимической практике диметилсульфон ( $DMCO_2$ ) благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости, электрохимической устойчивости (в неводной среде) - достаточно хорошо растворяет и ионизирует почти все литиевые соли [19, 21, 61-66]. Поэтому  $DMCO_2$  является широко известным и часто используемым растворителем для получения различных систем электролитов и ионообменных мембран [20, 67-70].

Диметилсульфон и метансульфокислоту ( $MCK$ ) можно рассматривать, как производные серной кислоты. В табл. 2 приведены некоторые физико-химические свойства  $DMCO_2$  и  $MCK$ .

Таблица 2.

Физико-химические характеристики метансульфокислоты и диметилсульфона

№	Наименование параметра	Характеристики исследуемого объекта	
		диметилсульфон или метилсульфонилметан	метансульфоновая кислота или метансульфокислота
1.	Полное название вещества	диметилсульфон или метилсульфонилметан	метансульфоновая кислота или метансульфокислота
2.	Сокращенное обозначение на рус. (на англ.)	$MCM$ ( $MSM$ ) или $DMCO_2$ ( $DMSO_2$ )	$MCK$ ( $MSA$ )
3.	Структурная формула	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
4.	Молекулярная масса (М), г/моль	94,1	96,1
5.	Плотность, $\rho_4^{25}$ , г/см <sup>3</sup>	1.45	1,48 (99 % масс.) 1,35 (70 % масс.)
6.	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	109	20
7.	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	248	167-167.5 (с разложением)
8.	$K_a$ (вода, 20 $^\circ\text{C}$ )	23	$5.45 \cdot 10^{-2}$

Метансульфокислота ( $MCK$ ) – это сильная органическая кислота, константа кислотности ( $K_a$ ) близка по своим значения к минеральным (таких как  $H_2SO_4$ ,

$H_3PO_4$ ,  $HCl$  и  $HNO_3$ ) и характеризуется отсутствием запаха, чрезвычайно низким давлением пара, близким к серной кислоте и является нелетучей кислотой [71-73].

Привлекательными особенностями свойств *МСК* также является: сравнительно небольшая скорость коррозии металлов; отсутствие окислительных свойств; хорошая растворимость в воде (в любых пропорциях) и в полярных органических растворителях [73]. Метансульфокислота образует водорастворимые соли - метансульфонаты (рис.1.3) практически со многими металлами из периодической системы им. Д.И. Менделеева [72, 73].

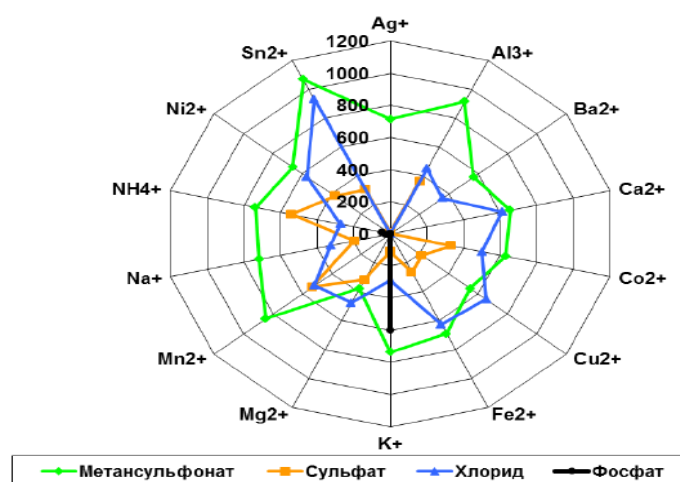


Рис.1.3. Диаграмма растворимости солей  $CH_3SO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  и  $PO_4^{3-}$  в воде (при н.у.) [73].

С экологической точки зрения, *МСК* в сравнении с другими кислотами обладает такими привлекательными свойствами, как: низкая токсичность, биоразлагаемость, в природной среде разрушается с образованием диоксидов серы и углерода, и является частью цикла круговорота серы в природе [73-80].

Ниже приведены некоторые примеры использования *МСК* в: нефтехимическом синтезе, фармацевтике и электрохимии.

В нефтехимическом синтезе метансульфокислота используется в качестве катализатора в таких реакциях как: алкилирование, ацилирование, конденсации, нитрование, нитрозирование, сульфирование, полимеризации олефинов, циклизации, этерификации [73, 82-88]. Со многими органическими кислотами и спиртами *МСК* может образовывать сложные эфиры - мезилата [73, 81].

*МСК* применяется в качестве активного компонента ПАВ в моющих средствах [72, 73] бытовой химии, и позволяет удалять различные солевые отложения кальция и магния, а также сложные жировые отложения при чистке металлических труб [73].

Известны работы [73, 89-91] в которых *МСК* применяется для получения современных функциональных композиционных материалов: ионных жидкостей, катализаторов, нанопорошков, мембран и др.

Предложенный в работе [89] катализатор *PPMA* (пятиокиси фосфорометансульфокислоты) в качестве сшивающего агента (рис.1.4) ионообменных полисульфоновых (*SPSF*) мембран (используемых в топливных элементах), позволил снизить водопоглощение и повысить стабильность размеров пор.

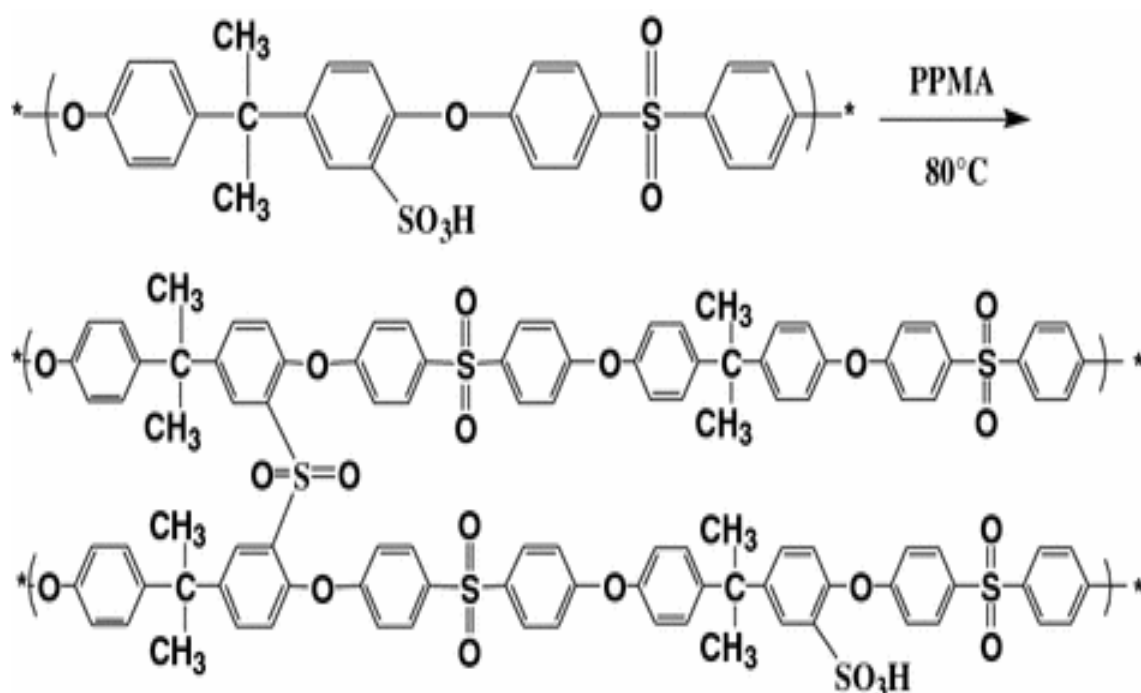


Рис.1.4. Сшивание *SPSF* по *PPMA* ( $CH_3SO_3H/P_2O_5$ )

Авторами [91] обнаружено, что введение *МСК* в хитозановую матрицу обеспечивает улучшение термостабильности, механических свойств и протонной проводимости, что делает использование таких электролитных мембран в топливных элементах более привлекательным и эффективными, чем современный уровень техники (*Nafion*).

Метансульфокислота используется в фармацевтике в качестве катализатора [73], ингредиента (растворителя) и в синтезе сложных эфиров – мезилатов [92-94] при получении различных лекарственных средств.

Применение в электрохимии. МСК обладает достаточно хорошей протонной проводимостью в водных средах (табл.3), что позволяет её использовать в электролит в электрохимических процессах [71, 73].

Таблица 3.

Эквивалентные значения проводимости водных растворов некоторых кислот представлены в  $S_m \cdot \text{см} / \text{моль}$  [73].

Кислота	Концентрация, Н (моль-экв/л)					
	2 н	1 н	0.5 н	0.1 н	0.05 н	0.01 н
<i>HCl</i>	-	346.11	373.53	403.63	412.12	421.80
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	413.84	444.88	464.12	529.08	572.76	699.40
<i>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</i>	232.97	299.60	336.47	372.74	381.76	391.78
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H</i>	200.30	276.95	320.79	364.36	373.27	384.16
<i>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>H</i>	187.96	268.06	314.88	361.26	370.65	382.20

Франк Уоли совместно с коллегами [95] предложили схему применения электролитов на основе МСК, для получения широкого спектра покрытий и различных материалов, включая металлы, сплавы, пленки из пористого оксида металла, проводящих полимеров и многих других композитов (рис.1.5). Данная схема была дополнена актуальными литературными ссылками [96-128].

Вышеперечисленные преимущества, открывает широкие перспективы и возможности для получения электролитов на основе метансульфокислоты и её фторпроизводных солей ( $CF_3SO_3Li$ ,  $(CF_3SO_2)_2NLi$  и др.) [71, 129-131], широко используемых при создании современных материалов для аккумуляторных батарей, сенсоров, солнечных панелей, топливных элементов и т.д. [132-141].

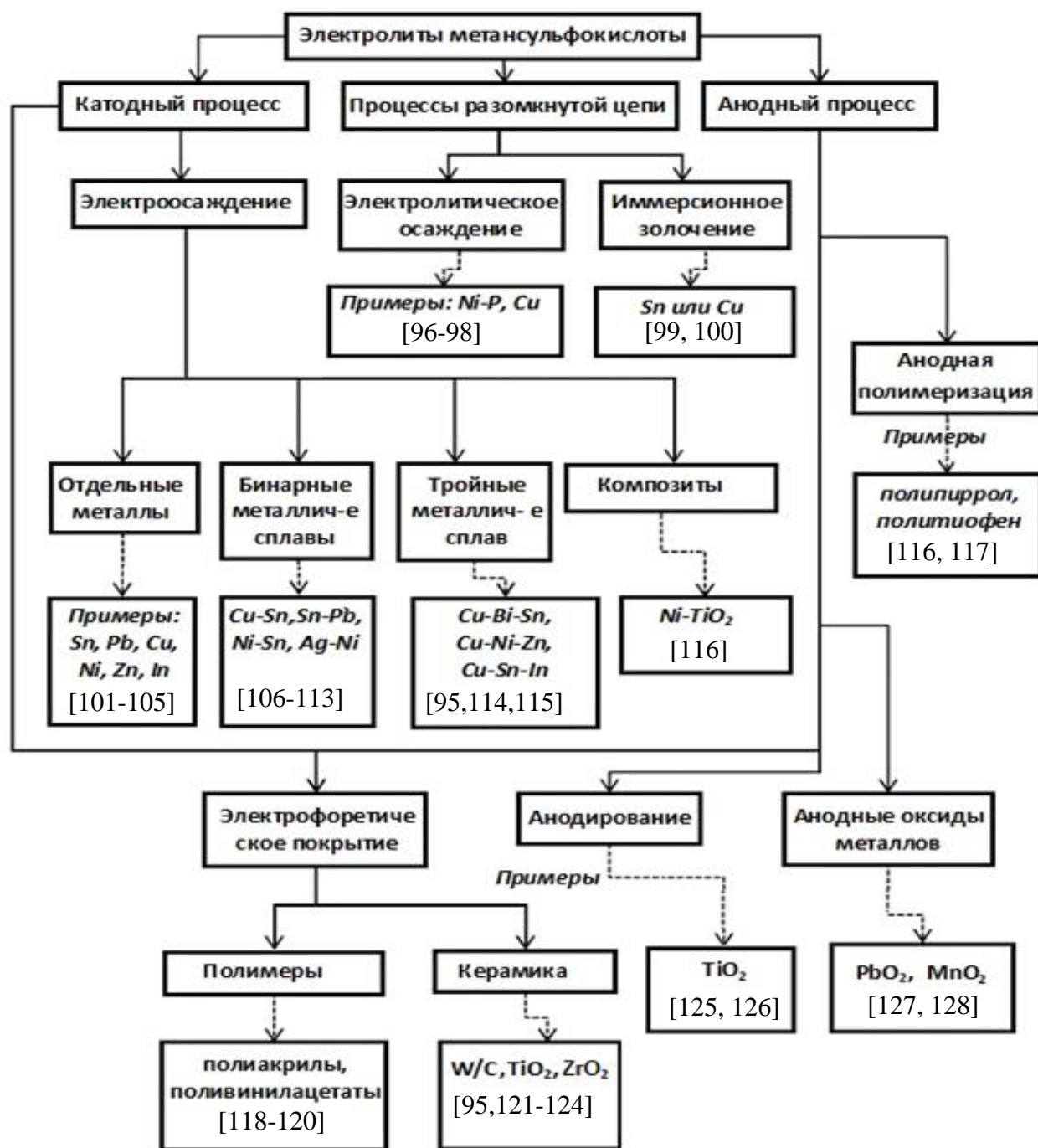


Рис.1.5. Схема использования электролитных систем на основе метансульфокислоты для получения различных покрытий металлов, материалов и пленок.

### Выводы к главе 1

1) Исследование электродных процессов в растворах сероорганических соединений на твердых электродах позволяют разрабатывать новые методы

синтеза современных функциональных материалов и новые вольтамперометрические методы анализ.

2) Теоретические сведения об электродных процессах на поверхности платинового электрода, позволяют наиболее качественно объяснить механизмы предполагаемых электродных реакций.

3) Приведенные данные в литературном обзоре, свидетельствуют о том, что вольтамперометрическое исследование диметилсульфона и метансульфокислоты имеет фундаментальное и практическое значение.

4) Метансульфокислота может быть одновременно использована в качестве растворителя и электролита, что может упростить процессы электросинтеза некоторых органических и неорганических соединений.

## Глава 2. Методика эксперимента

Совершенствование существующих электрохимических процессов, создание новых технологий, комплексная автоматизация процессов требует прочных знаний и навыков при использовании различных методов электрохимических измерений и приборов. В данном разделе представлены данные об исходных реактивах и материалах, а также основного и вспомогательного электрохимического оборудования использованных для успешного выполнения всех поставленных задач в работе. Приведены методики препаративного электролиза и способы получения веществ.

### 2.1. Исходные реактивы и материалы

В табл. 4 приведены основные химические реактивы и вспомогательные материалы использованных при выполнении научно-исследовательской работы.

Таблица 4.

Основные используемые реактивы и материалы

№	Наименование	Формула	Марка / Фирма производитель
1.	Диметилсульфон	$CH_3-S(O)_2-CH_3$	Aldrich
2.	Гидроксид натрия	$NaOH$	х.ч., ООО «Вектон»
3.	Метансульфокислота		Синтезирована электрохимическим способом
4.	Метансульфокислота	$CH_3 S(O)_2-OH$	98 % масс. марка Alfa Aesar, производитель -Merc
5.	Метансульфокислота		марка MSA-70 производитель -BASF
6.	Метансульфокислота		MSA-100 производитель -BASF
7.	Мембрана катионитовая	$M\Phi-4CK$	ООО «Пластомер»
		$MK-40$	Кафедра Электрохимии, КубГУ
8.	Мембрана анионитовая	$MA-40$	
9.	Серная кислота	$H_2SO_4$	о.с.ч, «11-5» ГОСТ 14262-78
10.	Этанол	$C_2H_5OH$	мед.
11.	Целлюлоза	$[C_6H_{11}O_5]_n$	Filtrak

## 2.2. Основное и вспомогательное электрохимическое оборудование

Исследование электрокаталитических процессов в растворах диметилсульфона и метансульфонокислоты проводилось методом вольтамперометрии на автоматизированном потенциостате-гальваностате IPC-Pro MF (НТФ «Вольта», Россия) с использованием электрохимической установки, состоящей из трехэлектродной электрохимической ячейки объемом 100.0 мл с разделенными керамической диафрагмой со стеклянным шлифом анодным и катодным отделениями (рис.2.1).

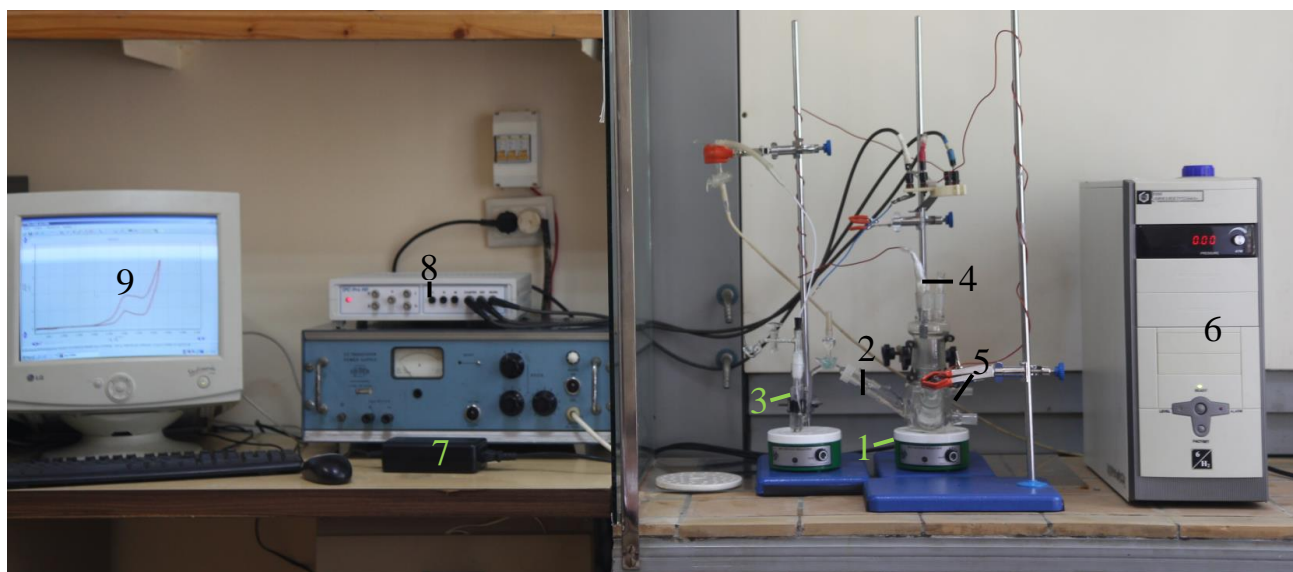


Рис.2.1. Электрохимическая установка для проведения вольтамперометрических измерений: 1- трехэлектродная ячейка: 2 – солевой мостик; 3- обратимый водородный электрод сравнения; 4- рабочий электрод; 5- вспомогательный электрод; 6 – генератор водорода ГВЧ-6; 7- АЦП; 8- потенциостат IPC – ProMF с подключенным 7- персональный компьютер со встроенной программой.

Рабочим и вспомогательным электродами служила гладкая платина (Pt), а электродом сравнения - обратимый водородный электрод в том же растворе (о.в.э) (Pt,  $H_2/H^+$ ). Все потенциалы в работе приведены по шкале относительно обратимого водородного электрода сравнения. Водород со степенью чистоты 99.9999 получали с помощью генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Электрод сравнения, присоединенный к ячейке с помощью электролитического мостика, подводится непосредственно к рабочему электроду через капилляр



Луггина. Для исключения попадания молекулярного кислорода из атмосферы в исследуемый раствор, продуваемый инертный газ (аргон) из ячейки выводили через водяной гидравлический затвор.

Результаты электрохимического эксперимента напрямую зависят от чистоты применяемых электродов и электролитов, так как различные виды примеси, накапливаясь на границе раздела фаз электрод/электролит - существенно искажают закономерности протекания на этой границе процессов. Поэтому в работе использовались реактивы высокой химической чистоты, а сами растворы готовились на бидистиллированной и деионированной воде. При необходимости используемые исходные вещества (табл.4) подвергались дополнительной очистке путем перекристаллизации или вакуумной перегонки.

### 2.3. Методика препаративного электролиза

Препаративный электролиз осуществляли в диафрагменном электролизере (рис.2.2) с разделением анодного и катодного отделений. В качестве диафрагмы использованы катионитовые мембраны марок МФ-4СК или МК-40 (ОАО «Пластполимер»). Анодом и катодом служила платиновый электрод платина в виде пластины (рис. 2.3), с видимой поверхностью 2-8 см<sup>2</sup>. Температуру при проведении препаративного электролиза поддерживали с помощью водяной рубашки.

Определение выхода по току ( $B_T$ ) как по массе продукта, так и по количеству электричества, рассчитывали по формулам (2.21) и (2.22):

$$B_T = \frac{m_D \cdot 100}{m_T}, \% \quad (2.1),$$

$$B_T = \frac{Q_{\text{практ.}}}{Q_{\text{теор.}}} \cdot 100\% \quad (2.2),$$

где,  $m_T$  и  $m_D$  – теоретическая и действительная масса вещества, соответственно полученные теоритическим расчетом после электролиза, г;  $Q_{\text{теор}}$  и  $Q_{\text{практ}}$  - теоретическое и фактически пропущенное количество электричества, А\*ч, %.

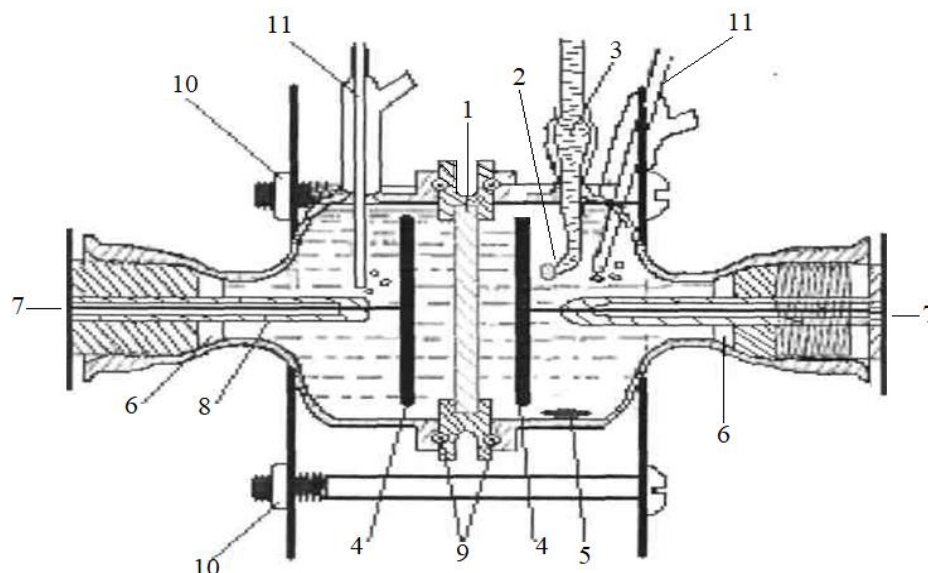


Рис. 2.2. Схема ячейки для проведения препаративного электролиза при контролируемом потенциале. 1 - диафрагма (мембрана); 2 - диск из пористого стекла; 3 – солевой мост к электроду сравнения; 4 – Pt электроды; 5 - магнитная мешалка из тефлона; 6 – прокладки из тефлона; 7 - закручивающиеся пробки из тефлона; 8 – стеклянная (тефлоновая) трубка; 9 - притертые поверхности; 10 - зажимные винты; 11 – газоотводные трубка.

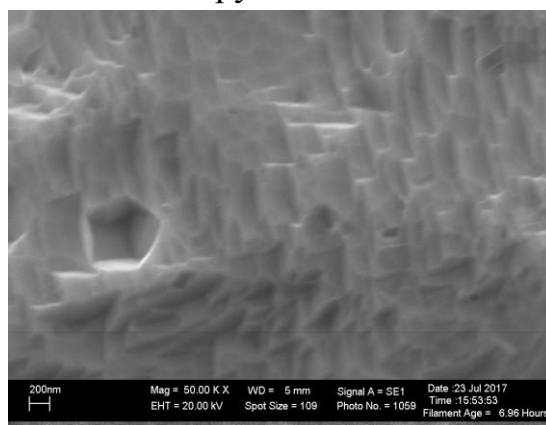


Рис.2.3. Изображение СЭМ поверхности гладкого платинового электрода, используемого в препаративном электролизе.

Подготовка ионитовых мембран. В качестве катионитовой мембраны использовали мембрану МА-40, МК-40 и перфторированную сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК.

Существенное влияние на чистоту конечного продукта в процессе электросинтеза (электролиза) оказывает правильная подготовка ионитовых

мембран. Поэтому перед подготовкой к электролизу, поверхность мембраны вначале обезжиривали в четыреххлористым углеродом ( $CCl_4$ ), затем в течение 5-6 ч. выдерживали в этиловом спирте. Далее обработанные мембраны в течение суток выдерживали сначала в насыщенном в растворе хлористого натрия ( $NaCl$ ), а затем в растворах, содержащих 100 и 30 г/л  $NaCl$ . После этапов - обезжиривания и солевой обработки, используемые мембраны в течение двух дней отмачивали в бидистиллированной и деионизированной воде. В дальнейшем обработанные вначале катионитовые мембраны выдерживали в 10%-ном растворе  $HCl$ , затем 10%-ной щелочным раствором  $NaOH$  и отмывали дистиллированной водой и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Обработанные мембраны хранили в бидистиллированной воде, или в фоновом растворе, используемом в последующей работе [142-146].

#### **2.4. Методика электросинтеза метансульфокислоты из диметилсульфона**

В анодное отделение диафрагменного электролизера с мембраной МК-40 (МА-40) помещали раствор, содержащий 50 мл 0.1 М  $H_2SO_4$  и 0.1-0.15 М диметилсульфона, а в катодном отделении помещали только 0.1 М раствор  $H_2SO_4$ . Анодом ( $S=4 \text{ см}^2$ ) и катодом служила платина. Электролиз проводили при плотностях анодного тока 0.1-0.3 А/см<sup>2</sup> в течении 32 часов. Концентрация метансульфокислоты определяли методом кислотно-основного титрования. Выходы продуктов представлены в разделе 4.3. *Анализ продуктов электрохимического окисления диметилсульфона.*

#### **2.5. Методика электросинтеза диметилдисульфона**

Пример.1. Электролиз проводили, в анодном отделении в диафрагменном электролизере с перфторированной катионитовой мембраной МФ-4СК, анодом служила платина, с площадью  $S=4 \text{ см}^2$ , а катодом – графит (С). Электролизу подвергали в 0.2-0.8 М водные растворы  $DMCO_2$  в 0.1 М растворе  $H_2SO_4$  при плотностях анодного тока 0.01-0.03 А/см<sup>2</sup> в течении 32 часов. После завершения электролиза определяли концентрацию кислоты в анолите методом кислотно-основного титрования. Далее анолите выпаривали при температуре 70-80°C и

охлаждали (до 4<sup>0</sup>С). Выделенные кристаллы из раствора анолита определяли гравиметрическим способом. Выходы продуктов представлены в разделе 4.3. *Анализ продуктов электрохимического окисления диметилсульфона.*

Пример.2. Сущность электроокисления диметилсульфона в щелочной среде состоит в том, что электролизу подвергали водные растворы содержащий в анодном отделении диафрагменного электролизера 50 мл 0.1 М *NaOH* и 0.1-0.8 М *DMCO*<sub>2</sub>, в пределах плотностей анодного тока 0.1-0.2 А/см<sup>2</sup> в течении 32 часов. Для разделения использована катионитовая мембрана марки – МФ-4СК. В катодное отделение также помещали 0.1М раствор *NaOH*. Анодом служила платина, S=2 см<sup>2</sup>, а катодом - графит. По окончании электролиза раствор анолита охлаждали до T=5-8<sup>0</sup>С до выделения кристаллов *CH*<sub>3</sub>*S(O)*<sub>2</sub>-*S(O)*<sub>2</sub>*CH*<sub>3</sub>. Образовавшиеся кристаллы промывали холодной дистиллированной водой до нейтральной рН=7, затем их высушивали в эксикаторе над концентрированной серной кислотой и взвешивали на лабораторных весах. Выходы продуктов представлены в разделе 4.3. *Анализ продуктов электрохимического окисления диметилсульфона*

## **2.6. Методика электросинтеза диметилполисульфида**

Электровосстановление диметилсульфона было проведено, в катодном отделении диафрагменного электролизера при плотности тока 0.1 А/см<sup>2</sup>. Катодом служила платина, S=2 см<sup>2</sup>. По окончании электролиза (после 16 часов) на поверхности *Pt* катода было выделено покрытие в виде черной пленки, подверженной окислению на воздухе. Физико-химический анализ продукта представлен в разделе 4.4. *Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде.*

## **2.7. Методика электросинтеза диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата) из метансульфокислоты**

Электрохимический синтез диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата) проводили в анодном отделении диафрагменного электролизера при потенциалах 2.2 и 3.0 В, в концентрированном 10.0 М растворе

метансульфокислоты. Анод и катодом служила платина. В катодном отделении электролитом служил 10.0 М раствор  $CH_3SO_3H$ . По окончании электролиза, раствор анолита охлаждали до  $T=-14^{\circ}C$ . Выделенное вещество высушивали в эксикаторе над концентрированной серной кислотой и затем взвешивали на лабораторных аналитических весах. Выходы продукта представлены в разделе 5.2. *Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты*

## **2.8. Методика модифицирования целлюлозы**

*Приготовление растворов целлюлозы.* В химической колбе предварительно механически измельченную исходную целлюлозу (до 1-3 мм) подвергали растворению в 10.0 и 15.0 М растворах метансульфокислоты (*МСК*). Процесс растворения целлюлозы проводили при комнатной температуре ( $T=20-25^{\circ}C$ ) и атмосферном давлении путем интенсивного перемешивания (1500 об/мин) с помощью магнитной мешалки в течение 5-10 минут. Наиболее полное растворение целлюлозы наблюдается лишь в 15.0 М растворе *МСК*, при этом происходит окрашивание раствора в коричневый цвет, обусловленное появлением хромофоров - продукты дегидратации целлюлозы. Для исследования были приготовлены растворы *МСК* с концентрацией целлюлозы от 1 до 100 г/л.

*Очистка продуктов.* Раствор содержащий 0.01-0.1 г/мл целлюлозы в 10.0 М растворах метансульфокислоты подвергали электрохимической очистке в анодном отделении диафрагменного электролизера с катионитовой мембраной марки МФ-4СК в течении 8 часов на платиновом электроде ( $S=8\text{ см}^2$ ) при плотностях анодного тока 0.005-0.01 А/см<sup>2</sup>. Катодом служил графит ( $S=8\text{ см}^2$ ). По окончании очистки анолит, содержащий раствор очищенной целлюлозы, отделяют на керамическом фильтре от фонового электролита трехкратным промыванием дистиллированной водой, а затем высушивают при температуре 70-80<sup>o</sup>C. Выделение продуктов целлюлозы из концентрированных растворов *МСК*, после электролиза осуществляли путем нейтрализации растворов цели в присутствии NaOH. Далее полученный раствор (жидкая фаза) выпаривали при  $T=100-115\text{ }^{\circ}C$  до выделения смеси сухого остатка - метансульфоната натрия

( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ) и водорастворимого биоуглевода, путем его перекристаллизации в этиловом спирте (96 % масс.). Полученный раствор пропускали через нутч-фильтр, где в результате на фильтре отделяли соль -  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ , а затем фильтрат выпаривали и высушивали при  $T = 50-60^\circ\text{C}$ . Оставшийся нерастворимый твердый остаток целлюлозы из раствора *МСК* также вначале нейтрализовали щелочным раствором гидроксида натрия, затем тщательно отмывали бидистиллированной водой и высушивали при  $50-60^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу.

Размер частиц полученной МКЦ составляет 1-10 мкм. Средняя степень полимеризации ( $\text{СП}_{\text{cp}}$ ) микрокристаллической целлюлозы определенная вискозиметрическим методом составила 54-114. Размер частиц полученной НКЦ составляли менее 50 нм. Средняя степень полимеризации ( $\text{СП}_{\text{cp}}$ ) равна 20-50.

Выходы продуктов кислотного гидролиза целлюлозы представлены в разделе 5.4. *Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфоукислоты.*

### **2.9. Методика анодного окисления целлюлозы**

Сущность электрохимического модифицирования целлюлозы заключается в том, что электролизу подвергали раствор содержащий 0.01-0.1 г/мл целлюлозы ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub> в 10.0 М растворе *МСК* в течении 8 часов на платиновом электроде ( $S=4 \text{ см}^2$ ) при контролируемой плотности тока  $0.1 \text{ А/см}^2$  в анодном отделении диафрагменного электролизера с катионитовой мембраной марки МК-40 в течении 16 часов. Катодом служил графит ( $S=4 \text{ см}^2$ ). По окончании электролиза анолит, содержащий раствор окисленной целлюлозы, отделяли от фонового электролита на керамическом фильтре, трехкратным промыванием дистиллированной водой, а затем высушивали при температуре  $50-60^\circ\text{C}$ . Выход продукта приведен в разделе 5.5. *Анодное окисление целлюлозы в растворах метансульфоукислоты*

### Глава 3. Методы исследования

Для получения информации о многообразных электродных процессах, протекающих в растворах метансульфокислоты были использованы циклическая и импульсная вольтамперометрии (IPC Pro MF фирмы ООО «НТФ Вольта»).

Образовавшиеся промежуточные и конечные продукты исследовали методами рентгенофазового анализа (Empirian фирмы PANalytical B.V. и XRD-7000S фирмы Shimadzu Corp.), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-800 HS фирмы Shimadzu Corp.); спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (AVANCE III 500MHz фирмы Bruker), цифровой сканирующей электронной микроскопии (SEM LEO-420), ИК-спектроскопии (Nicolet 6700 фирмы Thermo Scientific и VERTEX70 фирмы Bruker), спектроскопии комбинационного рассеяния (спектральный комплекс DXR Smart Raman Research фирмы Thermo Scientific и конфокальный КР-спектрометр – микроскоп SENTERRA 785 фирмы Bruker-Optics GmbH), хромато-масс-спектрометрии (ГХ Маэстро 7820А с детектором Agilent 5975 фирмы Agilent Technologies). Количественное содержание веществ определялось методами гравиметрии, кислотно-основного титрования и капиллярного электрофореза (Капель-105М фирмы ГК «Люмэкс»).

Данные методы использовались для экспериментального определения состава продуктов после препаративного электролиза в растворах диметилсульфона и метансульфокислоты, а также установление основных закономерностей электродных процессов на платиновом электроде, как в разбавленных и концентрированных растворах метансульфокислоты, так и в присутствии других органических соединений (этанола и целлюлозы).

#### 3.1. Методы вольтамперометрии

В основе метода вольтамперометрии лежит зависимость поляризационного тока от напряжения, которая позволяет получать ценную информация о механизме электродного процесса и его кинетических закономерностях. Ниже

приведены методики снятия кривых заряжения, потенциодинамических, стационарных и адсорбционных кривых [3,6, 147-151].

### 3.1.1. Методика снятия кривых заряжения

Метод кривых заряжения основан на том, что к поверхности электрода подводится некоторое количество электричества  $Q$  и измеряется зависимость потенциала от подведенного количества электричества. Данный метод также называют гальваностатическим методом или хронопотенциометрией, а соответственно гальваностатическими кривые или хронопотенциограммы - кривыми заряжения [147, 148]. Кривая заряжения *Pt* электрода в 0.5 М раствора серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) в области потенциалов 0.03 – 1.6 В имеет 3 участка, которые описывают: *I*- область адсорбции/десорбции водорода (0.05-0.4 В); *II* – область двойного электрического слоя (*ДЭС*); *III* – область адсорбции/десорбции кислородсодержащих частиц [148].

По длине водородного участка кривой заряжения определяют количество электричества, пошедшее на снятие всего адсорбционного водорода ( $Q$ ), и затем зная количество электричества ( $q$ ), идущее на ионизацию водорода с поверхности 1 см<sup>2</sup> гладкой платины ( $1,31 \cdot 10^{15}$  атомов платины или 210 мкКл/см<sup>2</sup>), по соотношениям (3.1) и (3.2) определяют истинную поверхность ( $S_{ист.}$ ) и фактор шероховатости ( $f$ ) электрода [6, 150]:

$$S_{ист.} = \frac{Q}{q} \quad (3.1)$$

$$f = \frac{S_{ист.}}{S_{геом.}} \quad (3.2)$$

Длина водородного участка определяется экстраполяцией двойнослойного участка на ось абсцисс. Рабочий электрод имел геометрическую площадь ( $S_{геом.}$ ) - 0.016 см<sup>2</sup>, а фактор шероховатости ( $f$ ) - 1.25. Истинная поверхность ( $S_{ист.}$ ) рабочего *Pt* электрода, определенная методом адсорбции/десорбции водорода в гальваностатическом режиме составила 0.02 см<sup>2</sup>. Значения силы тока ( $I$ , мА) на вольтамперометрических кривых в плотность тока ( $j$ , мА/см<sup>2</sup>) провели с учетом истинной поверхности рабочего электрода (0.016 см<sup>2</sup>).



### 3.1.2. Методика снятия потенциодинамических кривых

Потенциодинамические измерения зависимости плотности тока ( $j$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )- от потенциала ( $E$ , В) выполнены с использованием потенциостата *IPC Pro MF*. Скорость развертки потенциала составляла 0.05-0.1 В/с.

Отношение анодного и катодного пиков на потенциодинамических кривых дает ценные сведения о стабильности продукта электронного переноса, и при наличии химического процесса оно становится меньше единицы. Чувствительность метода к медленной химической реакции снижается с увеличением скорости развертки потенциала. Вторичное и многократное циклирование приводит к появлению на вольтамперограммах новых анодных и катодных пиков тока, свидетельствуют об электрохимической активности вторичных продуктов химических реакций, что открывает дополнительные возможности для анализа механизма электродных процессов [6, 148]. При необратимости электрохимической стадии ширина пиков и разность их потенциалов существенно отличаются от обратимого процесса и отклонения по мере увеличения скорости развертки потенциала возрастают [149].

В целях получения воспроизводимых результатов измерения, проводилась первичная предобработка поверхности рабочего – платинового (Pt) электрода, включавшая этапы промывания, анодной и катодной поляризации ( $j = 25\text{-}30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) в растворе 0.5 М серной кислоты. Омическое падение напряжения на ячейку в потенциостатическом режиме регулировалось, путем использования IR-компенсации методом положительной обратной связи.

Поверхность рабочего платинового электрода очищалась методом ультразвуковой очистки, полировалось с использованием алмазной полировальной подушечки и затем многократно промывалось в бидистиллированной водой. При подготовке к эксперименту, используемый рабочий Pt электрод поляризовался в объеме 50.0 мл фонового раствора 1,0 М серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) при плотности тока 0.02-0.03  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Описанные процедуры проводились, перед каждым измерением. При необходимости

электрохимическую ячейку, электроды и посуду промывали горячей концентрированной серной кислотой, дистиллированной водой и затем ополаскивали бидистиллированной и деионизированной водой. Контроль степени чистоты электрохимической ячейки, электродов и бидистиллированной воды, проводили по исчезновению максимума в двойнослойной области на потенциодинамической кривой  $Pt$  электрода в 0.5 М растворе  $H_2SO_4$ .

### 3.1.3. Методика снятия стационарных поляризационных кривых.

Методика снятия стационарных поляризационных измерений основывалось на том, что на рабочий электрод задавали значение катодного (или анодного) потенциала относительно электрода сравнения и фиксировали не меняющееся во времени значения постоянного тока ( $I$ ,  $mA$ ). Последнее пересчитывали в плотность тока ( $j$ ,  $mA/cm^2$ ) с учетом истинной поверхности электрода ( $S$ ,  $cm^2$ ) по формуле (3.4). Затем строили графические зависимости в координатах  $\eta - \lg(j)$ , по которым определяли значения тангенса наклона ( $b$ ) из уравнения Тафеля (3.5).

$$j = I / S \quad (3.4); \quad \eta = a + b \lg |j_0| \quad (3.5),$$

где  $\eta$  - активационный барьер (перенапряжение), необходимый для протекания электрохимической реакции;  $a$ - константа, определяемая природой электродного материала. Физическим смысл тангенса угла наклона  $b$  – коэффициент, используется для оценки скорости электрохимической реакции [6, 147, 149]. Физический смысл плотность тока обмена ( $j_0$ ) из уравнения Батлера – Фольмера (3.6) является мерой для определения константа скорости электродной реакции (обратимости) при равновесном потенциале:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \right] \quad (3.6),$$

где  $j_0$ - плотность тока обмена,  $A/m^2$ ;  $z$  - количество электронов, участвующих в электродной реакции;  $F$ - постоянная Фарадея ( $26.8 A \cdot ч = 96500$  Кл/моль);  $\eta$  - перенапряжение активации, определяется как  $\eta = E - E_{eq}$ ;  $E$ - электродный потенциал,

$V$ ;  $E_{eq}$  - равновесный потенциал,  $V$ ;  $R$  - универсальная газовая постоянная (8.31446261815324 Дж/(моль·К);  $T$  - абсолютная температура, К;  $\alpha$  - коэффициент переноса заряда.

В случаях, когда катодное перенапряжение в электрохимической реакции становится большим ( $\eta_k \gg RT / nF$ ), чем анодное, то уравнение Батлера – Фольмера по форме совпадает с уравнением Тафеля и принимает вид (3.7):

$$\eta_k = -\frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln j_k \quad (3.7);$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  определяемые из соотношений (3.8 и 3.9):

$$a = -\frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln j_0 \quad (3.8); \quad b = \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (3.9);$$

Коэффициенты переноса заряда ( $\alpha$  или  $\beta$ ), характеризует долю энергии электрического поля ДЭС, действующую на прямую реакцию. При  $\alpha=0$  (или  $\beta=0$ ) полагается, что нет влияния изменения электродного потенциала на высоту барьера,  $\alpha=1$  (или  $\beta=1$ ) означает, что изменение электродного потенциала вызывает эквивалентное изменение высоты барьера. Значения  $\alpha$  используют для оценки катодного процесса, а  $\beta$  – анодного процесса

Определяемые коэффициенты значения тока обмена ( $j_0$ ) и переноса заряда ( $\alpha$  и  $\beta$ ) являются важными кинетическими параметрами, характеризующие электрохимическую кинетику и механизмы электродных реакций.

### 3.1.4. Методика исследования адсорбции

Исследование процессов адсорбции на поверхности Pt электрода проводили методом адсорбционного вытеснения. Степень заполнения поверхности органической компонентой может быть оценена на основании величины пропущенного заряда при десорбции водорода / кислородсодержащих частиц. Эта величина закономерно изменяется при вытеснении водорода/кислородсодержащих из адсорбционного слоя органической компонентой [3,6,148-151]. Для получения воспроизводимых результатов рабочий электрод

предварительно подвергали многократному циклированию в растворе фона, после чего стабилизировали при исходном потенциале 0.03 В. Для того чтобы предотвратить участие в электродном процессе молекулярного кислорода, через исследуемый раствор продувался инертный газ (аргон).

Предельное значение количество электричества ( $Q$ ) определялось путем интегрирования участков вольтамперограмм (3.10 и 3.11) в области потенциалов 0.03-0.4 и 1.2-0.4 В, полученных в импульсном режиме со скоростью развертки потенциала ( $v$ ) 1.0 В/с. Мерой адсорбции частиц служила степень заполнения ( $\theta$ ), определенная по соотношениям (3.12 и 3.13):

$$Q = j \cdot t = \frac{I \cdot t}{S} \quad (3.10), \quad Q = \frac{1}{v} \int_{E_2}^{E_1} IdE \quad (3.11)$$

$$\theta_H^{s-6a} = \frac{Q_H - Q_H^{s-6a}}{Q_H} \quad (3.12); \quad \theta_O^{s-6a} = \frac{Q_O - Q_O^{s-6a}}{Q_O} \quad (3.13),$$

где  $Q_H, Q_O$  и  $Q_H^{s-6a}, Q_O^{s-6a}$  – количество электричества (Кл), затрачиваемое на адсорбцию / десорбцию водорода и кислородсодержащих частиц в фоновом растворе и в присутствии диметилсульфона ( $DMCO_2$ ), соответственно.

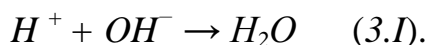
### 3.2. Методы количественного анализа

Методика проведения капиллярного электрофореза. Система капиллярного электрофореза Капель-105М (ГК «ЛЮМЭКС», РФ) использована для количественного анализа метансульфокислоты и низкомолекулярных углеводов по методикам, описанным в работе [152]. В таблице 5 приведены все основные характеристики режима работы системы капиллярного электрофореза, использованного при анализе метансульфонат-аниона.

