

## АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНИОНА 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛ-3-ГЕКСАНОЛА

Е. Э. Дегтярёва, А. Б. Килимник, И. В. Гладышева

*Кафедра “Химия и химические технологии”, ФГБОУ ВПО “ТГТУ”;  
chemistry@nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова и фразы:** 2-метил-3-гексанол; 2-меркаптобензтиазол; платиновый электрод; циклическая вольтамперометрия.

**Аннотация:** Методом циклической вольтамперометрии показана адсорбционная природа влияния 2-метил-3-гексанола на процесс получения ди-(2-бензтиазолил)дисульфида анодным окислением аниона 2-меркаптобензтиазолат натрия (2-МБТ) в водно-щелочном растворе. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна и практически проходит через начало координат.

Введение 2-метил-3-гексанола в раствор приводит к исчезновению пика адсорбции аниона 2-МБТ на предволне при скоростях развертки потенциала 50 и 100 мВ/с. Сама предволна раздваивается, и при уменьшении скорости развертки потенциала на ней появляются невысокие пики, которые, вероятно, отвечают адсорбции спирта и аниона 2-МБТ. Потенциал полуволны остается таким же, как и в отсутствие спирта.

Установленный ранее факт образования в присутствии алифатических спиртов ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, легко выделяющегося из суспензии, объяснен в предположении, что димеризация радикала происходит в адсорбционном слое спирта на поверхности электрода. Предложена схема реакций рассматриваемого процесса.

---

### Введение

В литературе имеются сведения об электрохимическом синтезе органических дисульфидов на переменном токе [1 – 4]. Ди-(2-бензтиазолил)дисульфид образуется и в водных, и в неводных растворах на постоянном и переменном токах. Проведение процесса возможно в непрерывном и периодическом режимах. Поскольку нерастворимый в водных средах ди-(2-бензтиазолил)дисульфид образуется в мелкодисперсной форме, отделение твердого целевого продукта от жидкой фазы затруднено. В связи с этим возникают проблемы с промышленным осуществлением непрерывного процесса данного электросинтеза. В целях решения технологических проблем, связанных с организацией непрерывного процесса электросинтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида с замкнутым циклом водопользования, проведены эксперименты с добавкой на 1 дм<sup>3</sup> реакционной массы 10...40 см<sup>3</sup> пропанола, пентанола-2, 2-метилпропанола-1, *n*-гексанола [2]. Показано, что в присутствии этих спиртов получается суспензия ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, эффективно отделяющегося на стадии фильтрации.

Представляется важным установить природу влияния алифатических спиртов на процесс получения ди-(2-бензтиазолил)дисульфида. Обсуждены результаты исследования процесса анодного окисления аниона 2-меркаптобензтиазолат натрия (2-МБТ) в присутствии 2-метил-3-гексанола.

## Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на стационарном платиновом электроде снимали с помощью прибора СВА-1БМ-01. Запись вольтамперограмм осуществляли на самопишущем потенциометре Н-37. Торцевая поверхность рабочего платинового электрода имела площадь  $0,2 \text{ мм}^2$ . Платиновый электрод перед установкой в электрохимическую ячейку полировали до зеркального блеска водной суспензией микроалмазного порошка на стеклянной пластинке. Суспензия микроалмазного порошка приготавливалась следующим образом: алмазный порошок насыпали в цилиндр с бидистиллированной водой, интенсивно встряхивали, отстаивали в течение семи минут, затем из верхнего слоя отбирали  $1 \text{ см}^3$  суспензии и наносили на стеклянную пластинку. Подготовленный электрод обезжировали в растворе перманганата калия и промывали бидистиллированной водой, после чего обрабатывали в растворе щавелевой кислоты и снова промывали бидистиллированной водой, ополаскивали рабочим раствором и помещали в трехэлектродную электрохимическую ячейку, изготовленную из стекла «Пирекс». В работе использованы химические реактивы марки «х. ч.». Циклические вольтамперограммы аниона 2-МБТ в присутствии и в отсутствие 2-метил-3-гексанола получены на фоне  $1 \text{ М}$  раствора  $\text{NaOH}$ . Потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

## Обсуждение результатов

Получены ЦВА на стационарном платиновом электроде в  $0,1 \text{ М}$  растворе 2-МБТ на щелочном фоне без добавки и с добавкой 2-метил-3-гексанола при скоростях развертки потенциала  $5 \dots 100 \text{ мВ/с}$  (рис. 1).

