

УДК 541.13.547.97

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2,4,5,7-ТЕТРАБРОМФЛУОРЕСЦЕИНА И 2,7-ДИХЛОРФЛУОРЕСЦЕИНА АДсорБИРОВАННЫМ НА ПЛАТИНЕ КИСЛОРОДОМ

Г.Л. Видович, Д.Ю. Кульгин, М.А. Силаева, О.К. Лебедева, Л.М. Кустов

(кафедра общей химии; e-mail: lebedeva@general.chem.msu.ru)

Разработка новых каталитических систем на основе экологически чистых компонентов имеет теоретическое и практическое значение в связи с возрастающим загрязнением окружающей среды. Актуальными являются системы, позволяющие разлагать экотоксиканты до нетоксичных продуктов, что можно осуществить электрокаталитическим окислением с использованием платиновых электродов.

Считается [1], что адсорбция кислорода на платине носит необратимый характер. Она обусловлена увеличением прочности связи кислорода с поверхностью платины как с ростом анодного потенциала, так и со временем нахождения кислорода на поверхности электрода. Это приводит к снижению активности кислорода как окислителя [2, 3].

Объектами электрокаталитического окисления служили 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин (ТБФл) и 2,7-дихлорфлуоресцеин (ДХФл). Эти вещества были выбраны в качестве моделей для подтверждения идеи возможности деструктивного окисления органических веществ обратимо адсорбированным кислородом. Они представляют интерес потому, что могут служить моделью типичного диоксина 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксина. Они сходны с диоксином по составу, строению, структуре, наличию кислородсодержащего гетероцикла, но хорошо растворимы в водной среде и не токсичны [4].

При исследовании адсорбции ТБФл рабочим электродом служила платинированная платина с величиной поверхности  $S = 1200 \text{ см}^2$  ( $f = 600$ ), а вспомогательным электродом – платиновая проволока, электрод сравнения – хлорсеребряный. Все потенциалы пересчитаны и приведены в значениях обратимого водородного электрода (о.в.э.). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке “ЯСЭ-2” в атмосфере аргона. Фоновый электролит – 1 М КОН, концентрация ТБФл составляла  $2 \times 10^{-2} \text{ г/л}$  ( $3 \times 10^{-5} \text{ М}$ ). Измерения проводили потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала 10 мВ/с по известной методике [5]. Адсорбцию исследовали при потенциалах двойнослойной области 0,45 В и при потенциале 0,9 В. Было показано, что все адсорбированные час-

тицы ТБФл находятся на поверхности электрода в прочносвязанной хемосорбированной форме (табл. 1). На основании литературных данных [6] можно считать, что хемосорбция частиц ТБФл и ДХФл осуществляется за счет связи  $\pi$ -электронов бензольных колец с  $d$ -орбиталями платины. Хемосорбированные частицы ТБФл полностью окисляются в области потенциалов до кислородного перенапряжения: кислородная область потенциодинамической кривой после промывок расположена выше фоновой (рис. 1). Последующие анодные кривые совпадают с фоновой. В проведенных ранее [7] исследованиях адсорбции ДХФл и ТБФл выявлено небольшое уменьшение степени заполнения поверхности ( $\theta_{\text{R}}^{\text{H}}$ ) при адсорбции при анодном потенциале (по сравнению с потенциалами, где адсорбция водорода и кислорода минимальна), что можно объяснить конкуренцией органическо-

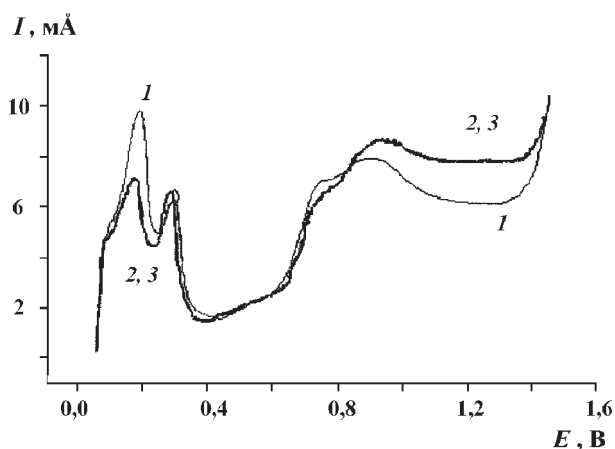


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые ( $V_{\text{разв}} = 10 \text{ мВ/с}$ ): 1 – фоновый электролит 1М КОН; 2 – в присутствии  $3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  ТБФл; 3 – первый цикл после промывки электрода в 1М КОН

го вещества и кислорода за адсорбционные места на поверхности или окислением хемосорбированных частиц [8].