Режим работы на Капель-105 для анализа метансульфонат-аниона

Буфер	5 мМ CrO <sub>3</sub> , 20 мМ ДЭА, 1.65 мМ ЦТАБ
Проба	Модельный раствор МСК
Капилляр	$L_{эфф}/L_{общ} = 50$ см, ID = 75 мкм
Ввод пробы	300 мбар <sup>х</sup> с
Напряжение	-17 кВ
Детектирование	364 нм, косвенное
Температура	20 °С

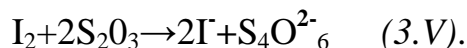
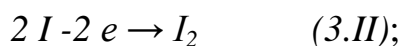
Методика кислотно-основного титрования. Кислотно-основное титрование — метод определения концентрации кислот (оснований), основанный на реакции их нейтрализации (3.I):



Предпосылками для постановки методики послужило то, что кислотно-основное титрование применяется для определения функциональных групп органических соединений (карбоксильной, сульфогрупп и др.) [153].

Методика йодометрического титрования. В данной работе методика йодометрического титрования была применена для количественного анализа диметилдисульфопероксида (пероксид димезилата).

Известно [153], что при взаимодействии молекул органических пероксидных соединений с иодидом калия (KI) в нейтральных растворах может выделяться молекулярный йод (I<sub>2</sub>). Количество выделившегося свободного йода, эквивалентному количеству перекисного соединения в растворе, определяли титрованием 0.1 н раствором тиосульфата натрия (3.III) – (3.V).



Стандартный окислительный потенциал E<sub>0</sub> (I<sub>2</sub>/2I<sup>-</sup>) составляет 0.54 В (рН = 0 и 25 С), и поэтому у веществ, окислительный потенциал которых выше 0.54 В, по

отношению к йодид-иону ( $I^-$ ) будут направлять реакцию в сторону выделения свободного йода ( $I_2$ ) [154]. Для полноты протекания реакции в правую сторону, раствор с определяемыми перекисными соединениями подкисляли кислотой, используемой в качестве электролита.

### **3.3. Методы молекулярной спектроскопии**

#### **3.3.1. Методика проведения ЯМР- анализа**

Анализ химического состава исходных веществ и конечных продуктов электроокисления диметилсульфона и метансульфонокислоты проводили методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) с использованием спектрометра AVANCE III 500MHz, фирмы "Bruker" (Германия). Исследуемые образцы предварительно очищали от фонового электролита, затем смешивали с дейтерированным растворителем *DMCO-d6* или *CDCl<sub>3</sub>* в количестве 2.5 мл, и затем их помещали в соответствующие пробирки (трубки) для ЯМР -анализа. В данной работе запись ЯМР – спектров проводилось в целях идентификации состава продуктов электроокисления диметилсульфона, метансульфонокислоты, диметилполисульфида, пероксида димезилата.

#### **3.3.2. Методика снятия ИК - спектров.**

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX70 (Bruker, Германия) с помощью приставки НПВО, в качестве материала призмы использовался *ZnSe*. Спектральное разрешение прибора  $2\text{ см}^{-1}$ , число сканов – 32. При регистрации спектров использовался светоделитель из пластинки селенида цинка или бромида калия с металлическим напылением.

#### **3.3.3. Методика спектроскопии комбинационного рассеяния света.**

Для измерения КРС-спектров, анализируемый образец помещали в кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух с помощью вакуумного насоса, а затем, заполнив ампулу аргоном, её запаивали. Спектры КРС для образцов до и после электролиза снимали на приборе DXR Smart Raman Research (Thermo Scientific, США) с лазерным возбуждением ( $\lambda=532\text{ нм}$  и мощностью 10 мВт),

спектральный диапазон измерения  $50-3500\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $3-5\text{ см}^{-1}$ , время интегрирования каждого скана 20 с.

Данный метод в диссертационной работе был использован для анализа конечных продуктов электроокисления диметилсульфона, метансульфокислоты и целлюлозы. Идентификацию полученных веществ проводили по справочной информации [155].

### 3.4. Методы хроматографического анализа

#### 3.4.1. Методика проведения газовой хроматографии.

Газохроматографический анализ образующихся промежуточных и конечных продуктов с целью их идентификации – качественного и количественного определения летучих веществ проводился на хроматографе Кристалл 5000, при условиях указанных в таблице 6.

Таблица 6.

Режим метода анализа газового хроматографа Кристалл 5000

Наименование	Параметр	Наименование	Параметр
Детектор	пламенно-фотометрический	Программирование температуры	$30-285^{\circ}\text{C}$
Кварцевая капиллярная колонка	Zebron ZB-5	Скорость нагрева	$10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с задержкой на 3 мин при $30^{\circ}\text{C}$
Размеры колонка	$0.25\text{см} \times 0.3\text{см} \times 100\text{м}$	Газ-носитель	He (99,999)
Неподвижная фаза	5% фенилполиметилсилоксан;	Расход газа-носителя	40 мл/мин.;
Температура колонки	$285^{\circ}\text{C}$	Расход водорода	40 мл/мин.
Температура испарителя	$270^{\circ}\text{C}$	Расход воздуха	400 мл/мин.
Объем пробы	0.1мкл	Сброс пробы	40:1

Идентификация полученных соединений проводилась по их характеристическим временами удерживания, являющиеся более надежными

параметрами. Для этой цели нами были подобраны ряд стандартных калибровочных растворов синтезируемых веществ. Растворителем для образцов служил хлороформ. В данной работе газохроматографический анализ был использован для исследования продуктов электроокисления диметилсульфона.

#### **3.4.2. Методика хромато-масс-спектрометрического анализа**

Хромато-масс-спектрометрический анализ проведен на приборе ГХ Маэстро 7820А с масс-селективным детектором Agilent 5975 фирмы Agilent Technologies в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 70 эВ с капиллярной колонкой HP-5MS. L=30 м, d= 0.25 мм, в режиме программирования температуры от 45 °С до 250 °С, скорость нагрева 15 °С/ мин, время анализа 30 мин, газ-носитель - гелий. Анализ и идентификацию исследуемых веществ проводили на основе встроенной электронной библиотеки масс-спектров NIST - 2011 и NIST -2014.

В данной работе хромато-масс-спектрометрический анализ применен для исследования продукта электроокисления 0.1 М раствора диметилсульфона.

#### **3.5. Методика проведения сканирующей электронной микроскопии**

Изменение состояние поверхности электрода и морфологию образцов анализировалось с помощью сканирующих электронных растровых микроскопов Aspex ExPress VP (FEI, США) и LEO- 1450 с микронзондовым анализатором ISYS с системой EDX (Carl-Zeiss SMT AG, Германия), которые сочетают в себе аналитические возможности электронной растровой микроскопии (СЭМ) и энерго-дисперсионного микроанализатора (EDX), позволяют исследовать проводящие образцы с пространственным разрешением до 25 нм и диапазоном определяемых микроэлементов от В до U, что делает этот прибор незаменимым для рутинного экспресс-анализа. Для пробоподготовки непроводящих образцов для электронного микроскопа состоящая использовалась система напылительной установка Q150T (Gatan Inc., и Quorum Technologies Ltd, США).



### 3.6. Методика дифрактометрического анализа

Анализ образцов был произведен с помощью рентгеновских дифрактометров Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды) и XRD-7000S (Shimadzu Corp., Япония), предназначенных для исследования поликристаллических структур.

Для анализа поликристаллических структур использован твердотельный детектор PIXcel<sup>1D</sup>, длина волны рентгеновского излучения  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ; сканирование  $\omega$ -2 $\theta$ . Готовая проба в виде порошка помещалась в стандартную приставку для вращения. Измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В данной работе прибор использован для идентификации продуктов электроокисления диметилсульфона, диметилдисульфона и метансульфокислоты.

Для перевода продукта после электролиза в 0.1М растворе  $H_2SO_4$  в присутствии 0.1 М  $DMCO_2$  в твердое состояние, анолит первоначально осаждали гидроксида бария ( $Ba(OH)_2$ ) - для удаления сульфат-ионов, затем нейтрализовали гидроксидом натрия ( $LiOH$ ). Полученную литиевую соль высушивали в вакуумном шкафу при  $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Продукт препаративного электролиза в 0.1М растворе  $NaOH$  в присутствии 0.1-0.8 М  $DMCO_2$  переводили в твердое состояние, путем кристаллизации органического вещества из раствора анолита. Полученные осторожно фильтровали, промывали методом холодной декантации (до  $pH = 6-8$ ) и затем высушивали комнатной температуре ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## Глава 4. Результаты и обсуждение

Электрокаталитическое поведение диметилсульфона ( $DMCO_2$ ) на границе раздела электрод-индифферентный электролит в мировой научной литературе изучено в недостаточной степени. В данном разделе исследований адсорбции диметилсульфона на платиновом (Pt) электроде в кислой среде; электроокисления и катодного восстановления диметилсульфона на Pt электроде в широкой области потенциалов, а также даны результаты анализа состава продуктов preparативного электролиза в растворах диметилсульфона. Основные результаты, изложенные в главе 4, опубликованы соискателем лично и в соавторстве в работах [157-163].

### 4.1. Адсорбция диметилсульфона в кислой среде

На рис. 4.1 представлены вольтамперограммы Pt электрода в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (1) и в присутствии  $DMCO_2$ , полученные в импульсном режиме со скоростью 1.0 В/с. Из данных рис. 4.1 видно, что десорбция водорода с увеличением концентрации  $DMCO_2$  последовательно уменьшается (кривые 2-6).

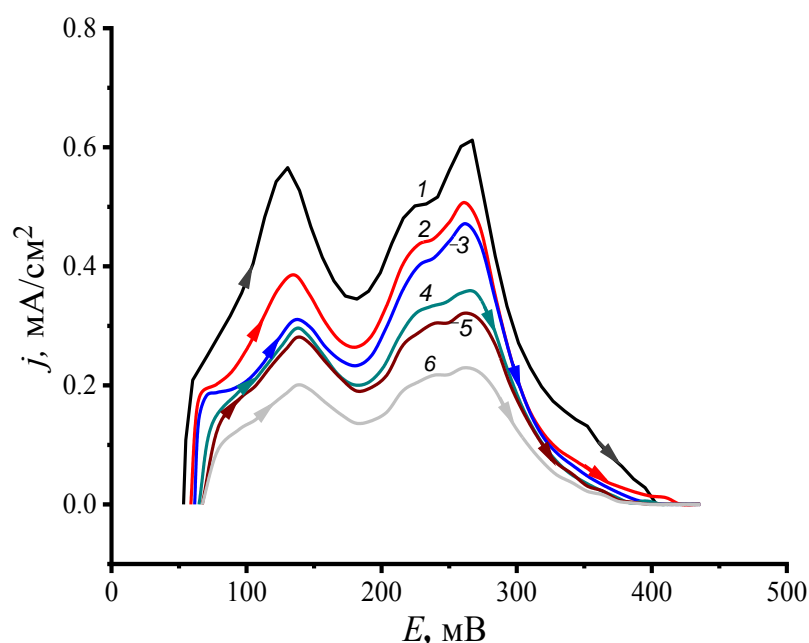
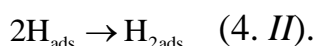
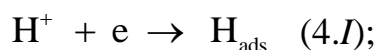


Рис. 4.1. Вольтамперограммы Pt электрода в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (1) и полученные при разных концентрациях  $DMCO_2$ , М: 0.001 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5) и 0.2 (6). Скорость развертки потенциала, 1.0 В/с.

На рис. 4.2 в области потенциалов 1.2 – 0.03 В представлены вольтамперограммы, записанных в импульсном режиме со скоростью 1.0 В/с, можно выделить электродные процессы на поверхности гладкого *Pt* электрода связанные:

- адсорбцией прочно ( $H_{2,ads}$ ) и слабосвязанных ( $H_{ads}$ ) частиц водорода (0.03-0.4 В) [147, 156]:



- двойнослойной областью (0.4 – 0.6 В), отвечающая за заряд емкости двойного слоя [147, 156];

- десорбцией адсорбированных частиц кислородсодержащих частиц в растворе  $H_2SO_4$  (0.6-1.2 В), протекающей по схеме [9,147]:

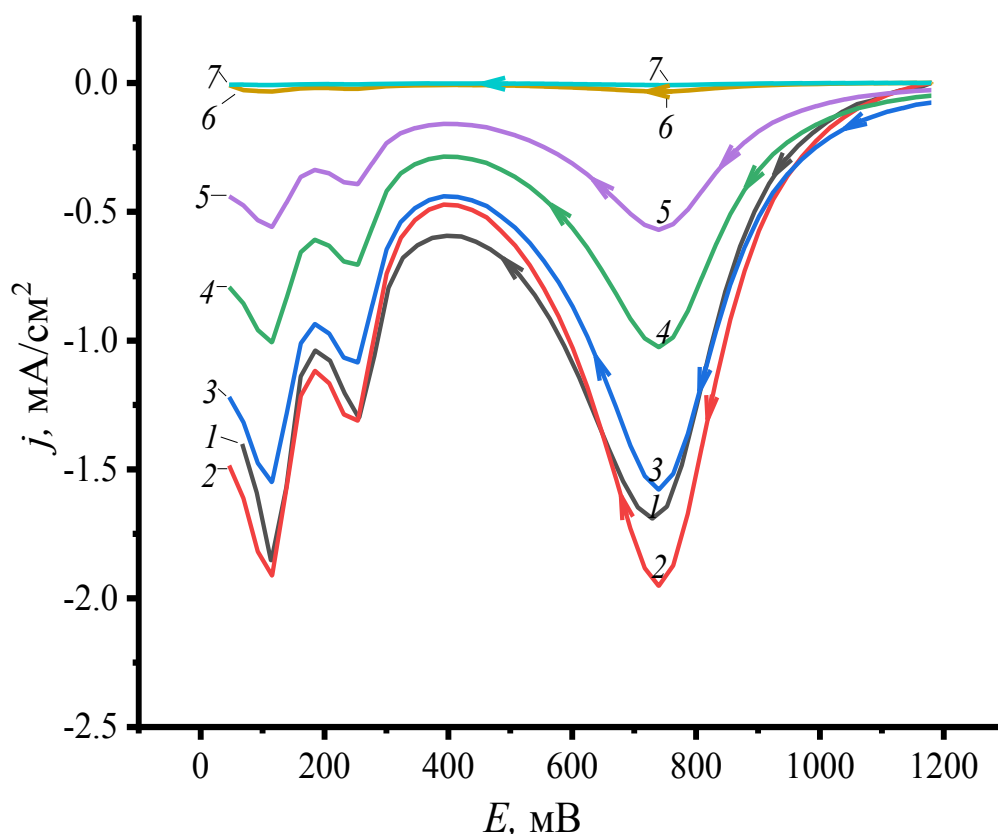
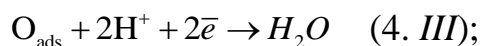


Рис. 4.2. Вольтамперограммы *Pt* электрода в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (1) и в присутствии концентрации  $DMCO_2$ , М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 1.2 (5); 1.6 (6) и 2.0 (7). Скорость развертки потенциала, 1.0 В/с.

Пик восстановления Pt-O с увеличением концентраций исследуемых сероорганических веществ уменьшается.

Полученные изотермы адсорбции ДМСО<sub>2</sub> на Pt в 0,5 М растворе серной кислоты (рис.4.3) нелинейны (доверительный интервал,  $R^2 = 0.95$ ) и могут быть описаны изотермой адсорбции Фрумкина [164, 165].

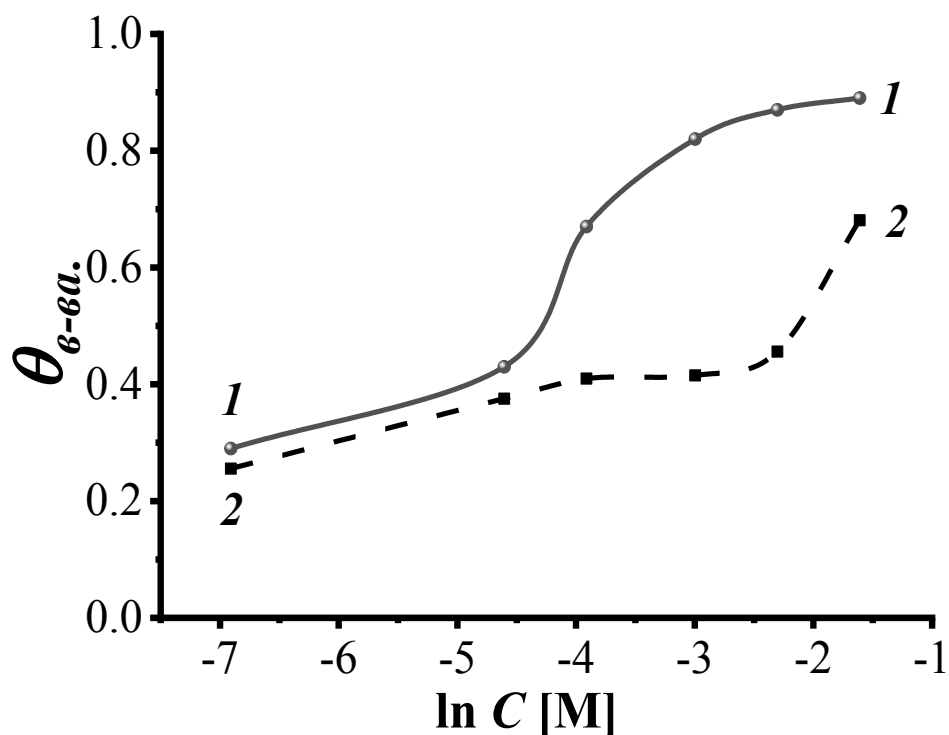


Рис. 4.3. Изотерма адсорбции ДМСО<sub>2</sub> на поверхности Pt электрода в 0.5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в интервале потенциалов: 1 - 0.03÷0.4 В и 2 -1.2÷0.4 В;  $\nu = 1.0$  В/с.

Величина аттракционной постоянной может свидетельствовать об образовании на поверхности платины сложных ассоциатов, возникающих между адсорбированными частицами ДМСО<sub>2</sub>, за счет взаимодействия водородных и межмолекулярных связей.

Наиболее вероятные структуры таких ассоциатов изображены на рис. 4.4. Следует отметить, что структура диметилсульфона была ранее исследована в работах [166, 167].

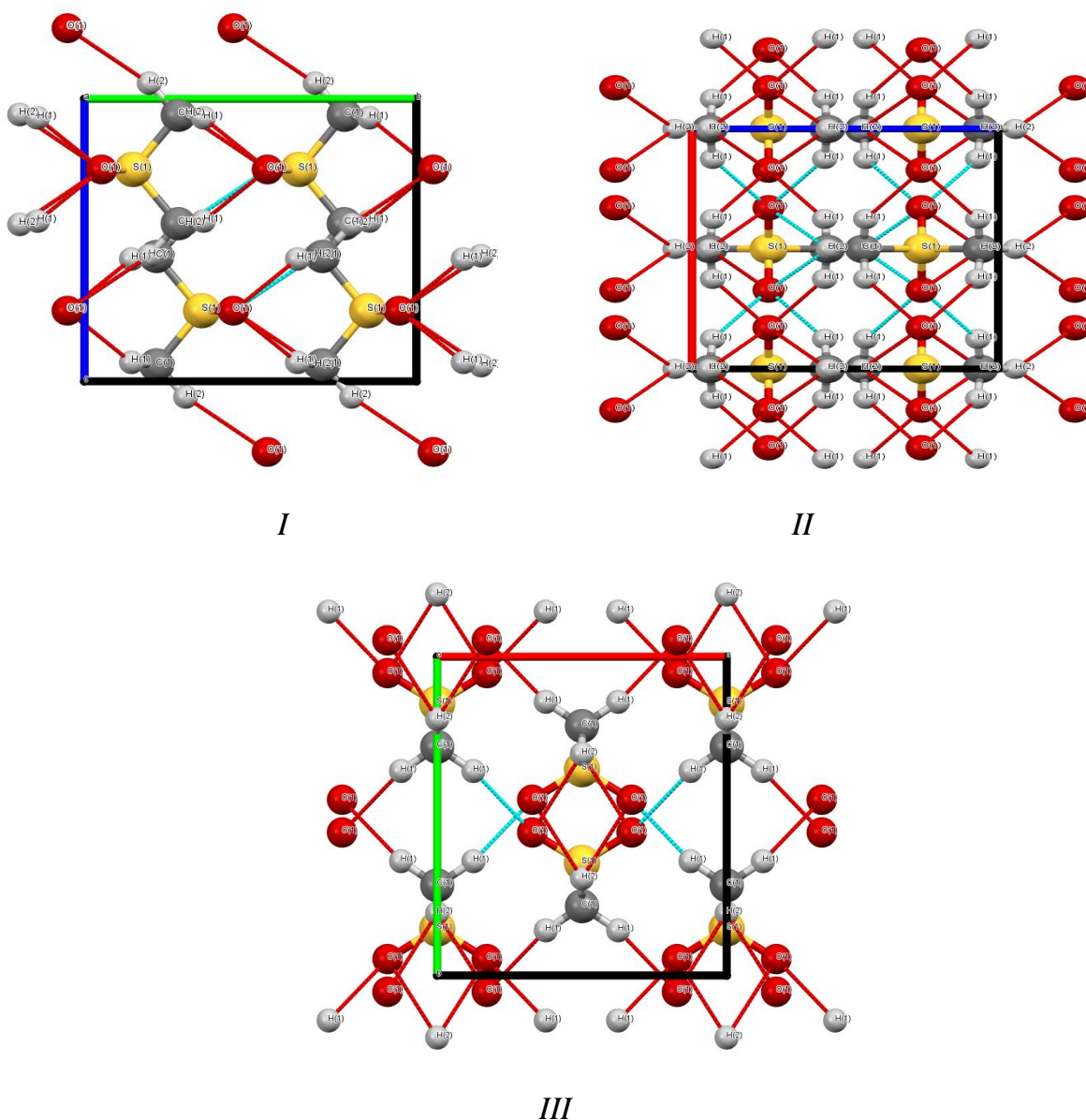


Рис. 4.4. Расположение Ван-дер-ваальсовых и водородных связей при ассоциации молекул  $DMCO_2$  вдоль осей: *a* (I), *b* (II) и *c* (III), смоделированные программой Mercury (CCDC, Великобритания).

Для установления устойчивости молекул диметилсульфона к анодному окислению, проведен препаративный электролиз раствора, содержащего 1.0 М  $H_2SO_4$  в присутствии 0.2 М  $DMCO_2$  при контролируемом анодном потенциале  $E = 1.2$  В в течение 18 ч. Анализ раствора, выполненный методом *KPC*-спектроскопии свидетельствует об отсутствии изменений в структуре химических связей диметилсульфона, после электролиза.

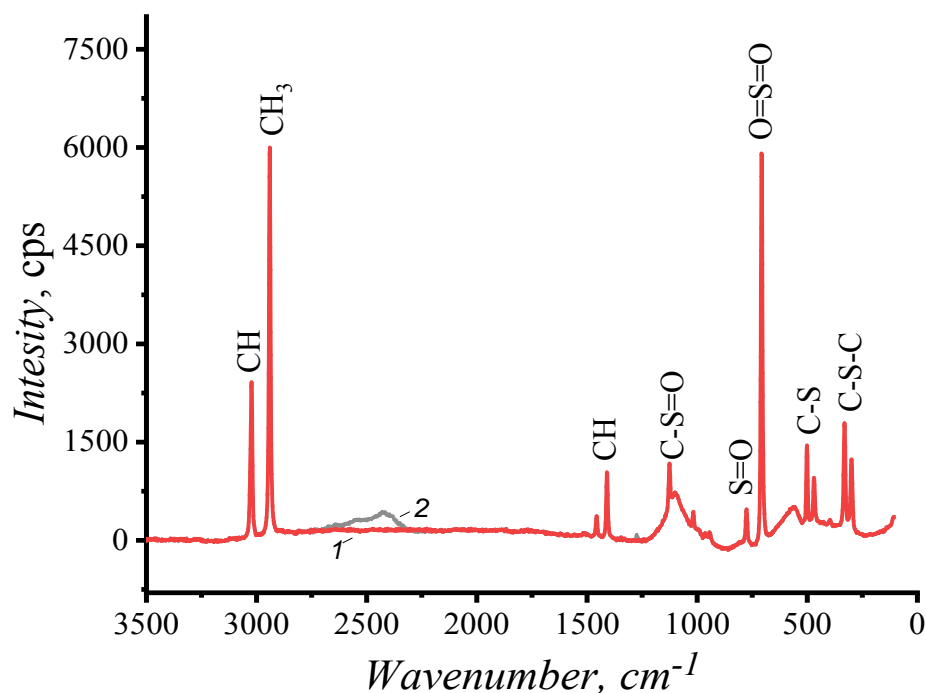
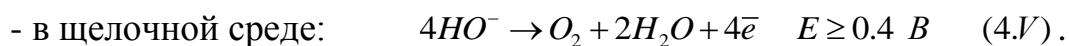
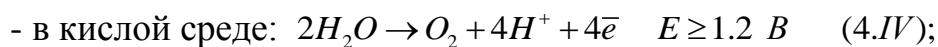


Рис. 4.5. КРС-спектры продуктов электроокисления ДМСО<sub>2</sub> до (1) и после (2) электролиза в 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = 1.2 В.

Таким образом, молекулы ДМСО<sub>2</sub> вытесняют водород и кислородсодержащие частицы с образованием на поверхности платинового электрода в кислом водном растворе более прочных адсорбционных связей в ассоциатах.

#### 4.2. Электроокисление диметилсульфона в кислой и щелочной средах

На приведенных циклических вольтамперограммах (ЦВА) Pt- электрода записанных в 0.1 М водных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 4.6) видно, что при потенциале более 1.1 В на анодных вольтамперограммах Pt электрода, полученных в стационарных условиях, как в фоновых растворах 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 4.7) и 0.1 М NaOH (рис. 4.8), и с добавкой ДМСО<sub>2</sub> наблюдается рост тока, связанный с процессом выделения кислорода (4.IV и 4.V) [168]:



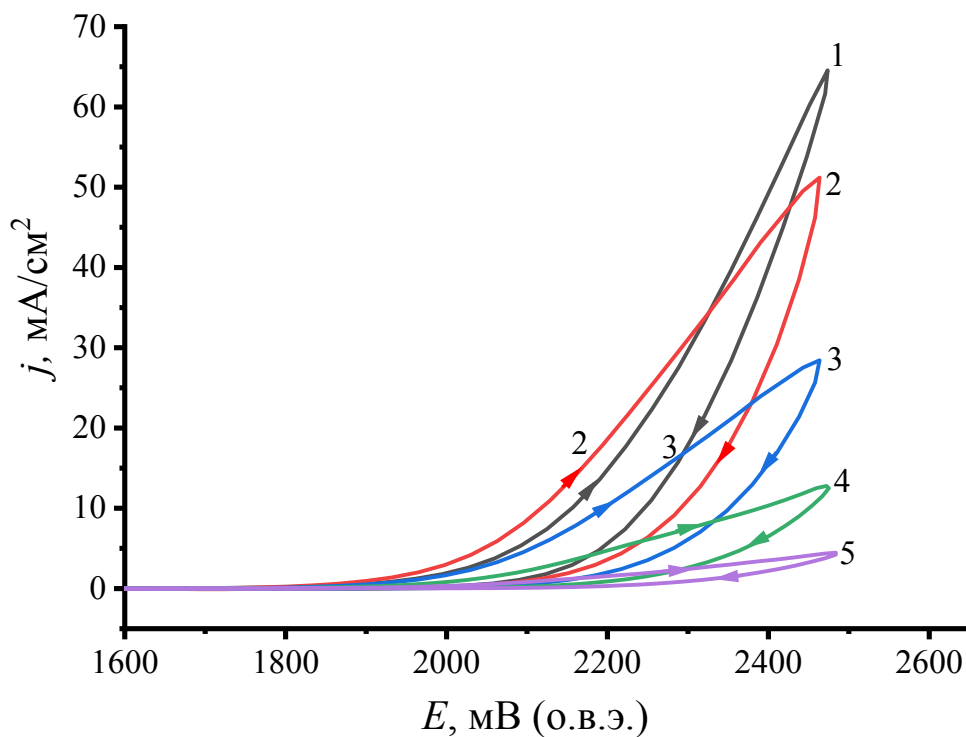


Рис.4.6. ЦВА *Pt* электрода в 0.1 М растворе  $H_2SO_4$  (1) и в присутствии  $DMCO_2$ , М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5). Скорости развертки потенциала 0.05 В/с.

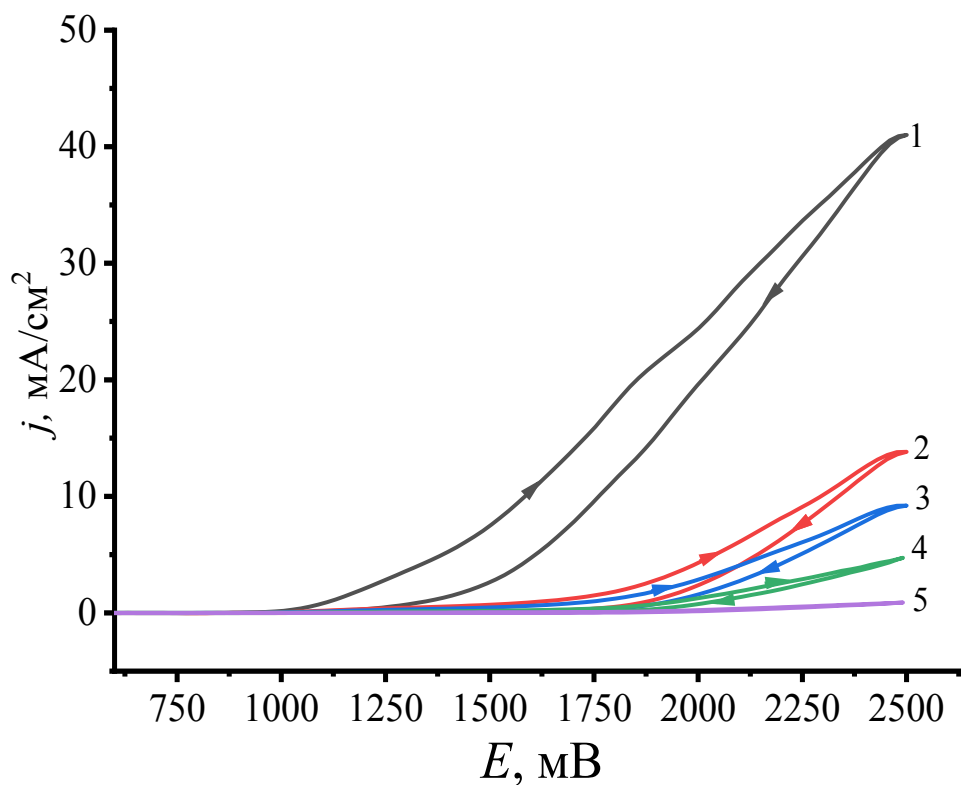
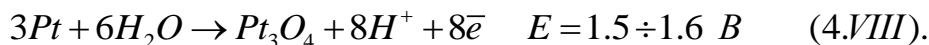
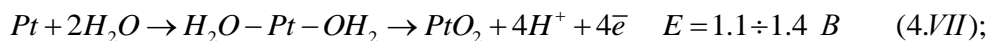
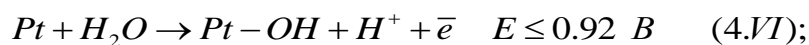


Рис.4.7. ЦВА *Pt* электрода в 0.1 М растворе  $NaOH$  (1) и в присутствии  $DMCO_2$ , М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5). Скорости развертки потенциала 0.05 В/с.

Следует отметить, что поверхность *Pt* электрода в водных растворах в области анодных потенциалов покрывается различными хемосорбированными кислородсодержащими частицами [169] (4.VI-4.VIII).



Установлено, что если концентрация *DMCO*<sub>2</sub> выше, чем 0,1 М, то перенапряжение выделения кислорода на *Pt* в 0.1 М растворе серной кислоты увеличивается (рис.4.8). К аналогичному эффекту приводит наличие *DMCO*<sub>2</sub> (при любой из исследуемых концентраций) и в 0.1 М растворе *NaOH* (рис.4.9).

По наклону линейных участков вольтамперограмм (рис. 4.8 и рис. 4.9) в области потенциалов 1.7÷2.1 В, как в растворах 0.1М *H*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub>, так и в 0.1 М *NaOH* были определены значения коэффициентов уравнения Тафеля (табл. 7 и 8).

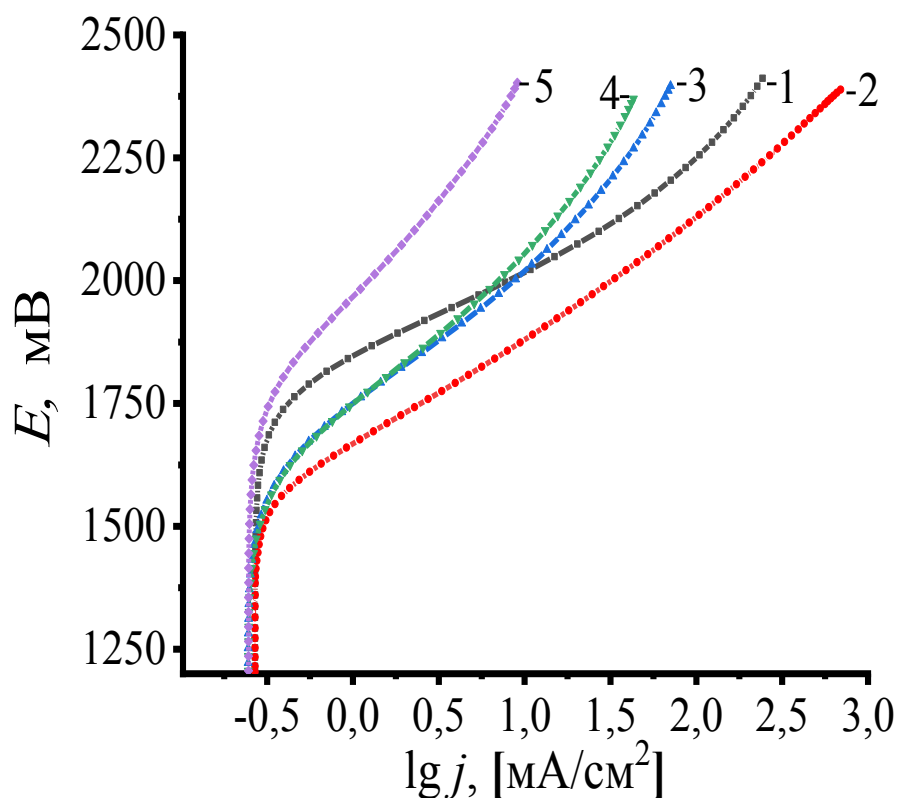


Рис.4.8. Анодные вольтамперограммы *Pt* электрода в 0.1 М растворе *H*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub> (1) и полученные при разных концентрациях *DMCO*<sub>2</sub>, М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5).



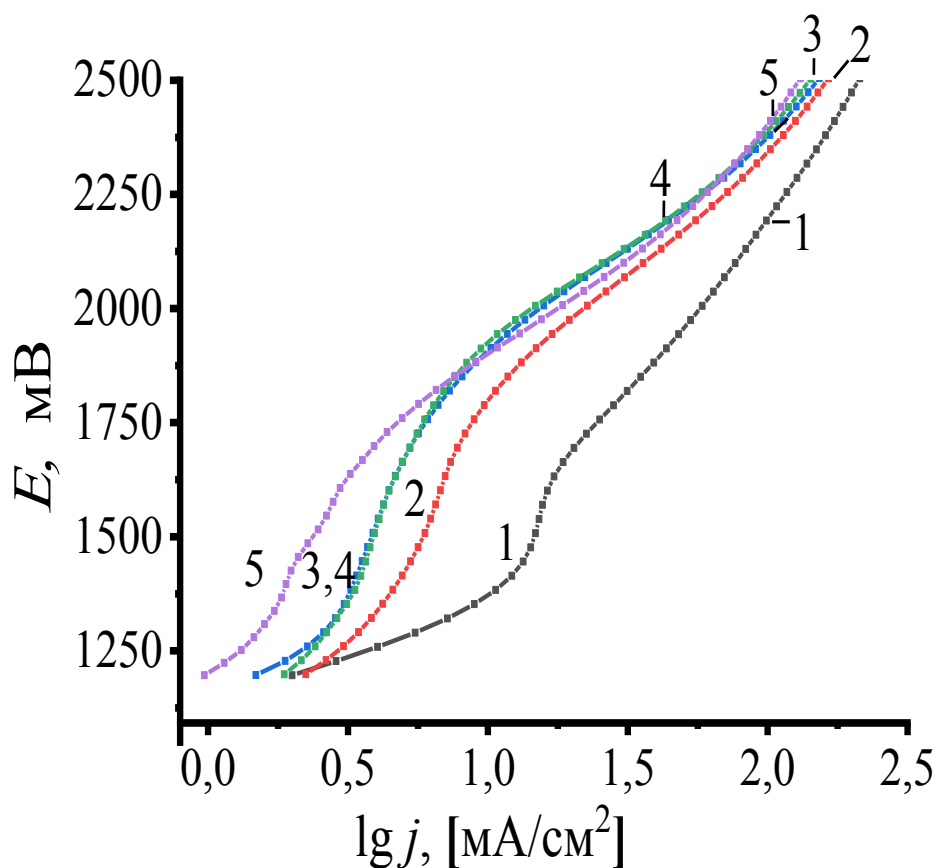


Рис.4.9. Анодные вольтамперограммы *Pt* электрода в 0.1 М растворе *NaOH* (1) и полученные при разных концентрациях *DMCO*<sub>2</sub>, М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5).

Таблица 7.

Значения коэффициентов уравнения Тафеля, определенные на *Pt* электроде в интервале 1.8 ÷ 2.1 В для кислородной реакции (4.IV) в 0.1 М растворе *H*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub> и в присутствии *DMCO*<sub>2</sub>

С ( <i>DMCO</i> <sub>2</sub> ), М	<i>a</i>	<i>b</i>	R <sup>2</sup>	<i>j</i> <sub>0</sub> , мА/см <sup>2</sup>	<i>β</i>
0	0.68± 0.03	0.19 ± 0.01	0.99	0.002	0.08
0.1	0.68± 0.03	0.23 ± 0.01	0.99	0.01	0.09
0.2	0.68± 0.03	0.27± 0.01	0.99	0.02	0.11
0.4	0.68± 0.03	0.31± 0.01	0.99	0.05	0.13
0.8	0.68± 0.03	0.38± 0.02	0.98	0.14	0.16

Таблица 8

Значения коэффициентов уравнения Тафеля, определенные на Pt электроде в интервале 1.8 ÷ 2.1 В для кислородной реакции (4.IV) в 0.1М р-ре NaOH и в присутствии ДМСО<sub>2</sub>

С (ДМСО <sub>2</sub> ), М	<i>a</i>	<i>b</i>	R <sup>2</sup>	<i>j</i> <sub>0</sub> , мА/см <sup>2</sup>	<i>β</i>
0	0.22± 0.02	0.76 ± 0.01	0.99	1.16	0.31
0.1	0.22± 0.02	0.75 ± 0.03	0.98	1.15	0.30
0.2	0.22± 0.02	0.64 ± 0.03	0.98	1.02	0.26
0.4	0.23± 0.03	0.56 ± 0.04	0.97	0.89	0.23
0.8	0.23± 0.03	0.45± 0.03	0.97	0.71	0.18

Поскольку, в области потенциалов 1.7 – 2.1 В на Pt электроде как в кислом, так и в щелочном растворе реализуется несколько процессов, то по величине параметра *a* из уравнения Тафеля (табл.1 и 2), определено значение *j*<sub>0</sub>, отвечающее суммарной скорости соответствующих процессов в стационарных условиях. С этим же связано и достаточно большое значение параметра *b* и изменение коэффициента *β* с изменением концентрации ДМСО<sub>2</sub>.

#### 4.3. Анализ продуктов электрохимического окисления диметилсульфона

Для определения состава продуктов, образующихся на Pt электроде в процессе электроокисления растворов 0.1-0.8 М диметилсульфона в кислой и щелочной средах, в анодном отделении диафрагменного электролизера был использован препаративный электролиз при контролируемой плотности анодного тока ( $j_a=0.01-0.03$  А/см<sup>2</sup>), соответствующий значениям потенциала окисления ДМСО<sub>2</sub>, найденным по анодным стационарным вольтамперограммам (рис. 3). В обоих случаях при пропускании выделяющегося газа через стеклянную трубку на аноде в раствор хлорида кальция, наблюдалось выпадение осадка – карбоната кальция. По окончании электролиза, с целью последующего выделения

конечных продуктов, анолит нейтрализовали, упаривали (при  $t = 50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и охлаждали. Удаление сульфат-анионов проводили путем их осаждения в эквимолярном количестве раствора гидроксида бария.

На рис.4.10 приведены изображения кристаллов диметилдисульфона выделенных из раствора анолита, сделанные под микроскопом Микмед -6, с увеличением 10 (*a*), и 40 раз (*б*). Как видно, кристаллы диметилдисульфона имеют довольно сложное строение.



*a*



*б*



*в*

Рис.4.10. Изображения кристаллов диметилдисульфона внешний вид (*a*) и через микроскоп Микмед -6, с увеличением 10 (*б*), и 40 раз (*в*).

Идентификацию основных и промежуточных продуктов препаративного электролиза  $\text{DMCO}_2$  была проведена методами ЯМР (рис.4.11 и рис.4.12),

рентгеновской дифрактометрии (рис.4.13), КРС- (рис.4.14) спектроскопии, а также методами газовой хроматографии (рис.4.15 и рис.4.16) и хромато-масс-спектрометрии (рис.4.17).

Для идентификации основных и промежуточных продуктов препаративного электролиза растворов  $\text{DMCO}_2$  использована ЯМР –спектроскопия (рис.4.11).

Спектр  $^1\text{H}$ - ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) исходного  $\text{DMCO}_2$  имеет химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д.: 3.34 ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CH}$ -синглет), 3.13 ( $^3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  -квартет), 2.99 ( $^6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет). Спектр  $^1\text{H}$ - ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) продукта электроокисления  $\text{DMCO}_2$  (рис.4.11. спектр 2) имеет следующие химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д.: 3.33 ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CH}$ -синглет), 2.99 ( $^6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) второго продукта электроокисления  $\text{DMCO}_2$  (рис.4.11 спектр 3) имеет химический сдвиг ( $\delta$ ), м.д.: 2.38 ( $^3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет); 8.38 ( $^1\text{H}$ ,  $\text{OH}$ - синглет). Полученные данные химических сдвигов позволяют судить об изменении структуры конечного продукта. Необходимо отметить, что наличие возле протонов, таких электроноакцепторных группировок, как  $\text{S-S}$  и  $\text{S-O}$  групп может приводить разэкранированию самих протонов, т.е. оттягиванию электронной плотности от протонов и сдвигу их сигналов в более слабое поле ( $\delta$ ) [154]. На рис.4.11 наблюдается различие  $^1\text{H}$  хим. сдвигов на ЯМР- спектрах 1 и 2, проявляющиеся как в слабом поле (изменение на 0.1 м.д.), так и в сильном поле (8.38 м.д.). По-видимому, это может быть связано с наличием  $\text{S(O)}_2\text{S(O)}_2$ - группы, которая содержит одновременно ядра электроноакцепторных ядер – кислорода ( $\text{O}$ ) и электронодонорных – серы ( $\text{S}$ ).

Таким образом, сравнительный анализ протонных  $^1\text{H}$ - ЯМР спектров (рис.4.11) исходных и конечных продуктов после электролиза в 0.2 М  $\text{DMCO}_2$  в кислой среде показал, что различие  $^1\text{H}$  - ЯМР спектров 1 и 3 (изменение в слабом поле на 0.1 м.д.), обусловлено наличием  $\text{S(O)}_2\text{S(O)}_2$ - группы, содержащей одновременно электроноакцепторные ядра кислорода ( $\text{O}$ ) и электронодонорные ядра – серы ( $\text{S}$ ), и соответствующей молекулярной формуле - диметилдисульфона.

