

УДК 544.65+544.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ¹

© 2023 г. М. А. Ахмедов^{a, b, *}, Ш. Ш. Хидиров^c, С. И. Сулейманов^{a, **}

^aАналитический центр коллективного пользования, Институт физики
Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

^bООО “ДАГЛИТИЙ”, Махачкала, Россия

^cДагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

*e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

**e-mail: khidirovdgu@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 04.05.2023 г.

В настоящей работе исследовано влияние концентраций диметилсульфона (ДМСО₂) на скорость анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода на платиновом электроде в кислой и щелочной средах. Квантово-химическим методом расчета на уровне теории PBE/def2-TZVP, показано, что в молекуле диметилсульфона энергетически более предпочтителен разрыв по С–S связи, чем по С–Н, а сам процесс протекает по ион-радикальному механизму. Методами ЯМР- и КР-спектроскопии подтверждено, что конечными продуктами анодного окисления диметилсульфона в кислой среде являются метансульфонокислота и диметилдисульфид, в щелочной среде — только диметилдисульфид; конечными продуктами катодного восстановления ДМСО₂ являются диметилполисульфиды. На основе полученных экспериментальных результатов предложена схема электрокаталитического поведения диметилсульфона на платиновом электроде.

Ключевые слова: диметилсульфон, диметилдисульфид, диметилполисульфиды, кинетика, метансульфонокислота, платина, электроокисление, электровосстановление, электролиз

DOI: 10.31857/S0424857023110038, **EDN:** NWHREX

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы привлекают большое внимание селективные и экологически безопасные методы функционализации различных органических соединений с использованием электрокаталитических процессов [1–3]. Недавние достижения показали, что связи углерод–углерод и углерод–гетероатом (С–S, С–N и др.) могут быть построены посредством электрохимической перекрестной дегидрогенизации [4–6]. С точки зрения экологической стратегии, использование электрокаталитических процессов в современном органическом синтезе является надежным подходом, позволяющим получать соединения, не доступные химическими методами, в условиях отсутствия токсичных окислителей или восстановителей [7, 8].

Особый интерес представляют также электродные процессы на платине (Pt), поскольку она является уникальным низкотемпературным элект-

рокаталитизатором [9–11], обладающим анодной устойчивостью и коррозионной стойкостью к окислителям, а также возможностью избирательно и селективно поляризовать, окислять или восстанавливать функциональные группы молекулы органических соединений, оставляя совершенно неприкосновенной оставшуюся часть [12–14].

Ф. Шольцем [15] с использованием метода вольтамперометрии иммобилизованных микрочастиц (ВИМР) была предложена схема диагностических критериев электрохимического окисления/восстановления сераорганических соединений, позволяющая анализировать обширную аналитическую информацию о труднорастворимых сераорганических веществах, содержащихся в асфальтобетонном покрытии. 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.

Объект исследования — диметилсульфон (ДМСО₂), благодаря своей высокой диэлектриче-

¹ По материалам XX Всероссийского Сессии “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

ской проницаемости, электрохимической устойчивости (в неводной среде) — достаточно хорошо растворяет и почти ионизирует многие соли металлов [16, 17], поэтому широко используется в получении электролитов для различных систем электрохимических приложений [18–21].

В работах [22–24] при получении тиосульфатов и ароматических сульфонов рассмотрен ряд методов электрохимического C–S-сочетания с использованием в качестве фоновых электролитов и редокс-катализаторов — галогенидов металлов и аммония.

Авторами [25] сообщается о селективном окислении диарилсульфидов и арилалкилсульфидов в соответствующие сульфоксиды и сульфоны в электрохимических условиях: при токах порядка 5 мА образуются сульфоксиды, а при 10–20 мА в MeOH основными продуктами являются сульфоны. В работе [26] отмечено, что в электродных процессах в неводной среде возможно участие самого содержащего серу деполаризатора.

Известно, что электроокисление диметилсульфона в щелочной среде приводит к образованию диметилдисульфона [27, 28], а в кислой среде — метансульфокислоты и диметилдисульфона [29–32]. Катодное восстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфидов. Авторами [33] установлено, что DMCO_2 на поверхности Pt-электрода образует более прочные адсорбционные связи, чем водород и кислородсодержащие частицы.

В данной работе исследована кинетика электроокисления диметилсульфона на платиновом (Pt) электроде в широкой области потенциалов, а также впервые приведены результаты квантово-химических расчетов для выявления вероятных путей анодного окисления и катодного восстановления диметилсульфона на Pt-электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реактивы без дополнительной очистки: диметилсульфон ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$) марки Sigma Aldrich, серная кислота (“ос. ч.”) и гидроксид натрия (“х. ч.”).

В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор серной кислоты (H_2SO_4) и гидроксида натрия (NaOH). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную — деионизованную воду.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделением анодного и катодного отделений керамической диафрагмой со стеклянным шлифом. Вольтамперометрические измерения проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ с использованием автоматизированного потенциостата-гальваноста-

та IPC-Pro MF (НТФ “Вольта”, Россия). Потенциалы измеряли относительно обратимого водородного электрода сравнения (о. в. э.) в 1.0 М растворе H_2SO_4 . Водород со степенью чистоты 99.9999 получали с помощью генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Электрод сравнения с помощью электролитического мостика подводили к рабочему электроду через капилляр Луггина, заполненный рабочим раствором. Исследуемый раствор в ячейке продували инертным газом (аргон). В качестве рабочего электрода использовали поликристаллическую платину с геометрической площадью 0.016 см^2 , а его истинная поверхность, определенная по методике [34], составила 0.02 см^2 . Вспомогательным электродом служила также платина (Pt) в виде пластины.

При измерениях стационарных поляризационных кривых рабочий электрод выдерживали при каждом значении потенциала (в течение 15–60 мин) до тех пор, пока значение тока не переставало меняться.

Исследование кинетических закономерностей проводили путем анализа стационарных поляризационных кривых в координатах $\eta - \lg(j)$, по которым определяли значения тангенса наклона (b) и параметры коэффициентов из уравнения Тафеля (1)–(3):

$$\eta = a + b \lg |j_0|, \quad (1)$$

$$a = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln j_0, \quad (2)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha z F}, \quad (3)$$

где η — активационный барьер (перенапряжение), необходимый для протекания электрохимической реакции, определяется, по (4), как разность между электродным (E , В) и равновесным потенциалом (E_{eq} , В):

$$\eta = E - E_{\text{eq}}, \quad (4)$$

a — константа, определяемая природой электродного материала; j_0 — ток обмена ($\text{A}/\text{м}^2$ или $\text{mA}/\text{см}^2$); α — коэффициент переноса заряда для катодной (β — для анодной) реакции, характеризует долю энергии электрического поля ДЭС; z — количество электронов, участвующих в электродной реакции; F — постоянная Фарадея ($96\,500 \text{ Кл/моль} = 26.8 \text{ А ч}$); R — универсальная газовая постоянная ($8.315 \text{ Дж/(моль К)}$); T — абсолютная температура, К.

