

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ и М. Б. НЕЙМАН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФОНОВ  
И ЭФИРОВ СУЛЬФОКИСЛОТ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 IX 1952)

В настоящей работе изучалось полярнографическое поведение двух классов органических соединений серы — сульфонов и эфиров сульфокислот. Полярнографические данные по этим типам соединений в литературе отсутствуют.

Работа проводилась на визуальном полярнографе при  $T = 25 \pm 0,2^\circ$ . В качестве растворителя использовался водный этанол: 50% для сульфонов и 10% для эфиров. Полярнограммы снимались на фоне 0,1 N раствора  $(C_2H_5)_4NJ$ ; анодом служила ртуть на дне сосуда, ее потенциал сравнивался с потенциалом насыщенного каломельного электрода. Капельный электрод был снабжен лопаточкой для принудительного отрыва капель, что устраняло осцилляции гальванометра (1). Электрод имел следующие характеристики:  $m = 2,70$  мг/сек,  $t = 0,20$  сек.  $m^{3/2} \cdot t^{1/2} = 1,47$  мг<sup>3/2</sup> сек<sup>-1/2</sup>. Высоты волн исследованных веществ в пределах ошибки опыта были пропорциональны концентрациям этих веществ.

На рис. 1 приведены образцы полярнограмм исследованных соединений. Потенциалы даны по отношению к насыщенному каломельному электроду, в них не введена поправка на омическое падение напряжения в ячейке. Табл. 1 содержит сводку экспериментальных величин.

Из опытных данных видно, что сульфоны, содержащие арильный радикал, дают двуступенчатые полярнограммы. Если в арильном

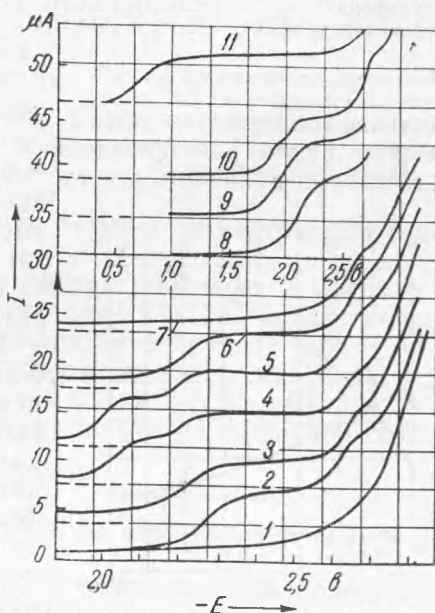


Рис. 1. Полярнограммы сульфонов и сульфонатов. 1 — фон; 2 — метилфенилсульфон,  $c = 1,30$  mM; 3 — дифенилсульфон,  $c = 1,30$  mM; 4 — *n*-хлордифенилсульфон,  $c = 0,95$  mM; 5 — *n, n'*-дихлордифенилсульфон,  $c = 1,1$  mM; 6 — дифенилсульфоксид,  $c = 1,82$  mM; 7 — дифенилсульфид,  $c = 1,90$  mM; 8 — метилбензолсульфонат,  $c = 2,20$  mM; 9 — фенилбензолсульфонат,  $c = 2,22$  mM; 10 — метил-*n*-хлорбензолсульфонат,  $c = 1,89$  mM; 11 — дифенилдисульфид,  $c = 1,90$  mM

## Полярографические свойства сульфонов и эфиров сульфокислот

Соединение	Формула	Первая волна		Вторая волна		Третья волна	
		$-E_{1/2}$ нас.к.э.	$\frac{i/c}{m^{2/3}t^{1/6}} = 1,47$	$-E_{1/2}$	$i/c$	$-E_{1/2}$	$i/c$
Диэтилсульфон	$(C_2H_5)_2SO_2$	—	—	—	—	—	—
Метилфенилсульфон	$CH_3SO_2C_6H_5$	2,25	3,9	2,55	2,1	—	—
Дифенилсульфон	$(C_6H_5)_2SO_2$	2,20	3,6	2,60	2,1	—	—
<i>n</i> -монохлордифенилсульфон	$ClC_6H_4SO_2C_6H_5$	2,05	3,7	2,20	2,5	2,65	1,9
<i>n, n'</i> -дихлордифенилсульфон	$(ClC_6H_4)_2SO_2$	2,00	3,9	2,20	2,0	2,65	4,0
Дифенилсульфоксид	$(C_6H_5)_2SO$	2,20	2,2	2,62	2,0	—	—
Дифенилсульфид	$(C_6H_5)_2S$	2,60	2,0	—	—	—	—
Метилбензолсульфонат	$C_6H_5SO_3CH_3$	2,02	3,0	—	—	—	—
Фенилбензолсульфонат	$C_6H_5SO_3C_6H_5$	1,92	2,8	—	—	—	—
Метил- <i>n</i> -хлорбензолсульфонат	$ClC_6H_4SO_3CH_3$	1,80	1,5	1,95	1,3	2,63	2,9
Дифенилдисульфон	$C_6H_5SO_2SO_2C_6H_5$	0,70	2,5	—	—	—	—