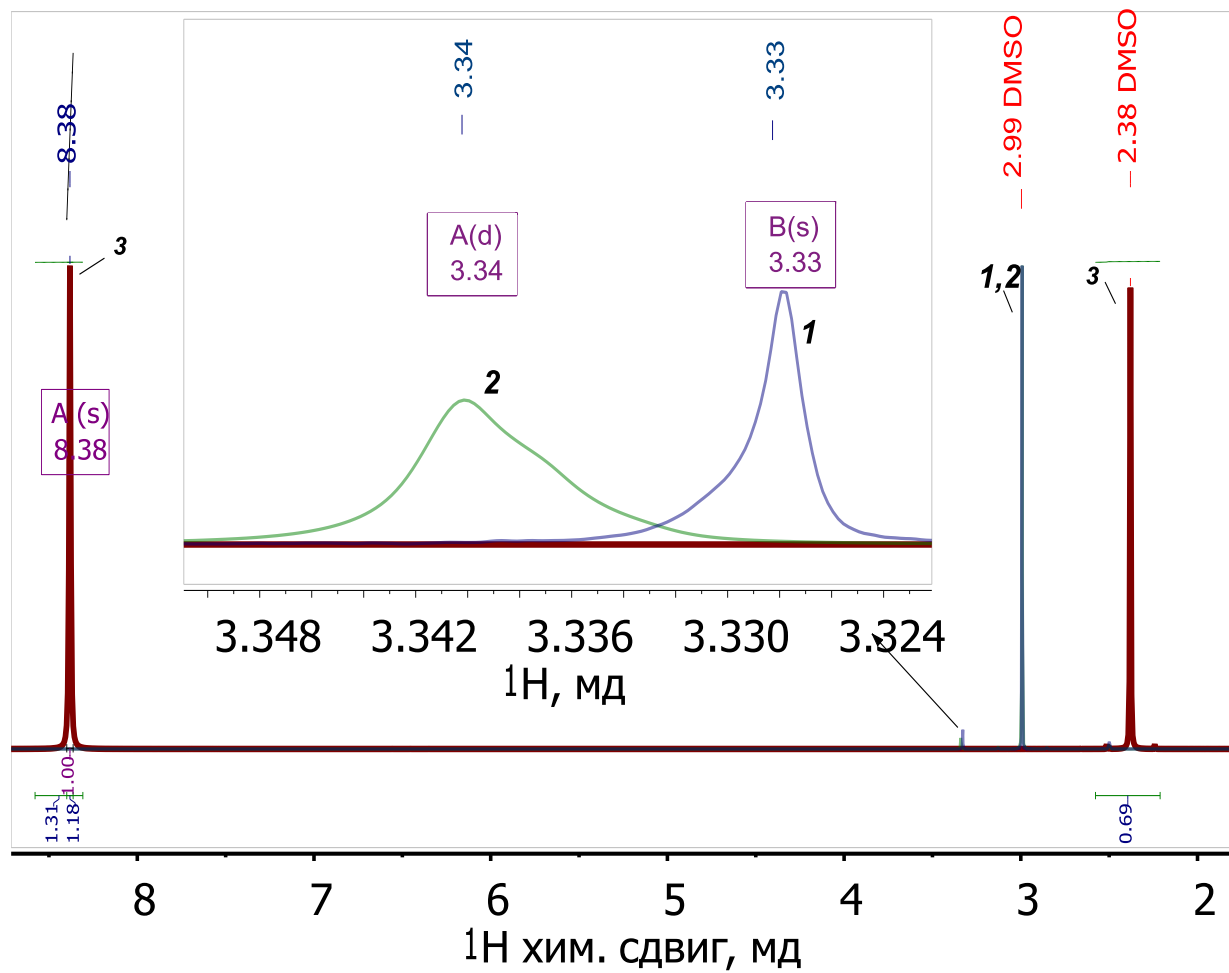


Рис. 4.11.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры  $\text{DMSCO}_2$  (1) и продуктов его электроокисления: диметилдисульфон (2) и метансульфоокислота (3) в присутствии растворителя  $\text{DMSCO-}d_6 = 2:1$  объем.,  $T=22.8^\circ\text{C}$ .

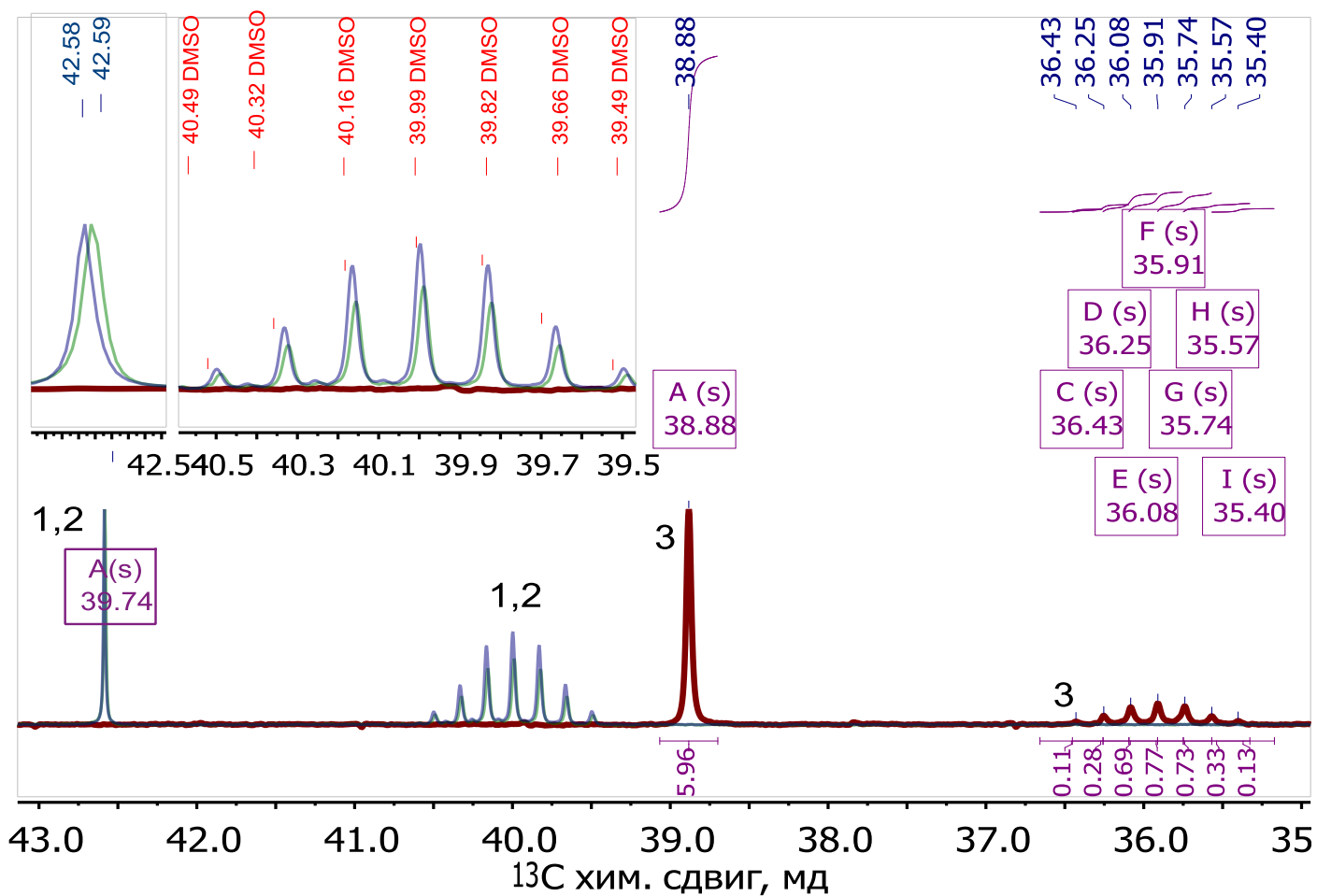


Рис. 4.12.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектры  $\text{DMCO}_2$  (1) и продуктов его электроокисления: диметилдисульфон (2) и метансульфокислота (3) в присутствии растворителя  $\text{DMCO-d}_6 = 2:1$  объем.,  $T=22.8^\circ\text{C}$ .

Отличие между  $^1\text{H}$  - ЯМР спектрами 1 и 2 (изменение 8.38 м.д.) связано с присутствием электроакцепторной сульфогруппы, оттягивающей сигнал химического сдвига протонов в сильном поле, соответствующей молекулярной формуле – метансульфокислоты. Аналогичные изменения химических сдвигов прослеживаются на ядрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектров (рис.4.12).

Идентификацию продуктов препаративного электролиза растворов  $\text{DMCO}_2$  в кислой и щелочной средах проводился также методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (XRD) (рис.4.13). Пробоподготовку образцов проводили в соответствии с методикой, описанной в разделе 3.4.

На рис. 4.13.а приведена дифрактограмма исходного диметилсульфона. Более подробна его структура была изучена в работах [166, 167].

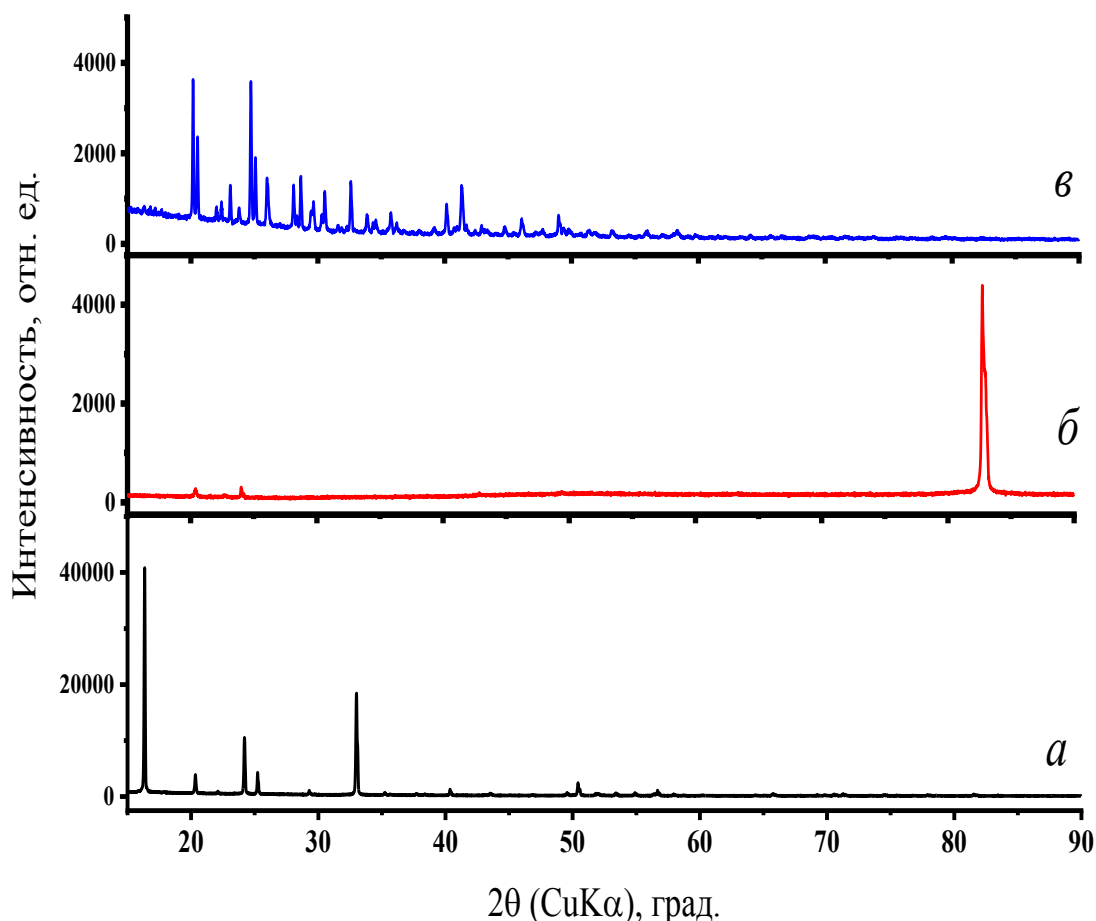


Рис. 4.13. XRD дифрактограммы образцов - продуктов электроокисления диметилсульфона (а): диметилдисульфона (б) и метансульфокислоты (в).

Изменения дифрактограмм на рис. 4.13.б и рис. 4.13.в, свидетельствуют о значительном отличии структуры полученных продуктов в сравнении с исходным  $\text{DMCO}_2$  (рис. 4.13.б).

Качественное различие функциональных групп продуктов электроокисления диметилсульфона определено также на КРС-спектрах (рис.4.14) в области «отпечатков пальцев» ( $1600\text{-}100\text{ см}^{-1}$ ).

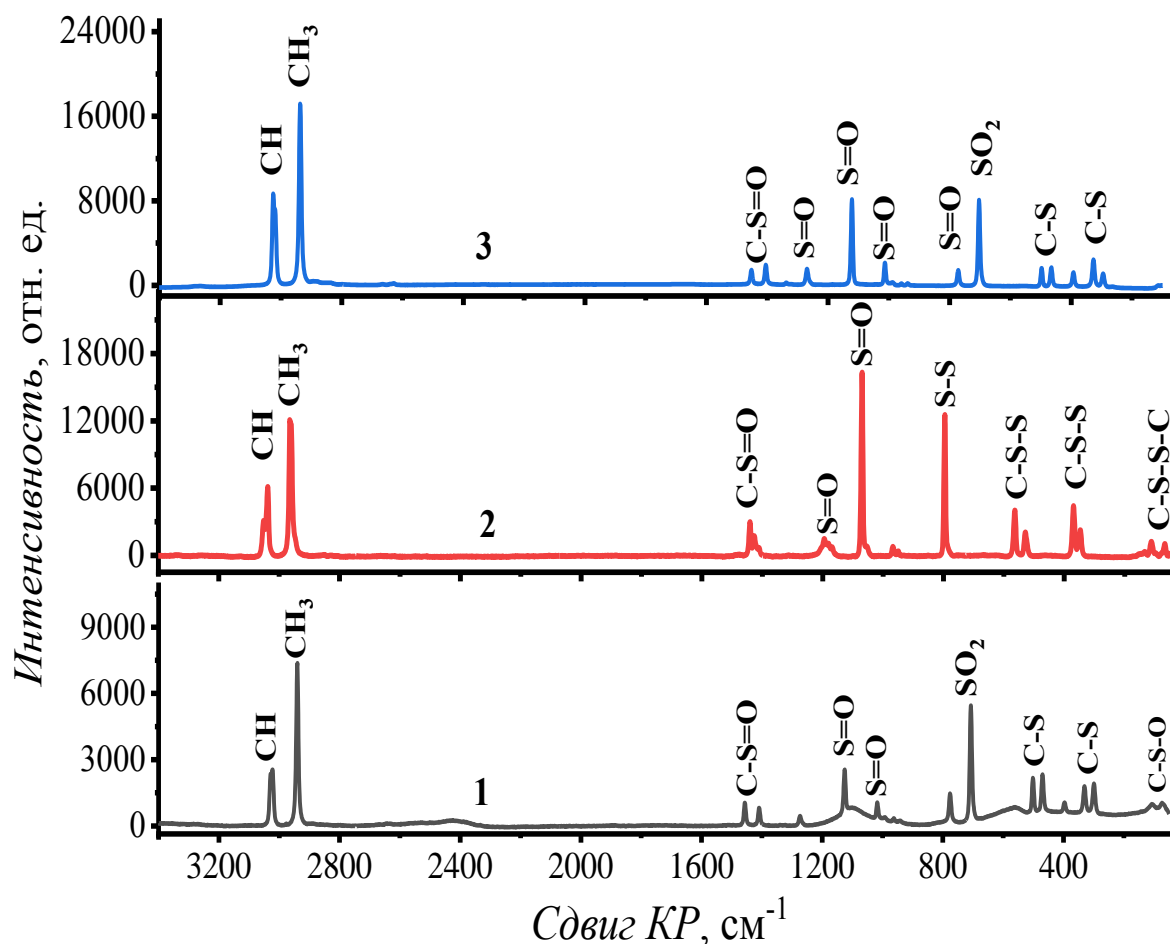


Рис.4.14. КРС – спектры продуктов электроокисления из  $\text{DMCO}_2$  (1): диметилдисульфид (2) и метансульфокислота (3).

Качественное определение продуктов электроокисления проводилось также с применением газо-жидкостного хроматографического (ГЖХ) анализа (рис.4.15).



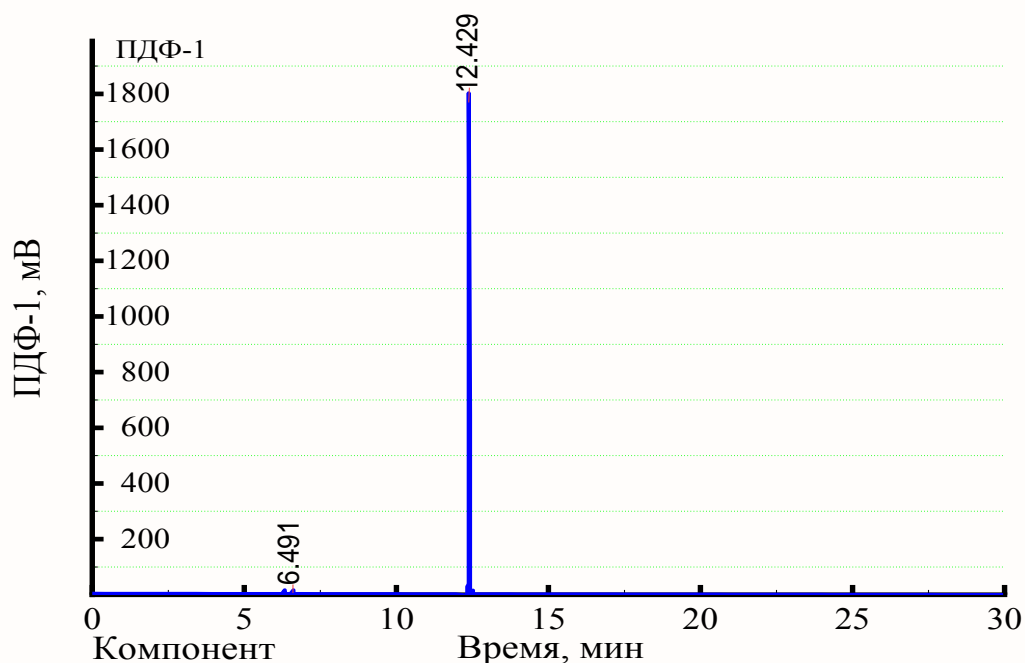
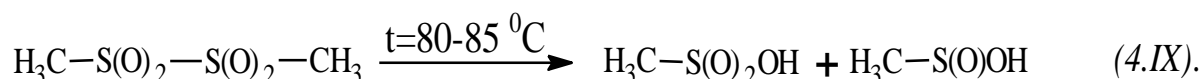


Рис. 4.15. Хроматограмма метансульфокислоты (12.4 мин) полученная после электролиза в 0.1 М водного раствора диметилсульфона при  $j=0.01 \text{ A/cm}^2$ .

Хроматограмма образца (рис.4.15), что продуктом электрохимического окисления 0.1 М раствора  $\text{DMCO}_2$  на платиновом аноде в 0.1 М водном растворе  $\text{МСК}$  при плотности анодного тока  $0.01 \text{ A/cm}^2$  является  $\text{МСК}$  (12.4 мин). Содержание  $\text{DMDCO}_2$  в анолите по окончании реакции было обнаружено в следовых количествах. Хроматографирование хлороформного экстракта продукта, полученного электроокислением диметилсульфона (0.8 М) в водном растворе  $\text{МСК}$  показало, что на хроматограмме (рис.4.16) проявляются три пика, соответствующие выходам:  $\text{DMCO}_2$  (2.8 мин), метансульфиновой (6.5 мин) и метансульфоновой кислот (12.4 мин) по временам удерживания (выхода).

По-видимому, что образование метансульфиновой кислоты стало возможным, в результате термического распада димеризованного продукта по (4.IX):



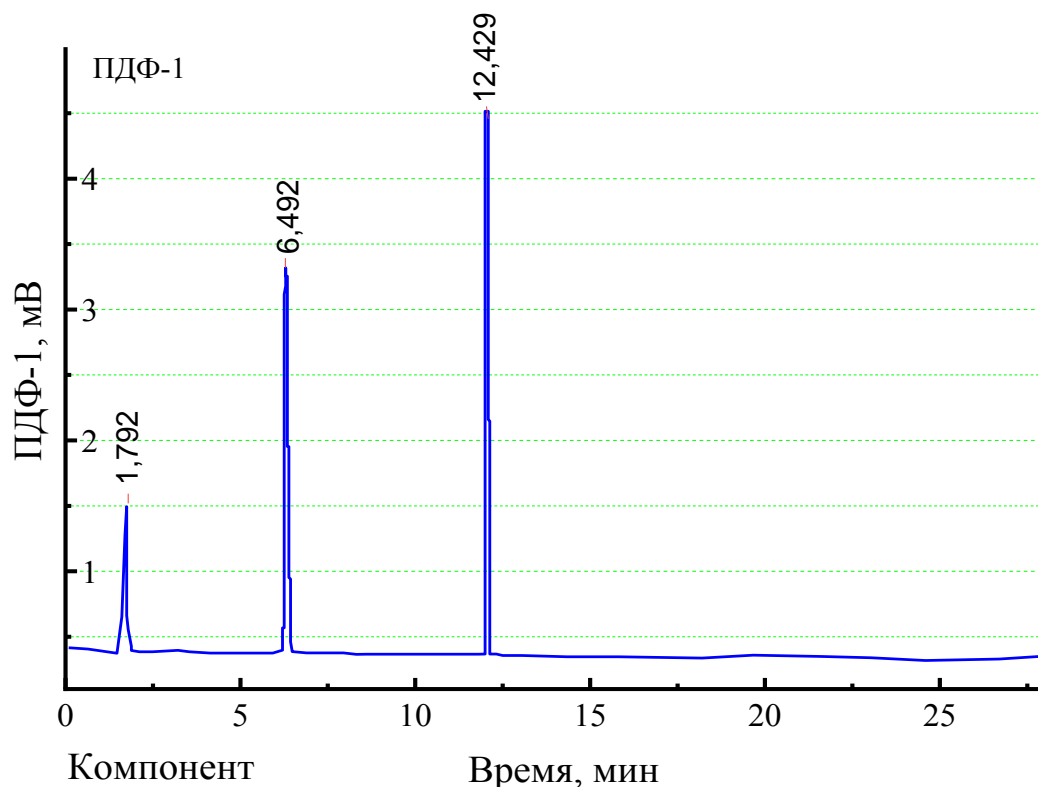
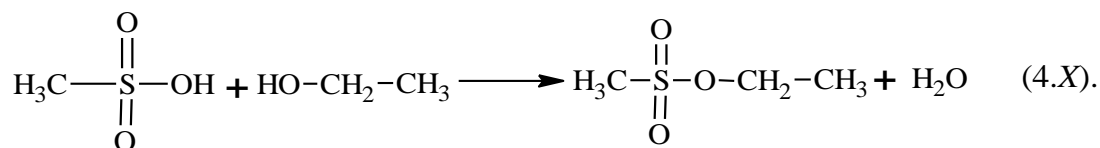


Рис.4.16. Хроматограмма метансульфокислоты (6,5 мин) и диметилдисульфона (12.4 мин), полученные после электролиза 0.8 М водного раствора диметилсульфона (2.8 мин) при  $j=0.01$  А/см<sup>2</sup>.

Таким образом предположено, что при выбранных условиях проведения реакции электрохимического окисления  $DMCO_2$  процесс протекает с образованием  $DMDCO_2$  и  $MCK$ . Пик со временем выхода 1,8 мин соответствует следовым количествам исходного  $DMCO_2$  в продуктах реакции.

Наличие метансульфокислоты в растворе анолита (0.1 М  $DMCO_2$ ) в кислой среде после электролиза при плотности тока  $0.01$  А/см<sup>2</sup> было обнаружено методом хромато-масс-спектрометрии. Пробоподготовку исследуемого образца проводили в соответствии с методикой [170], в виде летучего эфирного соединения (4.X)-этилового эфира метансульфокислоты (рис. 4.17).



в виде летучего эфирного соединения - этилового эфира метансульфокислоты (рис. 4.17 и см. в Приложении Б: Рис.1-4).

Обнаружение этилового эфира метансульфокислоты, определено путем сравнения экспериментальных масс-спектров с данными библиотеки масс-спектров NIST-08 по 10 характеристическим линиям, интенсивность которых нормирована на 1000:

79 999 | 109 711 | 29 248 | 97 230 | 45 74 |  
80 144 | 65 106 | 27 83 | 15 75 | 28 69 |

В виду того, что  $DMDCO_2$  подвержен термическому распаду (4.VI), а образующиеся кислотные продукты реагируют со слоем неподвижной фазы и разрушают хроматографическую колонку. В связи с этим, снятие ионных хроматограмм и масс-спектров  $DMDCO_2$  не представлялось возможным.

Таким образом, на основании полученных данных, методами ЯМР, рентгеновской дифрактометрии, КРС спектроскопии, газовой хроматографии, и хромато-масс-спектроскопии было предложено, что электроокисление диметилсульфона при концентрации  $\leq 0.1$  М р-ра  $DMCO_2$  приводит к образованию метансульфокислоты, а при концентрации  $\leq 0.2$  М р-ра  $DMCO_2$  происходит образование – диметилдисульфона.

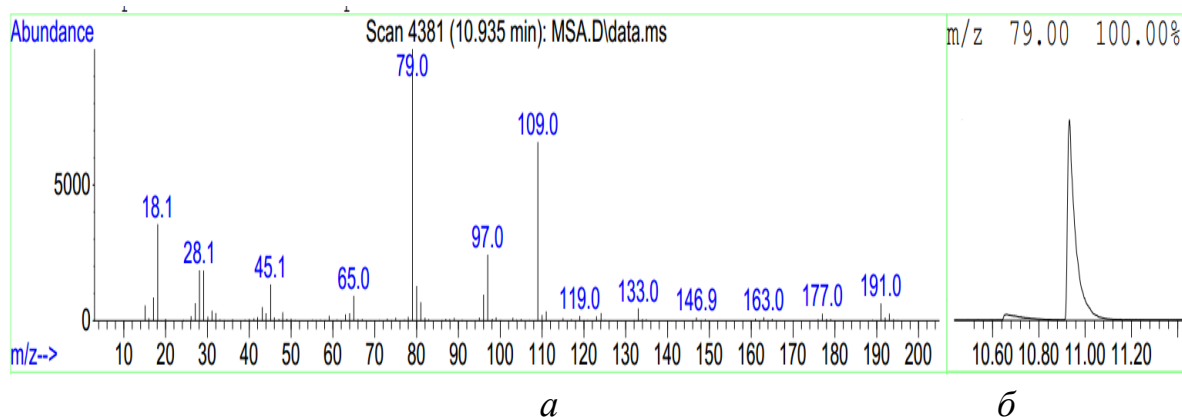


Рис. 4.17. Ионная хроматограмма (а) и масс-спектр (б) метилового эфира метансульфокислоты(10.935 мин).

Результаты препаративного электросинтеза метансульфокислоты при различных концентрациях водных растворов диметилсульфона и плотностях анодного тока ( $j_a$ ) 0.01 – 0.03 А/см<sup>2</sup> представлены в таблицах 9 и 10.

Концентрацию МСК в анолите определяли методом кислотно-основного титрования с учетом концентрации фонового электролита, содержание ДМДСО<sub>2</sub> - гравиметрическим методом. Погрешность расчетов выхода МСК по току составляет ± 5-6 %.

Таблица 9.

Данные препаративного электроокисления диметилсульфона до метансульфокислоты в 0.1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

№	Исходная концентрация ДМСO <sub>2</sub> , моль/л	Выход продуктов, %					
		$j_a = 0.01 \text{ A/cm}^2$		$j_a = 0.02 \text{ A/cm}^2$		$j_a = 0.03 \text{ A/cm}^2$	
		МСК	ДМДСO <sub>2</sub>	МСК	ДМДСO <sub>2</sub>	МСК	ДМДСO <sub>2</sub>
1.	0.1	96	-	98	-	98	-
2.	0.2	74	23	68	30	61	36
3.	0.4	46	50	42	55	36	60
4.	0.8	42	54	38	59	22	75

Таблица 10.

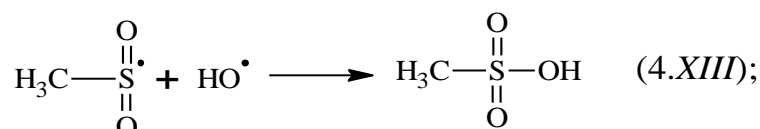
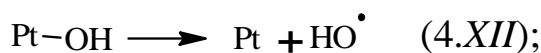
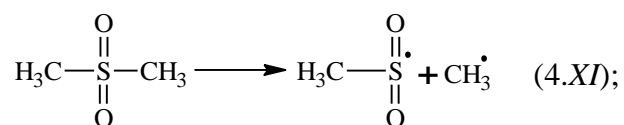
Данные препаративного электролиза водных растворов диметилсульфона в щелочной среде

№	Исходное количество ДМСO <sub>2</sub> , М	Выход продукта, %	
		$j_a = 0.01 \text{ A/cm}^2$	$j_a = 0.02 \text{ A/cm}^2$
1.	0.1	80	84
2.	0.2	78	82
3.	0.4	78	82
4.	0.8	74	80

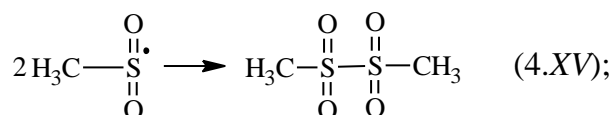
На основании полученных экспериментальных данных, ниже приведен возможный механизм электроокисления диметилсульфона:

1) При концентрации  $C_{\text{ДМСO}_2} \leq 0.1 \text{ М}$  и плотности тока 0.01-0.03 А/см<sup>2</sup> электроокисление диметилсульфона протекает в основном, за счёт разрыва С-S связи, с образованием и последующей рекомбинацией метилсульфогрупп  $\text{CH}_3 - \text{S}^*(\text{O})_2$  с  $\text{HO}^*$ -радикалами с преимущественным образованием

метансульфокислоты (4.XI – 4.XIV). В области высоких анодных потенциалов, образующиеся метильные ( $\text{CH}_3^\bullet$ ) радикалы подвергаются окислению по реакции (4.X).

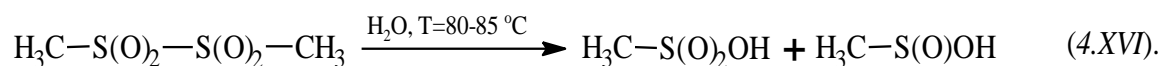


2) При концентрациях более  $C_{\text{DMCO}_2} \geq 0.2 \text{ M}$  и плотности тока  $0.01-0.03 \text{ A/cm}^2$  анодное окисление ДМСО<sub>2</sub> в кислой среде приводит уже к образованию двух продуктов – метансульфокислоты и диметилдисульфона. Предложено, что образование диметилдисульфона происходит за счет димеризации метилсульфогрупп  $\text{CH}_3-\text{S}^\bullet(\text{O})_2$  (4.XV).



3) В щелочной среде основным продуктом электроокисления диметилсульфона при плотности тока  $0.01-0.02 \text{ A/cm}^2$  вне зависимости от концентраций является в диметилдисульфоне (4.XV).

Диметилдисульфоне ( $\text{CH}_3-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_3$ ) – это кристаллическое вещество растворимое в воде, при нагревании до  $80 - 85^\circ\text{C}$  распадается на метансульфокислоту и метансульфиновую кислоты. Метансульфиновая кислота – на воздухе неустойчива и легко окисляется до метансульфокислоты (4.XVI).).



Таким образом, путем электролиза водных растворов диметилсульфона, различных концентраций были синтезированы диметилдисульфид и метансульфоукислота с хорошими количественными выходами.

#### 4.4. Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде

Подъем катодного тока при потенциале более 0.1 В на вольтамперограммах *Pt* электрода (рис. 4.18), полученных в потенциодинамических (рис. 4.18) и стационарных (рис. 4.19) условиях в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  с добавкой концентраций  $DMCO_2$ , соответствует реакции образования и выделения водорода (4.XVII).

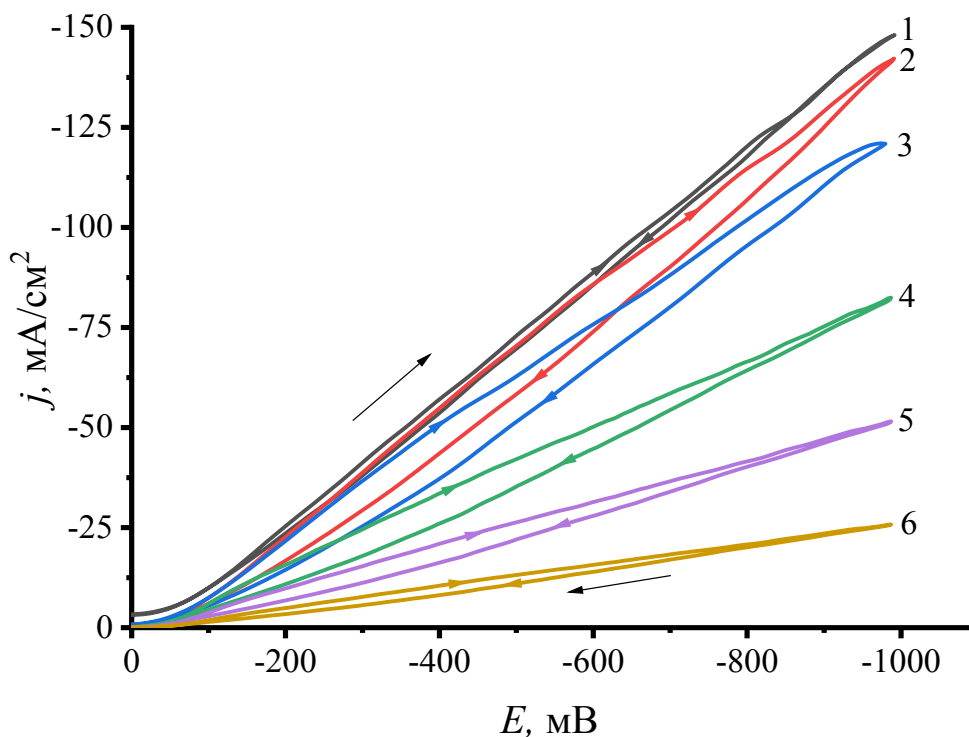
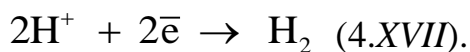


Рис.4.18. ЦВА *Pt* электрода в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (1) и с добавкой  $DMCO_2$ , моль/л: 0.001(2); 0.01 (3); 0.05(4); 0.1 (5) и 0.2(6). Скорость развертки потенциала в потенциодинамическом режиме 0.1 В/с.

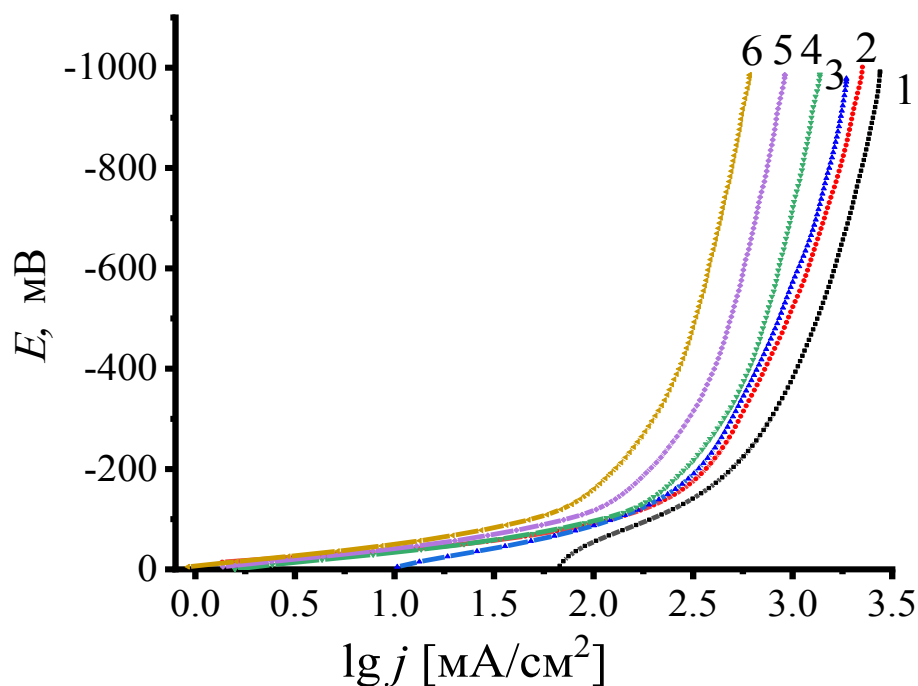


Рис.4.19. Стационарные вольтамперограммы *Pt* электрода в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  (1) и с добавкой  $DMCO_2$ , моль/л: 0.001(2); 0.01 (3); 0.05(4) и 0.1 (5).

В области катодных потенциалов  $-0.2 \div -0.6$  В, по линейным участкам кривых 1-6 (рис. 4.19) были определены коэффициенты в уравнении Тафеля (табл. 11).

Таблица 11.

Значения коэффициентов уравнении Тафеля, определенные для реакции электровосстановления водорода в области катодных потенциалов  $-0.2 \div -0.6$  В в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  и в присутствии  $DMCO_2$ .

$C(DMCO_2), M$	$a$	$b$	$R^2$	$j_0, mA/cm^2$	$\beta$
0	$0.68 \pm 0.02$	$0.71 \pm 0.01$	0.99	0.11	0.04
0.001	$0.68 \pm 0.02$	$0.66 \pm 0.01$	0.99	0.09	0.04
0.01	$0.68 \pm 0.02$	$0.57 \pm 0.01$	0.99	0.06	0.03
0.05	$0.68 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.03$	0.97	0.03	0.03
0.1	$0.68 \pm 0.02$	$0.41 \pm 0.03$	0.97	0.02	0.02

Концентрация  $\text{DMCO}_2$  не оказывает влияния на изменение потенциала  $Pt$  электрода, тогда как уменьшение  $j_0$  характеризует падение скорости реакции выделения водорода (табл. 5). Судя по всему, значения изменения коэффициента  $\alpha$  может быть связано с катодным восстановлением  $\text{DMCO}_2$  на поверхности  $Pt$  электрода.

Для установления состава продуктов электровосстановления  $\text{DMCO}_2$  проведен препаративный электролиз при плотности катодного тока  $0.1 \text{ A/cm}^2$  (см. в разделе 2.6. *Методика электросинтеза диметилполисульфида*). По окончании электролиза (после 16 часов) на поверхности  $Pt$  катода (рис.4.20) выделено покрытие в виде черной пленки, подверженной окислению на воздухе.

Полученный продукт после электролиза был анализирован методами ЯМР и КРС спектроскопии.

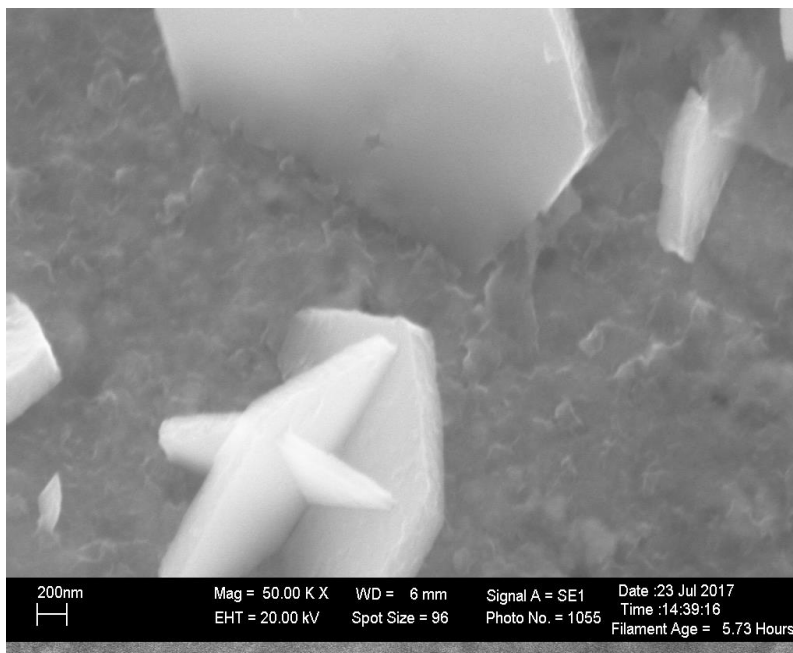
ЯМР-анализ (рис. 4. 21) проведен в присутствии растворителей –  $\text{DMCO}-d_6$  и  $\text{CDCl}_3$ . Спектр  $^1\text{H}$ - ЯМР (500 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ) исходного  $\text{DMCO}_2$  (рис.4. 21 спектр 1) имеет химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д.: 3.34 ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет), 3.13 ( $^3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{S}$  - кватер), 2.99 ( $^6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет). Спектр  $^1\text{H}$ - ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) продукта электровосстановления  $\text{DMCO}_2$  (рис. 4.22 спектр 2) имеет следующие химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д.: 3.33 ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CH}$ -синглет), 2.99 ( $^6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет). 2.53 ( $^6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет), 2.25 ( $^3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет), 1.76 ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CH}$ -синглет). Значения химических сдвигов ядер протонов в сильном поле на ЯМР – спектрах (рис. 4.21) в анализируемом составе по справочным данным связано с наличием электронодонорных S-S групп. Продукт электровосстановления  $\text{DMCO}_2$  на ЯМР – спектрах (рис. 4.22) имеет сигналы химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  в сильном поле, также характерно наличие в анализируемом составе электронодонорных S-S групп [155].

Продукт электровосстановления  $\text{DMCO}_2$  также была исследован методом КРС – спектроскопии. Характеристические полосы деформационных колебаний для S-S связей, проявляются на КРС спектрах (рис. 4.23) в областях  $693$  и  $119 \text{ cm}^{-1}$ .





*a*



*б*

Рис. 4.20. Изображения внешнего вида (*a*) и СЭМ (*б*) поверхности Pt- электрода после поляризации в 1.0 М растворе  $H_2SO_4$  в присутствии  $DMCO_2$  при  $E=-0.4$  В.

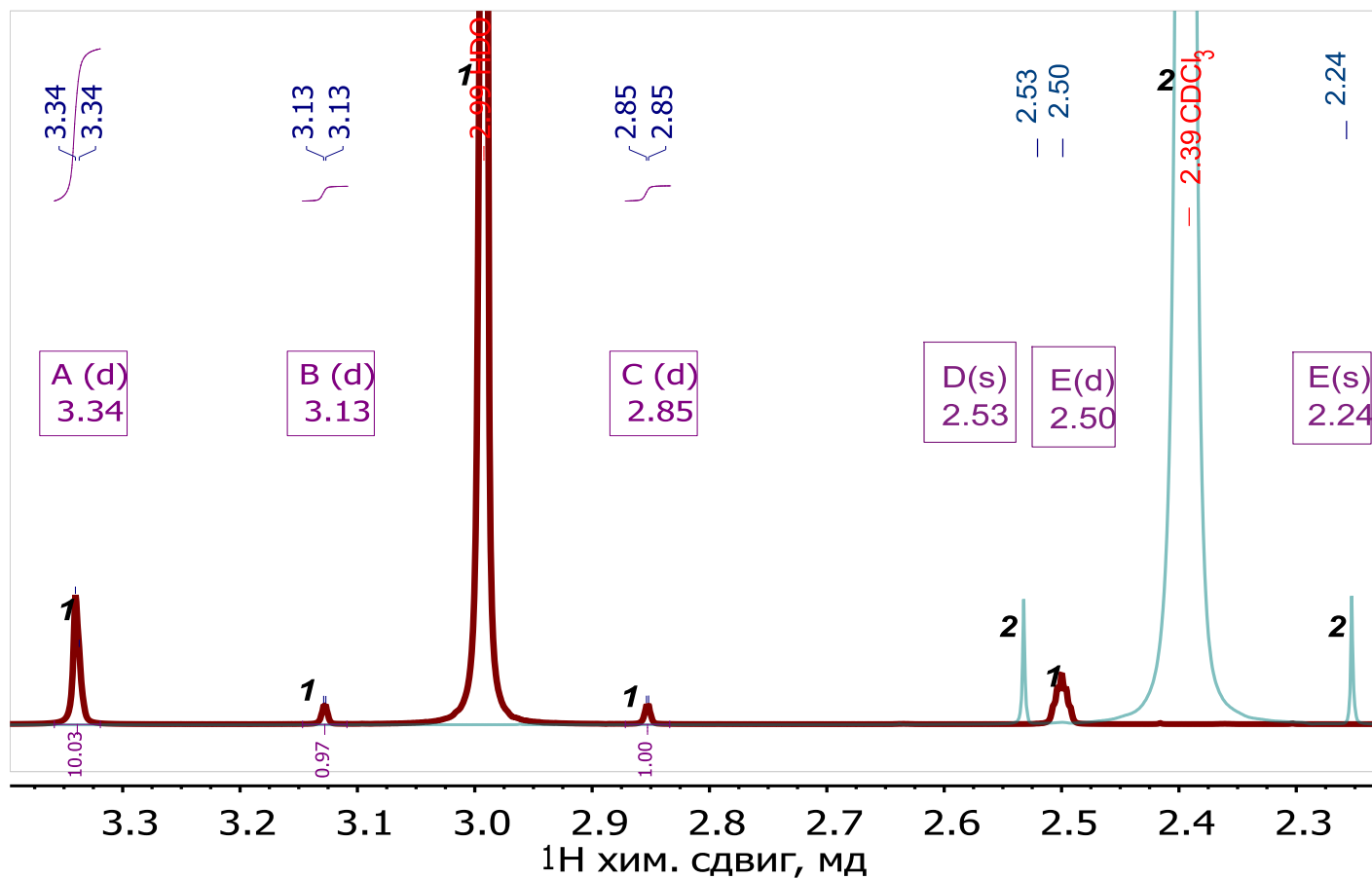


Рис. 4.21.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры  $\text{DMSCO}_2$  (1) и продукта его электровосстановления (2), в присутствии растворителя  $\text{DMSCO}-d_6$  и  $\text{CDCl}_3 = 1:1$  объем.,  $T=22.8^\circ\text{C}$ .