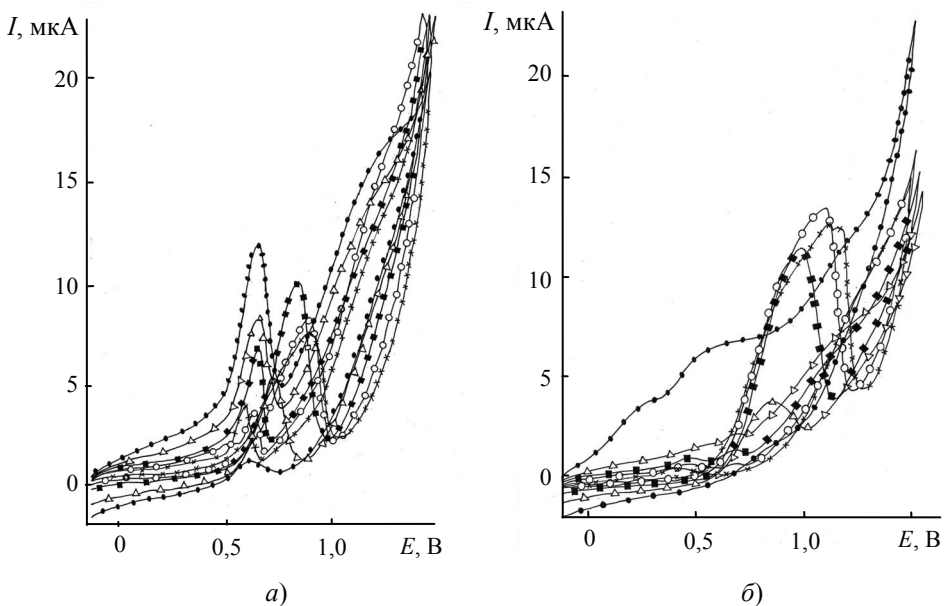


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на платине в растворе  $0,1 \text{ М}$  2-МБТ +  $1 \text{ М}$   $\text{NaOH}$  без добавки (а) и с добавкой (б) 2-метил-3-гексанола при  $v$ , мВ/с:  
× – 5; ○ – 10; ■ – 20; △ – 50; ● – 100

На всех ЦВА, представленных на рис. 1, *a*, наблюдается волна с предволной, на которой расположен пик, величина максимума тока которого существенно зависит от скорости развертки потенциала  $v$ .

Потенциал полуволны окисления аниона 2-МБТ равен 0,875 В.

Предельный ток волны может быть определен приблизительно, так как волна располагается вблизи потенциалов разряда фона.

Введение 2-метил-3-гексанола в раствор приводит к исчезновению пика адсорбции аниона 2-МБТ на предволне при скоростях развертки потенциала 50 и 100 мВ/с (см. рис. 1, *б*). Сама предволна раздваивается, и при уменьшении скорости развертки потенциала на ней появляются невысокие пики. По-видимому, эти пики отвечают адсорбции спирта и аниона 2-МБТ. Потенциал полуволны остается таким же, как и в отсутствие спирта (рис. 2, *a*). Величина предельного тока волны увеличивается с ростом скорости развертки потенциала.

Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна ( $r^2 = 0,9963$ ) и практически проходит через начало координат:

$$I_B = 0,8957v^{1/2}.$$

Наиболее четко волна окисления аниона 2-МБТ наблюдается при скорости развертки потенциала 100 мВ/с, поэтому она может использоваться для аналитического определения концентрации аниона 2-МБТ. Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-3-гексанола (рис. 2, *б*) линейна и проходит через начало координат:

$$I_B = 1,03v^{1/2}.$$

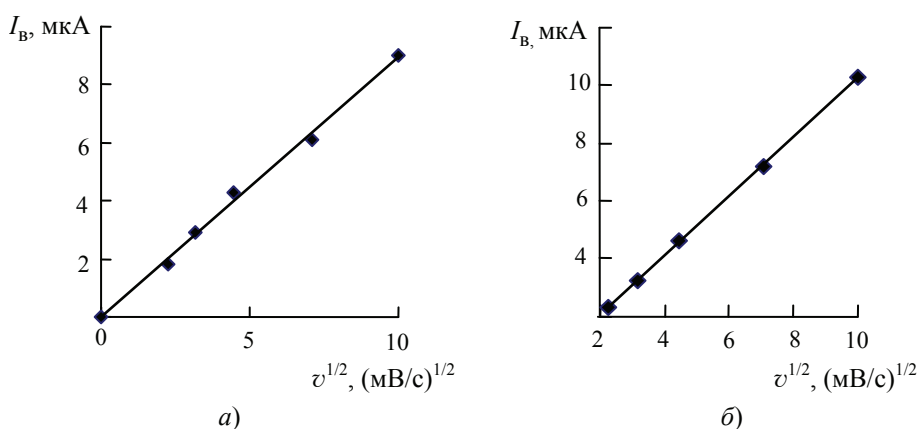
Обращает на себя внимание рост величины углового коэффициента данной зависимости на 14,99 % при введении 2-метил-3-гексанола, что свидетельствует о заметном увеличении высоты волны окисления аниона 2-МБТ.

Таким образом, скорость стадии разряда аниона 2-МБТ зависит от присутствия спирта.

Высота первой предволны линейно зависит от скорости развертки потенциала (рис. 3, прямая 1). Уравнение зависимости предельного тока первой предволны от скорости развертки потенциала имеет вид

$$I_{np1} = 0,0343v.$$

Величина достоверности аппроксимации  $r^2 = 0,9681$ .



**Рис. 2. Влияние скорости развертки потенциала на величину предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ в растворе 0,1 М 2-МБТ + 1 М NaOH без добавки (а) и с добавкой (б) 2-метил-3-гексанола**

Высота второй предволны также линейно зависит от скорости развертки потенциала (рис. 3, прямая 2):

$$I_{\text{пр}2} = 0,0278v.$$

Величина достоверности аппроксимации практически равна единице:  $r^2 = 0,9994$ .

Положение предволн указывает на то, что первая из них отвечает адсорбции спирта, а вторая – адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ.

При потенциалах положительнее 1,3 В наблюдается разряд фонового электролита. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к изменению высоты пиков на прямом 1 и обратном 2 ходах ЦВА на платине в щелочном растворе 2-МБТ (рис. 4, а). На прямом ходе зависимость  $I_{\text{п}}$  от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейна:

$$I_{\text{п}} = 1,05v^{1/2}.$$

На обратном ходе указанная зависимость имеет экстремальный вид:

$$I_{\text{п}} = 0,0595v^{3/2} - 1,2845v + 7,5803v^{1/2} - 6,2698.$$

На обратном ходе ЦВА в присутствии 2-метил-3-гексанола появляются пики, располагающиеся в области анодных токов. Высота первого из них линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 4, б, прямая 1):

$$I_{\text{п}1} = 15,587 - 1,4563v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации составляет 0,9471.

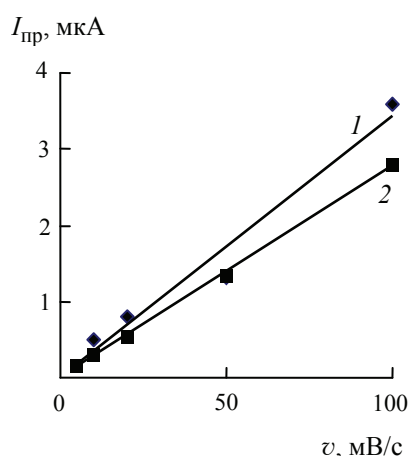


Рис. 3. Зависимость предельного тока предволн окисления аниона 2-МБТ от скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-3-гексанола

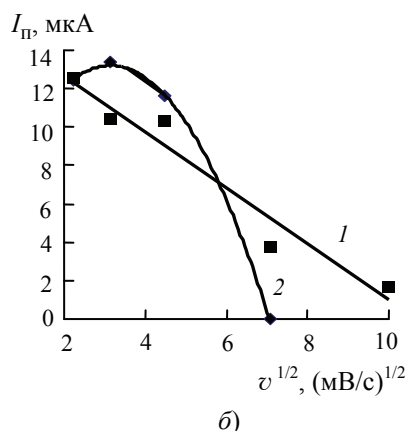
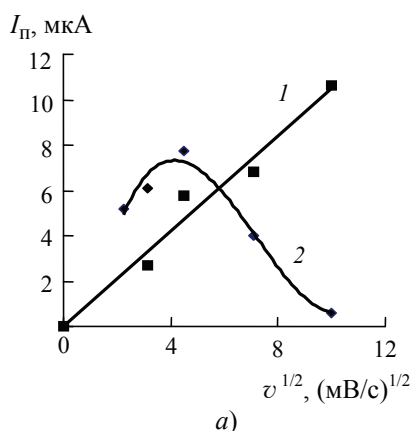
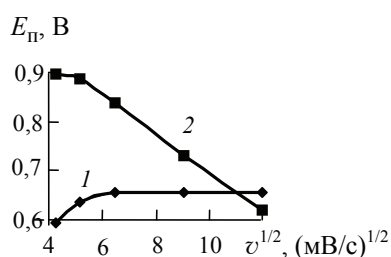