Экстраполяцией прямолинейных участков поляризационных кривых при $\eta = 0$ определяли значения тока обмена j_0 [35]. Плотность тока обмена (j_0) в уравнении Батлера—Фольмера (5) ха-

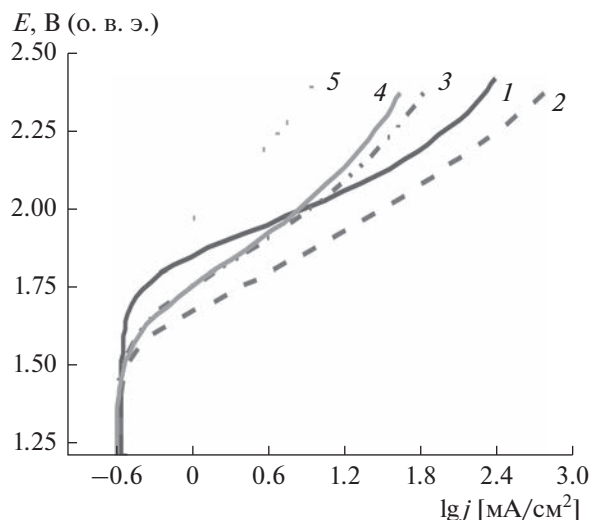


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы Pt-электрода в 0.1 М растворе H_2SO_4 (1) и в присутствии DMCO_2 , М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5), снятые в стационарном режиме.

рактирует константу скорости электродной реакции при равновесном потенциале:

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]. \quad (5)$$

В случаях, когда катодное перенапряжение электрохимической реакции становится большим (6), чем анодное, то уравнение Батлера–Фольмера [36] по форме совпадает с уравнением Тафеля и принимает вид (7):

$$\eta_k \gg \frac{RT}{zF}, \quad (6)$$

$$\eta_k = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln j_k. \quad (7)$$

Препаративный электролиз осуществляли на платиновых электродах с геометрической поверхностью 0.25 cm^2 в диафрагменном электролизере при контролируемой плотности тока с использованием выпрямителя постоянного тока ТУРЕ:TR-9252 в течение 32 ч. Соответствующие значения плотности тока окисления/восстановления DMCO_2 определяли по данным анодных/катодных кривых стационарных вольтамперограмм. Диафрагмой служила перфторированная катионитовая мембрана марки МФ-4СК (ООО “Пластимер”). Температура при стационарном электролизе поддерживалась в интервале $25\text{--}30^\circ\text{C}$.

Для измерения спектров комбинационного рассеяния (КР), анализируемый образец помещали в кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух с помощью вакуумного насоса, а затем, заполнив ампулу аргоном, ее запаивали. КР – спектры для образцов до и после электролиза снимали на при-

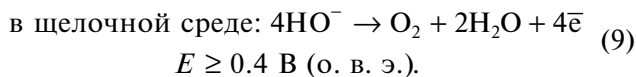
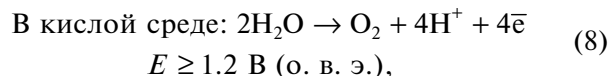
боре DXR Smart Raman Research (Thermo Scientific, США) с лазерным возбуждением ($\lambda = 532 \text{ nm}$ и мощностью 10 мВт), спектральный диапазон измерения $50\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением $3\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$, время интегрирования каждого скана 20 с.

3D-модели исследуемых молекулярных структур строили в программе ACD/Labs Freeware 2015. Затем проводили предварительную геометрическую оптимизацию методом функционала плотности (DFT) на уровне теории B97-3c [37] с помощью программы Orca 4.2.0 [38, 39]. Окончательные расчеты электронной структуры (с полной геометрической оптимизацией) и энергетических характеристик выполнялись упрощенным методом обобщенной градиентной аппроксимации (PBE) с поляризованным трехкратно расщепленным базисным набором волновых функций (def2-TZVP) с учетом спиновой мультиплетности радикальных молекулярных и атомных частиц, влияние водной среды учитывалось в расчетах с помощью модели поляризованного континуума (CPCM) [40–43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электроокисление диметилсульфона

При потенциале более 1.1 В (о. в. э.) на анодных вольтамперограммах Pt-электрода, снятых в стационарных условиях для фоновых 0.1 М растворов H_2SO_4 (рис. 1) и NaOH (рис. 2), и в присутствии различных концентраций DMCO_2 наблюдается подъем тока, связанный с образованием и выделением кислорода (8) и (9) [33].



На приведенных анодных вольтамперограммах (рис. 1) Pt-электрода, записанных в 0.1 М водных растворах H_2SO_4 , видно, что если концентрация DMCO_2 выше, чем 0.1 М, то перенапряжение выделения кислорода на Pt в 0.1 М растворе серной кислоты увеличивается. К аналогичному эффекту приводит наличие DMCO_2 (при любой из исследуемых концентраций) и в 0.1 М растворе NaOH (рис. 2).

Наблюдаемое уменьшение токов на анодных кривых 3–5 (рис. 1) в присутствии различных концентраций DMCO_2 связано подавлением реакции выделения кислорода (6), за исключением кривой 2. Здесь в присутствии 0.1 М р-ра DMCO_2 токи окисления кислородной реакции также проходят выше в сравнении с кривой 1 – фонового электролита в 0.1 М р-ре H_2SO_4 . Это может быть связано либо с окислением молекулы диметилсульфона, либо с влиянием неоднородной поверхности

платинового электрода на увеличение плотности тока в присутствии добавок 0.1 М ДМСО₂.

Важно отметить, что поверхность Pt-электрода в водных растворах в области анодных потенциалов покрывается различными хемосорбированными кислородсодержащими частицами [44, 45].

По прямолинейным участкам анодных вольт-амперограмм (рис. 1 и 2) в области потенциалов 1.7–2.1 В (о. в. э.) определены значения коэффициентов уравнения Тафеля (табл. 1 и 2).

По данным табл. 1 и 2, линейный участок в интервале потенциалов 1.8–2.1 В (о. в. э.) характеризуется тем, что значение потенциала в разомкнутой цепи (коэффициента a) не зависит от концентрации диметилсульфона. Различие тангенса угла наклона (b) и тока обмена (j_0) в реакции выделения кислорода с увеличением концентраций ДМСО₂ в кислой и щелочной среде свидетельствует об отличии механизмов электроокисления диметилсульфона. Изменение коэффициентов переноса $\beta \leq 0.5$ связано с тем, что электродная реакция не симметрична и протекает необратимо в анодном направлении.

Рассчитанные значения тока обмена (табл. 1) коррелируют с данными работ [46, 47]. В то же время следует отметить, что коэффициент переноса заряда и ток обмена для реакции выделения кислорода на платине зависит от многих факторов, включая тип платины, pH среды, состава и концентрацию электролита.

Из данных табл. 1 и 2 также видно, что диметилсульфон оказывает значительное влияние на скорость выделения кислорода в кислой и щелоч-

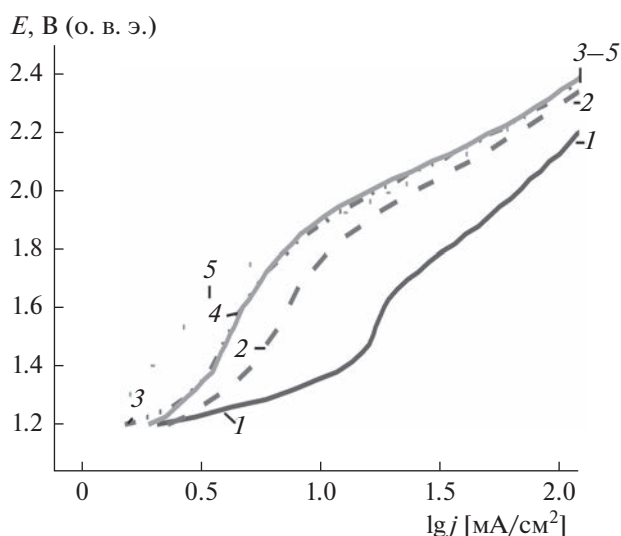


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы Pt-электрода в 0.1 М растворе NaOH (1) и в присутствии ДМСО₂, М: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5), снятые в стационарном режиме.