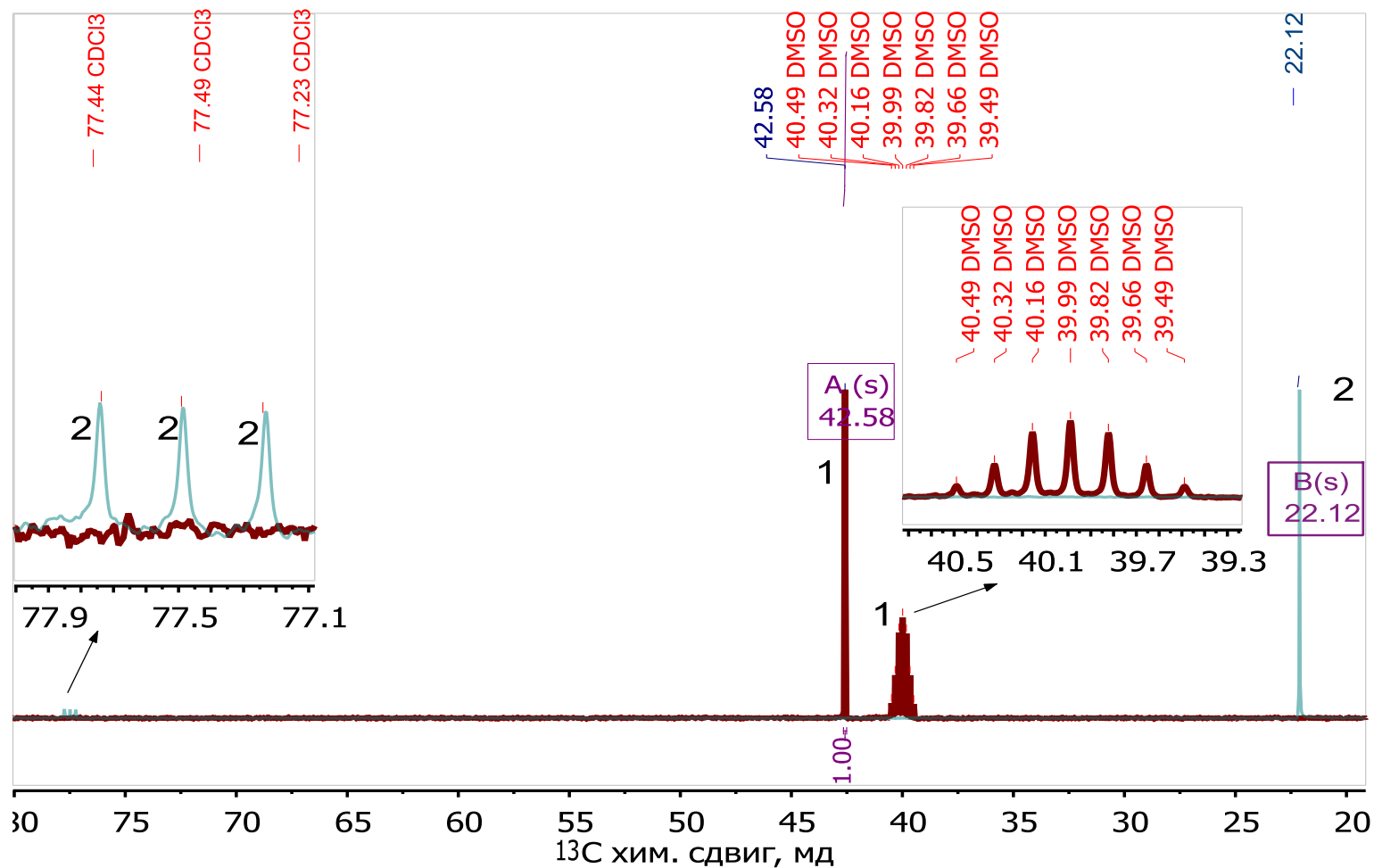


Рис. 4.22. <sup>13</sup>C -ЯМР спектры ДМСО<sub>2</sub> (1) и продукта его электровосстановления (2), в присутствии растворителя ДМСО-*d*<sub>6</sub> и CDCl<sub>3</sub> = 1:1 объем., T=22.8 °C.

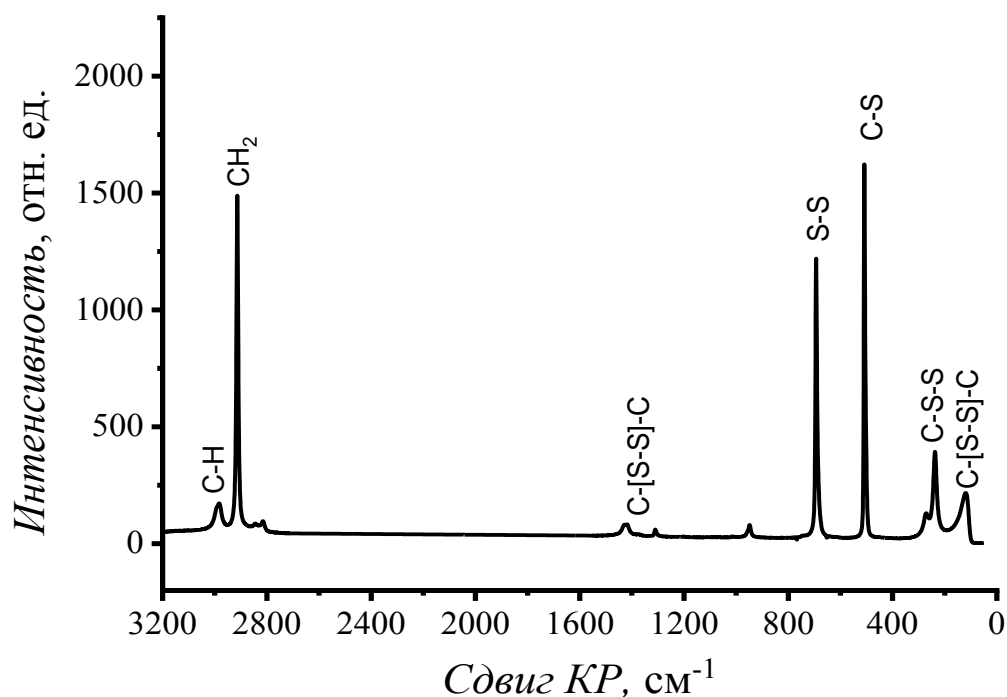
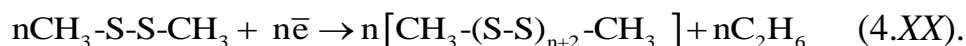
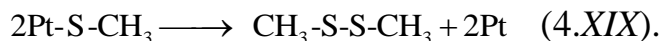
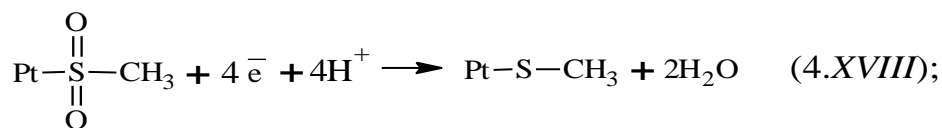


Рис. 4.23. КРС-спектры продукта выделенного на поверхности платинового катода после электролиза  $DMCO_2$  в 1.0 М  $H_2SO_4$ .

На основании данных анализа было установлено, что электровосстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфида по следующей схеме реакций (XV- XVII):



Как известно, полисульфиды используются при получении гальванических покрытий и катодных материалов для литий-серных аккумуляторов [18, 20, 171, 172].

На основе полученных экспериментальных данных предложена схема (рис. 4.24) электрокаталитического поведения диметилсульфона на гладком *Pt* электроде в кислой и щелочной средах.

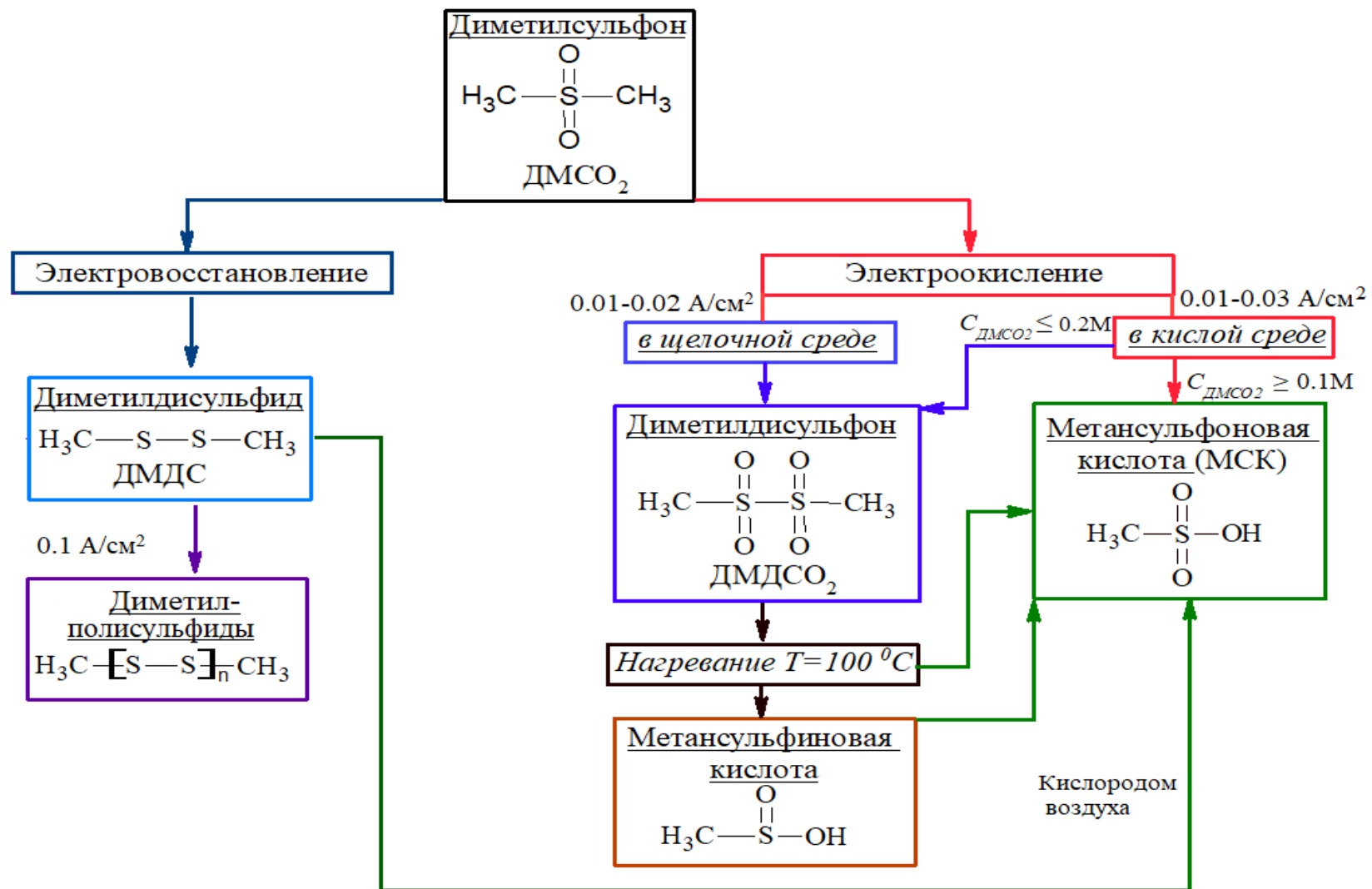


Рис.4.24. Схема электрохимического поведения диметилсульфона на Pt электроде

## Выводы к главе 4

1. Молекула диметилсульфона на поверхности платины образует прочно-адсорбированные связи, устойчивые к окислению до потенциалов 1.2 В.
2. Конечным продуктом анодного окисления растворов диметилсульфона в пределах концентраций 0.05-0.1 М является метансульфокислота.
3. Методами физико-химического анализа установлено, что при концентрации диметилсульфона  $C_{\text{ДМСO}_2} \geq 0,2$  М в анодном отделении наряду с метансульфокислотой, образуется диметилдисульфид;
4. При низких концентрациях диметилсульфона  $C_{\text{ДМСO}_2} < 0,2$  М в кислой среде окисление в основном протекает с участием  $\cdot\text{OH}$ - частиц, а при концентрации  $C_{\text{ДМСO}_2} \geq 0,2$  М механизм окисления меняется и окисление преимущественно идет с участием радикалов метилсульфогрупп ( $\text{CH}_3 - \text{S}^{\cdot}(\text{O})_2$ ) с образованием диметилдисульфона.
5. Электроокисление диметилсульфона в щелочной среде протекает непосредственно через рекомбинацию метилсульфогрупп с образованием диметилдисульфона.
6. Предложены способы электрохимического получения метансульфокислоты и диметилдисульфона.
7. Установлено, что электрохимическая устойчивость диметилсульфона к восстановлению на Pt электроде не превышает катодного потенциала  $E \geq -0.1$  В.
8. Конечным продуктом в результате электровосстановления диметилсульфона в кислой среде является образование диметилполисульфидов.

## Глава 5. Электродные процессы с участием метансульфонат-аниона

Анализ современной научно-технической литературы показывает, что метансульфокислота может является перспективным электролитом для электрохимических приложений (гальванотехника, химические источники тока и т.д.). Однако, в мировой литературе отсутствуют данные по исследованию электродных процессов в растворах метансульфокислоты и её производных на платиновом электроде. В данном разделе представлены результаты исследований электрокаталитического поведения платинового электрода в 1.0 и 10.0 М растворах метансульфокислоты, приведены данные об исследовании модифицирования и электроокисления целлюлозы в концентрированных растворах метансульфокислоты. Основные результаты главы 5, опубликованы соискателем лично и в соавторстве в работах [173-180].

### 5.1. Электрохимическая поляризация платины в разбавленных растворах метансульфокислоты

В целях отдельного изучения электродных процессов на поверхности Pt электрода, в отдельности приведены вольтамперограммы в областях потенциалов адсорбции / десорбции водорода (рис.5.1) и кислорода (рис.5.3 и рис.5.4) в 1.0 М водном растворе  $CH_3SO_3H$ .

На рис.5.1 приведены ЦВА Pt электрода, записанные в 1.0 М водном растворе  $CH_3SO_3H$  при различных скоростях развертки потенциала (0.05-1.0 В/с) полученные в потенциодинамическом режиме.

На водородном участке кривых 1-6 в 1.0 М раствора  $CH_3SO_3H$  (рис.5.1) проявляются 2 обратимых максимума тока, отвечающие процессам десорбции, ионизации и адсорбции на поверхности Pt электрода, слабо- и прочносвязанных частиц водорода (4.I, 4.II и 4.XI см. раздел 4.1 и 4.4) в разбавленном растворе серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) [54, 149].

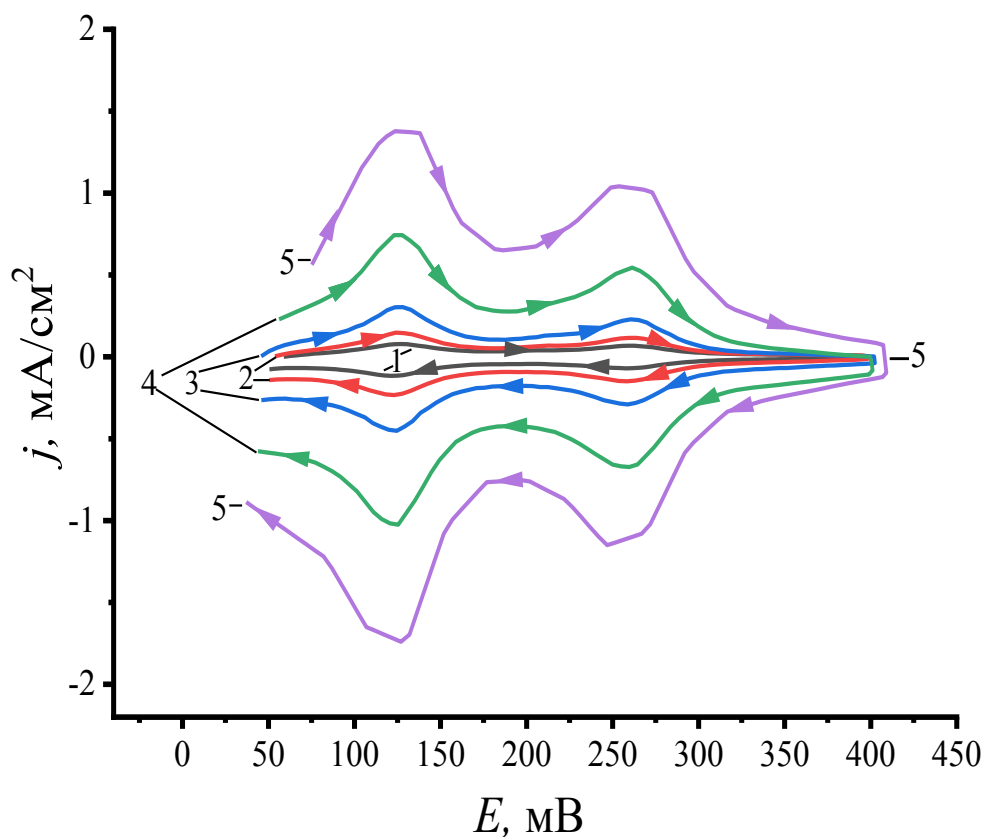


Рис 5.1. ЦВА гладкого *Pt* электрода в 1.0 М растворе  $CH_3SO_3H$ . Скорость развертки потенциала, мВ/с: 50 (1), 10 (2) 200 (3), 500 (4), 1000 (5).

Из рис.5.1. также видно, что с увеличением скорости развёртки потенциала максимумы токов ионизации водорода возрастают. С ростом развертки потенциала водородный пик при потенциале 0.126-0.128 В (рис. 5.2.а) смещается анодную сторону, тогда как максимум ионизации второго пика водорода при потенциале 0.258-0.259 В (рис. 5.2.б) незначительно смещается в катодную сторону. Данное смещение имеет обратимый характер и проявляется в координатах:  $E$ , мВ –  $\lg(v)$ , мВ/с и  $j$ ,  $mA/cm^2$  –  $\sqrt{v}$ , мВ/с (рис.5.2).

На рис.5.3 представлены ЦВА *Pt* электрода в водных растворах эквивалентных концентрациях 0.5 М  $H_2SO_4$  и 1.0 М  $CH_3SO_3H$ .



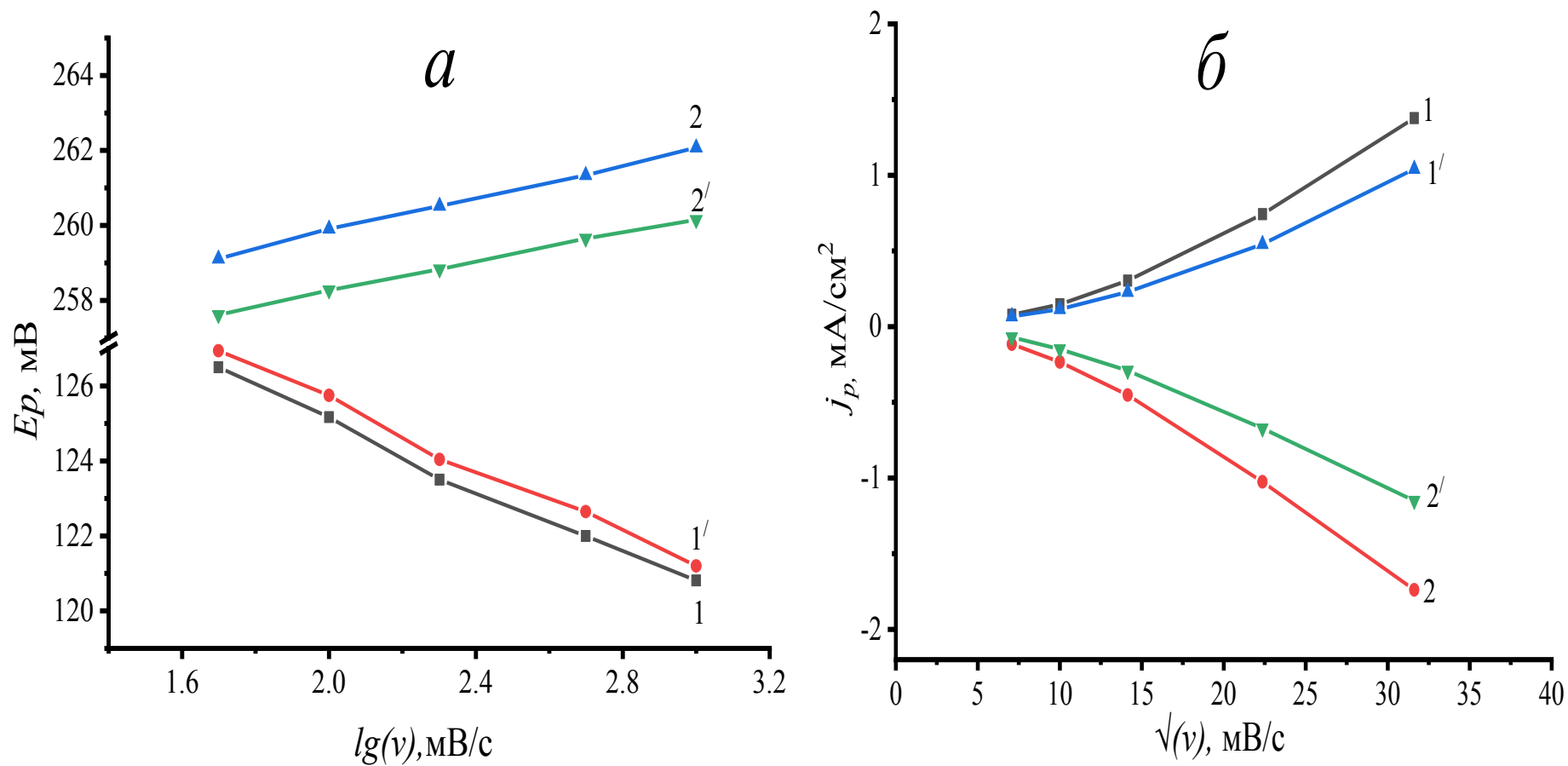


Рис. 5.2. Зависимости потенциала максимума анодного тока от скорости развертки потенциала в координатах  $E_p$  -  $\lg(v)$  (а) и плотности тока  $j_p$  -  $\sqrt{v}$  (б), полученные из ЦВА гладкого Pt-электрода в 1.0 М растворе  $CH_3SO_3H$  в пределах потенциалов 0.03 -0.41 В на катодном и анодном ходе.

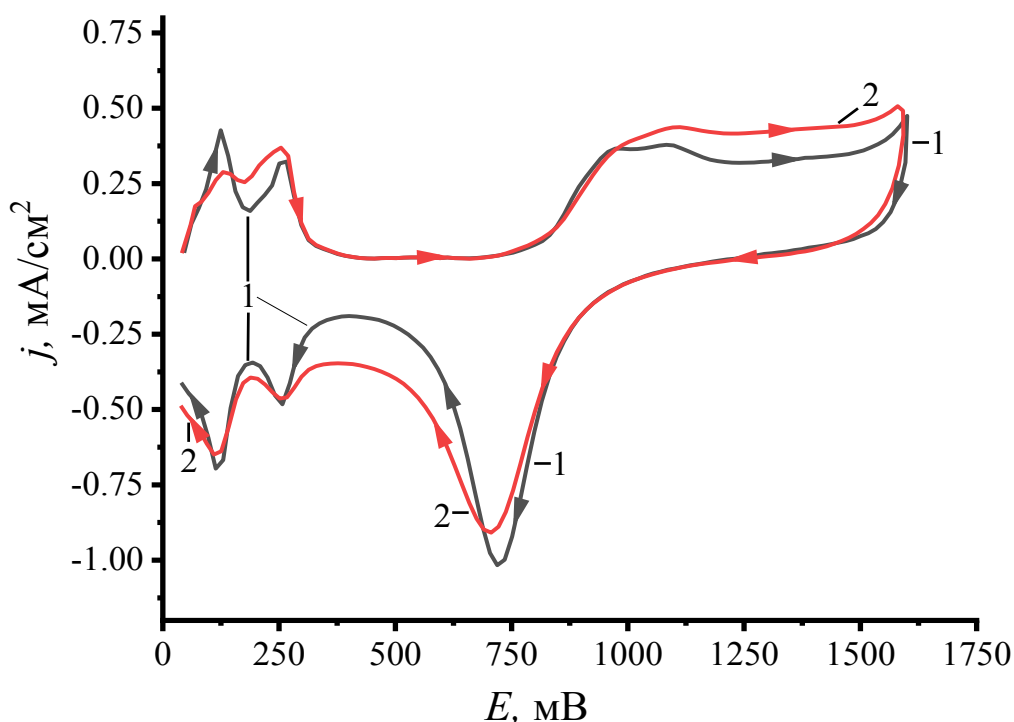
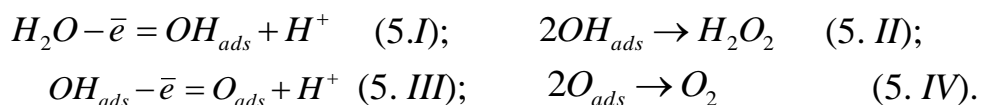


Рис 5.3. ЦВА гладкого *Pt* электрода в растворах: 0.5 М  $H_2SO_4$  (1) и 1.0 М  $CH_3SO_3H$  (2). Скорость развертки потенциала, 0.1 В/с.

ЦВА *Pt* электрода на рис. 5.4 демонстрируют, что электродные процессы протекающие в интервале потенциалов 0.03÷0.4 и 0.6÷1.8 В в растворе 1.0 М  $CH_3SO_3H$  аналогичны процессам, протекающим в 0.5 М  $H_2SO_4$  и связаны с адсорбцией / десорбцией водород- и кислородсодержащих частиц [54, 149]. Последняя, служит классическим примером по изучению изменения состояния с потенциалом, вплоть до высоких положительных значений.

Сделано предположение, что электрохимические процессы в 1.0 М  $CH_3SO_3H$  в при потенциале  $E \geq 2.5$  В (рис. 5.4.б) могут быть обусловлены окислением метансульфонат аниона, тогда как в интервале потенциалов 0.9÷1.8 В связаны как с окислением молекул воды (5.I), так и образованием кислородсодержащих частиц (5.I - 5.IV):



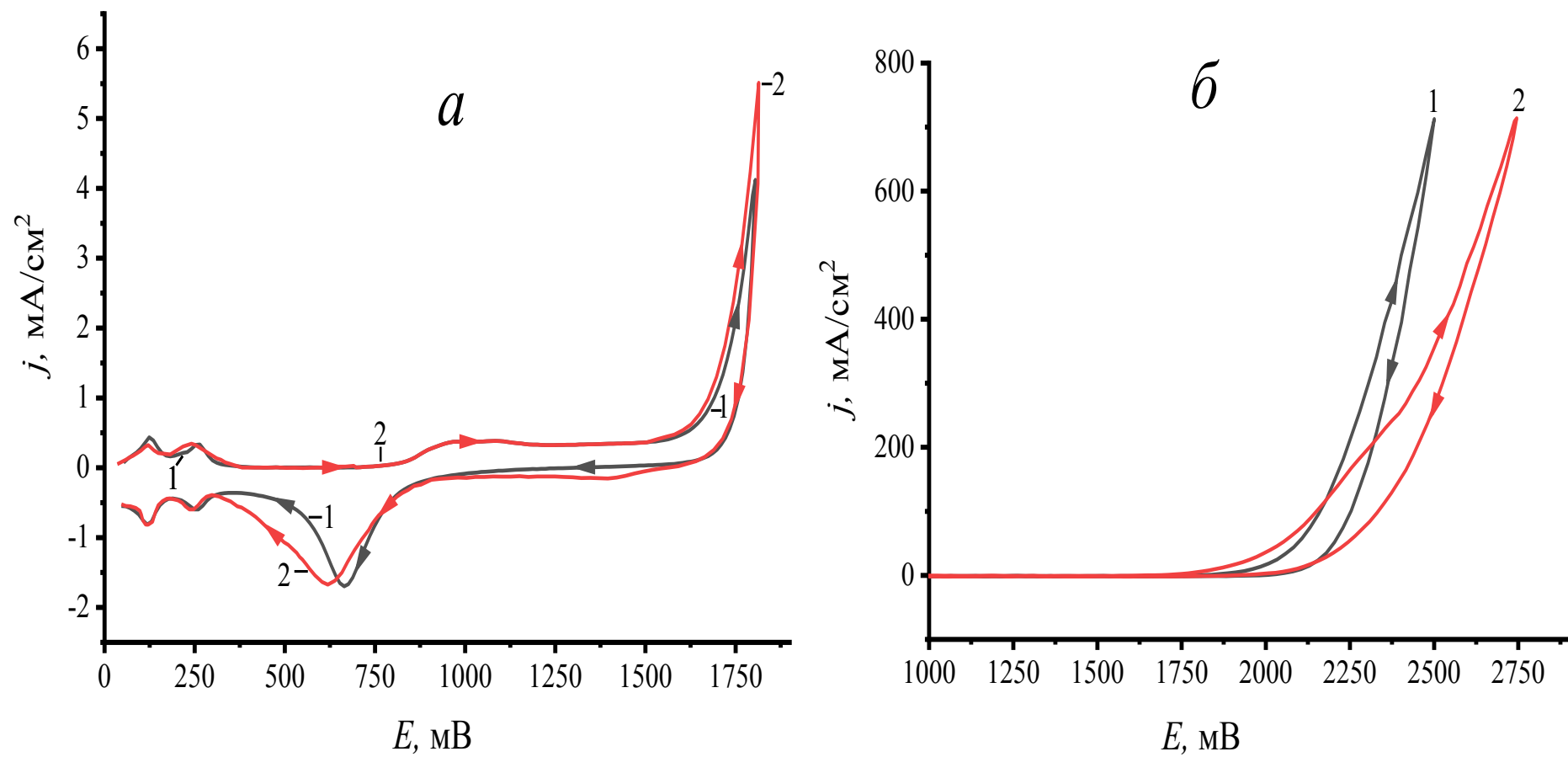


Рис.5.4. ЦВА Pt электрода в пределах потенциалов 0-1.8 В (а) и 1.0-2.8 В (б) в растворах: 0.5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и 1.0 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (2). Скорость развертки потенциала, 0.1 В/с.

В целях сравнения состава метансульфокислоты полученной химическим (выпускаемое фирмами Alfa Aesar и BASF) и электрохимическим способом из  $\text{DMCO}_2$ , были записаны соответствующие ЦВА кривые Pt электрода в 1.0 М растворах МСК (рис.5.5).

Как видно, на рис.5.5 в МСК производимой фирмой Alfa Aesar дополнительно обнаруживается ещё одна обратимая волна окисления в области потенциалов 1.45-1.65 В. Предложено, что данная волна может связана с наличием ионов хлора ( $\text{Cl}^-$ ). Следует отметить, что наличие пика ионизации выделения хлора в МСК производимой фирмой BASF и полученной электрохимическим методом практически не обнаруживается, что позволяет судить о её высокой химической чистоте.

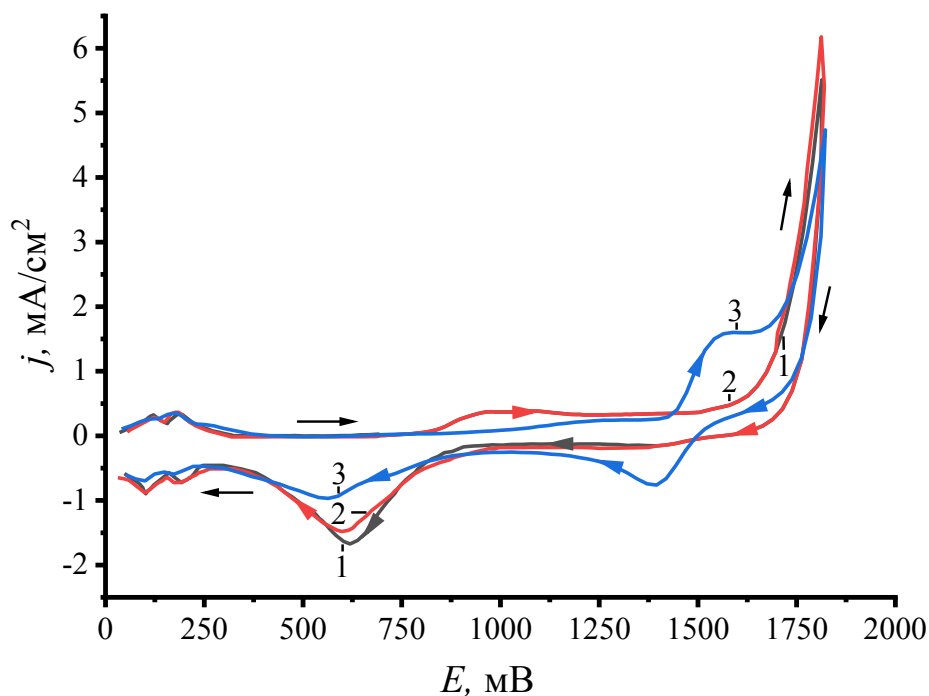


Рис 5.5. ЦВА Pt электрода в 1 М растворах МСК полученная: 1- электроокислением из  $\text{DMCO}_2$ ; 2- фирмой BASF и 3 - фирмой Alfa Aesar. Скорость развертки потенциала, 0.1 В/с.

В паспорте продукта МСК производимая фирмой BASF указано, что наличие примеси хлорид-ионов составляет 1 мг/кг тогда, как в МСК производимой фирмой Alfa Aesar наличие хлорид-ионов составляет более 1000 мг/кг. Такое различие прежде всего обусловлено тем, что МСК, выпускаемая

фирмой Alfa Aesar, была получена из метансульфонилхлорида тогда, как BASF для синтеза *МСК* используется окисление диметилдисульфида кислородом воздуха [74].

Таким образом, методом циклической вольтамперометрии было установлено различие химического состава метансульфокислоты, полученной электрохимическим окислением из дметилсульфона с составом *МСК*, полученной химическим окислением (производимыми фирмами Alfa Aesar и BASF). *МСК*, полученная электроокислением из ДМСО<sub>2</sub>, может быть успешно применена в качестве фонового электролита для изучения поверхностного состояния металлов, состава, свойств и поведения веществ методом вольтамперометрии (например, электроокисления этанола см. в Приложении Б: рис.5-9).

## **5.2. Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты**

С целью дальнейшего выяснения природы максимума при потенциалах  $E \geq 2.0$  В и других отличий, наблюдаемых в *МСК* при сравнении с серной кислотой, были исследованы анодные процессы на Pt электроде в концентрированном растворе метансульфокислоты в области высоких потенциалов.

На ЦВА кривых (рис. 5.6), полученных со скоростью развертки потенциала 0.05 В/с, в 10.0 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  в сравнении с ЦВА Pt электрода в 5.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдаются широкая волна окисления с двумя участками в интервале потенциалов 2.0-2.5 В и 2.9-3.7 В, причем второй участок имеет форму плато. Предложено, что первая волна окисления при потенциалах 2.0-2.5 В, может быть обусловлена разрядом молекул воды с образованием кислородсодержащих реакционноспособных *ОН*- и *О* -частиц (5.1-5.IV) на поверхности Pt, тогда как вторая волна при потенциалах более 2.5 В, может быть связана непосредственно с окислением метансульфонат-анионов.

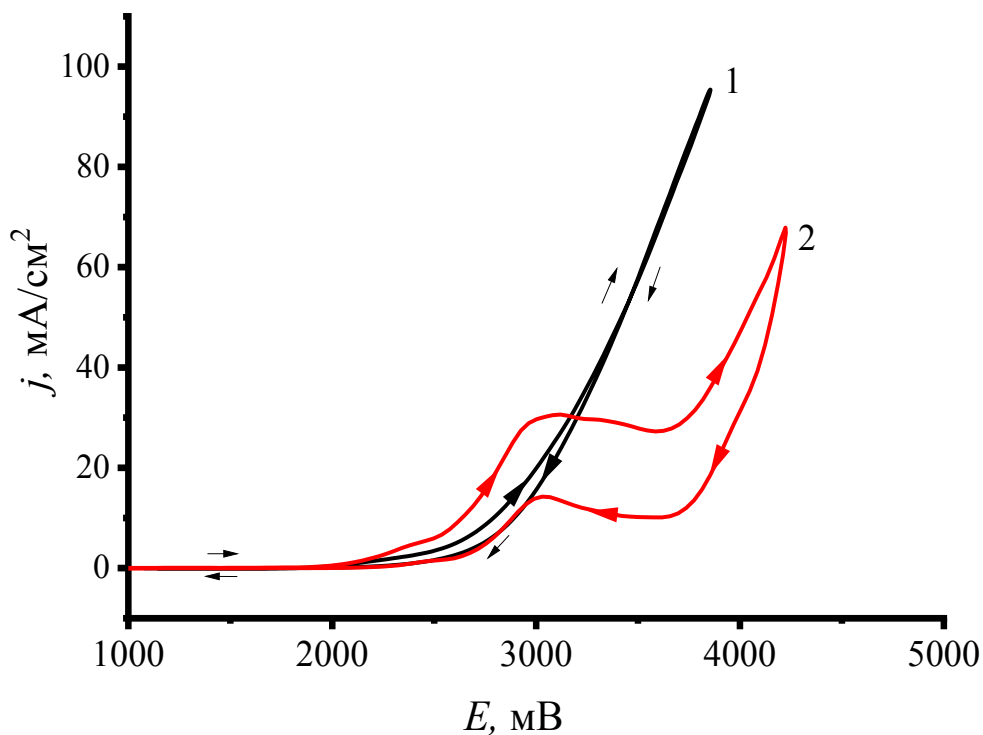


Рис. 5.6. ЦВА *Pt* электрода в растворах, содержащих 5.0 М  $H_2SO_4$  (1) и 10.0 М  $CH_3SO_3H$  (2). Скорость развертки потенциала  $V=0.1$  В/с.

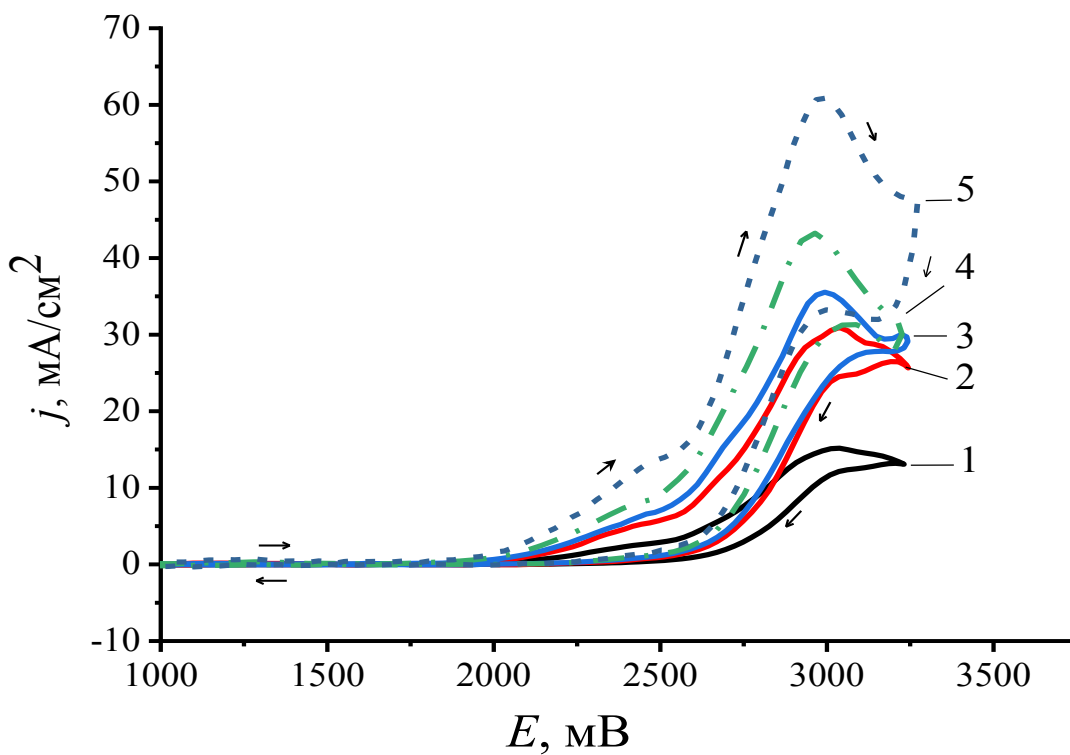


Рис. 5.7. ЦВА кривые гладкого *Pt*-электрода в растворе 10.0 М  $CH_3SO_3H$ . Скорость развертки потенциала, В/с: 0.005 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.5 (5).

Как видно на рис. 5.7, с ростом скорости развертки потенциала максимумы токов обеих волн также возрастают. Стоит отметить, что первая волна окисления в области анодных потенциалов 2.0-2.5 В, проявляется, как в разбавленных [54,55, 149], так и в концентрированных растворах *МСК*. Следует отметить, что на рис.5.7 анодный пик в области 3.0 В, с ростом развертки потенциала также смещается в катодную сторону. Данное смещение имеет необратимый характер и проявляется в координатах:  $E_p$ , мВ –  $\lg(v)$ , мВ/с и  $j_p$ , мА/см<sup>2</sup> –  $\sqrt{v}$ , мВ/с (рис.5.8).

Из работы [181] о влиянии димеризации электродных продуктов на процессы с обратимой электрохимической стадией известно, что удаление продукта обратимой электрохимической реакции из приэлектродного пространства за счет химической реакции, наряду с диффузией, приводит к сдвигу потенциалов в соответствии с уравнением Нернста.

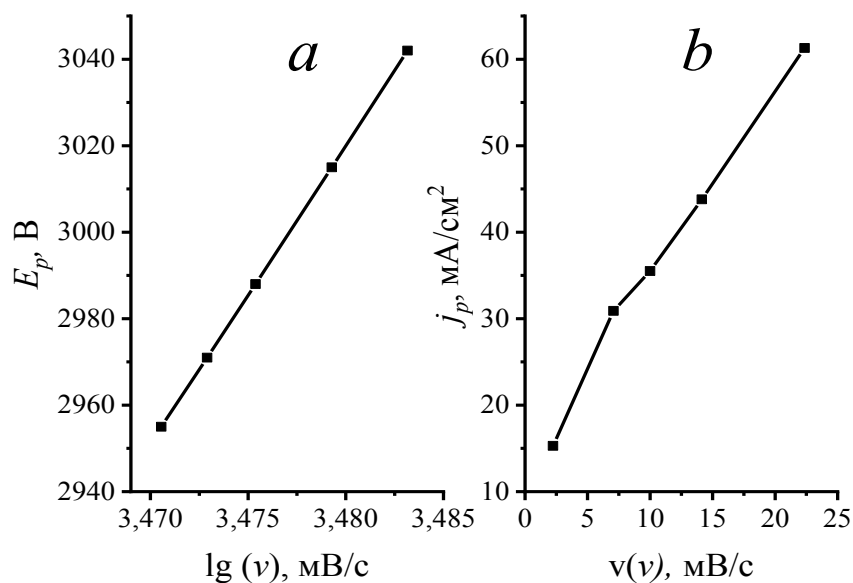
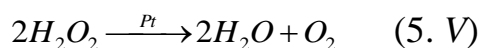


Рис. 5.8. Зависимости потенциала максимума анодного тока от скорости развертки потенциала в координатах  $E_p$  –  $\lg(v)$  (a) и плотности тока  $j_p$  –  $\sqrt{v}$  (b), полученные из ЦВА гладкого Pt-электрода в 10.0 М р-ре *МСК* в пределах анодных потенциалов 2.94 -3.25 В.

По-видимому, в области 3.0 В, помимо самого процесса димеризации молекул *МСК*, происходит химическая реакция, связанная с разложением

пероксида водорода на поверхности гладкого платинового электрода, что частично приводит к смещению анодного пика в катодную сторону 0.05-0.5 В.



Для проверки приведённых выше предположений, в диафрагменном электролизере с использованием перфторированной катионитовой мембраны (МФ-4СК) был проведён препаративный электролиз при контролируемых потенциалах 2.2 и 3.0 В и пропущенном количестве электричества 2520 Кл. Эксперимент показал, что по окончании электролиза, проведенного при потенциале 3.0 В раствор анолита становится вязким, пенистым и слегка желтеет (рис.5.9.а). При охлаждении до  $-14^{\circ}C$  анолит кристаллизуется.