радикале содержатся атомы хлора, то на полярограммах непосредственно перед восстановлением фона появляется еще одна волна. Естественно приписать эту третью волну электровосстановлению органического хлора. Соотношение между высотами первой и второй волн непостоянно: оно зависит от природы сульфона и, в некоторой степени, от его концентрации.

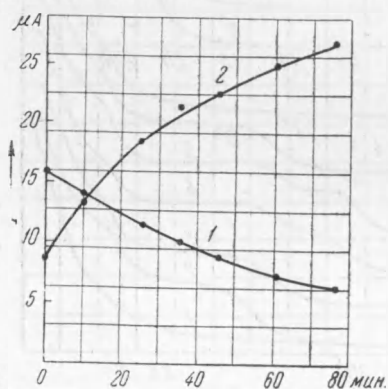


Рис. 2. Изменение предельных токов дихлорфенилсульфона в процессе электролиза. 1 — первая волна, 2 — вторая (каталитическая) волна

Кулонометрические измерения, проведенные при потенциале, соответствующем предельному току первой волны: дихлордифенилсульфона, показали, что в электродной реакции принимают участие четыре электрона. При этом было обнаружено, что высота первой волны, как и следует, падает по ходу электролиза, высота же второй волны возрастает, как показано на рис. 2. То же явление наблюдается и в случае электролиза при потенциале предельного тока второй волны: высота второй волны возрастает по ходу электролиза.

Необычна также зависимость высоты второй волны от давления на капаящую ртуть. В то время как предельный ток первой волны изменяется пропорционально квадратному корню из эффективного столба ртути<sup>(2)</sup>, высота второй волны почти не зависит от давления на капаящую ртуть (см. рис. 3). Это свидетельствует о том, что вторая волна сульфонов является не диффузионной, а кинетической<sup>(3)</sup>.

Образование ступеней на полярограммах сульфонов можно объяснить следующим образом. Первая волна обусловлена восстановлением

сульфона до соответствующего сульфида:

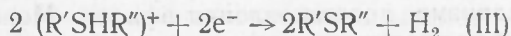


Непосредственное образование сульфида при восстановлении сульфона подтверждается тем, что сульфоксид, могущий быть промежуточным продуктом восстановления, дает волну при тех же потенциалах, что и сульфен. Высота волны сульфоксида вдвое ниже волны сульфона (рис. 1, 3 и 6) и соответствует присоединению двух электронов.

Полученный при восстановлении сульфона сульфид дает каталитическую волну водорода. Механизм образования этой волны, вероятно, такой же, как и в случае катализа аминами<sup>(4)</sup>. Сульфид вступает в реакцию с донором протонов — в данном случае с молекулой воды — и образует некоторое количество ионов сульфония, находящихся в равновесии с исходным сульфидом:

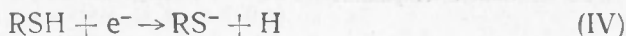


Разряд сульфония на катоде с регенерацией сульфида



заставляет идти реакцию (II) вправо. При этом возникает новое количество ионов сульфония, немедленно разряжающихся на электроде, и весь цикл повторяется. Таким образом, восстановление ионов сульфония, дающее вторую волну сульфонов, сводится, в конечном счете, к каталитическому разряду молекулы воды на катоде.

Образование каталитических волн посредством разряда ионов сульфония, по видимому, имеет место и для случая, когда каталитические волны вызваны веществами с сульфгидрильной группой, при этом R'' в схемах (II) и (III) представляет собой атом водорода. Такой механизм кажется нам более вероятным, чем схема Брдижки<sup>(5)</sup>, предполагающая катодное отщепление водорода от сульфгидрильной группы:



с последующей регенерацией SH-группы за счет ионов водорода раствора.