ной среде. Так, в щелочной среде с ростом концентрации ДМСО₂ скорость реакции анодного выделения заметно падает, тогда как в кислой среде наблюдается ее рост. Мы предполагаем, что данные изменения могут быть связаны с различием электрохимического окисления диметилсульфона в кислой и щелочной средах.

Проведенный квантово-химический расчет упрощенным методом обобщенной градиентной

Таблица 1. Параметры коэффициентов a , b и β в уравнении Тафеля, определенные на Pt-электроде в интервале 1.8–2.1 В (о. в. э.), и токи обмена j_0 для кислородной реакции (6) в 0.1 М р-ре H₂SO₄ и в присутствии ДМСО₂

C(ДМСО ₂), М	a	b	R^2	j_0 , мА/см ²	β
0	0.68 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.99	0.002	0.31
0.1	0.68 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.99	0.01	0.26
0.2	0.68 ± 0.03	0.27 ± 0.01	0.99	0.02	0.23
0.4	0.68 ± 0.03	0.31 ± 0.01	0.99	0.05	0.19
0.8	0.68 ± 0.03	0.38 ± 0.02	0.98	0.14	0.15

Таблица 2. Параметры коэффициентов a , b и β в уравнении Тафеля, определенные на Pt-электроде в интервале 1.8–2.1 В (о. в. э.), и токи обмена j_0 для кислородной реакции (7) в 0.1 М р-ре NaOH и в присутствии ДМСО₂

C(ДМСО ₂), М	a	b	R^2	j_0 , мА/см ²	β
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	0.32
0.2	0.22 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.98	1.02	0.37
0.4	0.23 ± 0.03	0.56 ± 0.04	0.97	0.89	0.42
0.8	0.23 ± 0.03	0.45 ± 0.03	0.97	0.71	0.52

Таблица 3. Энергии разрыва связей в молекуле воды и диметилсульфона

№	A → B	ΔE , Eh	ΔE , кДж/моль
1	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0.119	313.301
2	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2\cdot + \cdot\text{CH}_3$	0.120	315.212
3	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{H}$	0.185	486.943

Таблица 4. Изменение энергии Гиббса для возможных реакций рекомбинации частиц диметилсульфона

№	A → B	ΔG , Eh	ΔG , кДж/моль
1	$\text{CH}_3\text{S}\cdot(\text{O})_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{—S}(\text{O})_2\text{—OH}$	–0.106	–278.915
2	$2\text{CH}_3\text{S}\cdot(\text{O})_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{—S}(\text{O})_2\text{—S}(\text{O})_2\text{—CH}_3$	–0.021	–56.345
3	$2\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	–0.0596	–156.545
4	$2\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	–0.103	–269.414

аппроксимации с поляризованным трехкратно расщепленным базисным набором волновых функций (PBE/def2-TZVP) показал, что в молекуле диметилсульфона энергетически более выгоден разрыв по C—S-связи (табл. 3), чем по C—H.

По данным работы [48], для разрыва связи HO—H в молекуле воды требуется примерно 118.8 ккал/моль (497.1 кДж/моль) в условиях вакуума. Рассчитанная энергия диссоциации молекулы воды, представленная в табл. 3, учитывает влияние среды растворителя — воды в рамках модели CPCM [43].

Из расчетных данных изменений энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) образования связей для возможных реакций рекомбинации частиц диметилсульфона, определенные также методом DFT (табл. 4), видно, что наиболее высокое значение ΔG проявляется в реакции взаимодействия метилсульфогрупп ($\text{CH}_3\text{S}\cdot(\text{O})_2$) с OH-радикалами с образованием метансульфокислоты.

В случае, если бы был разрыв C—H-связи, то в молекуле диметилсульфона возможно образование производных 3 и 4 (табл. 4). Невысокое значение ΔG для диметилдисульфона ($\text{CH}_3\text{—S}(\text{O})_2\text{—S}(\text{O})_2\text{—CH}_3$) показывает, что данное вещество неустойчиво и может подвергаться дальнейшему превращению.

Проведенный анализ конечных продуктов, полученных путем электролиза диметилсульфона в анодном отделении диафрагменного электролизера при плотности тока 0.01–0.03 А/см² В, методами ЯМР- (рис. 3) и КР-спектроскопии (рис. 4) подтвердил образование только производных 1 и 2 (табл. 4).

Спектр ¹H-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) исходного ДМСО₂ имеет химические сдвиги (δ), м.д.: 3.34 (¹H, СН-дуплет), 3.13 (¹H, СН₃-дуплет), 2.99 (²H, СН₃-синглет). Спектр ¹H-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) продукта электроокисления ДМСО₂

(рис. 3, спектр 2) имеет следующие химические сдвиги (δ), м.д.: 3.33 (¹H, СН-синглет), 2.98 (²H, СН₃-синглет). Спектр ¹H-ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) второго продукта электроокисления ДМСО₂ (рис. 3, спектр 3) имеет химический сдвиг (δ), м.д.: 2.38 (³H, СН₃-синглет); 8.38 (¹H, ОН-синглет). Полученные данные химических сдвигов позволяют судить об изменении структуры конечного продукта.

Необходимо отметить, что наличие возле протонов таких электроноакцепторных групп, как S—S и S—O, может приводить к разэкранированию самих протонов, т.е. оттягиванию электронной плотности от протонов и сдвигу их сигналов в более слабое поле (δ) [49]. На рис. 3 наблюдается различие ¹H хим. сдвигов на ЯМР-спектрах 1 и 2, проявляющиеся как в слабом поле (изменение на 0.01 м.д.), так и в сильном поле (8.38 м.д.). По-видимому, это может быть связано с наличием дисульфоновой группы, которая содержит одновременно ядра электроноакцепторных ядер — кислорода (O) и электронодонорных — серы (S).

Таким образом, сравнительный анализ протонных ¹H-ЯМР-спектров (рис. 3) исходных и конечных продуктов после электролиза в 0.2 М ДМСО₂ в кислой среде показал, что различие ¹H-ЯМР-спектров 1 и 3 (изменение в слабом поле на 0.1 м.д.), обусловлено наличием S(O)₂ S(O)₂-группы, содержащей одновременно электроноакцепторные ядра кислорода (O) и электронодонорные ядра серы (S) и соответствующей молекулярной формуле диметилдисульфона.

Качественное отличие функциональных групп продуктов электроокисления диметилсульфона определено также на КР-спектрах (рис. 4) в области “отпечатков пальцев” (1600–100 см^{–1}).