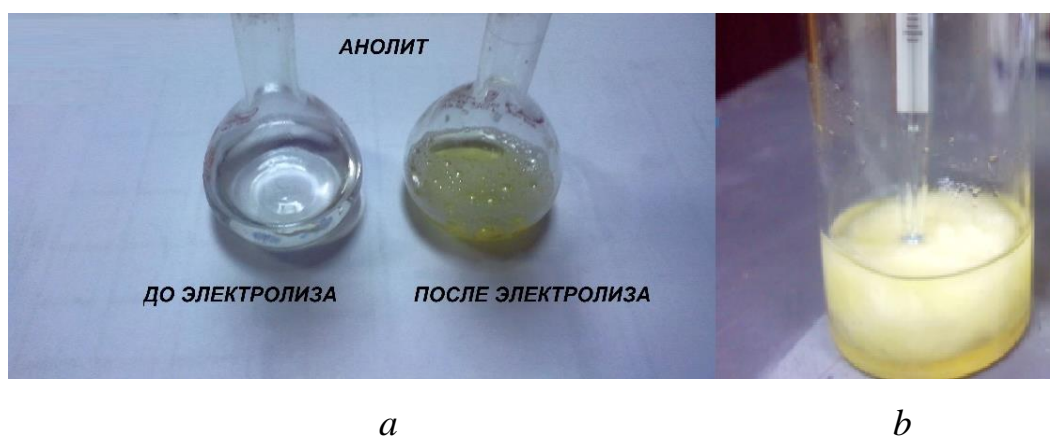


Рис. 5.9. Изображения продуктов электролиза МСК до охлаждения (а) и после охлаждения (b).

Полученный конечный продукт идентифицировали методом КРС-спектроскопии капиллярного электрофореза.

На электрофореграмме (рис. 5.10) исходной МСК на начальном участке на сильный спад напряжения кривой 1, обусловленная протеканием процессов в капилляре, связанные с равновесием в системе буфера и анализируемого образца, вследствие чего сигналы разделяемого вещества с помощью УФ-детектора могут ухудшаться до 2-2.5 минуты, где затем идет непосредственная регистрация образуемых анионов [152].



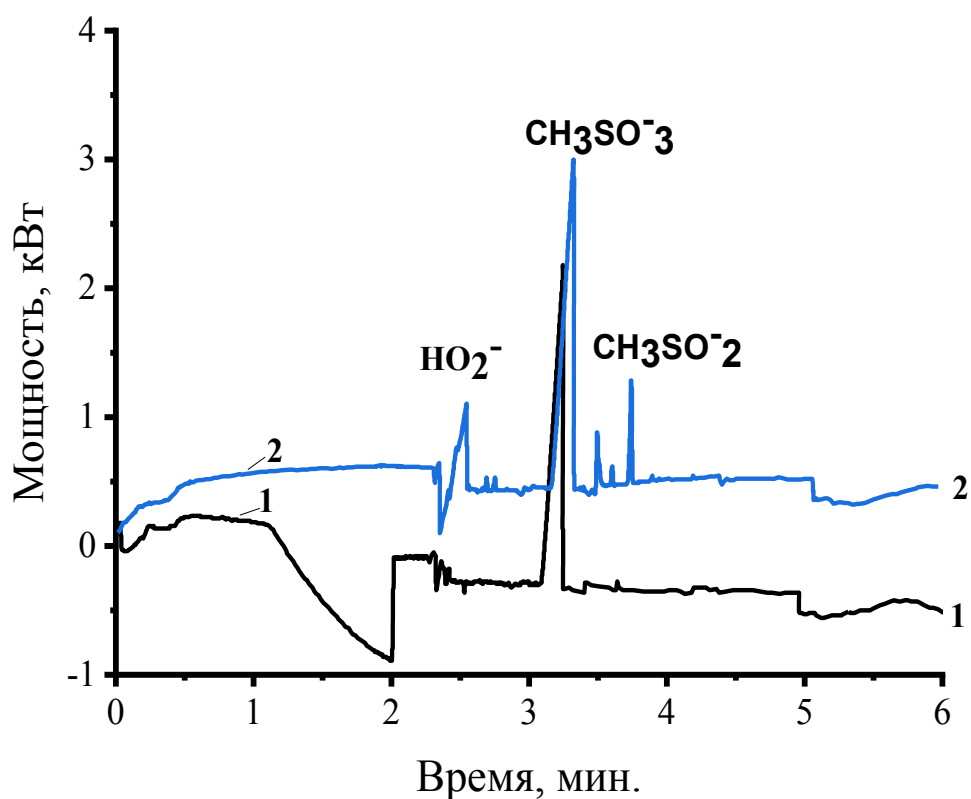


Рис.5.10. Электрофореграммы 10.0 М раствора  $CH_3SO_3H$  до (1) и после (2) электролиза при потенциале  $E= 3.0$  В.

Количественное определение выхода по току пероксидного соединения по содержанию активного кислорода проводили йодометрическим методом, а содержание метансульфонат-аниона - методом капиллярного электрофореза.

Результаты количественного определения продукта электроокисления МСК при  $E \leq 2.2$ В и  $E=2.9-3.7$  В представлены в таблице 12. Погрешность расчетов выхода продукта по току составляет  $\pm 2-3$  %.

Таблица 12.

Результаты препаративного электролиза 10.0 М раствора  $CH_3SO_3H$

Образец №	$C(CH_3SO_3H), M$	$E, V$	$Q, Кл$	Выход по току по содержанию активного кислорода, %
1	10.0	2.2	2520	14.0
2	10.0	3.0	2520	47.0

Низкий выход пероксидного соединения (табл.12), по-видимому, может быть обусловлен с протеканием сопряженной реакции выделения кислорода.

На КРС-спектрах исходной метансульфокислоты (рис.5.11 спектр 1) и продуктов, полученных после электролиза (рис.5.11 спектр 2) видно, что функциональные молекулярные фрагменты колебаний при рассеянии таких групп, как  $S-O$ ,  $O=S=O$ ,  $C-S$ ,  $CH$ ,  $CH_2$  остаются фактически без изменения (табл.13).

Таблица 13.

Данные расшифровки КР-спектров МСК после электролиза.

Функц. группа	Область, $см^{-1}$	Функц. группа	Область, $см^{-1}$	Функц. группа	Область, $см^{-1}$
$C-H$	3000-3100	$O=S=O_{деф}$	950-1200	$S=O$	450-550
$CH_2$	2850-2950	$O=S=O$	850-900	$S=O_{деф}$	550-650
$H_2O$	1550-2000	$C-S=O$	1500-1350	$C-S-O$	50-150
$O-O$	2300-3300	$S-O-O-S$	150-1450		

Однако, в области  $150-1350\text{ см}^{-1}$  и  $2300-3400\text{ см}^{-1}$  после электролиза (рис.5.11 спектр 2), наблюдаются очень широкие полосы рассеянного света в сравнении с полосами исходной метансульфокислоты (рис.5.11 спектр 1). Данные полосы в КРС-спектрах (табл.12) могут быть обусловлены наличием люминесцирующих групп, которые характерны органическим соединениям, содержащим в составе перекисную  $O-O$  группу [155, 182].

Полученный конечный продукт также идентифицировали ЯМР-спектроскопии (рис.5.12).

Спектр  $^1H$ - ЯМР (500 МГц,  $DMSO-d_6$ ) продукта анодного окисления МСК (рис.5.12.а спектр 2) имеет химический сдвиг  $\delta$ , м.д.: 2.50 ( $^3H$ ,  $CH_3$ -синглет); 9.40-9.43 ( $^1H$ ,  $OH$  - синглет). Появление протонного сигнала (9.40-9.43 м.д.) и падение его интенсивности в слабом поле, относительно  $^1H$ -ЯМР-спектра исходной  $CH_3SO_3H$  обусловлено, наличием в образце смеси двух веществ: исходного непрореагировавшего вещества - МСК и продукта её анодного окисления.

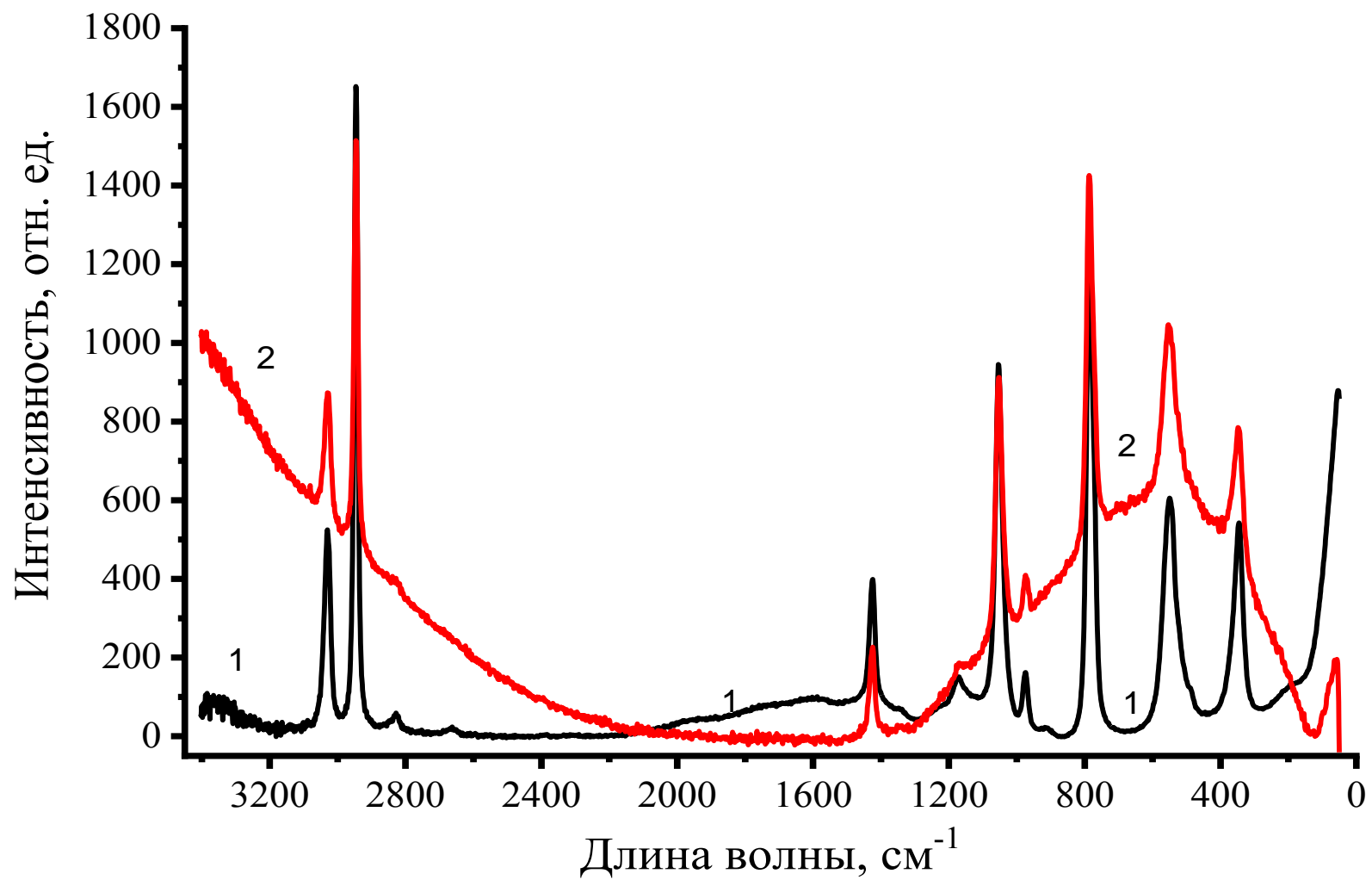


Рис.5.11. КРС-спектры 10.0 М раствора  $CH_3SO_3H$  до (1) и после (2) электролиза при потенциале  $E = 3.0$  В.

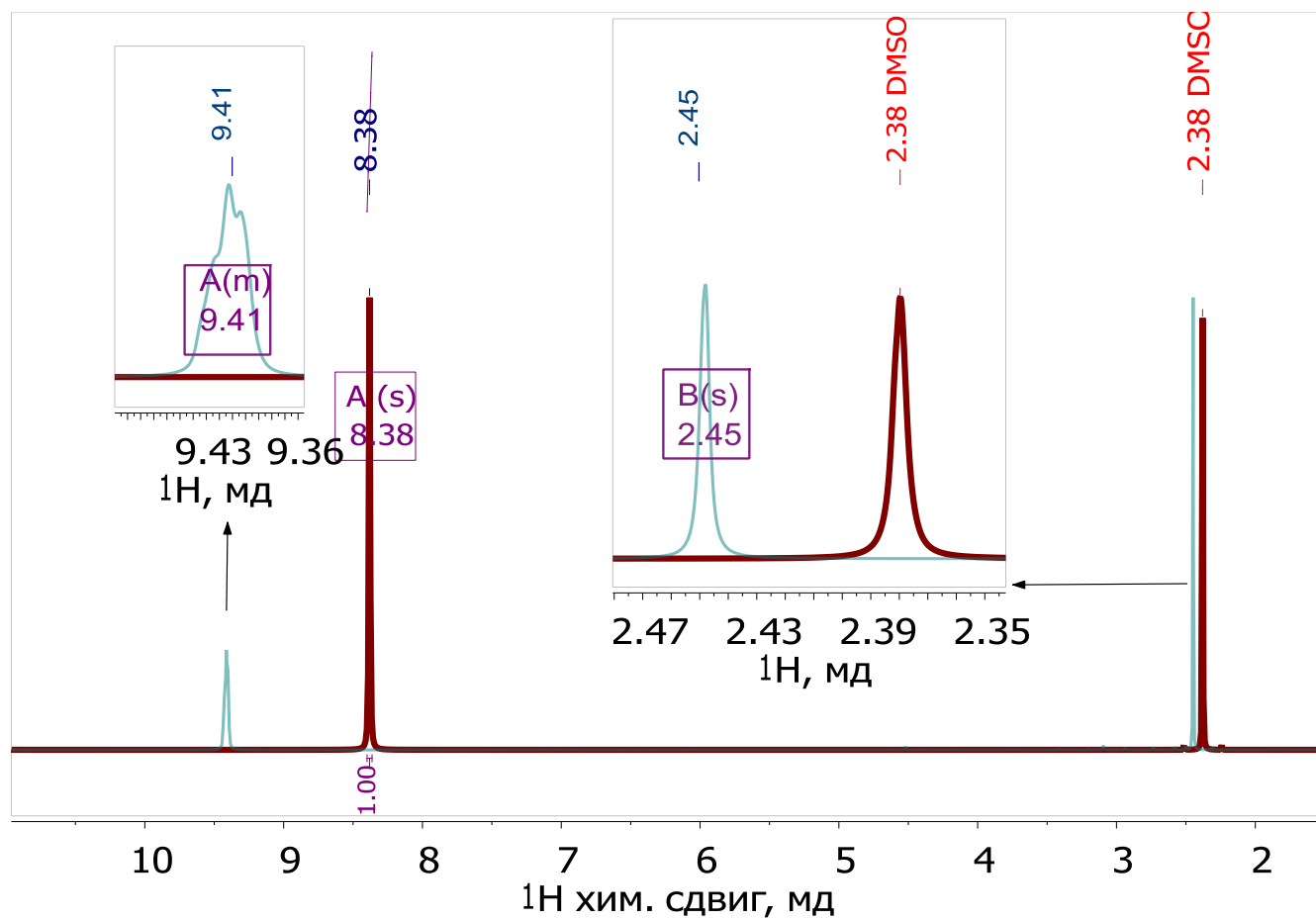


Рис.5.12.  $^1\text{H-NMR}$  спектры исходной МСК (1) и продукта её электроокисления при потенциале 3.0 В (2), записанные в присутствии  $\text{DMSO-}d_6$ -растворителя.

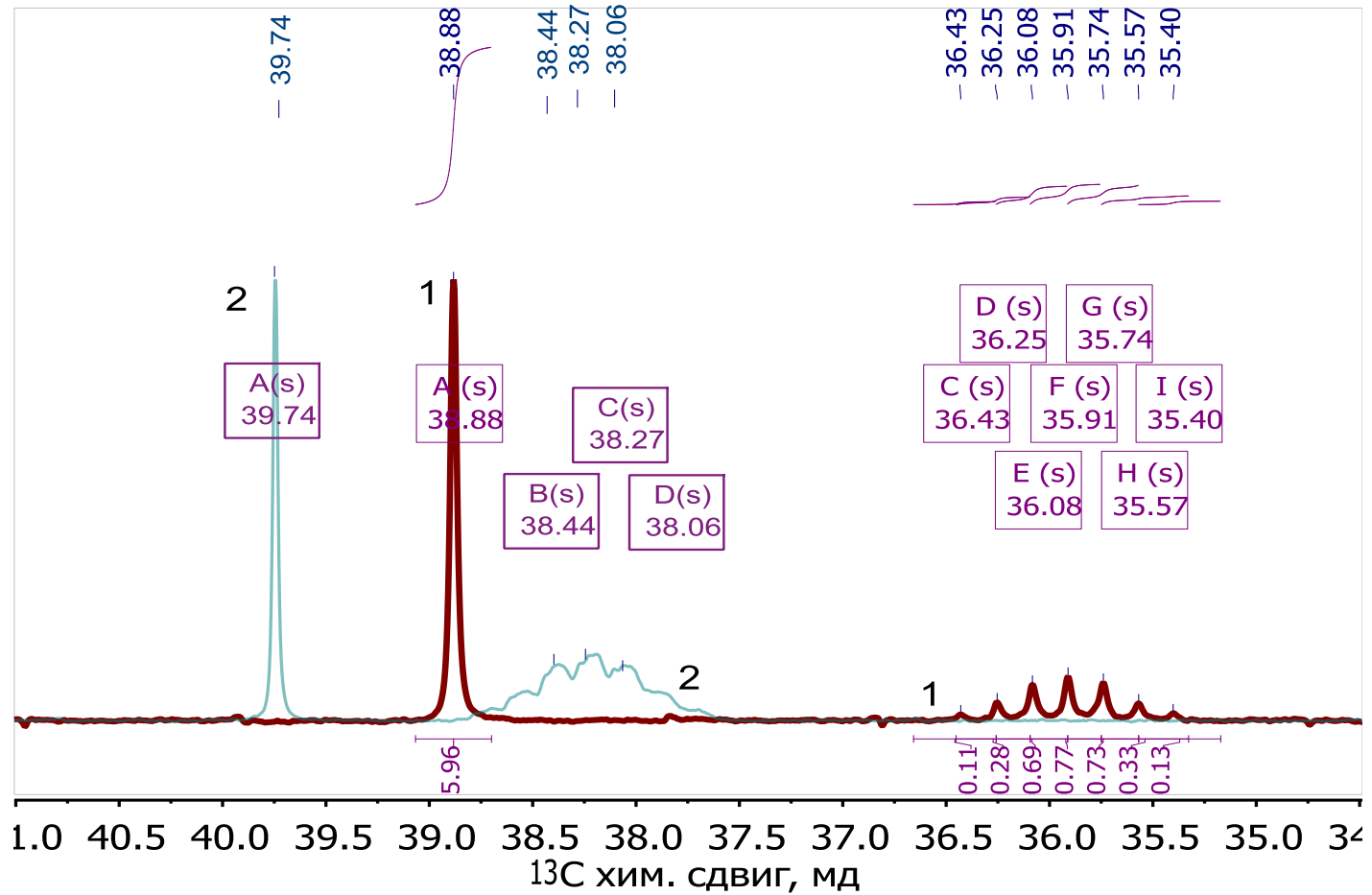


Рис.5.13.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (b) спектры исходной *МСК* (1) и продукта её электроокисления при потенциале 3.0 В (2), записанные в присутствии *ДМСО- $d_6$* -растворителя.

При сравнении  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров *МСК* до и после электролиза наблюдаются различия в химических сдвигах в молекулярных фрагментах для  $\text{CH}_3$ - и  $\text{OH}$ -групп. Их разность в сильном поле для  $\text{CH}_3$ - группы составляет 0.12 м.д., тогда как для  $^1\text{H}$ -ЯМР - спектров характерных для  $\text{OH}$ -групп в слабом поле составляет 1.02-1.05 м.д., что также позволяет выявить об изменение структуры конечного продукта. Важно отметить, что наличие возле протонов, таких электроноакцепторных группировок, как  $\text{O-O}$ -группы приводит к разэкранированию самих протонов и оттягиванию их сигналов в более слабое поле ( $\delta$ ). Следует отметить, что наличие возле протонов, таких электроноакцепторных группировок, как  $\text{O-O}$ -группы может приводить к разэкранированию самих протонов, т.е. оттягиванию электронной плотности от протонов и сдвигу их сигналов в более слабое поле ( $\delta$ ) [155].

Для установления структуры продукта электроокисления метансульфо кислоты в области потенциалов 2.9-3.7 В, нами был проведен  $^{13}\text{C}$  - ЯМР-анализ (рис.5.13) в присутствии растворителя -  $\text{DMSO-d}_6$ . Спектр  $^{13}\text{C}$ - ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) исходной *МСК* (рис.5.13 спектр 1) имеет химический сдвиг ( $\delta$ ), м.д.: 38.88 ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет); 35.40-36.43 ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{OH}$  - секстет). Спектр  $^{13}\text{C}$  - ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) продукта анодного окисления *МСК* (рис. 5.13 спектр 2) имеет химический сдвиг  $\delta$ , м.д.: 39.75 ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CH}_3$ -синглет); 37.50-39.1 ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{OH}$  – квинтет).

Смещение углеродного сигнала (36.43- 35.40 м.д.) и падение его интенсивности в слабом поле, относительно  $^{13}\text{C}$  -ЯМР-спектра исходной  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  обусловлено, наличием в образце смеси двух веществ: исходного непрореагировавшего вещества - *МСК* и продукта её анодного окисления.

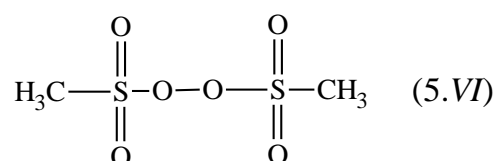
При сравнении *МСК* до и после электролиза (рис.5.13) на  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах наблюдается различие химических сдвигов протонных спектров для молекулярных фрагментов  $\text{CH}_3$ - и  $\text{OH}$ -групп, где разность их хим. сдвигов  $^{13}\text{C}$  - ЯМР-спектрах для  $\text{CH}_3$ -группы составляет 0.87 м.д., а  $^{13}\text{C}$  -ЯМР - спектрах в

окружении  $SO_3$  и  $OH$ -групп составляет 1,07-3.7м.д., что позволяет судить об изменении структуры конечного продукта.

По аналогии с рис.5.12, наличие электроноакцепторных  $O$ - $O$ -группы приводит разэкранированию хим. сдвига возле углеродов  $^{13}C$ , т.е. оттягиванию электронной плотности и сдвигу их сигналов в более слабое поле ( $\delta$ ) [155].

Образование пероксида димезилата было также подтверждено методами ИК-спектроскопии (см. приложения Б. рис.10), рентгеновской дифрактометрии (см. приложения Б. рис.11) и при сравнении  $^{15}N$ -ЯМР спектров (см. приложение Б: рис.12).

В результате проведенных вольтамперометрических измерений и методов молекулярной (ЯМР, ИК и КРС) спектроскопии определено, что основным анодным продуктом электролиза при  $E \geq 2.9$  В является сложное сераорганическое пероксидное соединение — бис(метансульфонил)пероксид (диметилдисульфопероксид, или диметансульфонилпероксид, или пероксида димезилата) с общей ( $CH_3S(O)_2OOS(O)_2CH_3$ ) и структурной формулой (5.VI):

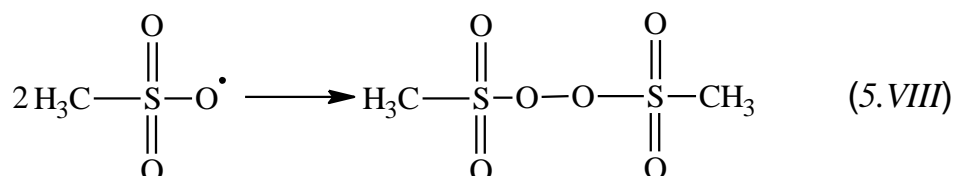
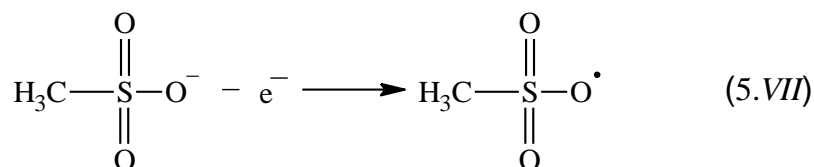


представляет из себя сложное сераорганическое пероксидное соединение устойчивое при н.у., однако, при температуре более 343 К на воздухе может разлагаться со взрывом, с выделением газообразных продуктов [183, 184].

Из работы [185, 186] также известно, что фотоокисление  $CH_3SO_3H$  и  $H_2SO_4$ , инициированное свободными радикалами  $HO\cdot$  и  $NO_3$ , и в конечном итоге приводит к образованию надкислот - их накопление в верхних слоях атмосферы влияют на образование токсичных атмосферных осадков и являются неотъемлемой частью веществ, входящие в круговорот соединений серы в природе.

На основании данных поляризационных измерений и анализа продукта предложен механизм анодного окисления  $MCK$ :

Предложено, что окисление метансульфонат-аниона на поверхности Pt электрода при потенциалах  $E > 2.9$  В приводит к образованию мезильных радикалов (5.VII), с их последующей димеризацией и десорбцией в объем раствора пероксида димезилата (5.VIII).



Таким образом, имеющиеся результаты указывают на возможность синтеза электрохимическим способом устойчивого пероксидного соединения из концентрированных растворов метансульфоукислоты - диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата), который может найти применение в различных отраслях промышленности (рис.5.14), как и другие органические пероксидные соединения [181, 187-192].

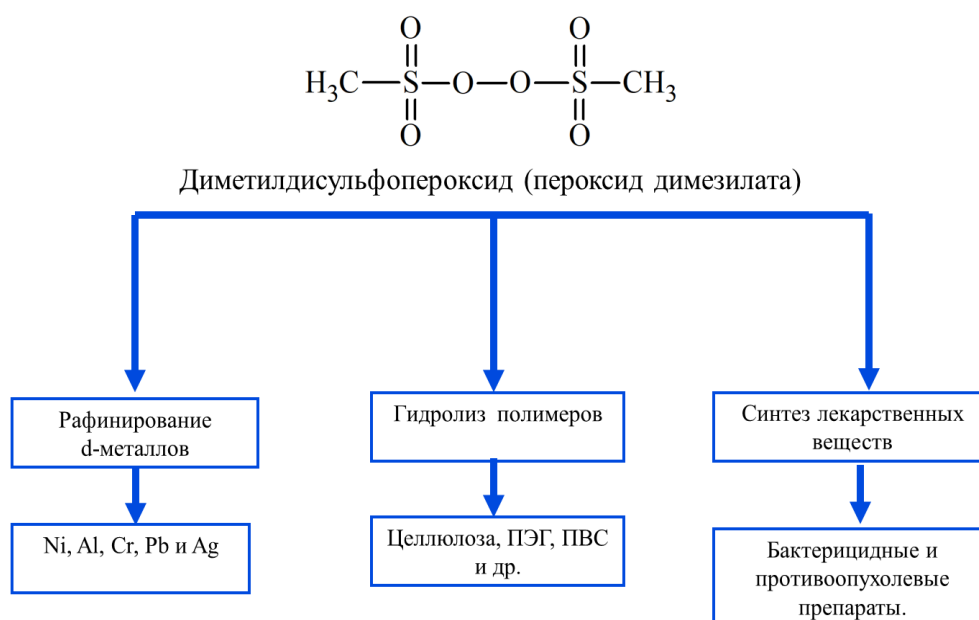


Рис.5.14. Возможные пути применения пероксида димезилата



### 5.3. Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты

Методами физико-химического анализа исследованы растворимость, кислотный гидролиз и модифицирование целлюлозы в концентрированных растворах метансульфокислоты.

В целях выяснения природы образующихся продуктов в результате гидролиза целлюлозы в растворах метансульфокислоты, исследуемые растворы были разделены на 2 части: жидкая (фильтрат) и твердый остаток, прореагировавший целлюлозы.

Исследование наличия водорастворимых низкомолекулярных углеводов, образующихся после кислотного гидролиза целлюлозы был проведено методом капиллярного электрофореза, УФ- и Ближней ИК спектроскопии.

Из представленных электрофореграмм (рис. 5.15.а), полученных в 10.0 М растворе МСК в присутствии 10 г/л целлюлозы видно, что уже на 6-ой минуте наблюдается четкий пик, связанный с наличием водорастворимого углевода, образующегося в результате гидролиза.

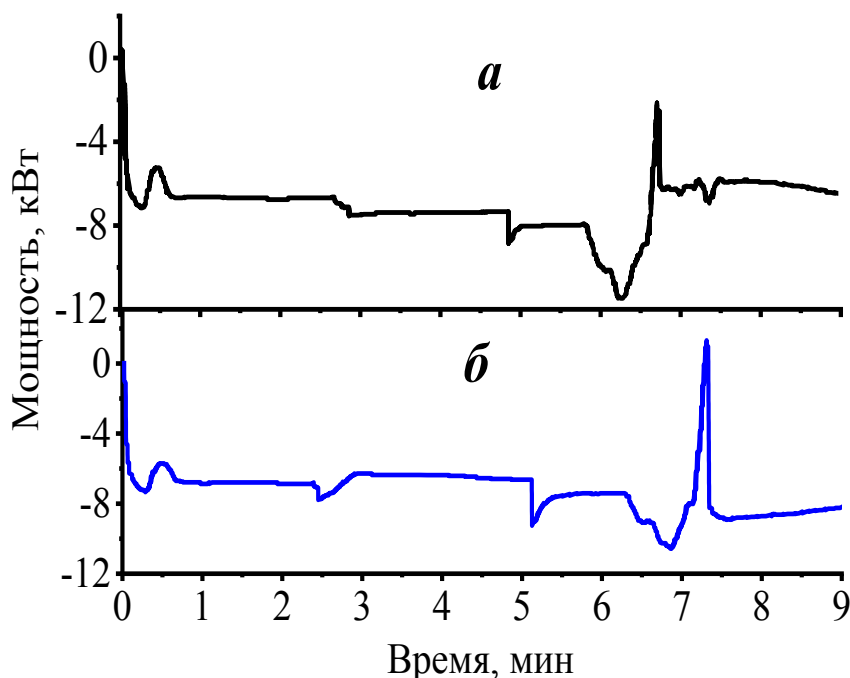


Рис. 5.15. Электрофореграмма раствора целлобиозы (а) и глюкозы (б) полученных после гидролиза целлюлозы в 10,0 М растворе МСК.

Однако, данный пик по времени его регистрации не совпадает с выходами таких углеводов, как фруктоза, глюкоза или сахароза. Предполагается то, что пик на 6-ой минуте может быть связан с целлобиозой — дисахарида, являющийся основной структурной единицей молекулы целлюлозы, состоящей из двух остатков глюкозы, соединённых  $\beta$ -гликозидной связью (или 4-( $\beta$ -гликозидо)-глюкоза) и содержащий в открытой цепи альдегидную группу. Для целлобиозы характерны реакции с участием альдегидной (полуацетальной) группы и гидроксильных групп, которые могут образовывать гликозиды со спиртами, аминами и другими моносахаридами. При дальнейшем кислотном гидролизе или под действием фермента  $\beta$ -гликозидазы целлобиоза расщепляется с образованием 2 молекул глюкозы [193]. Методом капиллярного электрофореза (рис. 5.15.б) было также установлено, что целлобиоза при нагревании до  $T = 110-120$  °С в присутствии *МСК* распадается до глюкозы. Время выхода глюкозы в сравнении с целлобиозой на электрофореграмме наблюдается уже после 7 минуты. Время выхода пика зависит от электрофоретической подвижности частиц и электроосмотического потока в капилляре. Для увеличения подвижности исследуемых веществ в образце пробу разбавляли в 500 раз.

Выходы продуктов гидролиза целлюлозы, выделенные после её обработки в 10.0 М и 15.0 растворах *МСК*, приведены в таблице 14. Погрешность расчетов выхода *МСК* по току составляет  $\pm 2-3$  %.

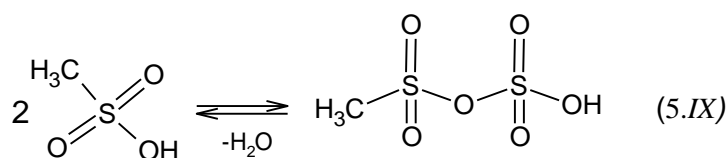
Таблица 14.

Выход продуктов гидролиза целлюлозы

№	m ( $[C_6H_{10}O_5]_n$ ), г	Выходы продуктов целлюлозы, выделенные после обработки целлюлозы, % масс.			
		10 М раствор <i>МСК</i>		15 М раствор <i>МСК</i>	
		жидкая фаза	твёрдая фаза	жидкая фаза	твёрдая фаза
1.	1.0	7.5	92.5	59.2	40.8
2.	10.0	8.8	91.2	57.6	42.4
3.	20.0	9.1	90.9	55.4	44.6
4.	40.0	10.7	89.3	53.2	46.8
5.	100.0	12.2	87.8	50.3	49.7

Из таблицы 14 видно, что степень кислотного гидролиза целлюлозы выше в присутствии 15.0 М растворе *МСК*. В то же время также установлено, что гидролиз целлюлозы в 15.0 М растворе *МСК* протекает не полностью, так как выделенная из раствора нерастворимая часть целлюлозы составляет более 40 % масс.

Для выяснения природы образующихся хромофоров при растворении целлюлозы в 10 и 15М растворах *МСК* были сняты спектры в УФ- и Ближней ИК области (рис.5.16). В исходной 15 М растворе *МСК* в УФ-области наблюдаются 2 пика поглощения при 245 и 312 нм (рис.5.16.а), тогда как в Ближней ИК области наблюдаются многочисленные максимумы поглощения при 887, 1000, 1224, 1136, 1159 1345,1354 и 1372 нм, связанные со сложными молекулярными колебаниями (обертон) функциональных групп *МСК*. По-видимому, такое большое сочетание полос поглощения в УФ и Ближней ИК-области может быть связано с тем, что при концентрации более 15 моль/л молекулы *МСК* по аналогии с концентрированной серной кислотой<sup>59</sup> может образовывать ангидрид метансульфокислоты (5.IX).



Было предположено, что УФ-полосы поглощения 312 нм могут быть связаны с колебанием мезильной ( $\text{CH}_3\text{-S}(\text{O})_2\text{-O}$ ) группы, а УФ-полоса колебания при 245 нм связана с колебанием  $\text{SO}_2$  группы. Важно отметить, что в присутствии 10 М раствора *МСК* перечисленные выше аналогичные максимумы полос в УФ-области не наблюдается, а в Ближней ИК размывается за счет наличия полос поглощения  $\text{OH}$ -групп от молекул воды. В случае анализа УФ-спектров (рис.5.16.б), полученных в растворах целлюлозы после гидролиза в 10 и 15 М *МСК*, наблюдается заметное смещение полос поглощения мезильных (279 и 277 нм) и сульфо (224 и 226 нм) групп.

Такое смещение может быть связано с образованием сложного эфира - мезилата, за счет взаимодействия спиртовой группы молекулы целлобиозы с молекулами *МСК*.

Необходимо отметить, что методом УФ-спектроскопии из-за ограничения спектрального диапазона спектрометра *UV-3600* (200-1400 нм) не удалось обнаружить наличие хромофорных  $C=C$  групп, образующихся в результате дегидратации целлюлозы и обуславливающие наличие коричневой окраски в 15.0 М растворе *МСК*, т.к. эти хромофорные группы проявляются только в Вакуумной УФ- области (190-165 нм).

Наличие хромофорных групп  $C=C$  в продуктах после растворения целлюлозы в 10 М и 15 М растворах *МСК* удалось обнаружить методами КРС- (рис.5.17). КРС-спектры были сняты как в исходных 10 и 15 М растворах *МСК*, так и в присутствии 1г/л целлюлозы. Следует отметить, что в области полос колебания  $350-1550$  и  $2400 - 3450 \text{ см}^{-1}$  наблюдается сильная флуоресценция групп молекулы *МСК*. Причем с увеличением концентрации  $10\text{М} \rightarrow 15\text{М}$  *МСК* флуоресценция в присутствии продуктов модифицирования целлюлозы усиливается. По-видимому, это может быть связано с наличием эфирных - мезильных групп. Расшифровка данных КРС- спектра 10 М раствора *МСК*,  $\text{см}^{-1}$ :  $50-250$  ( $O-H$  и  $C-S-O$ );  $340$  ( $C-S-O$ );  $550$  ( $\nu C-S$ );  $780$  ( $O=S=O$ );  $965$  ( $\delta O=S=O$ );  $1045$  ( $S=O$ );  $1420$  ( $C-S=O$ );  $2940$  ( $CH_2$ );  $3025$  ( $C-H$ ).

Различие КРС спектров в 10 М (рис.5.17.а) и 15 М (рис.5.17.б) растворе состоит в том, что в 15 М *МСК* проявляется наличие дополнительно групп:  $505$  ( $C-S$ );  $900$  ( $\nu_1 S(O)_2-O-S(O)_2$ );  $985$  ( $\nu_2 S(O)_2-O-S(O)_2$ );  $1345$  ( $S-O-S$ );  $2670$  ( $\nu_2 CH_2$ );  $2820$  ( $\nu_2 C-H$ );  $2945$  ( $\nu_1 CH_2$ );  $3030$  ( $\nu_1 C-H$ ). Наличие  $C=C$  связей в растворе целлюлозы полученной путем её химической обработки в 10 М р-ре *МСК* не обнаружено, тогда как 15 М р-ре в области  $1010-1080 \text{ см}^{-1}$  наблюдается появление алленовых ( $-C=C=C-$ ) групп и отсутствие групп молекулы ангидрида метансульфоновой кислоты.

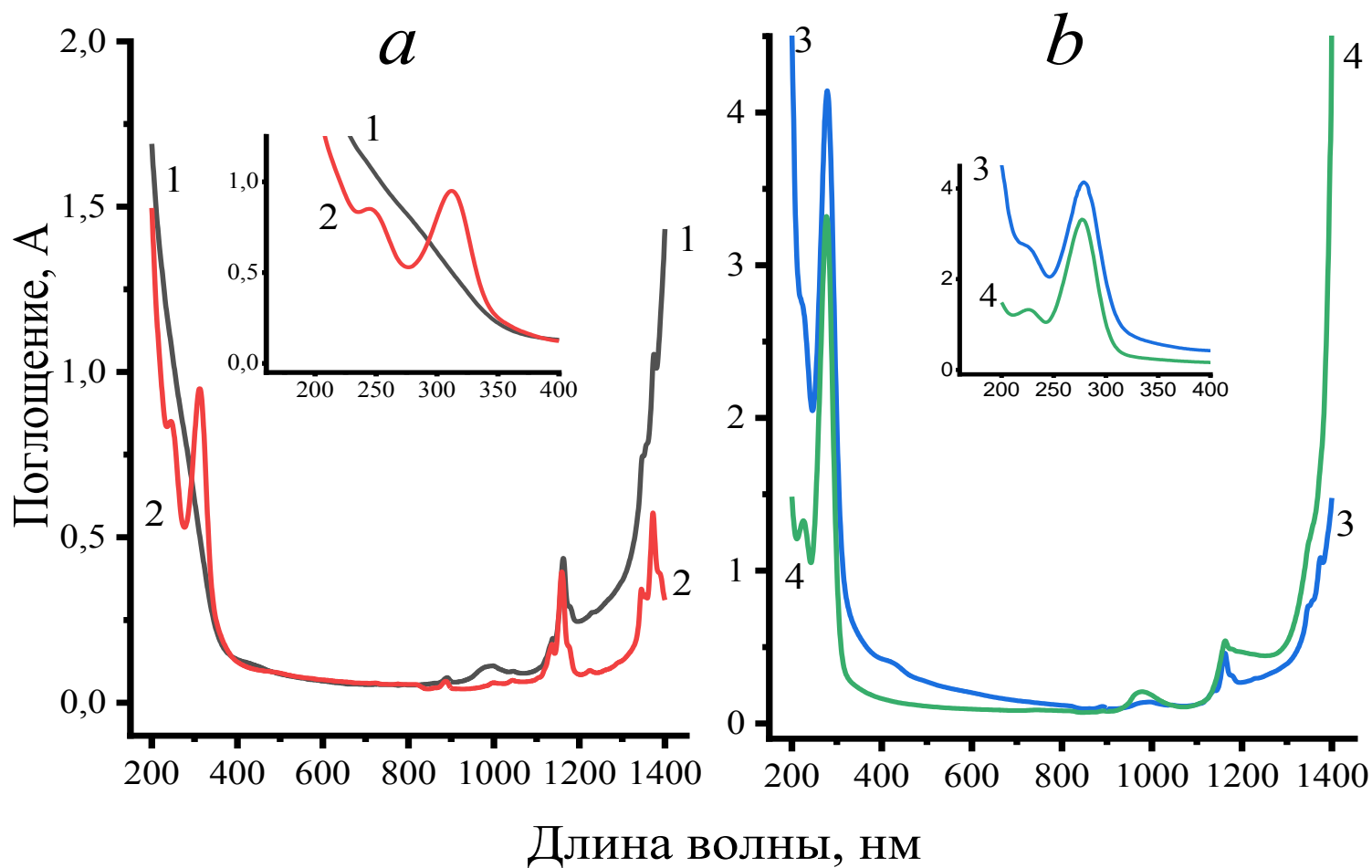


Рис. 5.16. Спектры УФ и Ближней ИК области: *a* – 10 М (1) и 15 М (2) растворы МСК; *б* – 10.0 М МСК-10 г/л целлюлозы (3) и 15,0 М МСК-10 г/л целлюлозы (4).

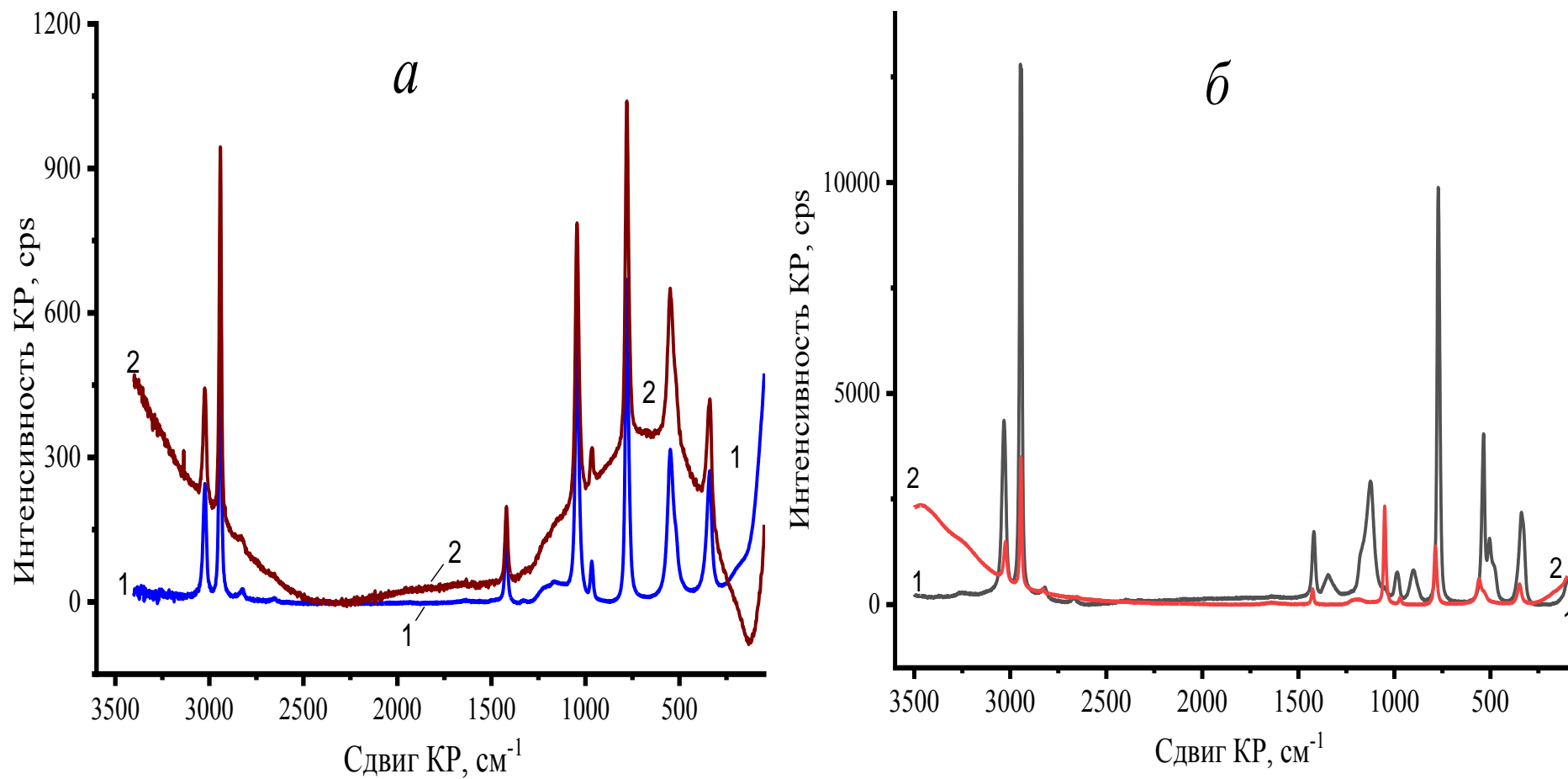
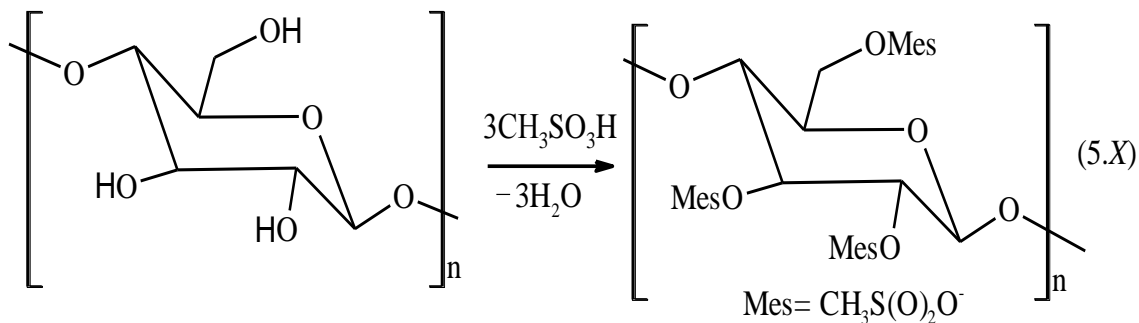


Рис. 5.17. КРС спектры: *а* - 10 М раствора *МСК* (1) и в присутствии 10 г/л целлюлозы; *б* – 15 М раствора *МСК* и в присутствии 10 г/л целлюлозы. Источник возбуждения твердотельный лазер 532 нм.