Рис. 4. Влияние скорости развертки потенциала на величину тока пика окисления аниона 2-МБТ прямого (1) и обратного (2) ходов ЦВА без добавки (а) и с добавкой (б) 2-метил-3-гексанола в раствор



**Рис. 5. Влияние скорости развертки потенциала на величину потенциала пика на прямом (1) и обратном (2) ходах ЦВА без добавки спирта**

же свидетельствует и положение указанных пиков на ЦВА в присутствии 2-метил-3-гексанола: первый пик расположен при потенциалах 0,845...0,900 В и отвечает адсорбции спирта, а второй – при потенциалах 0,965...1,150 В и соответствует адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ (см. рис. 1, б).

Сложный характер зависимости величин  $I_p$  от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода практически нерастворимой в 2-метил-3-гексаноле пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Потенциал пика на прямом ходе ЦВА (рис. 5, кривая 1) смещается в положительную сторону при изменении скорости развертки потенциала от 5 до 20 мВ/с на 0,06 В и достигает величины 0,655 В.

Дальнейшее увеличение скорости развертки потенциала не приводит к изменению потенциала пика. Зависимость потенциала пика от скорости развертки имеет вид

$$E_p = 0,315 - 0,0002v^2 + 0,0045v^{3/2} - 0,0467v + 0,2086v^{1/2}.$$

Потенциал пика на обратном ходе ЦВА (рис. 5, кривая 2) уменьшается с ростом скорости развертки потенциала:

$$E_p = 0,9756 - 0,0008v - 0,0278v^{1/2}.$$

В области скоростей развертки потенциала от 20 до 100 мВ/с зависимость величины потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна:

$$E_p = 1,0153 - 0,0397v^{1/2}.$$

Появление пика на предволне обычно связывают с адсорбцией продукта электродной реакции [5]. Сложный характер зависимости величин  $I_p$  и  $E_p$  от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода нерастворимой в водном растворе пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, влияющей на последующие адсорбционные процессы.

Приведенные данные, по-видимому, свидетельствуют об адсорбционной природе влияния 2-метил-3-гексанола на электродный процесс. Возможность адсорбции на платине спиртов с длинными углеродными цепями без существенной деструкции показана в монографии [6].

### Заключение

Установлено, что введение 2-метил-3-гексанола в раствор приводит к подавлению пика на предволне, отвечающей окислению аниона 2-МБТ, что, вероятно, свидетельствует об адсорбционной природе влияния 2-метил-3-гексанола на электродный процесс.

Зависимость высоты второго пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 4, б, кривая 2) описывается уравнением

$$I_{p2} = -0,8628v + 5,4427v^{1/2} + 4,6273.$$

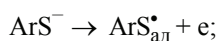
Значение достоверности аппроксимации равно 0,9995.

Близкий вид зависимостей высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА (см. рис. 4, кривые 2) позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Об этом также

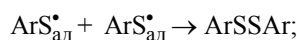
Одинаковый характер зависимостей высот вторых пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА в отсутствие и в присутствии 2-метил-3-гексанола позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ, осложненному наличием пленки продукта анодной реакции – ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

С учетом данных работы [7], в которой показано наличие в растворе ион-дипольного ассоциата  $\text{ArS}^-(\text{Na}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{ArS}^-$ , скорректирована ранее установленная [4] схема процесса получения суспензии ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, эффективно отделяющегося на стадии фильтрации:

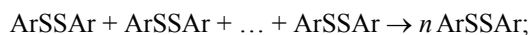
- адсорбция спирта на поверхности электрода;
- массоперенос ион-дипольного ассоциата  $\text{ArS}^-(\text{Na}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{ArS}^-$  к адсорбционному слою спирта;
- диссоциация ион-дипольного ассоциата с образованием анионов 2-МБТ;
- массоперенос аниона 2-МБТ в адсорбционный слой спирта;
- разряд аниона 2-МБТ ( $\text{ArS}^-$ ) в адсорбционном слое 2-метил-3-гексанола на электроде с образованием радикала ( $\text{ArS}_{\text{ад}}^\bullet$ )



- димеризация  $\text{ArS}^\bullet$  в ди-(2-бензтиазолил)дисульфид ( $\text{ArSSAr}$ )



- группирование молекул ди-(2-бензтиазолил)дисульфида в более крупные частицы



- выход крупных частиц  $\text{ArSSAr}$  в водный раствор реакционной массы с образованием суспензии.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.*

#### *Список литературы*

1. Малоотходные технологии органических соединений для производства полимеров на основе электрохимических реакций / Ю. М. Рапопорт [и др.] // Хим. пром-сть. – 1996. – № 4 (231). – С. 19 – 21.
2. Технология электрохимического синтеза альтакса и вопросы получения легкофильтрующейся и пожаробезопасной формы целевого продукта / А. В. Бояринов [и др.] // Новости электрохимии органических соединений 1994. XIII совещание по электрохимии органических соединений : тез. докл. / Ин-т электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 1994. – С. 159 – 160.
3. Килимник, А. Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А. Б. Килимник, Е. Э. Дегтярева // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 1. – С. 92 – 105.
4. Дегтярева, Е. Э. Анодное окисление 2-меркаптобензтиазола в присутствии 5-метил-2-гексанола / Е. Э. Дегтярева, А. Б. Килимник, И. А. Анкудинова // Электрохимия органических соединений : тез. докл. XVI Всерос. совещ. по электрохимии орг. соединений «ЭХОС-2006» / Ин-т физ. химии и электрохимии РАН, Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (Новочеркас. политехн. ин-т). – Новочеркасск, 2006. – С. 70.

5. Бонд, А. М. Полярографические методы в аналитической химии / А. М. Бонд ; пер. с англ. под ред. С. И. Жданова. – М. : Химия, 1983. – 328 с.

6. Двойной слой и электродная кинетика : монография / А. Н. Фрумкин [и др.]. – М. : Наука, 1981. – 376 с.

7. Бакунин, Е. С. Схема электродного процесса синтеза 2,2'-добензтиазолил-дисульфида с участием ион-дипольного ассоциата / Е. С. Бакунин, А. Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 3. – С. 625 – 630.

---

## Anodic Oxidation of the Anion of 2-mercaptobenzothiazole Sodium in the Presence of 2-methyl-3-hexanol

E. E. Degtyareva, A. B. Kilimnik, I. V. Gladysheva

*Department "Chemistry and chemical technology", TSTU;  
chemistry@nnn.tstu.ru*

**Key words phrases:** cyclic voltammetry; 2-mercaptobenzothiazole; 2-methyl-3-hexanol; platinum electrode.

**Abstract:** The method of cyclic voltammetry shows the adsorption nature of the influence of 2-methyl-3-hexanol on the process of obtaining di-(2-benzothiazolyl)disulfide anion anodic oxidation of 2-mercaptobenzothiazole sodium (2-MBT) in aqueous alkaline solution. Dependence of the limiting current wave oxidation anion 2-MBT on the square root of the scan rate is linear and almost passes through the origin.

Introduction 2-methyl-3-hexanol solution leads to the disappearance of the peak adsorption of the anion of 2-MBT onto prewaves potential sweep at speeds of 50 and 100 mV/s. Prewave itself bifurcates and decreasing the scan rate and shows the low peaks. Apparently, these peaks correspond to the adsorption of alcohol and 2-MBT anion. Half-wave potential is the same as in the absence of alcohol.

The formation of di-(2-benzothiazolyl)disulphide in the presence of aliphatic alcohols, easily released from the suspension is explained under the assumption that the radical dimerization occurs in the adsorbed layer on the electrode surface alcohol. A scheme of the process reactions is given.

### References

1. Rapoport Yu.M., Sitner E.Ya., Gorbunov B.N., Kilimnik A.B., Feoktistov L.G. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 1996, no. 4 (231), pp. 19-21.