Таким образом, на основе данных квантово-химического расчета предложено, что подъем то-

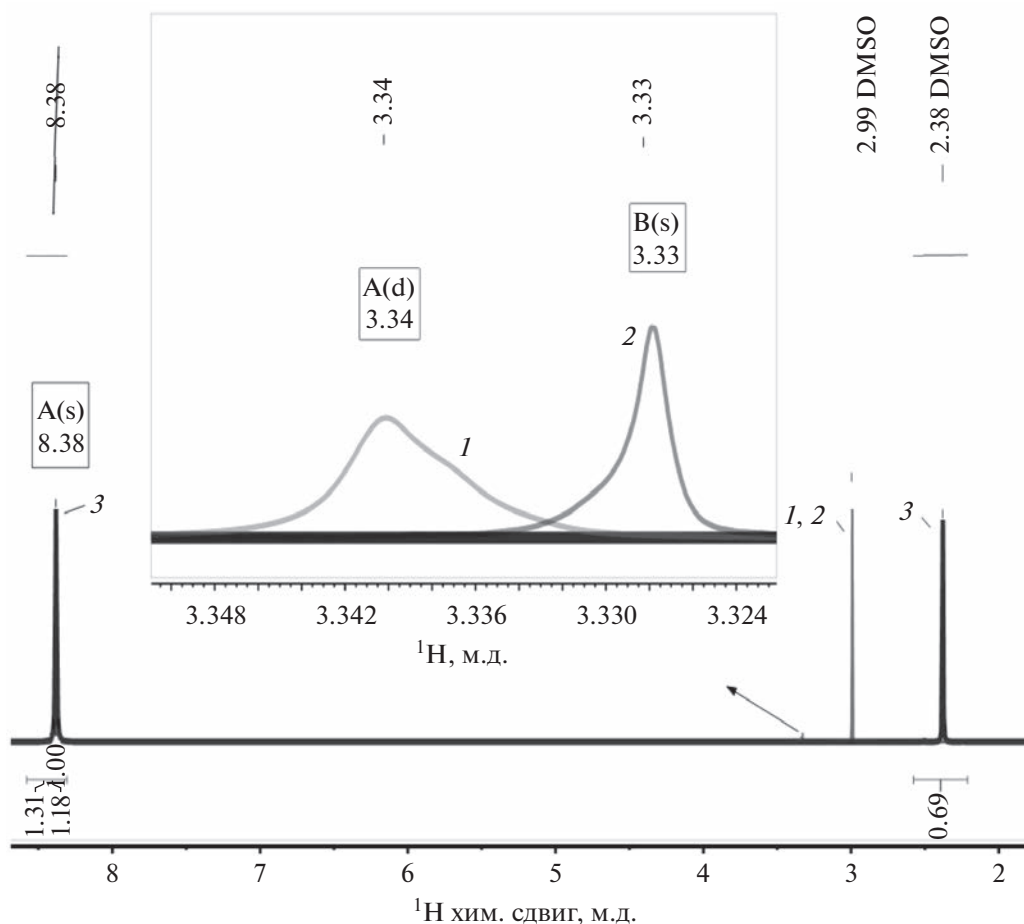
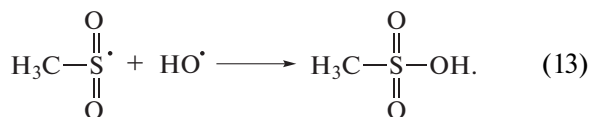
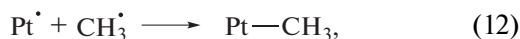
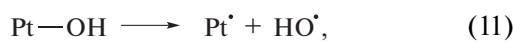
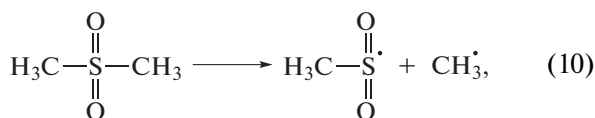


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектры DMSCO_2 (1) и продуктов его электроокисления: диметилдисульфон (2) и метансульфокислота (3) в присутствии растворителя $\text{DMSCO}-d_6 = 2 : 1$ объем, $T = 22.8^\circ\text{C}$.

ка на кривой 2 (рис. 1) связан с электроокислением диметилсульфона в кислой среде при концентрации $C_{\text{DMSCO}_2} \leq 0.1 \text{ M}$ и может осуществляться за счет разрыва $\text{C}-\text{S}$ -связи, с последующим преимущественным образованием метансульфокислоты (10)–(13).



Падение тока на кривых 3–5 (рис. 1) можно быть связано с вытеснением OH -частиц и адсорбцией на платине большого количества молекул диметилсульфона. Образующиеся метилсульфо-

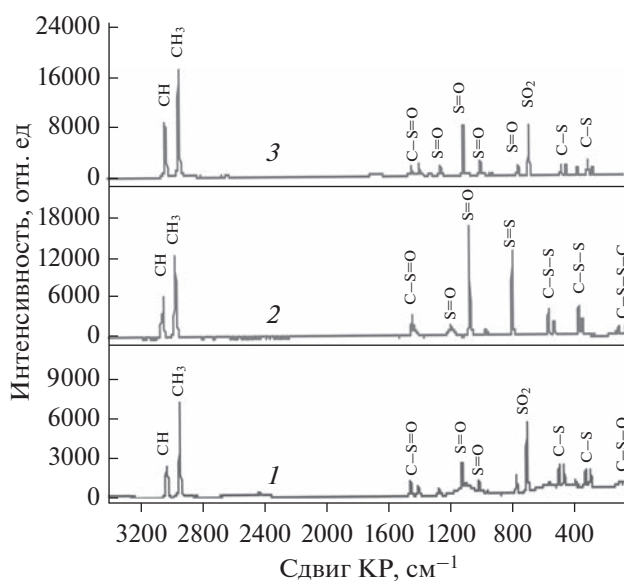


Рис. 4. КР-спектры DMSCO_2 (1) и конечных продуктов его электроокисления: диметилдисульфона (2) и метансульфокислоты (3).

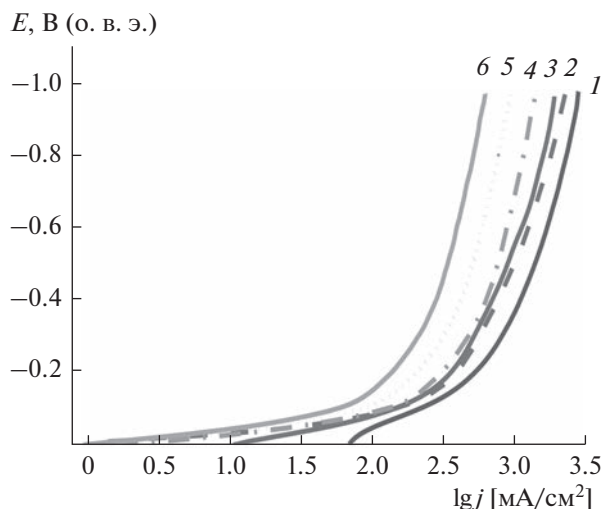
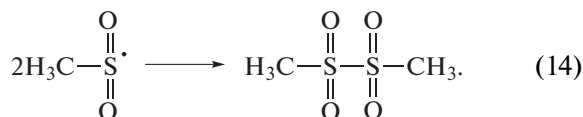


Рис. 5. Стационарные вольтамперограммы Pt-электрода в 1.0 М растворе H_2SO_4 (1) и с добавкой DMCO_2 , М: 0.001 (2); 0.01 (3); 0.05 (4) и 0.1 (5).

группы димеризуются по реакции (14) с образованием диметилдисульфона.