Наличие алленовых групп также обнаружено методом ИК-Фурье спектроскопии (см. приложение Б: Рис.13). Возможность образования эфира целлюлозы в процессе её растворения в концентрированных растворах МСК подтверждается данными ИК и КРС-спектров (см. приложение Б: Рис.14). Предположено, что образование мезилатов целлюлозы происходит по схеме (5.X):



Мезилаты целлюлозы – известный класс органических соединений, относящийся к сложным эфирам, с общей формулой  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_x]_n$ , реакционноспособны, подвергаются реакции обмена и нуклеофильного замещения ( $\text{S}_{\text{N}2}$ ); представляет интерес прежде всего как исходный продукт для синтеза новых классов производных целлюлозы и карбоксицеллюлозы [194].

Путем электролиза растворов, содержащих 1-100 г/л целлюлозы, растворенной в 10.0 М и 15.0 М растворах МСК, в анодном отделении диафрагменного электролизера на платиновом электроде при плотностях анодного тока 0.005-0.01 А/см<sup>2</sup> с последующим стадиями нейтрализации, фильтрования, высушивания и измельчения осадка из раствора анолита были очищены и выделены - микрокристаллическая (МКЦ) и нанокристаллическая целлюлоза. Изображения сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на рис. 5.18, иллюстрируют изменение морфологии структуры волокон целлюлозы до и после обработки в концентрированных растворах МСК.

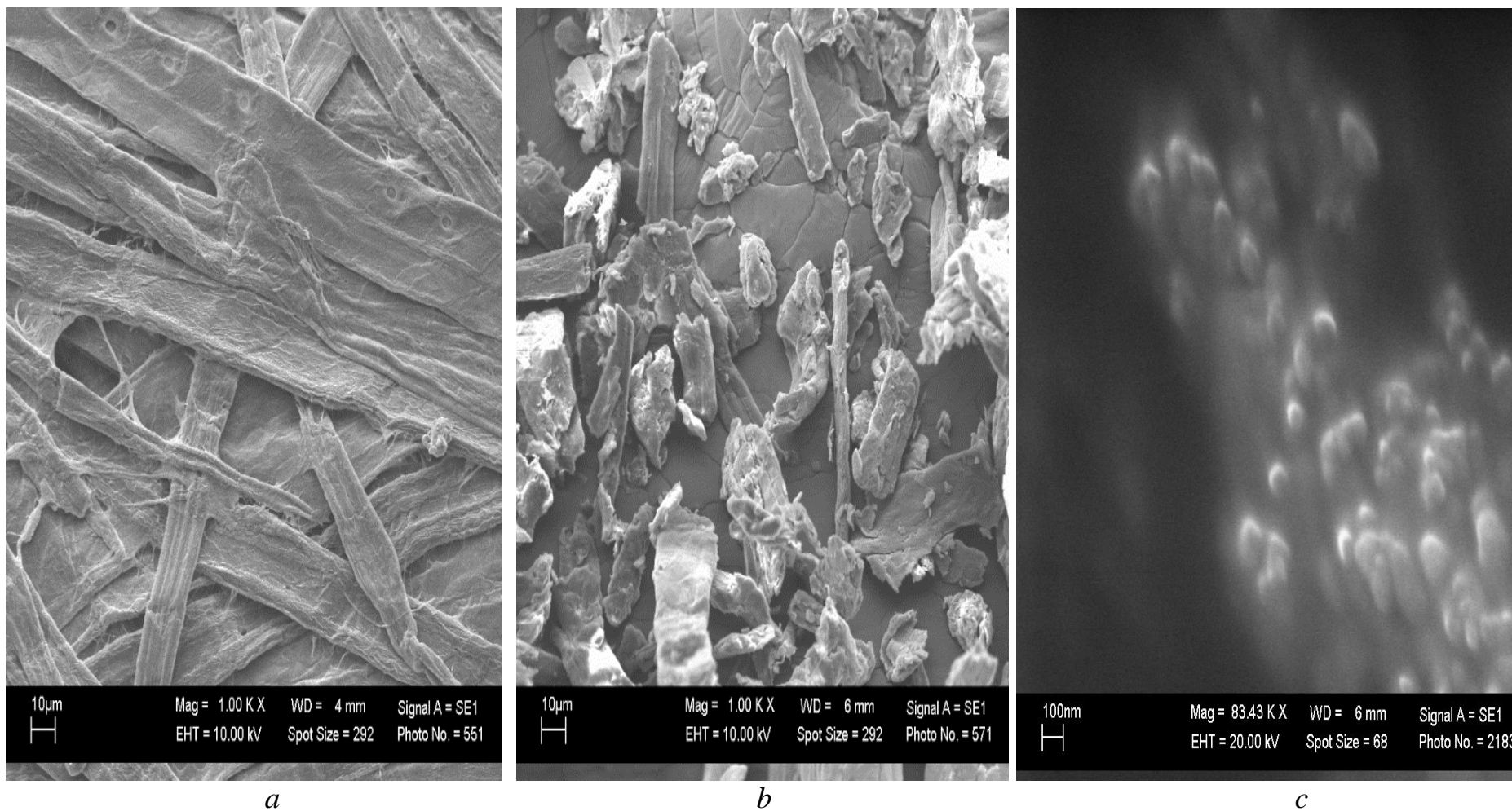


Рис. 5.18. Изображения СЭМ исходной целлюлозы (*a*) и продуктов после её кислотного гидролиза: микрокристаллическая (*б*) и наноцеллюлоза (*в*).



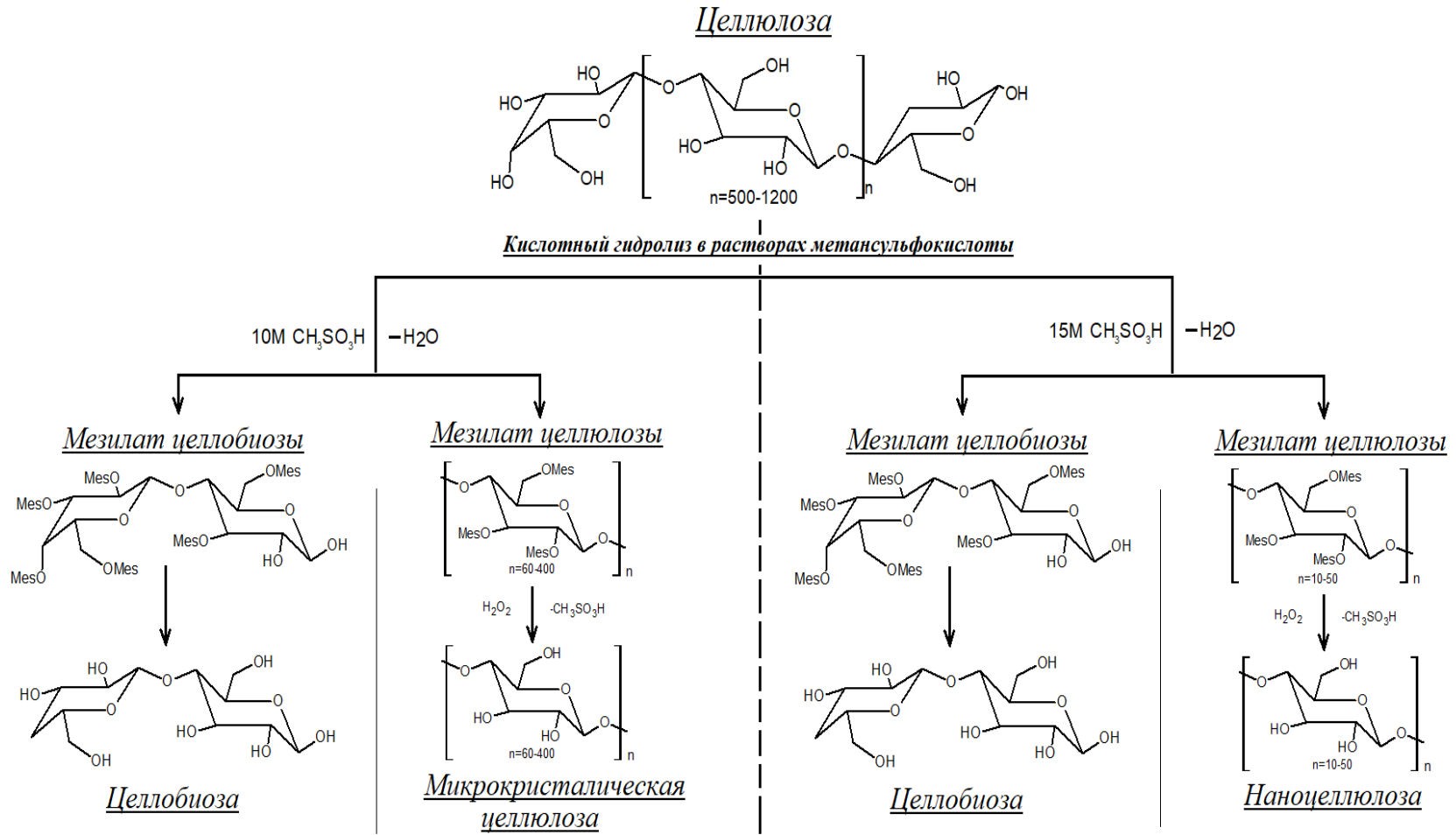


Рис. 5.19. Гидролиз целлюлозы в растворах МСК

Из литературных данных [195, 196] известно, что в кислой среде может протекать гидролиз целлюлозы: как в неполной форме, приводящий к образованию таких продуктов как *МКЦ* и *НКЦ*, тогда как полный гидролиз целлюлозы идет до глюкозы. *МКЦ* и *НКЦ* целлюлозы получаемые путем биотехнологического синтеза благодаря возможности улучшения некоторых реологических свойств (гибкость, прочность и др.) позиционируются перспективными и востребованными материалами [196]. Полученные в результате продукты химической модификации целлюлозы в концентрированных растворах *МСК* приведены на рис.5.19.

Таким образом, методами физико-химического анализа было обнаружено, что процесс растворения целлюлозы в 10 и 15 М растворе метансульфокислоты сопровождается неполным гидролизом, основными продуктами которого являются глюкоза, целлобиоза, микрокристаллическая (*МКЦ*) и нанокристаллическая целлюлоза.

#### **5.4. Анодное окисление целлюлозы в растворах метансульфокислоты**

Из работы [197,198] известно, что окно электрохимической устойчивости в целлюлозы в неводных средах превышает 3.0 В. В тоже время предыдущего раздела (см. *раздел 5.4.*) определено, что 10.0 М р-оре  $CH_3SO_3H$  может произойти её гидролиз целлюлозы до целлобиозы. Поэтому, наличие катодных / анодных токов в кислой среде может быть связаны с протекание процессов адсорбцией, восстановлением и окислением частиц, образовавшихся в результате гидролиза целлюлозы. Из данных работ [199] известно, что на поверхности Pt электрода в кислой среде в области потенциалов  $0 \div 1.0$  В может происходить увеличение скорости кислотного гидролиза целлюлозы вплоть до образования глюкозы.

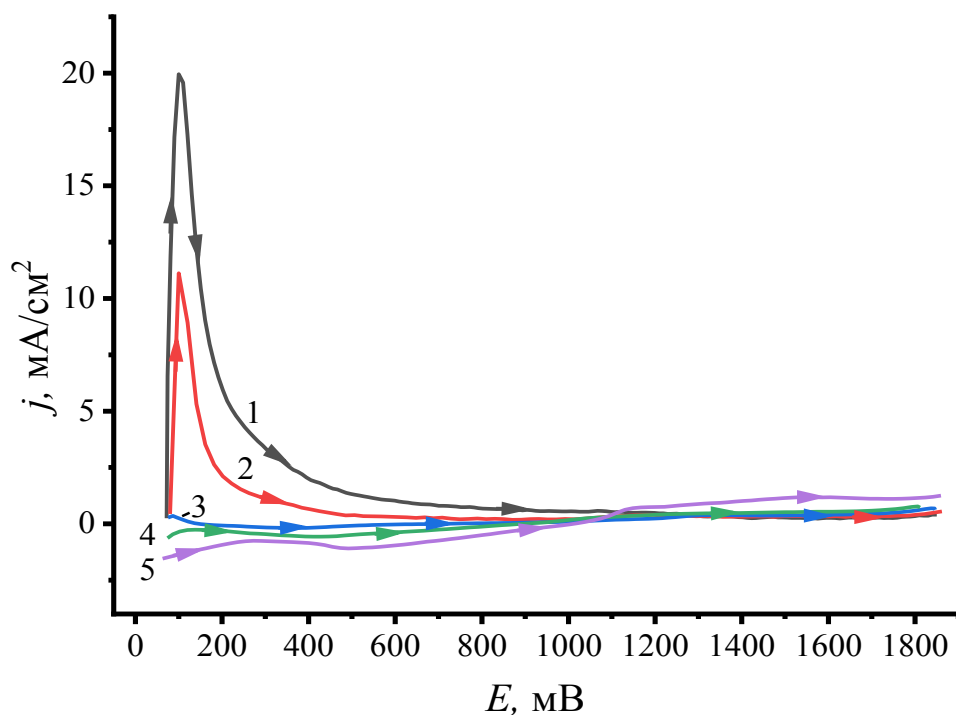


Рис.5.20. Вольтамперограммы *Pt* электрода в 10.0 М р-оре  $CH_3SO_3H$  и в присутствии целлюлозы, г/л: 1 (2); 10 (3); 20 (4); 40 (5). Скорость развертки 1 В/с.

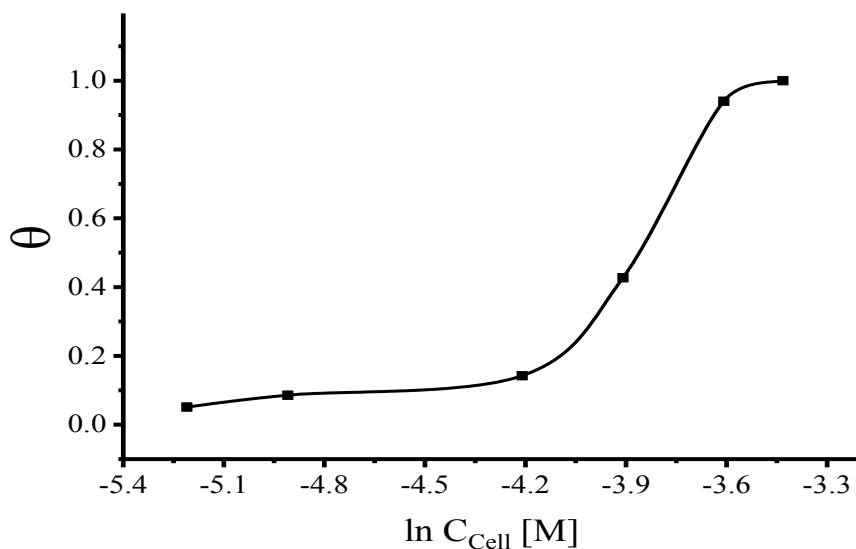


Рис.5.21. Степень заполнения водородом ( $\theta$ ) поверхности *Pt*-электрода в пределах потенциалов 0.03÷0.4 В, полученные в импульсном режиме, с разверткой потенциала 1.0 В/с.

В присутствии концентрации целлюлозы 10 г/л, степень заполнения поверхности *Pt* электрода адсорбированными частицами в присутствии целлюлозы достигает максимальных значений (рис.5.20 и рис.5.21).

На анодных вольтамперограммах Pt электрода в 10.0 М МСК в присутствии целлюлозы (рис. 5.22) в области потенциалов 2.8÷4.2 В наблюдаются последовательное увеличение токов окисления.

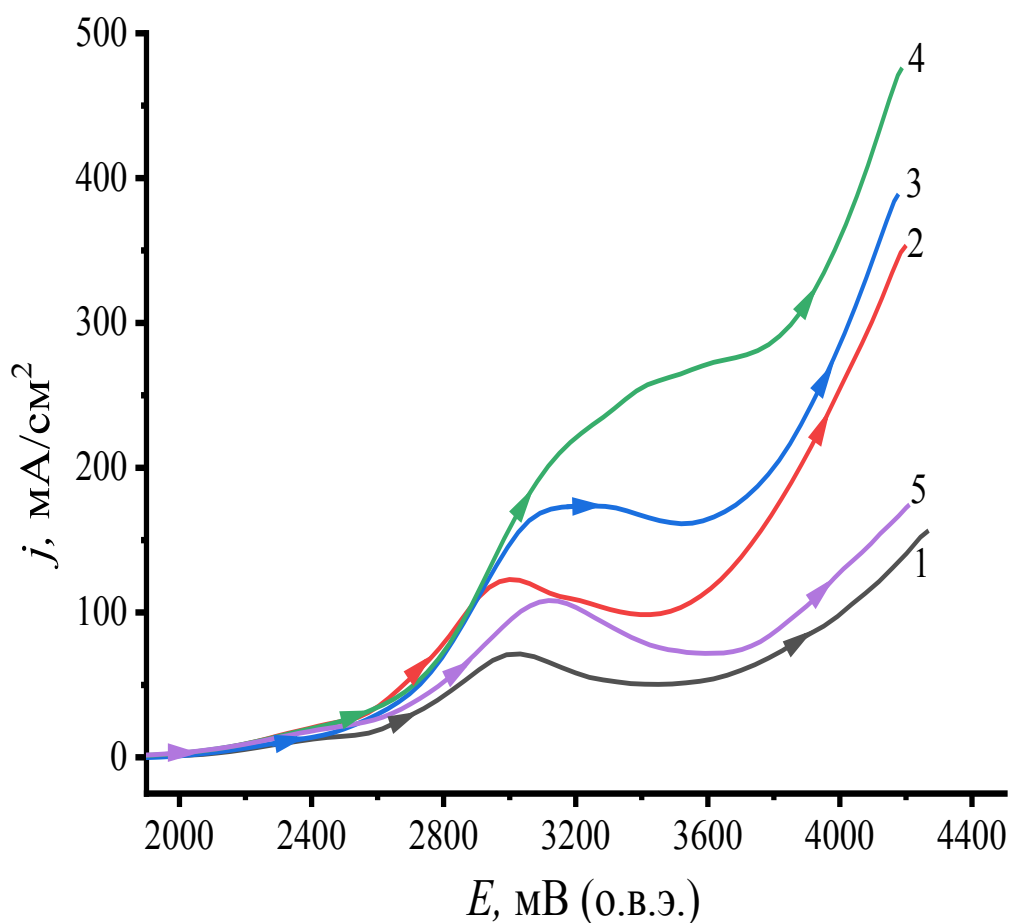


Рис.5.22. Вольтамперограммы Pt электрода записанные в области потенциалов 1.9÷4.2 В (b) в 10.0 М р-оре  $CH_3SO_3H$  и в присутствии целлюлозы, г/л: 1 (2); 10 (3); 20 (4); 40 (5) Скорость развертки 100 мВ/с.

Для определения условий проведения препаративного электролиза в 10.0 М р-оре  $CH_3SO_3H$  и в присутствии целлюлозы были сняты стационарные поляризационные кривые (рис.5.23). В области потенциалов 3.8÷4.0 В (рис. 5.23) определены значения коэффициентов уравнения Тафеля (табл.15).

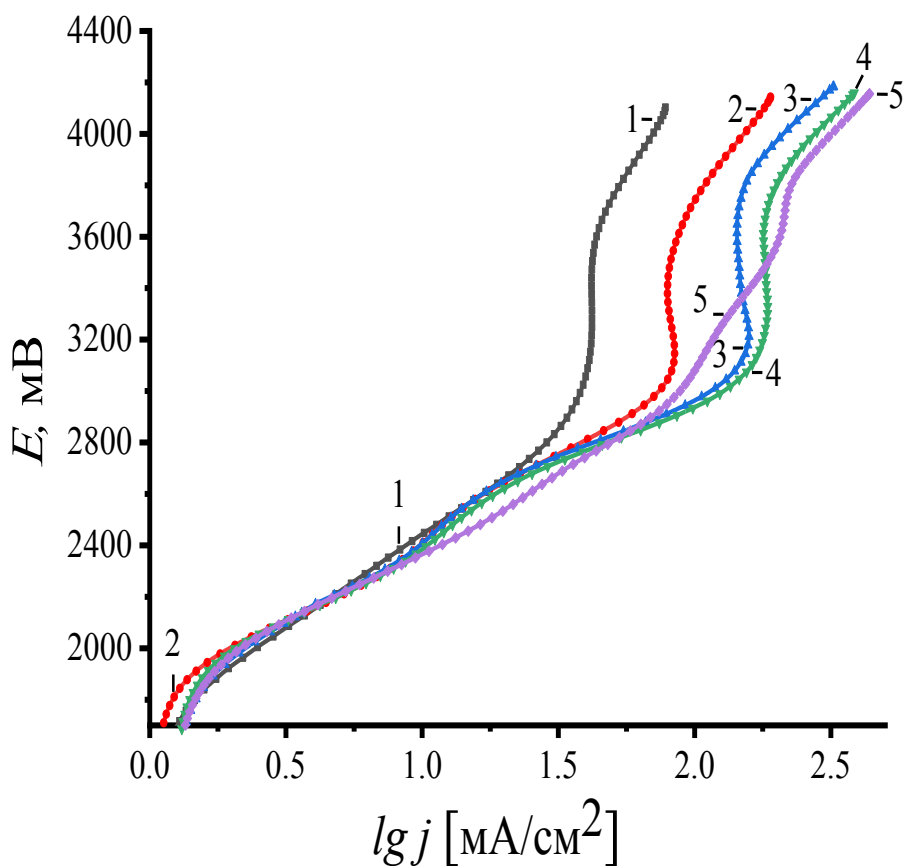


Рис.5.23. Вольтамперограммы *Pt* электрода в 10.0 М р-оре  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  и в присутствии целлюлозы, М:  $6.2 \times 10^{-6}$  (2);  $6.2 \times 10^{-5}$  (3);  $1.2 \times 10^{-4}$  (4);  $2.5 \times 10^{-3}$  (5).

Таблица 15.

Значения коэффициентов уравнения Тафеля, определенные в области анодных потенциалов  $3.8 \div 4.0$  В в 10.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  и в присутствии целлюлозы.

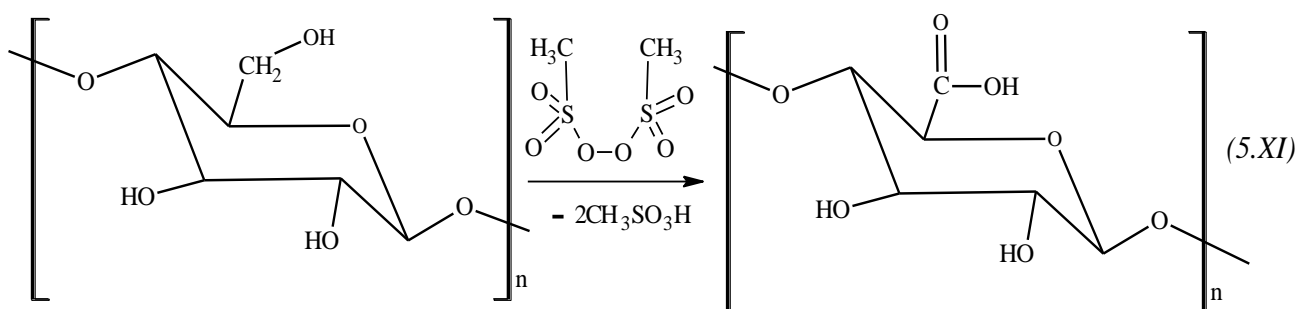
№	$C$ ( $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ ), г/л	$a$	$b$	$R^2$	$j_0$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$\beta$
1.	0	$0.75 \pm 0.06$	$1.76 \pm 0.05$	0.99	0.38	0.41
2.	1.0	$1.03 \pm 0.03$	$1.39 \pm 0.02$	0.99	0.18	0.33
3.	10.0	$1.12 \pm 0.02$	$1.38 \pm 0.05$	0.99	0.15	0.33
4.	20.0	$1.13 \pm 0.02$	$1.36 \pm 0.04$	0.99	0.14	0.32
5.	40.0	$1.14 \pm 0.03$	$1.24 \pm 0.03$	0.99	0.12	0.29

Обнаружено, что с ростом концентрации целлюлозы коэффициент  $a$  в уравнении Тафеля изменяется, что может быть обусловлено процессом гидролиза целлюлозы, усиливающегося в кислой среде при наложении потенциала. Увеличение значения  $j_0$  и параметра  $b \geq 1$  указывают о том, что анодный процесс может быть сопряжен со стадией химического окисления.

При контролируемой плотности тока  $0.1 \text{ A/cm}^2$ , значение которой определено по вольтамперограмме (рис. 5.23), в течение 6 часов проводили препаративный электролиз на *Pt* электроде в  $10.0 \text{ M}$  растворах  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , в присутствии целлюлозы  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Раствор после электролиза при плотности тока  $0.1 \text{ A/cm}^2$  становится более вязким, а также происходит изменение цвета от светло-желтого до белого. Выход продукта электроокисления целлюлозы составил  $85 \%$  от теоретического.

Анализ конечного продукта, выделенного из раствора анолита методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 5.24), показал наличия карбоксильной ( $-\text{COOH}$ ) группы с характерной полосой поглощения в области  $1645 \text{ cm}^{-1}$ .

Поскольку, при потенциалах более  $2.9 \text{ В}$  происходит окисление молекулы  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , то предполагается, что лимитирующей стадией анодного окисления целлюлозы является процесс, образование пероксидных  $\text{O-O}$  групп, последние непосредственно участвуют в окислении  $-\text{CH}_2\text{OH}$  группы молекулы целлюлозы по схеме (5.XI):



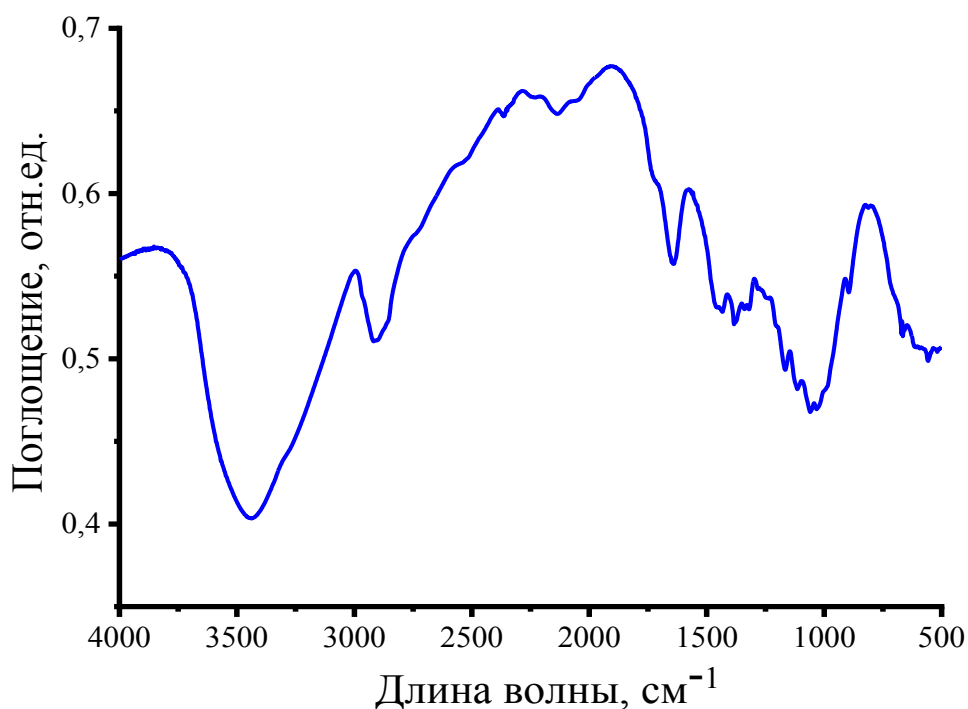


Рис.5.24. ИК-спектр выделенного продукта после электролиза 40 г/л целлюлозы в 10.0 М растворе МСК- при  $0.1 \text{ А/см}^2$  и  $E \geq 3.0 \text{ В}$ .

Таким образом, установлено, что целлюлоза в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде подвергается окислению с образованием монокарбаксилата целлюлозы.

### Выводы к главе 5

1. Показано, что на анодных и катодных вольтамперограммах Pt электрода, записанных в разбавленных растворах МСК в области  $0 \div 1.8 \text{ В}$  кривых протекают процессы, аналогичные электродным процессам растворах серной кислоты.
2. Методом стационарных поляризационных измерений и анализа продуктов препаративного электросинтеза установлено, что при  $E = 2.2 \text{ В}$  ( $j = 0.03 \text{ А/см}^2$ ) в 10.0 М р-ре  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  происходит разряд молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а при  $E = 3.0 \text{ В}$  ( $j = 0.1 \text{ А/см}^2$ ) образуется диметилдисульфопероксид.

3. Предположен механизм анодного окисления метансульфонат-анионов в области положительных потенциалов более 2.9 В.
4. Кислотный гидролиз целлюлозы, растворенной в концентрированных растворах метансульфокислоты приводит к получению микрокристаллической или нанокристаллической целлюлозы и водорастворимых сахаридов.
5. Образование монокарбоксилата целлюлозы в концентрированных растворах 10.0 М *МСК* происходит, путем окисления функциональной  $\text{СН}_2\text{ОН}$ -группы молекулы целлюлозы- пероксидом димезилата, образующийся в результате анодной димеризации метсульфонат групп, при потенциале более 3.0 В.
6. Обнаружено увеличение коэффициентов  $a$  и  $b \geq 1$  в уравнении Тафеля. Предложено, что может быть анодный процесс сопряжен со стадией химического окисления.



## Заключение

На основании проведенного исследования разработаны и предложены методы электрохимического синтеза диметилдисульфона, метансульфокислоты, диметилполисульфида и диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата). Обнаружено, что водные растворы диметилсульфона подвергаются:

- электроокислению, при плотности анодного тока  $0.01 \text{ A/cm}^2$ ;
- электровосстановлению, при плотности катодного тока  $0.1 \text{ A/cm}^2$ .

Установлено, что в разбавленных растворах метансульфокислоты в области  $0 \div 1.8 \text{ В}$  протекают процессы, аналогичные электродным процессам в растворах серной кислоты. Полученные результаты подтверждают возможности использования метансульфокислоты для различных гальванических процессов. Анодное окисление концентрированных растворов метансульфокислоты связано с образованием устойчивого пероксидного соединения - диметилдисульфопероксида (пероксида димезилата). Обнаружено, что процесс анодного окисления целлюлозы в концентрированных растворах метансульфокислоты может быть сопряжен со стадией химического окисления, причиной которого может служить образование пероксида димезилата.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с исследованием свойств электролитов на основе метансульфокислоты и её фторпроизводных солей с целью их практического применения в проточных и твердотельных металл-ионных батареях, топливных элементах и др.

По основным итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Молекулы диметилсульфона на поверхности платинового электрода в кислом водном растворе в области потенциалов  $0.03\text{--}0.4$  и  $1.2 - 0.4 \text{ В}$  относительно обратимого водородного электрода сравнения вытесняют соответственно водород и кислородсодержащие частицы за счет образования более прочных адсорбционных связей.

2. С ростом концентрации диметилсульфона снижается скорость реакции анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода на платиновом электроде, как в кислой и щелочной среде.
3. Установлено, что электроокисление диметилсульфона на платиновом электроде в кислой и щелочной средах при потенциалах более 1.8 В сопряжено с образованием метильных ( $\text{CH}_3^\bullet$ ) и метилсульфоновых ( $\text{CH}_3\text{S}^\bullet(\text{O})_2$ ) радикалов, последние легко димеризуются с образованием устойчивых молекул и десорбируются в объем раствора.
4. Катодное восстановление диметилсульфона на поверхности платинового электрода в кислой среде при потенциалах более -0.4 В приводит к образованию диметилполисульфидов.
5. Методами вольтамперометрии и молекулярной спектроскопии обнаружено, что метансульфокислота проявляет электрохимическую устойчивость к анодному окислению вплоть до потенциалов  $E \geq 2.5$  В, а при потенциалах более 2.9 В происходит образование пероксида димезилата путем димеризации мезильных ( $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{O}^\bullet$ ) радикалов.
6. Неполный кислотный гидролиз целлюлозы в 10.0 – 15.0 М растворах метансульфокислоты приводит к образованию: целлобиозы, микро- и нанокристаллическая целлюлоза.
7. Продуктом анодного модифицирования целлюлозы в концентрированных растворах метансульфокислоты при потенциале более 3.0 В является монокарбоксилата целлюлозы.

## Список литературы

1. Luca, O. R. Catalysis by electrons and holes: formal potential scales and preparative organic electrochemistry / O.R. Luca, J.L. Gustafson, S.M. Maddox, A.Q. Fenwick, D.C. Smith // *Org. Chem. Front.* – 2015. – V. 2 (7). – P. 823–848.
2. Duca, M. Fundamental Aspects of Electrocatalysis / M. Duca, M.T.M. Koper // *Surface and Interface Science.* – 2020. – V.8. – P. 773–890.
3. Дамаскин, Б.Б. Электродные процессы в растворах органических соединений / Б.Б. Дамаскин, Л.Н. Некрасов, О.А. Петрий [и др.]; М.: Изд-во «МГУ», – 1985. – 312 с.
4. Frumkin, A.N. Potentials of zero charge, interaction of metals with water and adsorption of organic substances. I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals / A.N. Frumkin, B.B. Damaskin, N.B. Grigoryev, I.A. Bagotskaya // *Electrochim. Acta.* – 1974. – V. 19 (2). – P. 69.
5. Казаринов, В. Е. Адсорбция анионов на платине при анодных потенциалах / В. Е. Казаринов // *Электрохимия.* – 1966. – Т. 2, № 12. – С. 1389.
6. Багоцкий, В.С. Основы электрохимии / В.С. Багоцкий; М.: Изд-во «Химия», – 1988. – 400 с.
7. Петрий, О.А. Адсорбционные явления на электродах из металлов группы платины / О.А. Петрий // *Успехи химии.* – 1975. – Т.44, № 11. – С. 2048.
8. Clavilier, J. The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region / J. Clavilier // *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* – 1980 – V. 107 (1). – P. 211.
9. Данилов, А.И. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / А.И. Данилов, Е.Б. Молодкин, Ю.М. Полукаров // *Электрохимия.* – 2004. – Т. 40, №6. – С. 667-679.
10. Петрий, О.А. Потенциалы нулевого заряда платиновых металлов и работы выхода электрона (обзор) / О.А. Петрий // *Электрохимия.* – 2013. – Т. 49, №5. – С. 451-574.

11. Tavan, Y. Electrochemical oxidative desulfurization for high sulfur content crude gas-oil / Y. Tavan, M. Shahrokhi, F. Farhadi // *Separation and Purification Technology*. – 2020 – V. 248. – P. 117117.
12. Lam, V. A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels / V. Lam, G. Li, C. Song, J. Chen, C. Fairbridge, R. Hui, J. Zhang // *Fuel Processing Technology*. – 2012 – V. 98. – P. 30–38.
13. Liu, S. Electrochemical oxidations of thioethers: Modulation of oxidation potential using a hydrogen bonding network / S. Liu, B. Chen, Y. Yang, Q. Chen [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2019. – V. 109. – P. 106583.
14. Dorozhko, E. V. The Study of Redox Electrode Processes of Sulfur-Containing Compounds by Voltammetry / E. V. Dorozhko, E. I. Korotkova, S. G. Kataev, O. A. Voronova, E. V. Plotnikov, K. V. Derina // *Procedia Chemistry*. – 2015. – V. 15. – P.148–153.
15. Guarda, A. Simultaneous Determination of Ethanethiol, Inorganic Sulfide, and Sulfite in Wines by Cathodic Stripping Voltammetry / A. Guarda, J.V. Maciel, B.A. Wiethan et al. // *Food Anal. Methods*. – 2017. – V. 10. – P.837–844.
16. Da Silveira, G. D. Solid state electrochemical behavior of organosulfur compounds / G. D. Da Silveira, L. M. de Carvalho, N. Montoya, A. Domenech-Carbó // *J. Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – V. 806. – P.180–190.
17. Kayumov, R. R. Ammonium Form of Nafion Plasticized by Dimethyl Sulfoxide / R. R. Kayumov, Evgeny A. Sanginov, L. V. Shmygleva, A.P. Radaeva et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – V. 166 (7). – P.3216-3226.
18. Hencz, L. Housing Sulfur in Polymer Composite Frameworks for Li–S Batteries / L. Hencz, H. Chen, H. Y. Ling et al. // *Nano-Micro Lett.* – 2019. – V. 11. – P.17.
19. Гафуров, М.М. Спектроскопическое исследование структурно-динамических свойств и процессов сольватации в системе нитрат лития – диметилсульфон / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, С.А. Кириллов, В.Д. Присяжный // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2011. – Т. 54, № 10. – С. 54-59.

20. Flamme, B. Sulfone Based-Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Cycling Performances and Passivation Layer Quality of Graphite and  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Electrodes / B. Flamme, J. Światowska, M. Haddad, P. Phansavath [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – V. 167(7). – P.070508.
21. Гафуров, М.М. Колебательные спектры системы  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, С.П. Крамынин // *ЖПС.* – 2012. – Т. 79, № 2. – С. 200-205.
22. Devadoss, V. Direct Oxidation of dimethylsulphoxide and reduction of maleic acid in methanesulphonic acid medium / V. Devadoss, C.A. Basha, K. Jayaraman // *International Journal of Chemical Reactor Engineering.* – 2009. – V.7 (1). – P.A37.
23. Алексеева, Е.Ю. Потенциалы нулевого заряда и строение двойного электрического слоя на платине и палладии в среде диметилсульфоксида / Е. Ю. Алексеева, В. А. Сафонов, О. А. Петрий // *Электрохимия.* – 1984. – Т. 20. – С. 945.
24. Sobkowski, J. The behaviour of high polar organic solvents on platinum electrodes—I. The study of adsorption and electrode reactions of dimethylsulphoxide / J. Sobkowski, M. Szklarczyk // *Electrochim. Acta.* – 1980. – V. 25. – P. 383.
25. Dabkowski, J. Adsorption of DMSO at the free surface of water: surface excesses and surface potential shifts in the low concentration range / J. Dabkowski, I. Zagórska, M. Dabkowska, Z. Koczorowski, S. Trasatti // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1996. – V. 92. – P. 3873-3878.
26. Осадченко, И.М. Электрохимическое окисление диметилсульфида в водном растворе / И.М. Осадченко, А.П. Томилов // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38. – С. 740.
27. Tanaskovic, V. Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study / V. Tanaskovic, I. A. Pasti, N. Gavrilov, S. V. Mentus, // *J. Electroanalyt. Chem.* – 2014 – V. 714-715. – P. 11.

28. Курмаз, В.А. Исследование электрохимического поведения вторичных продуктов захвата ОН-радикалов молекулами диметилсульфоксида методами лазерной фотоэмиссии / В.А. Курмаз, А.С. Коткин, Г.В. Симбирцева // *Вестник МГУ. Сер.2 Химия.* – 2013. – Т. 54, №6. – С. 321.
29. Kurmaz, V.A. Laser photoemission generation and electrochemical study of methyl radicals as secondary products of OH radicals capture by dimethyl sulfoxide molecules / V.A. Kurmaz, A.S. Kotkin, G.V. Simbirtseva // *J. Solid State Electrochem.* – 2011 – V. 15 (10). – P. 2119-2126.
30. Хибиев, Х.С. Электрохимический синтез диметилсульфона и метансульфокислоты из диметилсульфоксида / Х.С. Хибиев, К.О. Омарова, Ш. Ш. Хидиров // *Электрохимия.* – 2010 – Т. 46, № 8. – С. 1021.
31. Хидиров, Ш. Ш. Адсорбция кислорода и диметилсульфоксида на моноатоме гладкой поверхности платинового анода при высоких потенциалах / Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова // *Вестник ДГУ.* – 2013. – Т. 28, № 1. – С. 177.
32. Хидиров, Ш.Ш. О механизме анодного окисления диметилсульфоксида на платине в щелочной среде / Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х.С. Хибиев // *Вестник ДГУ.* – 2013. – Т. 28, № 1. – С. 184-187.
33. Омарова, К.О. Адсорбция диметилсульфоксида на гладком платиновом электроде / Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х.С. Хибиев // *Вестник ДГУ.* – 2013. – Т. 28, № 1. – С. 194-198.
34. Strong, L. Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies / L. Strong, G.M. Whitesides // *Langmuir.* – 1988. – V. 4 (3). – P. 546–558.
35. Chon, S. Adsorption of self-assembling sulfur compounds through electrochemical reactions: Effects of potential, acid and oxidizing agents. / Chon, S., Paik, W. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3 (16) – P. 3405–3410.
36. Турыгин, В.В. Возможные направления развития прикладного электрохимического синтеза органических соединений (обзор) / В.В. Турыгин, А.П. Томилов // *Электрохимия.* – 2015. – Т. 51, №11. – С.1132-1154.

37. Baturina, O.A. Products of SO<sub>2</sub> adsorption on fuel cell electrocatalysts by combination of sulfur K-edge XANES and electrochemistry/ O.A. Baturina, B.D. Gould, A. Korovina, Y. Garsany [et al.] // *Langmuir*. – 2011. – V. 27 (24). – P. 14930.
38. Hoshi, N. Surface X-ray scattering of stepped surfaces of platinum in an electrochemical environment: Pt(331) = 3(111)-(111) and Pt(511) = 3(100)-(111) / N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara [et al.] // *Langmuir*. – 2011. – V. 27 (7). – P. 4236.
39. Кривенко, А. Г. Механизм электродных реакций органических интермедиатов с участием и без участия донора/акцептора протонов / А.Г. Кривенко, А.С. Коткин, В.А. Курмаз // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. – 2005. – Т. 49, № 5. – С. 17-28.
40. Krivenko, A.G. Mechanism of electroreduction of intermediates with and without a proton donor / A.G. Krivenko, A.S. Kotkin, V.A. Kurmaz // *Electrochim. Acta* – 2002. – V. 47 (24). – P. 3891.
41. Ruge, M. Structural reorganization of Pt(111) electrodes by electrochemical oxidation and reduction / M. Ruge, J. Drnec, B. Rahn, Reikowski, F. [et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139 (12). – P.4532.
42. Singh, N. Quantifying Adsorption of Organic Molecules on Platinum in Aqueous Phase by Hydrogen Site Blocking and in Situ X-ray Absorption Spectroscopy / N. Singh, U. Sanyal, J. L. Fulton, O. Y. Gutiérrez [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9 (8) – P. 6869–6881.
43. Кривенко, А. Г. Адсорбция поверхностно-активных соединений с каркасной структурой молекул из растворов в диметилсульфоксиде на углеродных нанотрубках / А. Г. Кривенко, Н. С. Комарова, Е. В. Стенина, Л. Н. Свиридова // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, №1. – С. 42-47.
44. Стенина, Е.В. Адсорбционные явления в системах, содержащих макроциклический кавитанд кукурбит[7]урил / Е. В. Стенина, Л. Н. Свиридова, Н. Х. Петров // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – С. 114.