2. Boyarshinov A.V., Mikhailov V.B., Kilimnik A.B., Ankudimova I.A., Feoktistov L.G. *Novosti elektrokhemii organicheskikh soedinenii 1994. XIII soveshchanie po elektrokhemii organicheskikh soedinenii* (News electrochemistry of organic compounds in 1994. XIII Meeting on electrochemistry of organic compounds), Abstract of Papers, Tambov, 1994, pp. 159-160.

3. Kilimnik A.B., Degtyareva E.E. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2006, vol. 12, no. 1, pp. 92-105.

4. Degtyareva E.E., Kilimnik A.B., Ankudimova I.A. *Elektrokhemiya organicheskikh soedinenii* (Electrochemistry of organic compounds), Abstracts 16<sup>th</sup> All-Russian Conference on the electrochemistry of organic compounds «EKHOS-2006», Novocherkassk, 2006, p. 70.

5. Bond A.M. *Modern polarographic methods in analytical chemistry*, New York, Marcel Dekker, Inc. 1980, 536 p.



6. Frumkin A.N. *Dvoynoi sloi i elektrodnyaya kinetika* (Double layer and electrode kinetics), Moscow, Nauka, 1981, 376 p.

7. Bakunin E.S., Kilimnik A.B. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 3, pp. 625-630.

---

### **Anodenoxydierung des Aniones vom 2-Merkaptobenzthiazol des Natriums in der Anwesenheit vom 2-Metil-3-Hexanol**

**Zusammenfassung:** Von der Methode der zyklischen Voltamperometrie ist die Adsorptionsnatur des Einflusses vom 2-Metil-3-Hexanol auf den Prozess des Erhaltens des di-(2-Benzothiazoly)Disulfides durch die Anodenoxydierung des Aniones vom 2-Merkaptobenzthiazol des Natriums (2-MBT) in der wasser-alkalischen Lösung gezeigt. Die Abhängigkeit des Höchststromes der Welle der Oxydierung des Aniones 2-MBT von der quadratischen Wurzel ist linear aus der Geschwindigkeit der Abtastung des Potentials und geht tatsächlich durch den Anfang der Koordinaten.

Die Einleitung vom 2-Metil-3-Hexanol in die Lösung bringt zum Verschwinden des Berges der Adsorption des Aniones 2-MBT auf der Vorwelle bei den Geschwindigkeiten der Abtastung des Potentials 50 und 100 mw/S. Die Vorwelle teilt sich und bei der Verkleinerung der Geschwindigkeit der Abtastung des Potentials erscheinen auf ihr die nicht hohen Berge. Offenbar entsprechen diese Piks der Adsorption des Spiritus und dem Anion 2-MBT. Das Potential der Halbwelle bleibt solchen, wie auch im Fehlen des Spiritus.

Die früher bestimmte Tatsache der Bildung in der Anwesenheit der aliphatischen Spiritusse des di-(2-Benzothiazoly)Disulfides, das leicht aus der Suspension abgesondert wird, ist in der Voraussetzung erklärt, dass die Dimerisierung des Radikalen in der Adsorptionsschicht des Spiritus auf der Oberfläche der Elektrode geschieht. Es ist das Schema der Reaktionen des betrachteten Prozesses angeboten.

---

### **Oxydation anodique de l'anion de 2-mercaptobenzothiazole de sodium en présence de 2-méthil – 3-hexanol**

**Résumé:** Par la méthode de la voltammétrie est montrée la nature d'adsorption de l'influence de 2-méthil-3-hexanol sur le processus de l'obtention de di-(2-benzthiazolil) bisulfure par l'oxydation anodique de l'anion de 2-mercaptobenzothiazole de sodium (2-MBT) dans une solution d'eau alcaline. L'introduction de 2-méthil-3-hexanol dans la solution aboutit à la disparition du pic de l'absorption de l'anion 2-MBT sur la préonde avec les vitesses du développement du potentiel de 50 et de 100 mV/s. Le pic se divise en deux et avec la diminution de la vitesse du développement ici apparaissent les pics plus bas qui pourraient correspondre à l'absorption de l'alcool et de l'anion 2-MBT.

Est proposé le schéma des réactions du processus examiné.

---

**Авторы:** *Дегтярева Елена Эдуардовна* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Химия и химические технологии»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»; *Гладышева Ирина Владимировна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и технологическая безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---