Электрокаталитическое окисление ТБФл и ДХФл проводили как при потенциалах выделения кислорода, так и в области потенциалов до кислородного перенапряжения. Окисление при потенциалах выделения кислорода проводили в гальваностатическом режиме. Кинетику процессов изучали *in situ* спектрофотометрически по уменьшению оптической плотности  $D$  растворов в максимумах поглощения. Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Specord UV-Vis". Полученные спектры растворов ТБФл и ДХФл имеют 4 максимума поглощения. Для ДХФл максимумы наблюдаются при 245, 300, 350 и 500 нм, а для ТБФл при 245, 300, 350 и 520 нм. Изменение концентрации оценивали по наиболее характерной полосе в видимой области спектра 500 нм (ДХФл) и 520 нм (ТБФл). Изменение оптической плотности при этих величинах  $\lambda$  подчиняется закону Ламберта–Бера.

В процессе окисления величины  $D$  в максимумах поглощения для обоих веществ уменьшались во времени до значений фонового раствора, что указывает на конверсию исходных веществ. Процессы электрокаталитического окисления ТБФл и ДХФл при потенциалах выделения кислорода являются реакциями первого порядка. Эффективные константы скорости процессов гальваностатического окисления при  $I = 500$  мА ( $E \approx 2$  В) составили  $5,5 \pm 0,5 \times 10^{-7}$  и  $5,3 \pm 0,5 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  для ДХФл и ТБФл соответственно.

Электрокаталитическое окисление ТБФл и ДХФл **адсорбированным** на платине кислородом при потенциалах до кислородного перенапряжения осуществляли методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата ПИ-50.1.1. Анодом служила Pt/Pt с величиной поверхности порядка  $1000 \text{ см}^2$ . Измерения проводили в ячейке без разделения анодного и катодного пространства, поэтому

Адсорбция ТБФл на Pt/Pt (фон 1 М КОН) при разных потенциалах концентрация ТБФл =  $2 \times 10^{-2}$  г/л ( $3 \times 10^{-5}$  М)

$E, \text{ В}$	Степень заполнения, $\theta_{\text{R}}^{\text{H}}$	
	в присутствии ТБФл в объеме раствора	после промывок
0,45	$0,51 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$
0,90	$0,45 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,04$

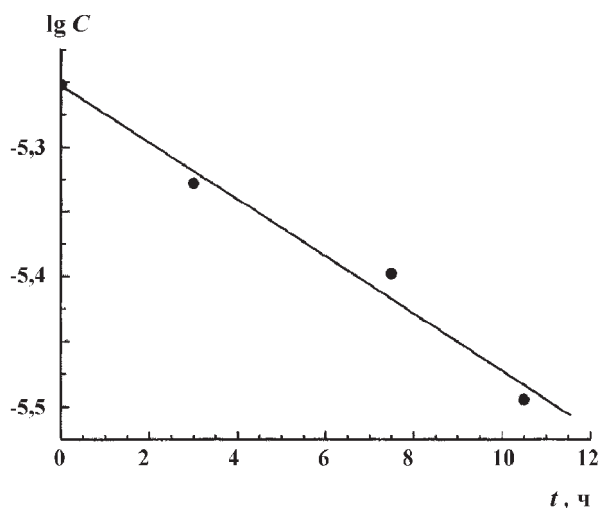


Рис. 2. Зависимость  $\ln C$  от  $t$  для процесса окисления ДХФл.  $C_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  М,  $V_{\text{разв}} = 50 \text{ мВ/с}$ ,  $E = [0-0,95]$

вспомогательным электродом также служила Pt/Pt ( $S = 3000 \text{ см}^2$ ), большая поверхность которого позволила избежать побочных катодных процессов. Объем исследуемых растворов составлял 10 мл. Рабочий электрод платинировали перед каждым экспериментом и измеряли величину поверхности. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с.