45. Zakharchuk, N.F. Study of thiol-disulfide equilibrium in the whole blood and its fractions by stripping voltammetric titration. / N.F. Zakharchuk, N.S. Borisova, T.V. Titova // *J. Anal. Chem.* – 2008. – V. 63 (2). – P. 171–179.
46. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений / М.Я. Фиошин; М.: Химия, – 1974. – 216 с.
47. Юнусов, Х.Б. Влияние адсорбции кислорода на тонокопленочных рт электродах на окисление растворенных органических веществ / Х.Б., Юнусов, А.И. Чулок // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2007. – Т. 21. № 1. – С. 6-8.
48. Изотова, В.В. Влияние состава раствора на предельное заполнение Pt-анода окислами / В.В. Изотова, Ю.М. Тюрин, Г.Ф. Володин // *Электрохимия.* – 1970. – Т.6, №10. – С.1186-1189.
49. Тюрин, Ю.М. Влияние состава раствора на предельное заполнение Pt-анода окислами / Ю.М. Тюрин, Г.Ф. Володин // *Электрохимия.* – 1970. – Т.6, №10. – С.1186-1189.
50. Kazarinov, V.E. Tracer methods in electrochemical studies / V.E. Kazarinov, V.N. Andreev // *Comprehensive treatise of electrochemistry* / Ed. J. O'M. Bockris et al. N.Y.: L.: Plenum press, 1984. – V.9. – P. 393-443.
51. Казаринов В.Е., Гирина Г.П. Исследование строения двойного электрического слоя на платине в присутствии ацетат – ионов. // *Электрохимия.* – 1967. – Т.3, №1. – С.107-110.
52. Яковлева А.А. Изучение адсорбции катионов цезия на платине при высоких анодных потенциалах / А.А. Яковлева, Р.К. Байрамов, Е.В. Кирсанова // *Электрохимия.* – 1976. – Т.12, №8. – С.1317 - 1320.
53. Ханова, Л. А. Исследование с помощью изотопа O18 процесса анодного удаления хемосорбированного на платине кислорода / Л.А. Ханова, Э.В. Касаткин, В.И. Веселовский // *Электрохимия,* 1974. – Т.10 – С. 800-803.
54. Seriani, N. Catalytic Oxidation Activity of Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Surfaces and Thin Films / N. Seriani, W. Pompe, L. C. Ciacchi // *Physical Chemistry B,* 2006. – V. 110 (30). – P.14860–14869.



55. Qile, G. Platinum oxide reduction kinetics on polycrystalline platinum electrodes / G. Qile // A Thesis for the degree of Master of Science. - University of Victoria, 2016 – P.116.
56. Adzic, R. Platinum Monolayer Electrocatalysts / R. Adzic, N. Marinkovic. – Springer International Publishing, Cham., 2020. – P.40.
57. Lopes, P. P. Dynamics of electrochemical Pt dissolution at atomic and molecular levels. / P. P. Lopes, D. Tripkovic, P.F. B.D. Martins [et al.] // Electroanalytical Chemistry, 2018. – V. 819. – P.123–129.
58. Carlsson, T. Practical and theoretical basis for performing redox-measurements in compacted bentonite. A literature survey /T. Carlsson, A. Muurinen. Posiva Oy: Eurajoki, Finland, 2008. –P.69.
59. Peuckert, M. XPS study of the electrochemical surface oxidation of platinum in 1N aadde electrolyte / M. Peuckert, F.P. Coenen, H.P. Bonzel // Electrochem. Acta. – 1984. – V. 29. – P.1305 - 1314.
60. Hommond, J.S. XPS spectroscopic study of potentiostatic and galvanostatic oxidation of Pt electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub>/ J.S. Hommond, N. Winograd // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1977. – V. 78. –P.55-69.
61. Van Spronsen, M.A. Observing the oxidation of platinum / M.A. Van Spronsen, J.W.M. Frenken, I.M.N. Groot, // Nat. Commun., 2017. – V. 8. – P. 429.
62. Fanny, B. Sulfone-based electrolytes for nonaqueous Li–O<sub>2</sub> batteries /B. Fanny, Ch. Yuhui, J. Lee [et al.] // Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118 (33). – P. 18892-18898.
63. Maca, J. Properties of sulfolane based aprotic electrolytes / J. Maca, M. Frk, Z. Rozsivalova [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 31 (6). – P. 321-330.
64. Маркарян, Ш.А., Азнаурян, М.Г., Казоян, Е.А. Физико-химические свойства водных растворов диметил- и диэтилсульфонов / Ш. А. Маркарян, М. Г. Азнаурян, Е. А. Казоян // ЖФХ. – 2011. – Т. 85, № 12. – С. 2291-2294.
65. Vandermeeren, L. Theoretical study of the properties of sulfone and sulfoxide functional groups / L. Vandermeeren, T. Leysens, D. Peeters // J. Molecular Structure: THEOCHEM. – 2007. – V. 804 (3). – P. 1-8.

66. Xu, K. High anodic stability of a; new electrolyte solvent: un-symmetric noncyclic aliphatic sulfone / K. Xu, C.A. Angela // *Electrochem. Soc.* – 1998. – V. 145 (4). – P. 70-72.
67. Колосницын, В.С. Электропроводность и термические свойства гелевых полимерных электролитов на основе сульфонов / В. С. Колосницын, Н. В. Кострюкова, М. В. Легостаева // *Электрохимическая энергетика.* – 2004. – Т. 4, № 2. – С. 90-92.
68. Zhang, H. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives / H. Zhang, Ch. Li, M. Piszcz [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46 (3). – P. 797-815.
69. Hilbig, P. Ethyl methyl sulfone - based electrolytes for lithium-ion battery applications / P. Hilbig, L. Ibing, R. Wagner [et al.] // *Energies.* – 2017. – V. 10 (9). – P.1312-1326.
70. Shota, F. Sulfone-containing methacrylate homopolymers: wetting and thermal properties / F. Shota, J.M. Thomas // *Langmuir.* – 2016. – V. 32 (3). – P. 765-771.
71. Ярмоленко, О.В. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов / О. В. Ярмоленко, А. В. Юдина, А. А. Игнатова // *Электрохимическая энергетика.* 2016. – Т. 16, № 4. – С. 155-195.
72. Trella, T. Hydration and coordination chemistry of main and sub-group metal methanesulfonates / T. Trella; dissertation for obtaining the doctoral degree submitted by Heinrich Heine University Düsseldorf – 2010. – 213 p.
73. Gernon, M. D. Enviromental benefits of methansulfonic acid: comparative properties and advandages / M. D. Gernon, W. Min, B. Thomas, J. Patrick. // *Green Chemistry.* – 1999. – V. 1 (3). – P. 127-140.
74. Lutropur –the friendly acid // *Chem. Eng. News.* – 2012. – V. 90 (36). – P.1-11  
<https://biakhim.com.ua/produkty/basf/syre-dlya-bytovoij-khimii/lutropur-msa>

- 75.Nango, M. The extraction of MSA from water into basic organic solvent. A model of dyeing of nylon with acid dyes / M. Nango, A. Katayama, N. Kuroki // *Colloid & Polymer Sci.* – 1974. – V. 252 (7). – P. 566–569.
- 76.Maiovrov, V.D. Kinetic study of the equilibrium in the methanesulfonic acid-water system / V.D. Maiovrov, N.B. Librovich // *Russ. Chem. Bull.* – 1991. – V. 40 (7). – P. 1504–1507.
- 77.Roitman, D. B. Composition characterization of methanesulfonic acid / D.B. Roitman, J.M. Alister, O.L. Frank. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1994. – V. 39 (1). – P. 56–60.
- 78.Andrew S. Isolation and characterization of methanesulfonic Acid-degrading bacteria from the marine environment / S. Andrew, A.S. Thompson, N. Owens [et al.] // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1995. – V. 61 (6). – P. 2388–2393.
- 79.Nathália, F. Theoretical determination of the properties of Methanesulfinic and Methanesulfonic acids. / Nathália F. Carvalho; Simão P. Silva; Stella M. Resende // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2011. – V. 22 (5). – P. 950-954.
- 80.Magliette, R. Acclimation and selection for methanesulfonic acid (MSA) degrading microbial population using continuous culture techniques / R. Magliette, D. Mc Kinney, E. Venkat // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 1996. – V.57 (3). – P. 406–412.
- 81.Towler, C. S. An Investigation into the Influence of Counterion on the Properties of Some Amorphous Organic Salts". / C. S. Towler, T. Li, H. Wikström [et al.] // *Molecular Pharmaceutics.* – 2008. – V. 5 (6). – P.946–955.
- 82.Munday, R. H. Palladium-Catalyzed Carbonylation of Aryl Tosylates and Mesylates / R. H. Munday, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 2754-2755.
- 83.Хидиров, Ш.Ш. Использование электрохимической технологии в нефтехимическом синтезе метансульфоукислоты / Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х. С. Хибиев, М. А. Ахмедов // *Материалы VII межд. науч. конф. «Научный прогресс на рубеже тысячелетий -2011».* Прага, – 2011 – С. 89-92.

84. Ахмедов, М.А. Патент РФ № 2641696 C1 МПК C10G 29/00, C10G 25/05, C10G 27/12. Способ очистки нефтепродуктов и сорбенты для его осуществления. / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров; - № 2016150013, заяв. 19.12.2016 г. опубл. 22.01.2018г. // Изобретения. Патент. – Патентообладатель: ДГУ – 2018. – Бюл. 3 – 7 с.
85. Premasagar, V. Methanesulfonic acid catalyzed cyclization of 3-arylpropanoic and 4-arylbutanoic acids to 1-indanones and 1-tetralones / V. Premasagar, V.A. Palaniswamy, E.J. Eisenbraun // J. Org Chem. – 1981. – V. 46(14). – P. 2974–2976.
86. Pramod, K. Methane Sulphonic Acid is Green Catalyst in Organic Synthesis/ K. Pramod. // Orient. J. Chem. – 2015. – V. 31 (1). – P. 447-451.
87. Kirilova, A.P. Ionic-molecular composition of the system MSA-DMSO from IR data / A.P. Kirilova, V.D. Maiorov, A.I. Serebryanskaya [et al.] // Russ. Chem. Bull. – 1986. – V. 35 (11). – P. 2226–2231.
88. Paul A. A. Handbook of Green Chemistry, Green Solvents, Ionic Liquid. / A. A Paul, P. Wasserscheid, A. Stark: Wiley-VCH. – 2013. – V.6. – 365 p.
89. Hodgson, G.W. Trace porphyrin complexes: Fluorescence detection by demetallation with methanesulfonic acid /, G.W. Hodgson, E. Peterson, B.L. Baker // Mikrochim Acta. – 1969. – V. 57. – P. 805–814.
90. Ambika, C. Characterization of CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-doped PMMA/PVP blend-based proton-conducting polymer electrolytes and its application in primary battery / C. Ambika, G. Hirankumar // Appl. Phys. A. – 2016. – V. 122. – P.113-124.
91. Andreev, G.B. Interaction of methanesulfonic acid with actinide ions. The new complexes HImid[Np(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [NpO<sub>2</sub>(Terpy)(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O, and [UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] / G.B. Andreev, N.A. Budantseva, I.G. Tananaev [et al.] // Radiochemistry. – 2009. – V. 51 (3). – P. 225–230.
92. Vijayalekshmi, V., Khastgir, D. Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications / V. Vijayalekshmi, D. Khastgir // J. Membrane Science. – 2017. – V. 523. – P. 45-59.

93. Zhang, B. Biochemical properties and application of a novel  $\beta$ -1,3-1,4-glucanase from *Paenibacillus barengoltzii* / B. Zhang, Y. Liu, H. Yang [et al.] // *Food Chemistry*. – 2017. – V.234. – P.68-75.
94. Чубенко, В.А. Важнейшие события 2011 года в области опухолей / В.А. Чубенко. // *Журнал Практическая онкология*. – Т.13, № 1.С. – 47-53.
95. Borst, J.P. Patent United States US8648026B 2 CID 7/08, CILD LA88. Composition comprising an alkanesulfonic acid for dissolving and/or inhibiting deposition of scale on a surface of a system: / J. P. Borst, K. Hirsch, S. F. Gross; -№ US201161565090P; priority to 2011-11-30// *Inventions. Patent*. - Current Assignee BASF SE - 2014- Appl. No.: 13/688,819 – 26 p.
96. Walsh, F.C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid / F.C. Walsh, C. Ponce de León // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – V. 259. – Part C. – P. 676-697.
97. Hasan, M. Cu Electrodeposition from Methanesulfonate Electrolytes for ULSI and MEMS Applications / M. Hasan, J.F. Rohan // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157 (5). – P. 278-282.
98. Shahin, G.E. Patent US20030232148A1 C23C 18/360 B05D 1/18. Electroless nickel plating solutions / G.E. Shahin; - № US10/174,185 priority to 2002-06-18 // *Inventions. Patent*. - Current Assignee Atotech Deutschland GmbH – 2003 - Appl. No.: 10/174,185 – 7 p.
99. Srinivasan, K.N. Electroless nickel deposition from methane sulfonate bath / K.N. Srinivasan, S. John // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 486 (3). – P.447-450.
100. Huttunen-Saarivirta, E., Observations on the uniformity of immersion tin coatings on copper / E. Huttunen-Saarivirta // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 160 (2-3). – P. 288-394.
101. Bengoa, L.N. Tin Coatings Electrodeposited from Sulfonic Acid-Based Electrolytes: Tribological Behavior / L.N. Bengoa, W.R. Tuckart, N. Zabala [et al.] // *J. of Materi. Eng. and Perform.* – 2015. – V. 24 (6). – P. 2274-2281.

102. Low, C.T.J. The influence of a perfluorinated cationic surfactant on the electrodeposition of tin from a methanesulfonic acid bath / C.T.J. Low, F.C. Walsh // *J. Electroanal. Chem.* – 2008. – V. 615. – P. 91-102.
103. Walsh, F.C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology / F.C. Walsh, C. Ponce de Leon // *Transactions of the IMF.* – 2014. – V. 92 (2). – P. 83-98.
104. Mohanty, U.S. *Electrodeposition: properties, processes and applications* / U.S. Mohanty: N. Y.: Nova Publishers, – 2012. – P. 283–296.
105. Mollamahaleh, Y. B. Surfactant-Free Production of Ni-Based Nanostructures / Y.B. Mollamahaleh, D. Hosseini, M. Mazaheri [et al.] // *Mater. Sciences and Appl.* – 2011. – V. 2 (5). – P. 444-452 DOI:10.4236/msa.2011.25059
106. Li, Q. Research on the tribological behavior of a nanocrystalline zinc coating prepared by pulse reverse electrodeposition / Q. Li, Z. Feng, L. Liu [et al.] // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 12025-12033.
107. Pewnim, N. Electrodeposition of tin-rich Cu–Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte / N. Pewnim, S. Roy // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 90. – P. 498-506.
108. Zanella, C. Effect of electrodeposition parameters on chemical and morphological characteristics of Cu–Sn coatings from a methanesulfonic acid electrolyte / C. Zanella, S. Xing, F. Deflorian // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 236. – P. 394-399.
109. Tsunoda, K. Patent US6331240B1 C25D 3/60. Tin-indium alloy electroplating solution/ K. Tsunoda, T. Tamura; № JP2000010288A; priority to 2000-01-17 // *Inventions. Patent.* - Current Assignee Nippon MacDermid Co Ltd. - 2001- Appl. No.: 09/663,447 – 3 p.
110. Low, C.T.J. Electrodeposition of tin, copper and tin–copper alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing a perfluorinated cationic surfactant / C.T.J. Low, C. Kerr, Walsh F.C. // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – V. 202 (8). – P. 1339-1349.

111. Konetzki, R.A. Oxidation kinetics of Pb–Sn alloys / R.A. Konetzki, Y.A. Chang, V.C. Marcotte // *J. Mater. Res.* – 2011. – V. 4 (6). – P. 1421-1426.
112. Goh, Y. Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn–Bi low temperature Pb-free solder / Y. Goh, A.S.M.A. Haseeb, M. Faizul, M. Sabri // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 90. – P. 265–273.
113. Yakymovych, A. Synthesis and characterization of pure Ni and Ni–Sn intermetallic nanoparticles / A. Yakymovych, H. Ipser // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – V. 12 (1). – P. 142. DOI:10.1186/s11671-017-1894-2
114. Zhang, Z. Room-temperature synthesis of Ag–Ni and Pd–Ni Alloy Nanoparticles / Z. Zhang, T. M. Nenoff, K. Leung [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114 (34). – P. 14309-14318.
115. Danilov, F.I. Antifriction coatings of Pb–Sn–Cu alloy electro-deposited from methanesulphonate bath / F.I. Danilov, V.S. Protsenko, E.A. Vasil'eva [et al.] // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2011. – V. 89 (3). – P. 151–154.
116. Nogita, K. Cracking and phase stability in reaction layers between Sn–Cu–Ni solders and Cu substrates / K. Nogita, C. M. Gourlay, T. Nishimura // *JOM.* – 2009. – V. 61 (6). – P. 45-51.
117. Sun, X. Friction and wear properties of electrodeposited nickel–titania nanocomposite coatings / X.J. Sun, J.G. Li // *Tribol. Lett.* – 2007. – V. 28 (3). – P. 223-228.
118. Caramia, V. Anodic deposition of compact, freely-standing or microporous polypyrrole films from aqueous methanesulphonic acid / V. Caramia, F.C. Walsh, C. Ponce de Leon [et al.] // *Trans. Inst. Metal. Finish.* – 2015. – V. 93 (3). – P. 139-146.
119. Sanglee, K. PEDOT:PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Devices / K. Sanglee, S. Chuangchote, P. Chaiwiwatworakul, P. Kumnorkaew // *Nanomaterials.* – 2017. – V. 4. – P. 1-8.

120. Tan, L.S. Phase-separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid-rod polymer / L.S. Tan, S.R. Simko, S.J. Bal // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. – 2001. – V. 39 (20). – P. 2539-2548.
121. Akira, K. Pat. US20080067077A1 C25F 3/16, B23H 3/00. Electrolytic liquid for electrolytic polishing and electrolytic polishing method: priority to 2006-09-04; publication at 2008-03-20/ K. Akira, A.K. Yasushi, T.T. Suzuki [et al.]; Current Assignee Ebara Corp.
122. Jing, N., Patent US9944822B2 B050 3/02, C09D 175/04, CO3C 17/00, C08K 3/36, C09D 5/02, C09D 7/12, HOIL 31/0236, HOIL 31/18. Coating composition and method of making and using the same/ N. Jing, J.A. Riddle, Z. Yu [et al.];- № CN2010/077572; priority to 2010-10-06// Inventions. Patent. - Current Assignee 3M Innovative Properties Co- 2013 - Appl. No.: 13/876,296 -12 p.
123. Helle, K. Electrodeposition of composite layers consisting of inert inclusions in a metal matrix / K. Helle, F.C. Walsh // Trans. Inst. Met. Finish. – 1997. – V. 75 (2). – P. 53-58.
124. Bicelli, L. P. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition / L. P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2008. – V. 3 (4). – P. 356-408.
125. Васильева, Е.А. Электроосаждение твердых композиционных покрытий железно-диоксида циркония из метансульфонатного электролита / Васильева Е.А., Семенова И.В., Проценко В.С. [и др.] // ЖПХ. – 2013. – Т.86, № 11. – С.1786-1791.
126. Low, C.T.J. Anodising of titanium in methanesulphonic acid to form titanium dioxide nanotube arrays / C.T.J. Low, M.C. de la Toba., F.C. Walsh // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2011. – V. 89 (1). – P. 44-50.
127. Lee, K. Anodically formed transparent mesoporous TiO<sub>2</sub> electrodes for high electrochromic contrast / K. Lee, D. Kim, S. Berger [et al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 20 (19). – P. 9821-9825.



128. Couper, A.M. Electrode materials for electrosynthesis / A.M. Couper, D. Pletcher, F.C. Walsh // Chem. Rev. – 1990. – V. 90 (5). – P. 837-865.
129. Li, X. Electrodeposited lead dioxide coatings / X. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40 (7). – P. 3879-3894.
130. Howells, R. D. Trifluoromethanesulfonic acid and derivatives /R. D. Howells, J.D. Mc Cown // Chem. Rev. – 1977. – V. 77 (1). – P. 69–92.
131. Parker, S.F., Structure and vibrational spectroscopy of lithium and potassium methanesulfonates / S.F. Parker, E.J. Revill-Hivet, D.W. Nye [et al.] // Royal Society Open Science. – 2020. – V. 7(7). – P. 200776.
132. Frech, R. Anion-solvent and anion-cation interactions in lithium and tetrabutylammonium trifluoromethanesulfonate solutions / R. Frech, W. Huang // J. Solution Chem. –1994. – V. 23. – P 469–481.
133. Ambika, C. Influence of TiO<sub>2</sub> as filler on the discharge characteristics of a proton battery / C. Ambika, G. Hirankumar, S. Thanikaikarasan [et al.] // J. New Mater. Electrochem. Syst. – 2015. – V. 18 (4). – P. 219-223.
134. Arenas, L.F. The importance of cell geometry and electrolyte properties to the cell potential of Zn-Ce Hybrid Flow Batteries / L.F. Arenas, F.C. Walsh, C. Ponce de Leon // J. Electrochem. Soc. – 2016. – V. 163 (1). – P. A5170- A5179.
135. Dong, J. A study on Pb<sup>2+</sup>/Pb electrodes for soluble lead redox flow cells prepared with methanesulfonic acid and recycled lead / J. Dong, X. Wu, Y. Chen // J. Appl. Electrochem. – 2016. – V. 46 (8). – P. 861-868.
136. Govindan, M. Evaluation of dual electrochemical cell design for cerium-vanadium redox flow battery to use different combination of electrodes / M. Govindan, He K., I.S. Moon // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – V. 8. – P. 10265 - 10279.
137. Кулова, Т.Л. Высоковольтные материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (обзор) / Т.Л. Кулова, А.М. Скундин // Электрохимия. – 2016. – Т. 52, № 6. – С. 563-588.

138. Li, Y. Organic Optoelectronic Materials / Y. Li; Springer International Publishing, – 2015. – V. 91. – P. 359-392
139. Sanglee K. PEDOT:PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Device / K. Sanglee, S. Chuangchote, P. Chaiwiwatworakul // Nanomaterials. – 2017. – V. 4. – P. 1-8.
140. Chakrabarti, M.H. Redox Flow Battery for Energy Storage / M. H. Chakrabarti, S.A. Hajimolana, F. Mjalli, // Ara. J. SciEng. – 2013. – V. 38 (4). – P. 723–739.
141. O'Reilly, M. E. Catalytic methane monofunctionalization by an electrogenerated high-valent Pd intermediate / M.E. O'Reilly, R.S. Kim, S. Oh, Y. Surendranath // ACS Central Science. – 2017.– V.3 (11). – P.1174–1179.
142. Березина, Н.П. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином /Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, А.Н. Филиппов, С.А. Шкирская [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 515-524.
143. Лоза, Н.В. Поляризационные характеристики ионообменных мембран МФ-4СК в зависимости от метода их модифицирования / Н.В. Лоза, Н.А. Кононенко, С.А. Шкирская, Н.П. Березина // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. № 8. – С. 907-915.
144. Базанова, О.С. Патент № 2412208 Российская Федерация, МПК С 08 F 214/00, С 08 F 2/04, С 08 F 2/06. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами / О.С. Базанова, А.С. Одинокоев, Л.Ф. Соколов, Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, Е.К. Лютикова: № 2009126836/04; заявл. 13.07.2009; опубл.20.02.2011 // Изобретения. Патент. – Патентообладатель: ФГУП "РНЦ "Прикладная химия" – Бюл. №5 - 6 с.
145. Ярославцев, А.Б. Перфторированные ионообменные мембраны / А.Б. Ярославцев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2013. – Т. 55, № 11. – С. 1367–1392.

146. Фалина, И.В. Влияние природы противоиона на электроосмотический перенос свободного растворителя через сульфокатионитовую мембрану МК-40 / И. В. Фалина, О. А. Демина, В. И. Заболоцкий // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т.2, № 9. – С. 101-109
147. Trasatti, S. Real surface area measurements in electrochemistry / S. Trasatti, O.A. Petrii // *Electroanalyt. Chem.* – 1992. – V. 327. – P. 353.
148. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий; М.: Изд-во «Высшая школа», 1983. – 400 с.
149. Шольц, Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика / Ф. Шольц; М: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2014. – 326 с.
150. Дамаскин, Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков - М.: Наука, 1968. — 334 с.
151. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина; М.: Изд-во «Лань», – 2015.- 672 с.
152. Комарова, Н.В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» / Н. В. Комарова, Я. С. Каменцев; СПб: ООО «Веда», 2006. – 212 с.
153. Пассет Б.В. Практикум по техническому анализу и контролю в производстве химико-фармацевтических препаратов и антибиотиков / Б.В. Пассет, М. А. Антипов; М.: Изд-во «Медицина», 1981, – 272 с.
154. Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности: Руководство Р 4.2.2643-10, М: ФЦГиЭ Роспотребнадзора, 2010. – С. 34-35.
155. Пентин, Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина; М.: Изд-во «Мир», 2008. – 398 с.
156. Тарасевич, М.Р. Электрокатализ и рН (обзор) / М. Р. Тарасевич, О. В. Корчагин // *Электрохимия.* – 2013. – Т. 49. С. 676-695.
157. Ахмедов, М.А. Сравнительная оценка адсорбции диметилсульфоксида и диметилсульфона на гладком платиновом электроде в кислой сред / М.А.

- Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, К.О. Ибрагимова // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 4. – С. 416-426.
158. Ахмедов, М.А. Электрохимическое окисление диметилсульфона в щелочной среде / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, М.Ю. Капарова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61 – № 8. – С. 32-39.
159. Ахмедов, М.А. Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, М.Ю. Капарова, Х.С. Хибиев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59. – Вып. 12. – С. 100 – 106.
160. Хидиров, Ш.Ш. Патент РФ № 2496772 С1 МПК С07С 309/04. Способ получения метансульфокислоты / Ш.Ш. Хидиров, М.А. Ахмедов, Х.С. Хибиев, Омарова К.О.; - № 2012133603/04, заяв. 06.08.2012 г., опубл. 27.10.2013 г. // Изобретения. Патент. – Патентообладатель: ДГУ – 2013. - Бюл. № 30. – 5 с.
161. Хидиров, Ш.Ш. Патент РФ № 2554880 С1 МПК С07С 309/04. С25В 3/00 Способ получения метансульфокислоты / Ш.Ш. Хидиров, М.А. Ахмедов, М.Х. Рабаданов; - № 2014132027/04, заяв. 01.08.2014 г. опубл. 27.06.2015 г. // Изобретения. Патент. – Патентообладатель: ДГУ – 2015. – Бюл. 18 – 6 с.
162. Ахмедов, М.А. Патент РФ № 2641302 С1 МПК С25В 3/00, С07С 317/04, С25В 3/10, С07С 315/00, С07С 315/04. Способ получения диметилдисульфона / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, М.Ю. Капарова, Х.С. Хибиев; -№ 2017100292, заяв. 09.01.2017 г. опубл. 17.01.2018г. // Изобретения. Патент. – Патентообладатель: ДГУ – 2018. – Бюл. 2 – 10 с.
163. Ахмедов, М.А. Электрохимическое восстановление диметилсульфона на платине в кислой среде / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, А.Д. Ахмедова // Вестник ДГУ. – 2019. – Т.34, №3. – С. 109-118.
164. Barbero, G. Effective adsorption energy and generalization of the Frumkin-fowler-Guggenheim isotherm/ G. Barbero, L. R. Evangelista, I. Lelidis // Journal of Molecular Liquids-2021. – V. 327. - P.114795.

165. Ng, K.C. A Universal Isotherm Model to Capture Adsorption Uptake and Energy Distribution of Porous Heterogeneous Surface/ K.C. Ng, M. Burhan, M.W. Shahzad, Ismail, A. B. // *Scientific Reports*. – 2017. – V.7 (1). - P.10634.
166. Thomas, S.P. The elusive structural origin of plastic bending in dimethyl sulfone crystals with quasi-isotropic crystal packing / S.P. Thomas, M.W. Shi, G.A. Koutsantonis [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2017. – V. 129 (29). – P. 8588-8592.
167. Langs, D.A. Chemical analysis by X-ray crystallography-structure of dimethyl sulphone /D.A. Langs, J.V. Silverton, W.M. Bright // *J. Chem. Soc. D*. –1970. – V.24. – P. 1653–1654.
168. Pasti I.A. Potentiodynamic Investigation of Oxygen Reduction Reaction on Polycrystalline Platinum Surface in Acidic Solutions: the Effect of the Polarization Rate on the Kinetic Parameters /I.A. Pasti, N.M. Gavrilov, S.V. Mentus // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – V.7. – P. 11076 – 11090.
169. Van Spronsen, M.A. Observing the oxidation of platinum / M.A. Van Spronsen, J.W.M. Frenken, I.M.N. Groot // *Nature Communication*. – 2017. – V. 8. – P. 429.
170. Ramakrishna, K. Development and validation of GC–MS method for the determination of methyl methanesulfonate and ethyl methanesulfonate in imatinib mesylate / K. Ramakrishna, N.V.V.S.S. Raman, K.M.V.N. Rao, A.V.S.S. Prasad [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2008. – V. 46(4). – P.780–783.
171. Ghosh, A. Polar bilayer cathode for advanced lithium-sulfur battery: synergy between polysulfide conversion and confinement / A. Ghosh, M.S. Garapati, V.-K.A. P. Saroja, R. Sundara // *Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – P.10777-10787.
172. Колосницын, В.С. Электрохимия литиевого электрода в растворах полисульфидов лития / В.С. Колосницын, Е.В. Карасева, А.Л. Иванов // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. № 5. – С.609-614.

173. Ахмедов, М.А. Определение состава и свойств метансульфокислоты методом вольтамперометрии / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров // ЖСХ. – 2014. – Т. 55, №6. – С.1259-1262.
174. Ахмедов, М.А. Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров // Известия Академии наук – 2021. – Т. 70, № 2. – С.412-419.
175. Ахмедов, М.А. Электрокаталитическое окисление этанола на платиновом электроде в растворе метансульфокислоты / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров // Электрохимия. – 2022. – Т. 58. – № 6. – С.273-281.
176. Ахмедов, М.А. Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров // Электрохимия. – 2019. – Т. 55, № 6. – С. 757-768.
177. Ахмедов, М.А. Патент РФ № 2694545 от 16.07.2019 г. Диметилдисульфопероксид (пероксид димезилата) и способ его получения / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров - № 2018108021, заяв. опубл. 05.03.2018 г. // Изобретения. Патент. – Патентообладатель: ДГУ – 2019. - Бюл. 20 – 11 с.
178. Ахмедов, М.А. Патент РФ № 2620797С1 МПК С08В 15/00, С08В 1/00, D21С 9/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, М.Х. Рабаданов, М.Ю. Капарова- № 2016117432, заяв. 04.05.2016 г. опубл. 29.05.2017 г. // Изобретения. Патент. – Патентообладатель: ДГУ – 2017. – Бюл. 16 – 10 с.
179. Хидиров, Ш.Ш. Получение мезилатов целлюлозы электрохимическим методом / Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев, М.А. Ахмедов // Химико-фармацевтический журнал. – 2016. – Т.50. – № 12. – С.46-48.
180. Хидиров Ш.Ш. Электрохимическое модифицирование целлюлозы / Ш.Ш. Хидиров, М.А. Ахмедов, Х.С. Хибиев, Ш.В. Ахмедов // Вестник ДГУ. – 2015. – Т.30, №6 – С.191-197.
181. Томилов, А.П. Электрохимия органических соединений / А.П. Томилов, С.Г. Майрановский, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов; М: Химия, 1968. – 592 с.

182. Журавлев, А.И. Свечение живых тканей / А.И. Журавлев, В.Н. Тростников; М.: Изд-во «Наука», 1966. – 128 с.
183. Chackalackal, S.M. Infrared Spectra of Methane-, Fluoro-, and Chlorosulfonic Acids / S.M. Chackalackal, F. E. Stafford // JACS. – 1966. – V. 88 (21) – P.4815–4819.
184. Zeng, X. Bis(methanesulfonyl) Peroxide,  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OOS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ : Spectroscopic, Structural, and Thermal Properties / X. Zeng, H. Beckers, H. Willner [et al.] // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2010. – V. 636 (13-14). – P.2447-2453.
185. Zhu, B. The Methylsulfonyloxy Radical,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\cdot$  / Zhu, X. Zeng, H. Beckers // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54 (39). – P. 11404-11408.
186. Korth, H. G. Direct spectroscopic detection of sulfonyloxy radicals and first measurements of their absolute reactivities / H. G. Korth, A. G. Neville [et al.] // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94 (25). – P. 8835-8839.
187. Haszeldine, R. N. The properties and reactions of dimethanesulphonyl peroxide / R. N. Haszeldine, R. B. Heslop, J. W. Lethbridge // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 4901-4907.
188. Прикладная электрохимия / Изд. 2-е, М.: Изд-во «Химия», – 1975, – 551 с.
189. Антоновский, В.Л. Физическая химия органических пероксидов / В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан; М.: Изд-во «ИКЦ Академкнига», – 2003. – 391с.
190. Хавкинс, Э. Органические перекиси, их получение и реакции / Э. Хавкинс, Э. Дж.; М.- Л.: Изд-во «Химия», – 1961. – 536 с.
191. Яблонский, О.П. Ассоциация гидроперекисей углеводов / О.П. Яблонский, В.А. Беляев, А.Н. Виноградов // Успехи химии. – 1972. – Т.61, № 7. – С. 1260.
192. Carlos, G. Development, validation and comparison of two stability-indicating RP-LC methods using charged aerosol and UV detectors for analysis of lisdexamfetamine dimesylate in capsules / G. Carlos, E. Comiran, M.H. de Oliveira // Arab. J. of Chem. – 2016. – V. 9 (12). – P. S1905-S1914.

193. Сорочинская, Е. И. Биоорганическая химия. Поли- и гетерофункциональные соединения. Биополимеры и их структурные компоненты / Е. И. Сорочинская; СПб: СПбГУ, 1998. – 148 с.
194. Байклз, Н. Целлюлоза и её производные. Том 2 / Н. Байклз, Л. Сегал; М.: Мир, 1974. – 510 с.
195. Mohammadinejad, R. Plant-derived nanostructures: types and applications / R. Mohammadinejad, S. Karimi, S. Iravani, R. S. Varma // *Green Chemistry*. – 2016. – V.18 (1). – P. 20–52.
196. Алешина, Л. А. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмозитов на их основе / Л. А. Алешина, Е. Н. Власова, Л. Ю. Грунин [и др.]; ПетрГУ: Петрозаводск, 2014. – 240 с.
197. Sugano, Y. Direct Electrochemical Oxidation of Cellulose: A Cellulose-Based Fuel Cell System. / Y. Sugano, M. Vestergaard, H. Yoshikawa [et al.] // *Electroanalysis*. – 2010. – V. 22 (15). – P. 1688–1694.
198. Bockris, J. O. Anodic oxidation of cellulose and lower carbohydrates / J.O. Bockris, B.J. Piersma, E. Gileadi // *Electrochimica Acta*. – 1964. – V. 9 (10). – P. 1329–1332.
199. Kwon, Y. Cellobiose Hydrolysis and Decomposition by Electrochemical Generation of Acid and Hydroxyl Radicals. / Y. Kwon, S.E.F. Kleijn, K.J.P. Schouten, M. T. M. Koper // *Chem.Sus.Chem*. – 2012. – V. 5(10). – P. 1935–1943.

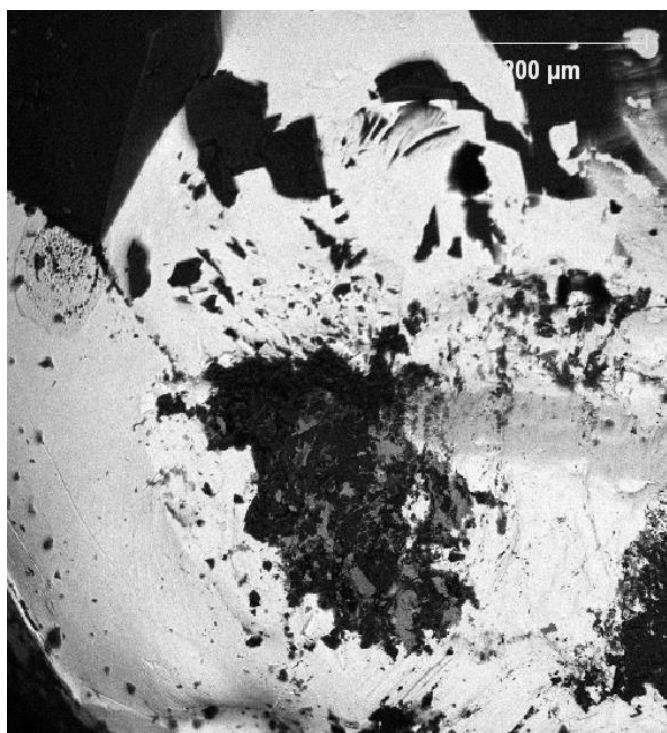


**Сокращения и обозначения**

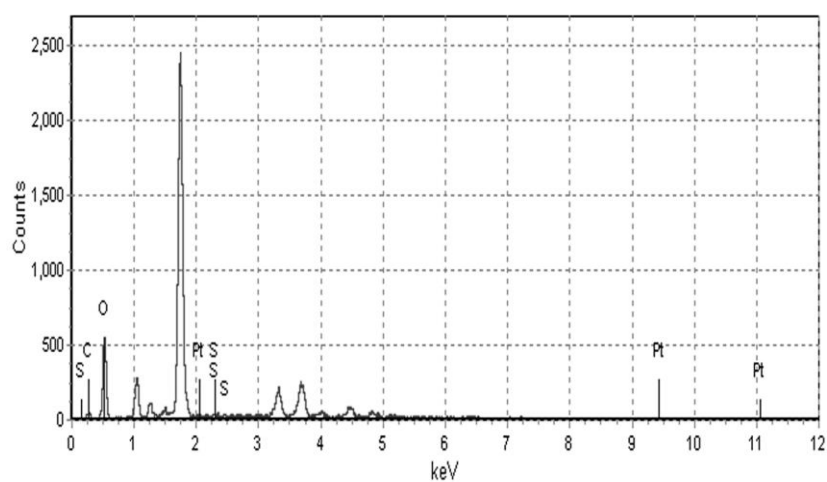
<i>EDX</i> – энергодисперсионный анализ;	<i>DMCO</i> – диметилсульфоксид;
<i>MSA</i> – метансульфокислота;	<i>DMCO<sub>2</sub></i> – диметилсульфон;
<i>Pt</i> – платина;	<i>DMDCO<sub>2</sub></i> – диметилдисульфон;
<i>PPMA</i> – катализатор пятиокси фосфора-метансульфокислоты;	<i>ИК-</i> – инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием;
<i>VIMP</i> – вольтамперометрия иммобилизованных микрочастиц;	<i>МКЦ</i> – микрокристаллическая целлюлоза;
<i>XRD</i> – рентгеновская дифрактограмма;	<i>МСК</i> – метансульфокислота;
<i>X-ray</i> – рентгеновский спектр;	<i>НКЦ</i> – нанокристаллическая целлюлоза;
<i>АЦП</i> – аналого-цифровой преобразователь	<i>КРС</i> – колебательная спектроскопия рассеивания света;
<i>АОС</i> – адсорбция органических соединений;	<i>СЭМ</i> – сканирующая электронная микроскопия;
<i>ГВЧ</i> – генератор чистого водорода;	<i>ЦВА</i> - циклическая вольтамперометрия;
<i>ДМС</i> – диметилсульфид;	<i>ЯМР</i> – ядерно-магнитный резонанс;
<i>ДМДС</i> – диметилдисульфид;	<i>СП<sub>ср</sub></i> – средняя степень полимеризации
<i>V<sub>T</sub></i> – выход по току;	<i>УФ</i> -ультрафиолетовая спектроскопия

Дополнительные рисунки, схемы и таблицы

Данные СЭМ- и EDX-анализа подтверждают образование более прочной связи ДМСО<sub>2</sub> с поверхностью платины (рис.1).



(a)



(b)

Рис. 1. Изображения СЭМ и данные EDX- анализа на гладком платиновом электроде после анодной поляризации в 1.0 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии ДМСО<sub>2</sub> (a, b) при E = 1.2 В.

Data Path : D:\Users\Alex\Desktop\data\AMA диссертация\  
Data File : DMS.D  
Acq On : 27 Dec 2016 13:45  
Operator :  
Sample :  
Misc :  
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1  
  
Integration Parameters: autoint1.e  
Integrator: ChemStation  
  
Method : D:\Users\Alex\Desktop\methods\Alex.M  
Title :

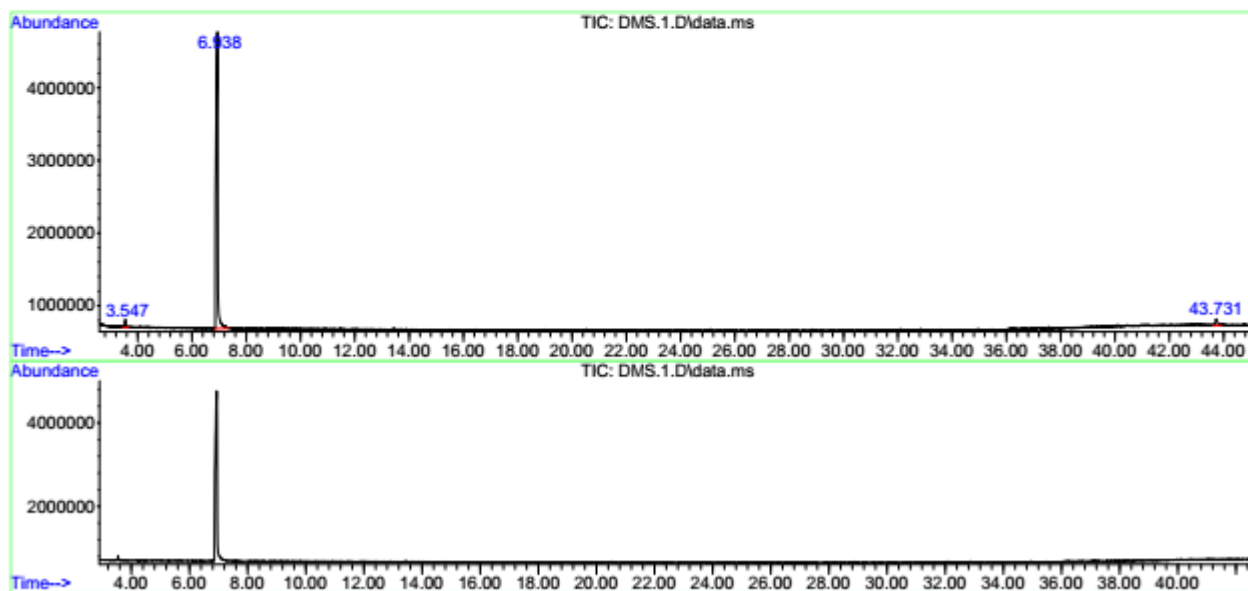
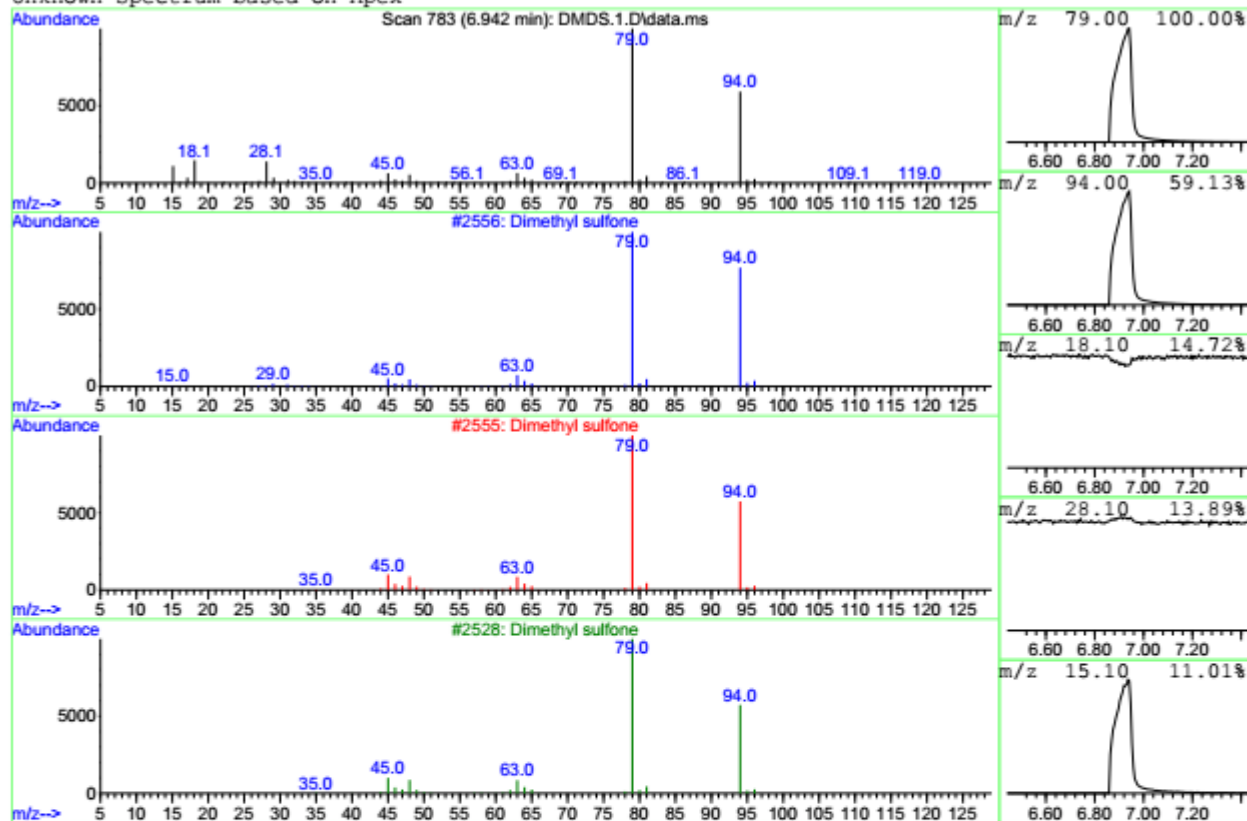


Рис.2. Ионная хроматограмма диметилсульфона в хлороформе

Unknown Spectrum based on Apex



Data File: D:\Users\Alex\Desktop\data\AMA диссертация\DMDS.1.D

Sample :

Peak Number: 1 at 6.942 min Area: 184575816 Area % 100.00

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST14.L			
1 Dimethyl sulfone	2556	000067-71-0	96
2 Dimethyl sulfone	2555	000067-71-0	91
3 Dimethyl sulfone	2553	000067-71-0	90
C:\Database\NIST11.L			
1 Dimethyl sulfone	2528	000067-71-0	91
2 Dimethyl sulfone	2526	000067-71-0	90
3 Dimethyl sulfone	2527	000067-71-0	43
C:\Database\SWGDRUG 10-2014.L			
1 Dimethylsulfone	624	000067-71-0	91
2 Amantadine	534	000768-94-5	1

Рис.3. Масс-спектр диметилсульфона

\* Масс-спектры диметилсульфона определенные на приборе - газовом хроматограф Маэстро, оснащенный масс-селективным детектором Agilent 5975, колонка HP-5MS (30 м x 320 мм x 0.25 мкм).