Метильный радикал может быть окислен через одноэлектронный процесс, при котором один электрон переходит на атом кислорода или другого окислителя. Например, при реакции метильного радикала с молекулой кислорода (O_2) происходит образование радикала метилпероксидного ($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$). В этой реакции метильный радикал окисляется до степени окисления +1, а один из атомов кислорода в молекуле O_2 снижает свою степень окисления с 0 до $-1/2$. Такие одноэлектронные процессы играют важную роль в биохимических реакциях и в процессах сгорания топлива. Метилпероксидный радикал является весьма активным нестабильным соединением, при распаде которого образуются разнообразные продукты [50]. Одним из промежуточных продуктов окисления метильного радикала на платине может быть формальдегид. В то же время в качестве окислителей могут выступить и хемосорбированные на поверхности платины частицы кислорода, которые в области потенциалов 1.8 В (о. в. э.) являются сильными окислителями [44, 45]. Для подтверждения или опровержения выдвинутых предположений необходимо дополнительно провести ЭПР-анализ.

В работах [51, 52] отмечено, что метильные радикалы достаточно легко окисляются уже в области относительно низких анодных потенциалов.

В то же время разрыв и окисление $\text{C}-\text{S}$ в молекуле DMCO_2 в кислой среде может происходить при более высоких анодных потенциалах 1.8 В (о. в. э.).

В щелочной среде основным продуктом электроокисления диметилсульфона при плотности тока $0.01-0.02 \text{ A/cm}^2$ вне зависимости от концентраций является диметилдисульфон. Мы предполагаем, что разрыв $\text{C}-\text{S}$ в молекуле DMCO_2 в 0.1 М растворе NaOH происходит также при более высоких анодных потенциалах 1.8 В (о. в. э.), где в отсутствие на поверхности платинового электрода OH -частиц и подавлении выделения кислорода, преимущественно протекает реакция димеризации метилсульфогрупп.

Электровосстановление диметилсульфона

Подъем катодного тока при потенциале более 0.1 В (о. в. э.) на вольтамперограммах Pt-электрода (рис. 5), полученных в стационарных условиях в 1.0 М растворе H_2SO_4 с добавкой концентраций DMCO_2 , соответствует реакции образования и выделения водорода (15).



В области катодных потенциалов $-(0.2-0.6) \text{ В}$, по линейным участкам кривых 1–6 (рис. 5) были определены коэффициенты в уравнении Тафеля (табл. 3).

Концентрация DMCO_2 не оказывает влияния на изменение потенциала Pt-электрода разомкнутой цепи, тогда как уменьшение j_0 характеризует падение скорости реакции выделения водорода (табл. 5). Судя по всему, изменение значения коэффициента α может быть связано с катодным восстановлением DMCO_2 на поверхности Pt-электрода. Полученные значения коэффициентов в уравнении Тафеля и тока обмена (табл. 5) удовлетворительно согласуются с литературными данными [53–55].

Для установления состава продуктов электровосстановления DMCO_2 в катодном отделении диафрагменного электролизера проведен препаративный электролиз при плотности катодного тока 0.1 A/cm^2 . По окончании электролиза (после 16 ч) на поверхности Pt-катода выделено покрытие в виде черной пленки, подверженной окислению на воздухе.

Полученный продукт после электролиза был проанализирован методами ЯМР- и КР-спектроскопии.

ЯМР-анализ (рис. 6) проведен в присутствии растворителей — $\text{DMCO}-d_6$ и CDCl_3 . Спектр ^1H -ЯМР (500 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) исходного DMCO_2 (рис. 6, спектр 1) имеет химические сдвиги (δ), м.д.: 3.34 (^1H , CH_3 -дуплет), 3.13 (^3H , CH_3S -дуплет), 2.99

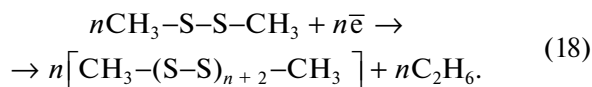
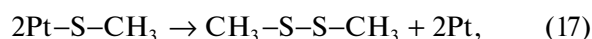
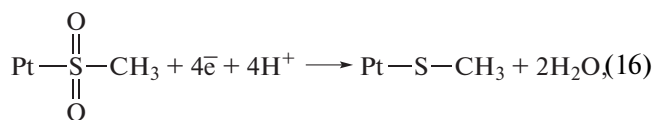
Таблица 5. Параметры коэффициентов a , b и α в уравнении Тафеля, определенные на Pt-электроде в области катодных потенциалов $-(0.2-0.6)$ В (о. в. э.) и токи обмена j_0 для реакции электровосстановления водорода в 1.0 М растворе H_2SO_4 и в присутствии $DMCO_2$

$C(DMCO_2)$, М	a	b	R^2	j_0 , мА/см ²	α
0.000	0.68 ± 0.02	0.71 ± 0.01	0.99	0.11	0.04
0.001	0.68 ± 0.02	0.66 ± 0.01	0.99	0.09	0.04
0.010	0.68 ± 0.02	0.57 ± 0.01	0.99	0.06	0.03
0.050	0.68 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.97	0.03	0.03
0.100	0.68 ± 0.02	0.41 ± 0.03	0.97	0.02	0.02

(⁵H, CH₃-синглет), 2.50 (⁶H, CH₃-синглет). Спектр ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃) продукта электровосстановления $DMCO_2$ (рис. 6, спектр 2) имеет следующие химические сдвиги (δ), м.д.: 3.33 (¹H, CH-синглет), 2.99 (⁵H, CH₃-синглет), 2.53 (⁶H, CH₃-синглет), 2.25 (³H, CH₃-синглет), 1.76 (¹H, CH-синглет). Значения химических сдвигов ядер протонов в сильном поле на ЯМР-спектрах (рис. 6) в анализируемом составе, по справочным данным, связано с наличием электронодонорных S—S групп [49].

Продукт электровосстановления $DMCO_2$ также был исследован методом КР-спектроскопии. Характеристические полосы деформационных колебаний для S—S-связей, проявляются на КР-спектрах (рис. 7) в областях 693 и 119 см⁻¹.

На основании данных анализа было установлено, что электровосстановление диметилсульфона в кислой среде приводит к образованию диметилполисульфида. Был предложен механизм реакций катодного восстановления по следующей схеме (16–18):



На основании полученных экспериментальных данных предложена обобщенная схема (рис. 8)

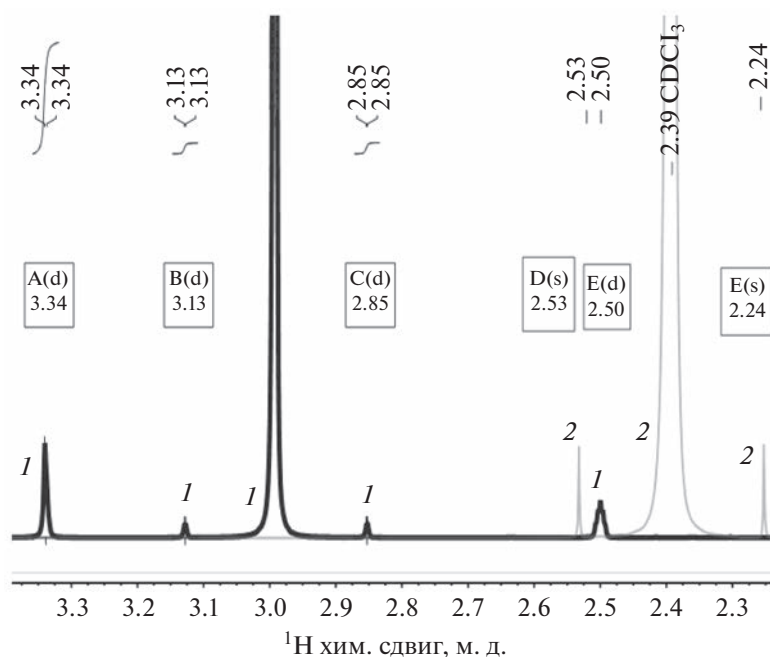


Рис. 6. ¹H-ЯМР-спектры $DMCO_2$ (1) и продукта его электровосстановления (2), в присутствии растворителя $DMCO-d_6$ и $CDCl_3 = 1 : 1$ объем, $T = 22.8^\circ C$.