Увеличение каталитической волны в процессе электролиза сульфононов объясняется различной адсорбируемостью сульфононов и сульфидов на ртутной поверхности. Объемная  $[z]_0$  и поверхностная (на ртутном электроде)  $[z]_s$  концентрации веществ для разбавленных растворов связаны между собой константой распределения<sup>(4, 6)</sup>:

$$\frac{[z]_s}{[z]_0} = a_z.$$

При электролизе сульфононов возрастает количество сульфидов в электролизере, а так как суммарное количество сульфононов и сульфидов не изменяется, то возрастание каталитической волны обусловлено увеличением поверхностной концентрации катализатора<sup>(4)</sup>, что имеет место при  $a_{R_2S} > a_{R_2SO_2}$ . Следует обратить внимание на форму

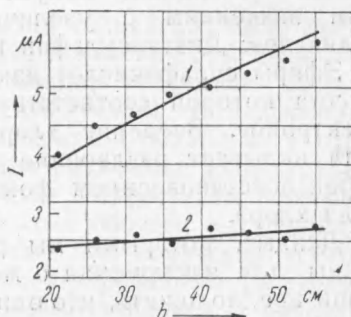
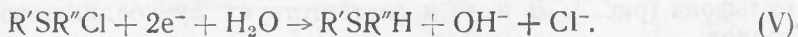


Рис. 3. Зависимость предельных токов дихлордифенилсульфона от давления на капельный электрод. 1 — первая волна, 2 — вторая (каталитическая) волна

второй волны: она обладает плоским максимумом, особенно заметным у дихлордифенилсульфона. Наличие такого максимума характерно для каталитических волн водорода<sup>(4)</sup>. Каталитическая волна водорода наблюдается, как и следовало ожидать, при полярографировании дифенилсульфида (рис. 1, 7).

Возникновение третьей волны у хлорсодержащих сульфонов обусловлено катодным процессом, приводящим к замене хлора на водород<sup>(7)</sup>:



Высота этой волны пропорциональна числу атомов хлора в молекуле сульфона: в монохлорпроизводных сульфонах она составляет половину первой волны, в дихлорпроизводных равна высоте первой волны. Потенциалы полуволн сульфонов сдвигаются к положительным значениям с увеличением электроотрицательного характера радикалов. Диэтилсульфон не дает волны вплоть до  $-2,6$  в.

Эфиры сульфокислот дают одноступенчатую волну восстановления, высота которой соответствует катодному процессу с участием двух электронов. Введение хлора в бензольное ядро метилбензолсульфоната вызывает раздвоение эфирной волны (рис. 1, 10); кроме того, перед восстановлением фона появляется двухэлектронная волна разряда хлора.

Данные, которыми мы располагаем в настоящее время, недостаточны для заключения о механизме восстановления эфиров. Можно лишь предположить, что одним из продуктов восстановления является сульфоновая кислота, которая в условиях наших опытов не восстанавливается на ртутном капельном катоде<sup>(8)</sup>.

Можно утверждать, что схема восстановления эфиров, допускающая образование в первой стадии диарилсульфона  $RSO_2SO_2R$  и спирта  $R'OH$ , не согласуется с опытными данными: диарилдисульфон восстанавливается (в сульфоновую кислоту) значительно легче, чем соответствующий эфир (рис. 1, 9 и 11).

Потенциалы полуволн восстановления эфиров зависят от природы как радикала кислоты, так и эфирного радикала.

Некоторые из исследованных в настоящей работе веществ были любезно предоставлены Е. Н. Гурьяновой, которой авторы выражают благодарность.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Завод «Акрихин»

Поступило  
25 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Зав. лаб., 15, 1299 (1949).  
<sup>2</sup> И. М. Кольтгофф, Дж. Лингейн, Полярография, М., 1948. <sup>3</sup> К. Wiesner, Z. f. Elektrochem., 49, 164 (1943). <sup>4</sup> С. Г. Майрановский, Кандид. диссерт., М., 1952. <sup>5</sup> R. Vrdička, Coll., 8, 366 (1936). <sup>6</sup> С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 82, 93 (1952). <sup>7</sup> М. Б. Нейман, Т. А. Петуховская и др., Зав. лаб., 15, 1277 (1949). <sup>8</sup> С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 79, 85 (1951).