При выбранной скорости развертки в интервале циклирования потенциала 0–0,95 В адсорбция кислорода носила обратимый характер. Выбранный режим электрокаталитического окисления исследуемых веществ путем циклирования потенциала позволил проводить измерения при постоянно обновляющейся поверхности электрода, что обуславливало получение реакционноспособного окислителя – адсорбированного кислорода.

Полученные прямолинейные зависимости  $\ln C$  от  $t$  (рис. 2) для растворов ТБФл и ДХФл указывают на процесс, подчиняющийся кинетическому уравнению первого порядка. Эффективная константа скорости для процесса электрокаталитического окисления составила  $1,9 \pm 0,2 \times 10^{-8}$  и  $1,5 \pm 0,2 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$  для ДХФл и ТБФл соответственно.

Проведен хромато-масс-спектрометрический анализ растворов ДХФл после электрокаталитического окисления методом циклической вольтамперометрии и после окисления при потенциале выделения кислорода, в которых по данным УФ и видимого спектров исходное вещество отсутствует. Анализ исходного раствора ДХФл показал отсутствие примесей.

В растворе, содержащем продукты электрокаталитического окисления субстрата методом циклической вольтамперометрии, обнаружено 13,6% органических

веществ, не содержащих ароматических фрагментов и 0,31% фталатов. Можно считать, что 86% продуктов составляли  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$ . Была проведена качественная реакция на ионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) осаждением ионами  $\text{Ba}^{2+}$ . Выпадал белый осадок карбоната бария, который после промывок и высушивания реагировал с разбавленной уксусной кислотой с выделением газа.

В растворе, содержащем продукты электрокаталитического окисления ДХФл при потенциале выделения кислорода ( $E \approx 2$  В), обнаружено 73% органических

веществ (из которых 25% содержат ароматические фрагменты), остальные 27%  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, электрокаталитическое окисление ДХФл в режиме циклирования потенциала при выбранных условиях оказалось эффективнее для разрушения исследуемых веществ, чем окисление при потенциалах выделения кислорода.

Доказана возможность окисления ТБФл и ДХФл кислородом, адсорбированным на Pt до потенциалов кислородного перенапряжения с использованием метода циклирования потенциала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Электрохимия. М., 2001. С. 623
2. Sauto R.M., Rodriguez G.L., Pastor G., Pastor E. // *Electrochimica Acta*. 2000. **45**. P. 1645.
3. Емелина Т.Б., Щека О.Л. // *Электрохимия*. 2004. **40**. 2. С. 169.
4. Bogdanovsky G.A., Vidovich G.L., Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Zakharov A.N. // *Applied Catalysis. A: General*. 2002. **232**. P.137.
5. Видович Г.Л., Ермак Е.А., Культин Д.Ю., Лебедева О.К., Богдановский Г.А. // *Вестн. Моск.ун-та. Сер.2. Химия*. 2001. **42**. С.70.
6. Васильев Ю.Б., Максимов Х.А., Горохова Л.Т. // *Электрохимия*. 1985. **21**. С.186.
7. Токарев А.В., Видович Г.Л., Культин Д.Ю., Лебедева О.К. / // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия*. 2003. **44**. С.199.
8. Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Стенина Е.В., Федорович Н.В. // *Электродные процессы в растворах органических соединений*. М., 1985.

Поступила в редакцию 11.11.05

## ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF 2,4,5,7-TETRABROMOFLUORESCEIN AND 2,7-DICHLOROFLUORESCEIN BY OXYGEN ADSORBED ON PLATINUM

G.L. Vidovich, D.Yu.Kultin, M.A. Silaeva, O.K. Lebedeva, L.M. Kustov

(Division of General Chemistry)

The oxidation of 2,4,5,7-tetrabromofluorescein and 2,7-dichlorofluorescein on platinumized platinum in alkaline medium was studied. All adsorbed substances had oxidized at the lower potentials, than that of oxygen evolution. The chromatography-mass spectrometry was realized to determine products of oxidation 2,7-dichlorofluorescein at cycling potential and at oxygen evolution. It was shown that content of phthalate in products of oxidation 2,7-dichlorofluorescein was about 0,31% at cycling potential when for oxidation at oxygen evolution this value was 25%.