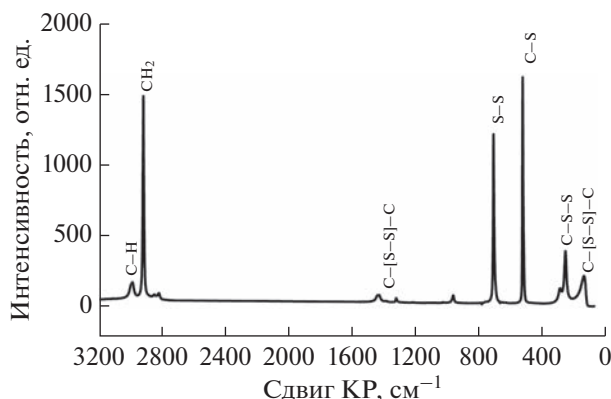


Рис. 7. КР-спектры продукта, выделенного на поверхности платинового катода после электролиза ДМСО₂ в 1.0 М Н₂SO₄.

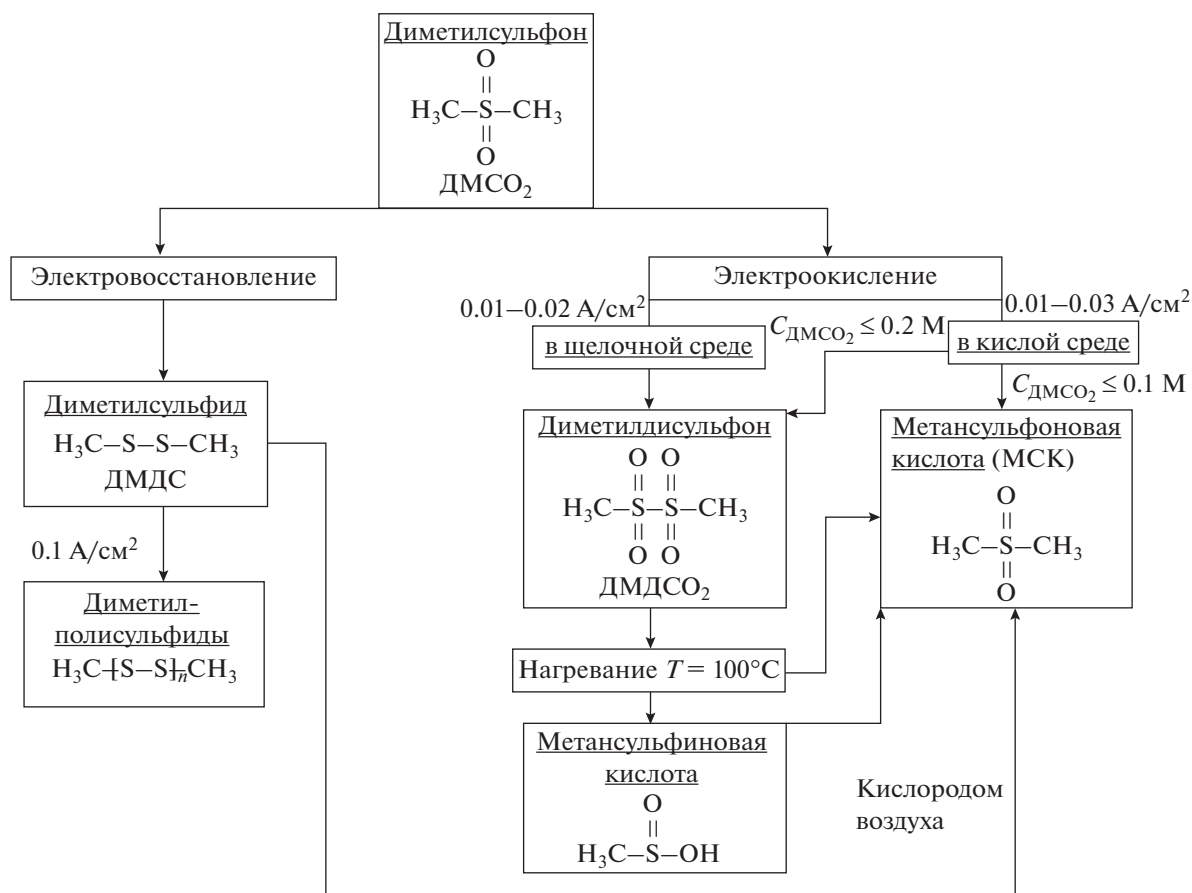


Рис. 8. Схема электрохимического поведения диметилсульфона на Pt-электроде.

электрохимического поведения диметилсульфона на Pt-электроде в кислой и щелочной средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных кинетических параметров определено, что с ростом концентрации диметилсульфона в кислой и щелочной средах снижается скорость реакции анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода на

платиновом электроде. Проведенный квантово-химический расчет показал, что в молекуле диметилсульфона энергетически более выгоден разрыв по C–S-связи, чем по C–H. Предложено, что электроокисление и электровосстановление ДМСО₂ происходит по ион-радикальному механизму. Изменение коэффициентов переноса α и β для реакции выделения водорода и кислорода соответственно может быть связано с необратимостью процессов электровосстановления и электроокис-