File :D:\Users\Alex\Desktop\data\AMA диссертация\MSA.D  
Operator :  
Acquired : 2 Feb 2013 18:28 using AcqMethod scan-alk-45-210-sp20-v1.M  
Instrument : MAESTRO-MSD  
Sample Name:  
Misc Info :  
Vial Number: 12

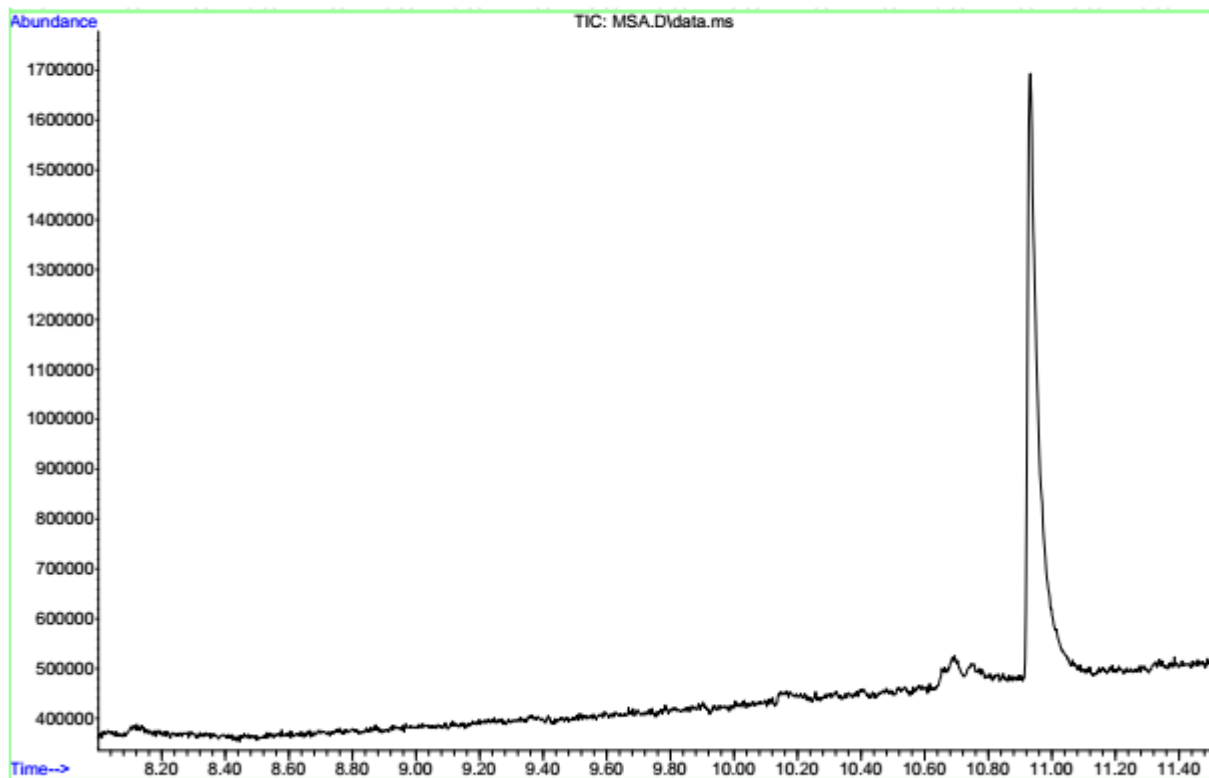
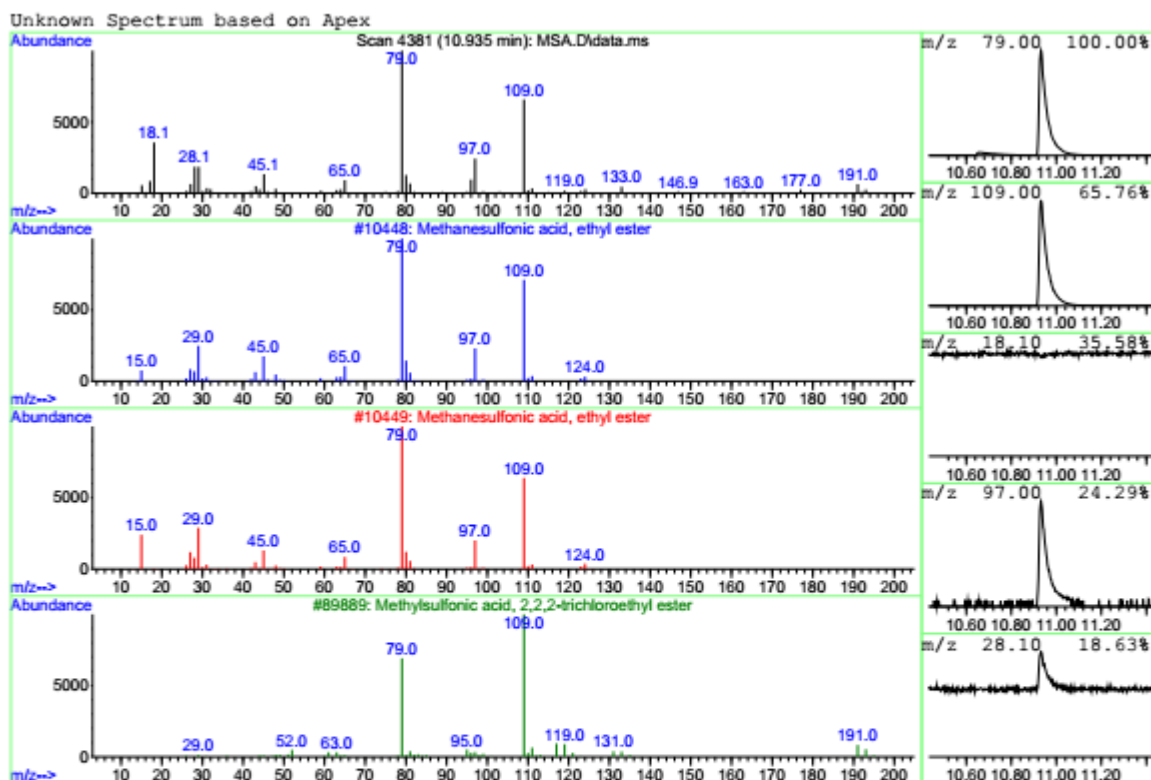


Рис.4. Ионная хроматограмма этилового эфира метансульфоновой кислоты

## Library Search Report - ChemStation Integrator



Data File: D:\Users\Alex\Desktop\data\AMA диссертация\MSA.D

Sample :

Peak Number: 14 at 10.935 min Area: 29690650 Area % 1.34

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual
-----			
C:\Database\NIST14.L			
1 Methanesulfonic acid, ethyl ester	10448	000062-50-0	94
2 Methanesulfonic acid, ethyl ester	10449	000062-50-0	87
3 Methylsulfonic acid, 2,2,2-trich...	89889	1000354-61-7	53

Рис.5. Масс-спектр этилового эфира метансульфоновой кислоты

\*Масс-спектры этилового эфира метансульфоновой кислоты определен с использованием библиотеки NIST14 на приборе - газовом хроматограф Маэстро, оснащенный масс-селективным детектором Agilent 5975, колонка HP-5MS (30 м x 320 мм x 0.25 мкм).

На основании проведенных вольтамперметрических измерений (рис.6 и рис.7) установлено, что увеличение анодных пределах циклирования от 0.03÷1.0 В до 0.03÷1.8 В существенно влияет на ЦВА кривых и их токовые отклики. Поверхность Pt электрода в области анодных потенциалов от 0.8 до 1.8 В претерпевает серьезные структурные изменения за счёт образования различных хемосорбированных кислородсодержащих частиц.

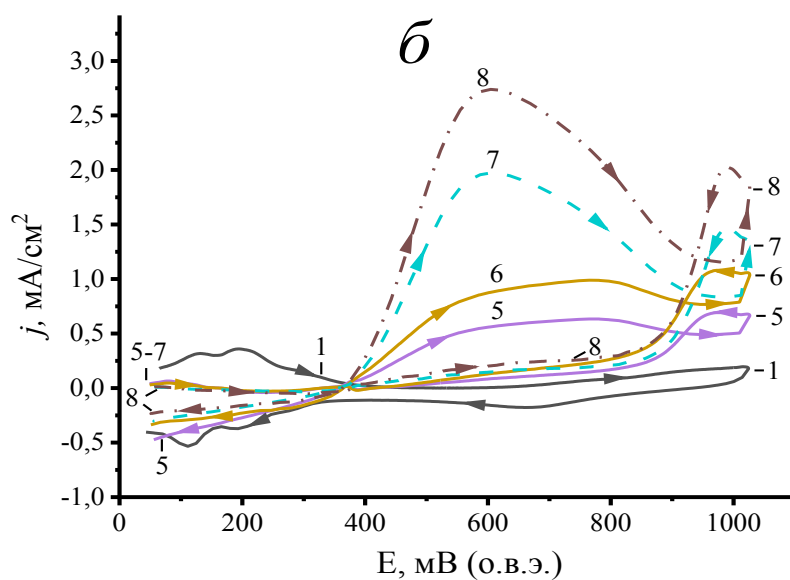
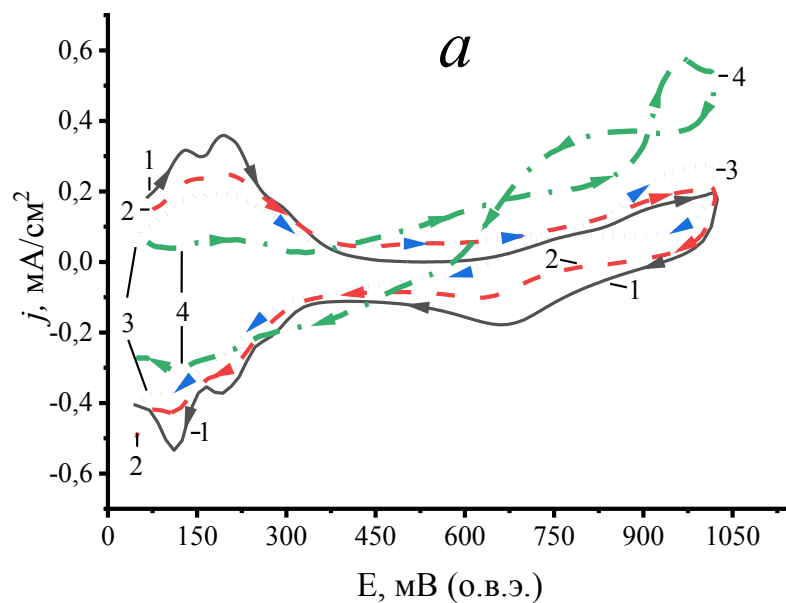


Рис. 6. ЦВА Pt электрода в 1 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1), в присутствии низких (а) и высоких (б) концентраций этанола, М:  $10^{-4}$  (2);  $10^{-3}$  (3);  $10^{-2}$  (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8). Скорость развертки потенциала  $V = 0.1 \text{ В/с}$ .

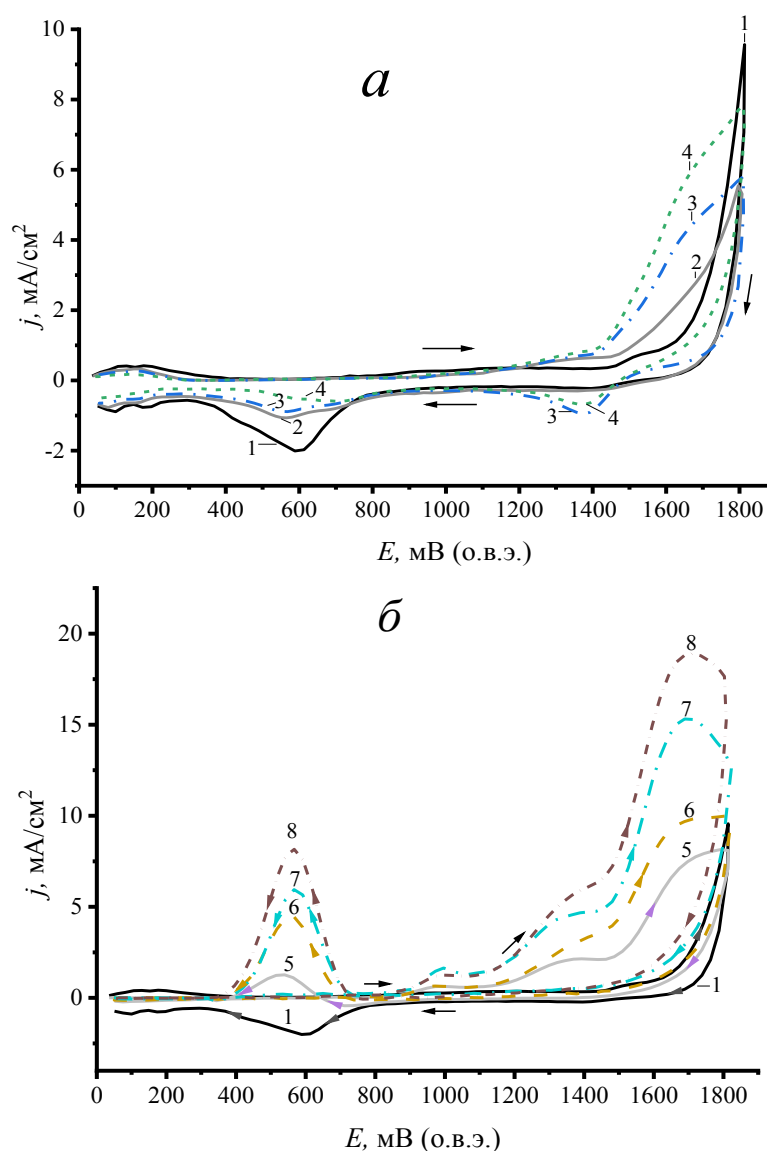


Рис. 7. ЦВА  $Pt$ -электрода в 1 М растворе  $CH_3SO_3H$  (1), в присутствии низких (а) и высоких (б) концентраций этанола, М:  $10^{-4}$  (2);  $10^{-3}$  (3);  $10^{-2}$  (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8). Скорость развертки потенциала  $V = 0.1$  В/с.

Форма S-кривых описывает модель изотермы Фрумкина (рис.8), что свидетельствует о взаимодействии адсорбированных частиц между собой на неоднородной поверхности. Наличие изломов на участках изотерм адсорбции в областях потенциалов адсорбции водорода ( $0.03 \div 0.4$  В) и кислородсодержащих частиц ( $0.9 \div 0.3$  мВ) указывает на то, что хемосорбция этанола и продуктов его электроокисления протекает через этапы: адсорбции частиц при небольших количествах вещества  $\rightarrow$  агрегации частиц с образованием ассоциатов  $\rightarrow$



насыщения поверхности адсорбированным слоем частиц этанола → увеличением концентрации частиц с незначительным изменением структуры поверхности Pt электрода.

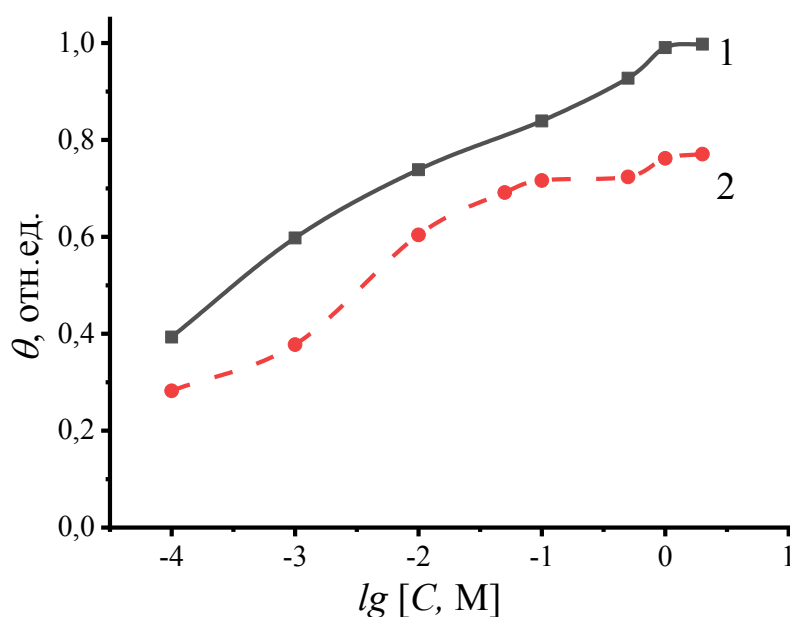


Рис. 8. Изотермы адсорбции этанола на Pt электроде в 1 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , снятые в областях потенциалов: 1 - адсорбции водорода ( $0.03 \div 0.4 \text{ В}$ ); 2 - электровосстановления хемосорбированных кислородсодержащих частиц ( $0.9 \div 0.3 \text{ В}$ ).

На основании анализа продуктов электролиза этанола, проведенного при контролируемых потенциалах, методами молекулярной спектроскопии было определено, что основными продуктами при  $1.0 \text{ В}$  является ацетальдегид ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ), при  $1.4 \text{ В}$  - уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и при  $1.7 \text{ В}$  - диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ). Сделано предположение, что их образование при потенциалах  $E \geq 0.9 \text{ В}$  может быть обусловлено наличием  $\text{OH}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$  частиц, присутствующих на поверхности Pt электрода.

Методами ближней ИК- (рис.9) и КРС-спектроскопии (рис.10) установлено, что этанол и продукты его электроокисления в  $1.0 \text{ М}$  растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  образуют сложные по составу клатратоподобные структуры (комплексы), и, в свою очередь,

может являться основным препятствием для использования разбавленных водно-этанольных растворов в топливном элементе прямого окисления этанола.

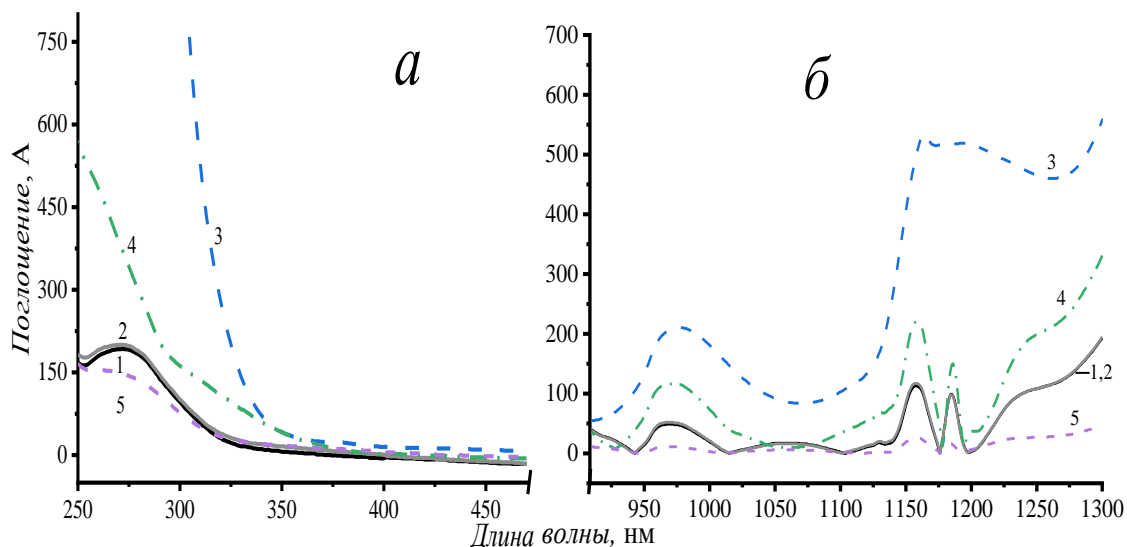


Рис. 9. УФ- (а) и ближний ИК спектры (б), снятые в 1.0 М р-ре  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – 2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  до (1) и после электролиза, при контролируемых потенциалах (Е, В): 0.6 (2); 1.0 (3); 1.4 (4); 1.7 (5).

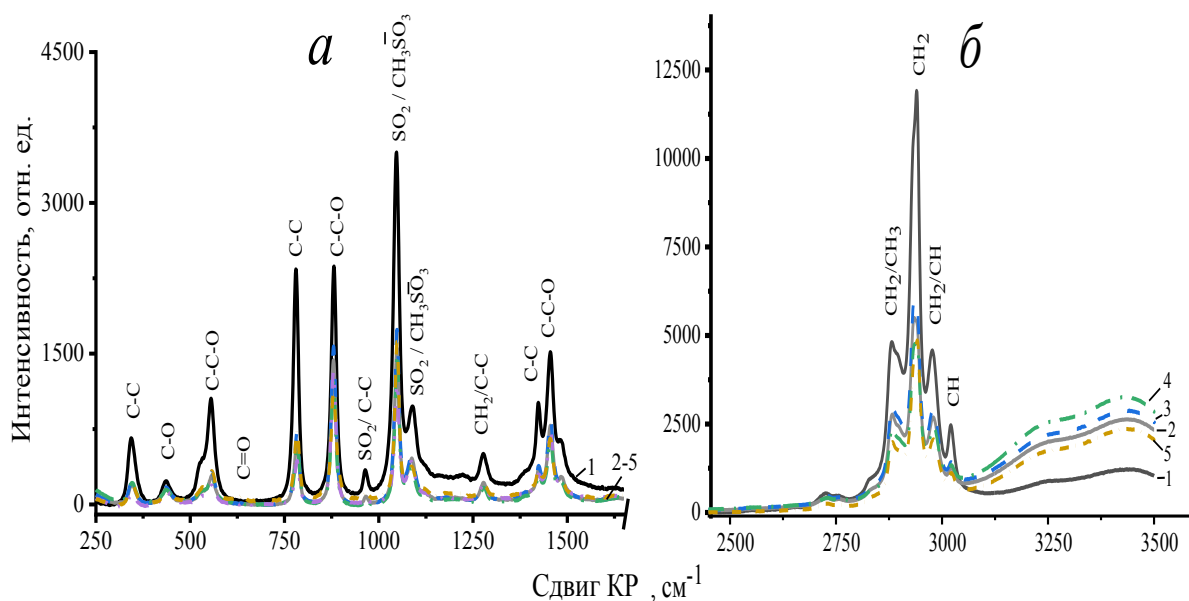


Рис. 10. КРС–спектры (а) - в области «отпечатков пальцев» и (б) - колебаний метильных групп и водородных связей, снятые в 1.0 М р-ре  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – 2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  до (1) и после электролиза при контролируемых потенциалах (Е, В): 0.6 (2); 1.0 (3); 1.4 (4); 1.7 (5).

Сравнительный анализ спектров ИК-поглощения исходной *МСК* и её анолита (рис.11), полученного после электролиза, также показал, что в области поглощения -  $2977\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса характерная для ассоциированных молекул *ОН*-группы, а в области поглощения  $988\text{-}1000$  и  $1150\text{-}1250\text{ см}^{-1}$  исчезают полосы поглощения *S-OH*, характерные для исходной *МСК* [155, 182], в то же время для образца *МСК* после электролиза заметно проявляются полосы поглощений, характерные для перекисной группы (*O-O*) в области поглощения  $3400\text{-}3450\text{ см}^{-1}$  и  $3550\text{-}3650\text{ см}^{-1}$ .

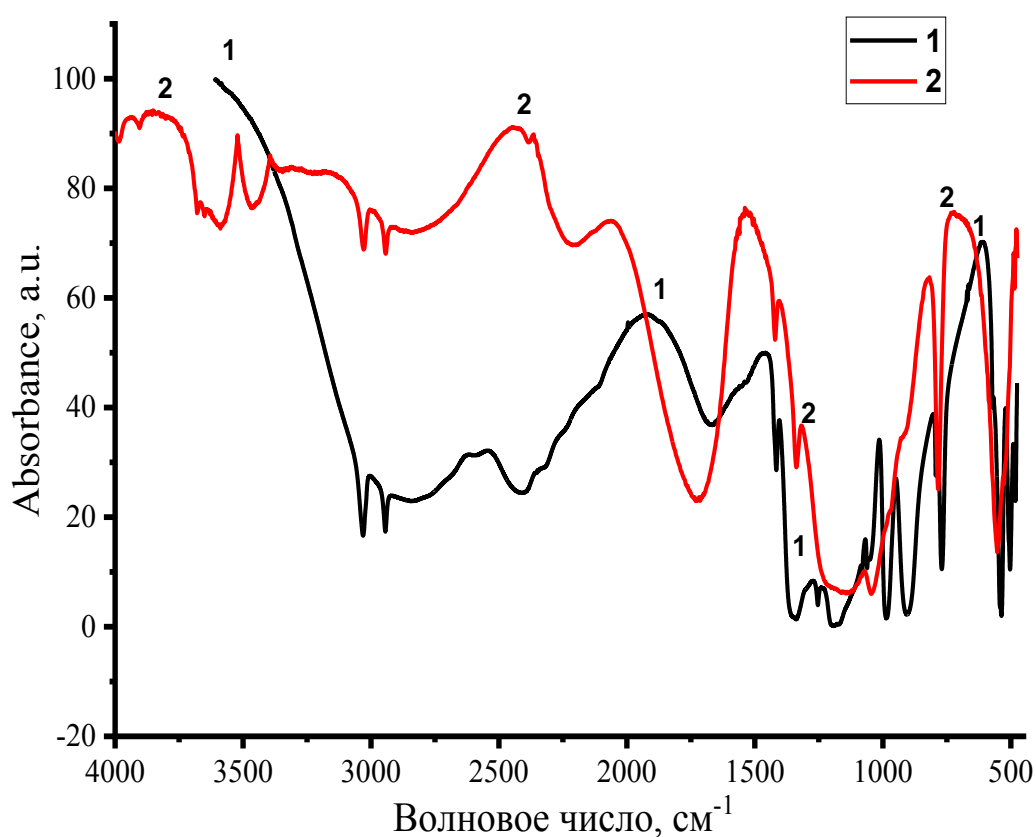


Рис.11. ИК-спектры анолита *МСК* до (1) и после электролиза при потенциале  $E = 3.0\text{ В}$  (2).

ИК спектр метансульфоокислоты (*KBr*),  $\nu / \text{см}^{-1}$ :  $638\text{-}750$  ( $\nu\text{ C-S}$ );  $1030\text{-}1092$  ( $\nu\text{ O=S=O}$ );  $1416\text{-}1538$  ( $\delta\text{ CH}_3$ );  $2870\text{-}2910$  ( $\nu\text{ C-H}$ );  $2942\text{-}3031$  ( $\nu\text{ OH}$ );  $3305\text{-}3405$  ( $\delta\text{ OH}$ ).

Для подтверждения образования пероксида димезилата электроокисления метансульфокислоты, дополнительно была получена дифрактограмма (рис.12), на рентгеновском спектрометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония).

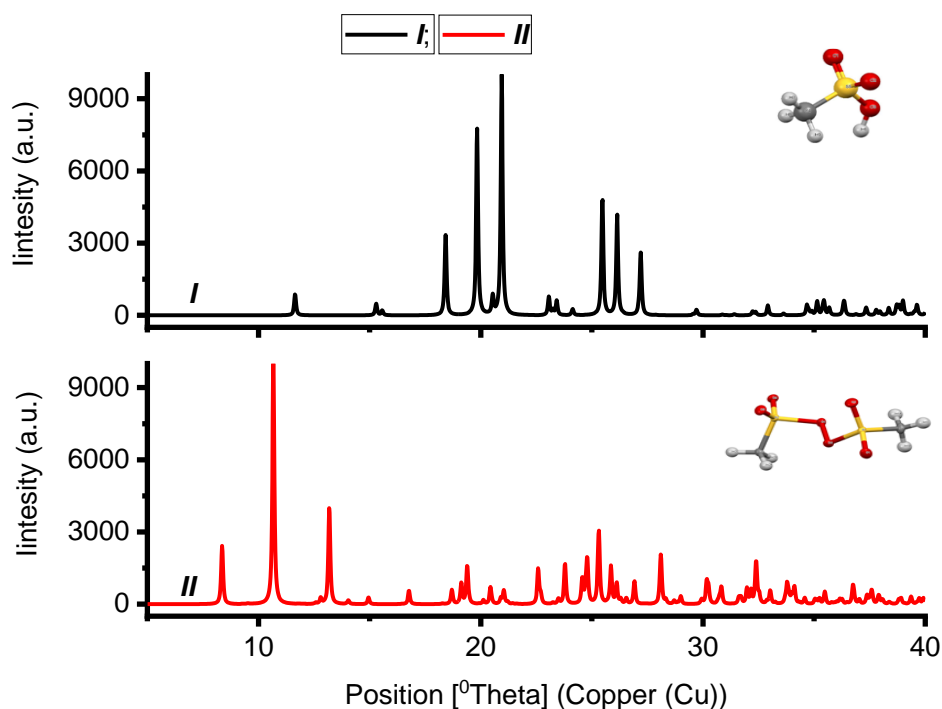


Рис.12. Дифрактограммы: *I*- исходной метансульфокислоты и *II*-конечного продукта - пероксида димезилата.

Дополнительно был проведенный <sup>15</sup>N -ЯМР-анализ представлен на рис.13. Спектр <sup>15</sup>N- ЯМР (500 МГц, *DMSO-d*<sub>6</sub>) исходной МСК (рис.13 спектр *I*) имеет химический сдвиг (δ), м.д.: 179.33 (<sup>15</sup>N, синглет). Спектр <sup>15</sup>N - ЯМР (500 МГц, *DMSO-d*<sub>6</sub>) продукта анодного окисления МСК (рис.13 спектр 2) имеет химический сдвиг δ, м.д.: 184.07 (<sup>15</sup>N, синглет). Разность их хим. сдвигов <sup>15</sup>N -ЯМР-спектрах составляет 4.74 м.д. Представленный анализ <sup>15</sup>N-ЯМР (*b*) –спектров показывает смещение химических сдвигов относительно ядер кислорода.

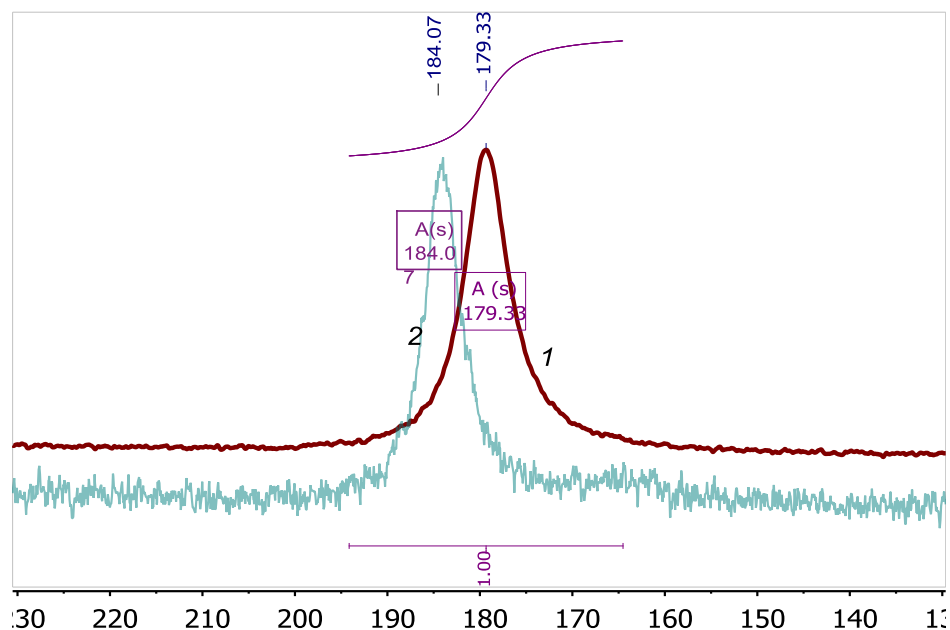


Рис. 13.  $^{15}\text{N}$  –ЯМР спектр 1- исходной метансульфо кислоты и 2-конечного продукта - пероксида димезилата.

Таким образом, проведенные анализы ИК- спектроскопии, XRD рентгенограмм и  $^{15}\text{N}$ -ЯМР-спектров дает также наиболее полную картину для установления структурной формулы продукта электроокисления *МСК* – диметилдисульфопероксид (пероксида димезилата).

Диметилдисульфопероксид (пероксид димезилата) относится к классу бис (алкансульфонил) пероксидов (или диалкансульфонилпероксиды). В литературе часто встречается под такими названиями, как бис(метансульфонил) пероксид, диметансульфонилпероксид, ди (метилсульфонил) пероксида.

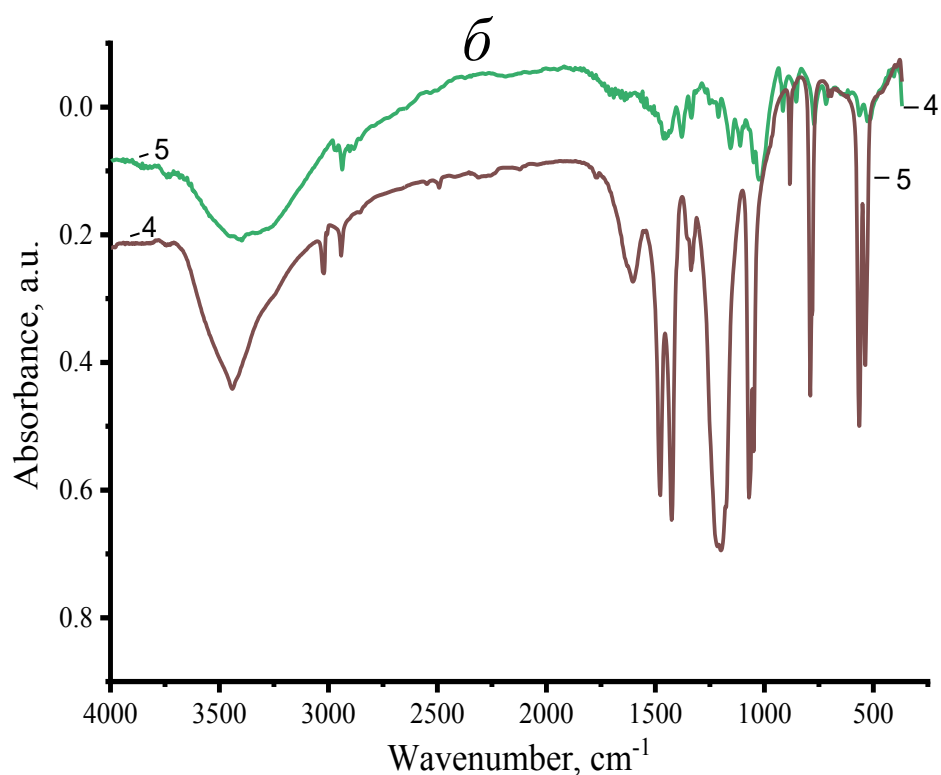
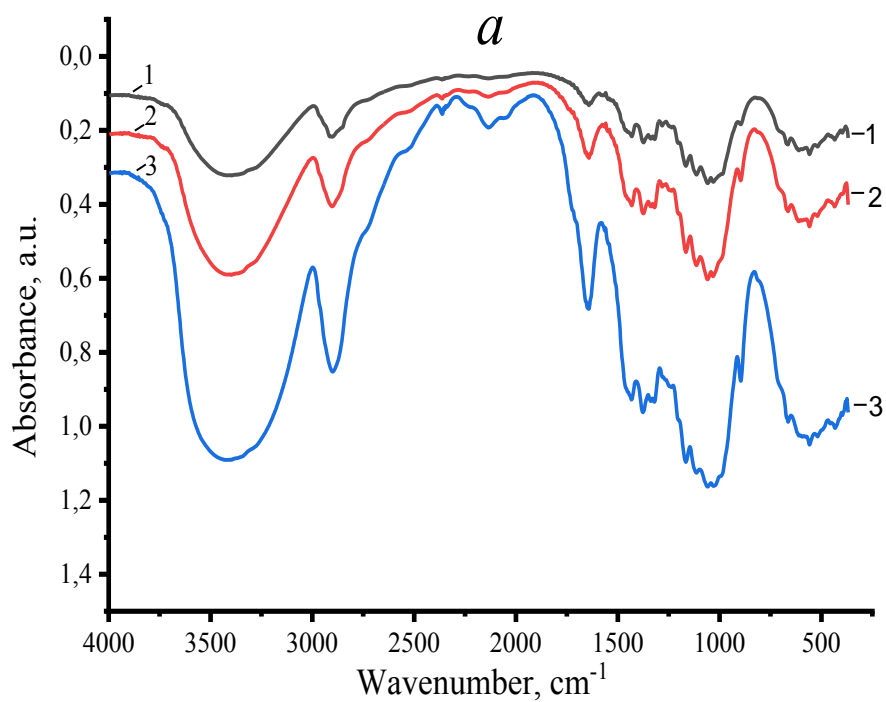


Рис.14. ИК-спектры исходной целлюлозы (1) и твердых продуктов, полученных в результате её модификации в растворах МКК: МКЦ (2); НКЦ (3), дегидратированной целлобиозы (4) и глюкозы (5).

*ИК* спектр исходной целлюлозы (*KBr*),  $\nu$  / $\text{см}^{-1}$ : 520 и 670, ( $\delta$  C-O-C кольцо); 898 ( $\nu$  C-O-C кольцо); 1110, 1054, 1030, 1170 и 1315 ( $\nu$ CO+ $\nu$ CCH+ $\nu$ C-O-C); ( $\delta$  OH); 1380 ( $\delta$  C-H) 1427-1450 ( $\delta$  CH<sub>2</sub>); 1642 ( $\nu$  H<sub>2</sub>O); 2870-2910 ( $\nu$  C-H); 3334-3274 ( $\nu$  OH); 3305-3405 ( $\delta$  OH).

*ИК* спектр полученной целлобиозы (*KBr*),  $\text{см}^{-1}$ : 368, 540 и 565 ( $\delta$  C-O-C кольцо); 502 и 943 ( $\delta$  CH<sub>2</sub>); 692 и 705; 790; 884 ( $\nu$ CO+ $\nu$ CCH+ $\nu$ C-O-C); 1050 и 1070 ( $\nu$  C=C=C); 1175,1200, 1220 и 1336 ( $\nu$  C-O (включая структуру  $\nu$  COH/  $\nu$  COC)); 1470 и 1420 (C=C в цикле); 1604 ( $\nu$  H<sub>2</sub>O); 2490 и 2545 (C=C); 2940 ( $\nu$  C-H); 3020( $\nu$  C=C); 3445 ( $\nu$  OH); 3740 ( $\delta$  OH).

*ИК* спектр полученной глюкозы (*KBr*),  $\text{см}^{-1}$ : 368, 405, 420, 510, 526, 560( $\delta$  C-O-C кольцо); 720, 770( $\delta$  CCO +  $\delta$  CCH); 850, 915 ( $\nu$  CO +  $\nu$  CCH +  $\nu$  C-O-C); 1012, 1025, 1030 ( $\nu$  CO); 1050, 1110, 1155( $\nu$ CO+ $\nu$ C-C); 1210 и 1250 ( $\delta$ CH+ $\delta$ OH); 1330 ( $\delta$ CHO+ $\delta$ CCH); 1375 и1460 ( $\delta$ CH<sub>2</sub>+ $\delta$ CHO+ $\delta$ CCH); 2880, 2900, 2935 и 2972 ( $\nu_{as}$  C-H); 3396( $\nu_s$  C-H); 3410 ( $\nu$  OH); 3740 ( $\delta$  OH).

Анализ ИК-спектров очищенных и выделенных твердых продуктов (рис.14) показал, что изменение функциональных групп после кислотного гидролиза целлюлозы в растворах *МСК* не происходит. В тоже время, на рис.14.а видно, что в сравнении с исходной целлюлозой в образцах после её гидролиза увеличивается интенсивность пиков. Это свойство может быть обусловлен тем, что в результате растворения целлюлозы в 10 и 15 М растворах *МСК* происходит кислотный гидролиз целлюлозы до целлобиозы. Последняя в свою очередь при нагревании до  $T=110-120$  °С даёт глюкозу (рис.14.б).

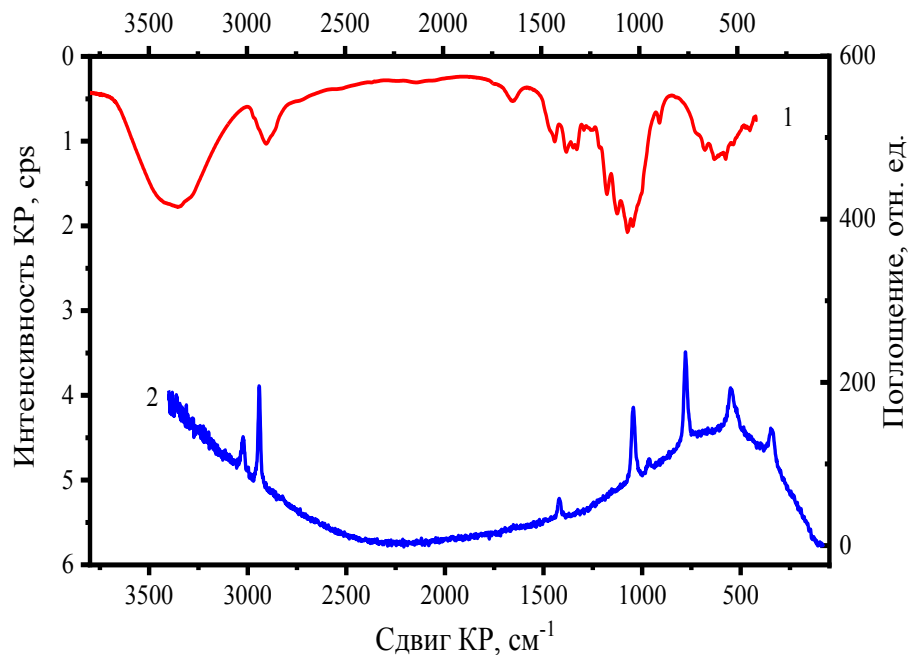


Рис.15. ИК (1) и КРС (2) - спектры мезилата целлюлозы. Источник возбуждения твердотельный лазер 532 нм.

Наличие полос поглощения мезильных групп наблюдается на ИК спектре (рис.14) мезилата целлюлозы  $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1280-1230 ( $S(O)_2$ ); 1100-1050 ( $S=O$ ;  $C-S(O)_2-OH$ ).

В КРС спектре мезилата целлюлозы присутствуют функциональные группы молекулы МСК,  $\text{cm}^{-1}$ : 50-250 ( $O-H$  и  $C-S-O$ ); 340 ( $C-S-O$ ); 550 ( $\nu C-S$ ); 780 ( $O=S=O$ ); 965 ( $\delta O=S=O$ ); 1045 ( $S=O$ ); 1420 ( $C-S=O$ ).

В тоже время, в областях 10-2000 и 2400-3400  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается флюоресценция функциональных групп молекулы целлюлозы (рис.15). Причиной этому может служить взаимодействие  $OH$  группы молекулы целлюлозы взаимодействовать с молекулами МСК с образованием – мезилата целлюлозы.