ления диметилсульфона на платиновом электроде. Методами ЯМР- и КР-спектроскопии подтверждено, что конечными продуктами анодного окисления диметилсульфона в кислой среде являются метансульфонокислота и диметилдисульфид, в щелочной среде — только диметилдисульфид; тогда как продуктом катодного восстановления ДМСО₂ является диметилполисульфид. Предложена схема электрохимического поведения диметилсульфона на платиновом электроде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук и при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям № 4470ГСИ/72582 от 15.02.2022 (заявка СИ-112576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Budnikova, Y.N., Electrochemical insight into mechanisms and metallocyclic intermediates of C—H functionalization, *Chem. Record*, 2021, vol. 21, no. 9, p. 2148. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100009>
- Lyalin, B.V., Sigacheva, V.L., Kudinova, A.S., Nevzerov, S.V., Kokorekin, V.A., and Petrosyan, V.A., Electrooxidation is a promising approach to functionalization of pyrazole-type compounds, *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 16, p. 4749. <https://doi.org/10.3390/molecules26164749>
- Акулов, А.А., Вараксин, М.В., Чарушин, В.Н., Чупахин, О.Н. Методология прямой функционализации связи C(SP²)-H в альдимидах и родственных соединений: современное состояние и перспективы. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 3. С. 374. [Akulov, A.A., Varaksin, M.V., Charushin, V.N., and Chupakhin, O.N., C(SP²)-H functionalization of aldimines and related compounds: advances and prospects, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 3, p. 374.] <https://doi.org/10.1070/RCR4978>
- Huang, B., Sun, Z., and Sun G., Recent progress in cathodic reduction-enabled organic electrosynthesis: Trends, challenges, and opportunities, *eScience*, 2022, vol. 2, no. 3, p. 243. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.04.006>
- Yu, Y., Yuan, Y., Liu, H., He, M., Yang, M., Liu, P., Yu, B., Dong, X., and Lei, A., Electrochemical oxidative C—H/N—H cross-coupling for C—N bond formation with hydrogen evolution, *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, p. 1809. <https://doi.org/10.1039/C8CC09899A>
- Ali, T., Wang, H., Iqbal, W., Bashir, T., Shah, R., and Hu, Y., Electro-Synthesis of Organic Compounds with Heterogeneous Catalysis, *Adv. Sci.*, 2022, vol. 9, no. 33, p. 2205077. <https://doi.org/10.1002/advs.202205077>
- Novaes, L.F.T., Liu, J., Shen, Y., Lu, L., and Meinhardt, J.M., Electrocatalysis as an enabling technology for organic synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, vol. 50, p. 7941. <https://doi.org/10.1039/D1CS00223F>
- Dey, A., Gunnoe, T.B., and Stamenkovic, V.R., Organic Electrosynthesis: When Is It Electrocatalysis, *ACS Catal.*, 2020, vol. 10, no. 21, p. 13156. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04559>
- Kuriganova, A.B., Lipkin, M.S., and Smirnova, N.V., Mechanism of the platinum nanoparticles formation under conditions of nonstationary electrolysis, *Mendeleev Commun.*, 2021, no. 2 (31), p. 224. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.026>
- Фаддеев, Н.А., Куриганова, А.Б., Леонтьев, И.Н., Смирнова, Н.В. Электрокаталитические свойства Rh/C- и Pt—Rh/C-катализаторов, полученных методом электрохимического диспергирования. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 508. [Faddeev, N.A., Kuriganova, A.B., Smirnova, N.V., and Leont'ev, I.N., Electrocatalytic Properties of Rh/C and Pt—Rh/C Catalysts Fabricated by the Method of Electrochemical Dispersion, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 346.] <https://doi.org/10.1134/S042485701903006X>
- Куриганова, А.Б., Леонтьев, И.Н., Смирнова, Н.В. PtIr/C-катализаторы для твердополимерных топливных элементов, полученные методом электрохимического диспергирования. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 646. [Kuriganova, A.B., Smirnova, N.V., and Leont'ev, I.N., PtIr/C Catalysts Synthesized by Electrochemical Dispersion Method for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 561.] <https://doi.org/10.1134/S1023193518060113>
- Paperzh, K.O., Alekseenko, A.A., Volochaev, V.A., Pankov, I.V., Safronenko, O.A., and Guterman, V.E., Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2021, vol. 11, p. 593. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.12.49>
- Данилов, А.И., Молодкина, Е.Б., Полукаров, Ю.М. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0.5 М Н₂SO₄. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 667. [Danilov, A.I., Molodkina, E.B., and Polukarov, Yu.M., Surface and subsurface oxygen on platinum in a 0.5M H₂SO₄ solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 585.] <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000032007.83996.27>
- Бельмесов, А.А., Баранов, А.А., Левченко, А.В. Анодные электрокатализаторы для топливных элементов на основе Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 570. [Belmesov, A.A., Baranov, A.A., Levchenko, A.V., Anodic Electrocatalysts for Fuel Cells Based on Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 493.] <https://doi.org/10.1134/S1023193518060046>
- Da Silveira, G.D., Carvalho, L.M., Montoya, N., and Domenech-Carbo, A., Solid state electrochemical behavior of organosulfur compounds, *Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 806, p.180. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.055>

16. Jia, H., Xu, Y., Zou, L., Gao, P., Zhang, X., Taing, B., Matthews, B.E., Engelhard, M.H., Burton, S.D., Han, K.S., Zhong, L., Wang, Ch., and Xu, W., Sulfone-based electrolytes for high energy density lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2022, vol. 527, p. 231171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231171>
17. Гафуров, М.М., Рабаданов, К.Ш., Атаев, М.Б., Алиев, А.Р., Ахмедов, И.Р., Какагасанов, М.Г., Крамынин, С.П. Колебательные спектры системы $\text{LiNO}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. *ЖПС*. 2012. № 2 (79). С. 200. [Gafurov, M.M., Rabadanov, K.S., Ataev, M.B., Aliev, A.R., Ahmedov, I.R., Kakagasanov, M.G., and Kraminin, S.P., Vibrational spectra of an $\text{LiNO}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ system, *JAS*, 2012, no. 2 (79), p. 184.] <https://doi.org/10.1007/s10812-012-9581-7>
18. Маркарян, Ш.А., Азнаурян, М.Г., Казоян, Е.А. Физико-химические свойства водных растворов диметил- и диэтилсульфонов. *Журн. физ. химии*. 2011. № 12 (85). С. 2291. [Markaryan, Sh.A., Aznauryan, M.G., and Kazoyan, E.A., Physicochemical properties of aqueous solutions of dimethyl- and diethylsulfones, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2011, no. 12 (85), p. 2138.] <https://doi.org/10.1134/S0036024411120211>
19. Колосницын, В.С., Кострюкова, Н.В., Легостаева, М.В. Электропроводность и термические свойства гелевых полимерных электролитов на основе сульфонов. *Электрохим. энергетика*. 2004. № 2 (4). С. 90. [Kolosnitsyn, V.S., Kostryukova, N.V., and Legostaeva, M.V., Electrical conductivity and thermal properties of gel polymer electrolytes based on sulfones, *Electrochem. Energetics* (in Russian), 2004, no. 2 (4), p. 90.]
20. Kang, S., Jeon, B., Hong, S.-T., and Lee, H., A sulfone-based crystalline organic electrolyte for 5 V solid-state potassium batteries, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 443, p. 136403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136403>
21. Wu, W., Bai, Y., Wang, X., and Wu, C., Sulfone-based high-voltage electrolytes for high energy density rechargeable lithium batteries: Progress and perspective, *Chinese Chem. Letters*, 2021, no. 4 (32), p. 1309. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2020.10.009>
22. Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Ilovaisky, A.I., Kokorekin, V.A., and Nikishin, G.I., Ammonium iodide-mediated electrosynthesis of unsymmetrical thiosulfonates from arenesulfonohydrazides and thiols, *Mendeleev Commun.*, 2019, vol. 29, p. 80. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.027>
23. Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Pirgach, D.A., Demchuk, D.V., Syroeshkin, M.A., and Nikishin, G.I., Copper (I)-mediated synthesis of β -hydroxysulfones from styrenes and sulfonylhydrazides: an electrochemical mechanistic study, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 93476. <https://doi.org/10.1039/C6RA19190H>
24. Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Pirgach, D.A., Ilovaisky, A. I., Syroeshkin, M.A., Kapustina, N.I., and Nikishin, G.I., Electrosynthesis of vinyl sulfones from alkenes and sulfonyl hydrazides mediated by KI: An electrochemical mechanistic study, *Tetrahedron*, 2017, vol. 73, p. 6871. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.10.047>
25. Park, J.K. and Lee, S., Sulfoxide and Sulfone Synthesis via Electrochemical Oxidation of Sulfides, *J. Org. Chem.* 2021, no. 19 (86), p. 13790. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c01657>
26. Krtil, P., Kavan, L., Hoskovcová, I., and Kratochvílová, K., Anodic oxidation of dimethyl sulfoxide based electrolyte solutions: An in situ FTIR study, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, p. 523. <https://doi.org/10.1007/BF01021976>
27. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш., Капарова, М.Ю. Электрохимическое окисление диметилсульфона в щелочной среде. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2018. № 8 (61). С. 32. [Akhmedov, M.A., Khidirov, Sh.Sh., and Koparova, M.Yu., Electrochemical oxidation of dimethyl sulfone in alkaline medium, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2018, vol. 61, no. 8, p. 32.] <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186108.5707>
28. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Рабаданов, М.Х., Капарова, М.Ю. Способ получения диметилдисульфона. *Пат.* 2641302 (Россия). 2018. [Khidirov, Sh.Sh., Akhmedov, M.A., Rabadanov, M.Kh., and Koparova, M.Y., Method of producing dimethyl disulfon, *Patent* 2641302 (Russia), 2018.] <https://google.su/mHzIEP>
29. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш., Капарова, М.Ю., Хибиев, Х.С. Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2016. № 12 (59). С. 100. [Akhmedov, M.A., Khidirov, Sh.Sh., Koparova, M.Y., and Khibiev, Kh.S., Electrochemical synthesis of methanesulfonic acid from aqueous solutions of dimethyl sulfone, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2016, no. 12 (59), p. 100.] <https://doi.org/10.6060/tcct.20165912.5345>
30. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 757. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Anodic processes at smooth platinum electrode in concentrated solution of methanesulfonic acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 579.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519060028>
31. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Рабаданов, М.Х. Способ получения метансульфокислоты. *Пат.* 2554880 (Россия). 2015. [Khidirov, Sh.Sh., Akhmedov, M.A., and Rabadanov, M.Kh., Method of producing methanesulfonic acid, *Patent* 2554880 (Russia), 2015.] <https://google.su/L0WTTTz>
32. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Хибиев, Х.С., Омарова, К.О. Способ получения метансульфокислоты. *Пат.* 2496772 (Россия). 2013. [Khidirov, Sh.Sh., Akhmedov, M.A., Khibiev, Kh.S., and Omarova, K.O., Method of producing methanesulfonic acid, *Patent* 2496772 (Russia), 2013.] <https://google.su/5WOgLhxS>
33. Ахмедов, М.А. Хидиров, Ш.Ш., Ибрагимова, К.О. Сравнительная оценка адсорбции диметилсульфоксида и диметилсульфона на гладком платиновом электроде в кислой среде. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 416. [Akhmedov, M.A., Ibragimova, K.O., and Khidirov, Sh.Sh., Comparative evaluation of dimethylsulfoxide and dimethylsulfone adsorption on a smooth platinum electrode in acidic, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 396.] <https://doi.org/10.1134/S1023193520040023>

34. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 327, p. 353.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-w](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-w)
35. Шольц, Ф. *Электроаналитические методы. Теория и практика*. М.: Бином. ЛЗ, 2014. 326 с. [Scholz, F., *Electro-analytical methods. Guide to experiments and applications* (in Russian), Moscow: Binom LZ, 2014. p. 353.]
36. Будников, Г.К., Майстренко, В.Н., Вяселев, М.Р. *Основы современного электрохимического анализа*. М.: Мир, Бином. ЛЗ, 2003. 592 с. [Budnikov, G.K., Maistrenko, V.N., and Vyaselev, M.R. *Fundamentals of modern electrochemical analysis applications* (in Russian), Moscow: Mir, Binom. LZ, 2003. 592 p.]
37. Brandenburg, J. G., Bannwarth, C., Hansen, A., and Grimme, S., B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method, *J. Chem. Phys.*, 2018, no. 6(148), p. 064104.
<https://doi.org/10.1063/1.5012601>
38. Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., and Riplinger, C., The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.*, 2020, vol. 152, p. 224108.
<https://doi.org/10.1063/5.0004608>
39. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2022, p. e1606.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
40. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, p.3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
41. Hellweg, A. and Rappoport, D., Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, vol. 17, p.1010.
<https://doi.org/10.1039/C4CP04286G>
42. Weigend, F. and Ahlrichs, R., Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7, p.3297.
<https://doi.org/10.1039/B508541A>
43. Marenich, A.V., Cramer, C.J., and Truhlar, D.G., Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, p.6378.
<https://doi.org/10.1021/jp810292n>
44. Van Spronsen, M.A., Frenken, J.W.M., and Groot, I.M.N., Observing the oxidation of platinum, *Nature Commun.*, 2017, vol. 8, p. 429.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z>
45. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Электрокаталитическое окисление этанола на платиновом электроде в растворе метансульфокислоты. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С.273. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh. Sh., Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on the Platinum Electrode in Solution of Methanesulfonic Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 482.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193522060039>
46. Halseid, R., Bystroň, T., and Tunold, R., Oxygen reduction on platinum in aqueous sulphuric acid in the presence of ammonium, *Electrochim. Acta*, 2006, no. 13 (51), p. 2737.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.011>
47. Wongbua-ngam, P., Veerasai, W., Wilairat, P., and Kheowan, O.-U., Model interpretation of electrochemical behavior of Pt/H₂SO₄ interface over both the hydrogen oxidation and oxide formation regions, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, no. 23 (44), p. 12108.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.076>
48. Santosh, K.C. and Abolfath, R., Towards the ionizing radiation induced bond dissociation mechanism in oxygen, water, guanine and DNA fragmentation: a density functional theory simulation, *Sci. Rep.*, 2022, vol. 12, p.19853.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-23727-3>
49. Пентин, Ю.А., Курамшина, Г.М. *Основы молекулярной спектроскопии*, М.: Мир, 2008. 398 с. [Pentin, Yu.A. and Kuramshina, G.M., *The fundamentals of molecular spectroscopy* (in Russian), Moscow: Mir, 2008. 398 p.]
50. Müller, J.F., Liu, Z., Nguyen, V., Stavrakou, T., Harvey, J. N., and Peeters, J., The reaction of methyl peroxy and hydroxyl radicals as a major source of atmospheric methanol, *Nature Commun.*, 2016, vol. 7, p. 13213.
<https://doi.org/10.1038/ncomms13213>
51. Toffel, P. and Henglein, A., Polarogram of the free hydrogen atom and of some simple organic radicals, *Discuss. Faraday Soc.*, 1977, vol. 63, p. 124.
<https://doi.org/10.1039/DC9776300124>
52. Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S., and Simbirtseva, G.V., Laser photoemission generation and electrochemical study of methyl radicals as secondary products of OH radicals capture by dimethyl sulfoxide molecules, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 2119.
<https://doi.org/10.1007/s10008-011-1534-1>
53. Bockris, J.O.M., Ammar, I.A., and Huq, A.K.M.S., The Mechanism of the hydrogen evolution reaction on platinum, silver and tungsten surfaces in acid solutions, *J. Phys. Chem.*, 1957, no. 7 (61), p. 879.
<https://doi.org/10.1021/j150553a008>
54. Fang, Y.-H., Wei, G.-F., and Liu, Z.-P., Catalytic role of minority species and minority sites for electrochemical hydrogen evolution on metals: surface charging, coverage, and tafel kinetics, *Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 7669.
<https://doi.org/10.1021/jp400608p>
55. Rheinländer, P.J., Herranz, J., Durst, J., and Gasteiger, H.A., Kinetics of the hydrogen oxidation/evolution reaction on polycrystalline platinum in alkaline electrolyte reaction order with respect to hydrogen pressure, *Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, p. F1448.
<https://doi.org/10.1149/2.0501414jes>