3-Гидрокси-1,5-ди(фенил)гидантоин (2). При нагревании в вакууме (105 °С, 7 Торр) обезводили 0,182 г (1,197 ммоль) фенилглиоксальгтдрата. Полученный безводный фенилглиоксаль растворили в 8 мл дихлорметана и добавили раствор 0,116 г (0,646 ммоль) *N*-этокси-*N*'-фенилмочевины **1** в 4 мл дихлорметана. Реакционную смесь выдерживали при 20 °С 3 суток, затем упарили в вакууме (5 торр). Остаток растворили в 10 мл диэтилового эфира, отфильтровали выпавший незначительный осадок, к фильтрату добавили 10 мл гексана. Через 5 ч отфильтровали выпавший осадок, сушили в вакууме. Получено 0,084 г (45,7 %) 3-гидрокси-1,5-ди(фенил)-гидантоина **2**, бесцветные кристаллы, т.пл. 125–126 °С.Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,41 (т, 3H, NOCH₂Me, ³J = 6,9 Гц); 4,30 (д.кв, 2H, NO<u>CH₂Me</u>, ³J = 6,9 Гц, ²J = 2,4Гц); 5,45 (с, 1H,Ph<u>CH</u>); 7,12 (т, 1H, H⁴_{NPh}, ³J = 7,5 Гц); 7,31 – 7,38 (м, 7H, H_{CPh} и H^{3,5}_{NPh}); 7,47 (д, 2H, H^{2,6}_{NPh}, ³J = 7,5 Гц). ИК-спектр (v, см⁻¹): 1772 (С=О), 1730 (С=О). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн}(%)): 297 [M+H]⁺ (100); 296 M⁺ (44,6). Найдено (%): С 69,17; H 5,62; N 9,24. С₁₇Н₁₆N₂O₃· Вычислено (%): С 68,91; H 5,44; N 9,45.

Библиографические ссылки

- 1. Штамбург, В.Г. Взаимодействие N-алкоксимочевин с фенилглиоксалем / В.Г. Штамбург, В.Б. Дистанов, В.В. Штамбург и др. // Вісн. Нац. Техн. Ун-та «ХПІ». – 2006. – № 13. – С. 152–159.
- 2. Штамбург, В.В. Конденсация арилглиоксалей с N-гидроксимочевиной / В.В. Штамбург, А.А. Анищенко, А.В. Мазепа и др. // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 13, № 10/₂. – С. 102–107.
- V.G. Shtamburg., O.V. Shishkin, R.I. Zubatuk e.a. 3-Hydroxy- and 3-Alkoxyhydantoines // International Conf. «Chemistry of Nitrogen Containing Heterocyckles. CNH-2006» – 2006, Kharkiv, Ukraine, Abstr. – P. 279.
- V.G. Shtamburg, A.A. Anishchenko, V.V. Shtamburg e.a. Synthesis and crystal structure of new imidazolidine-2,4-dione and imidazolidin-2-one derivatives // Mendeleev Commun. – 2008 – Vol. 18, № 2 – P. 102–104.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 547.138.7

Л. В. Дмитрикова, С. Д. Коптева, А. А. Анищенко, М. С. Лукашевич

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТИЛТРЕТБУТИЛОВОГО ЭФИРА НА ДИОКСИДНОСВИНЦОВЫХ АНОДАХ

Вивчено процес електрохімічного окислення МТБЕ на диоксидносвинцевих анодах. Методом ГРХ визначені кінетичні параметри процесу електроокислення МТБЕ на мікромодифікованих та композиційних диоксидносвинцевих електродах. Установлено, що основними електрохімічними стадіями процесу анодної конверсії МТБЕ є процеси окислення води з утворенням гідроксил-радикалів та молекулярного кисню, які надалі приймають участь у стадіях електрохімічного окислення МТБЕ та проміжних сполук до оцтової кислоти. Запропоновано механізм електрохімічного окислення МТБЕ.

Введение

Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) является одной из наиболее распространенных добавок к моторным топливам. Из-за высокой растворимости в воде, низ-

[©] Л. В. Дмитрикова, С. Д. Коптева, А. А. Анищенко, М. С. Лукашевич, 2008

кой реакционной способности и высокой биологической стабильности, данный эфир является одним из наиболее опасных загрязнителей воды по сравнению с остальными компонентами топлива. Наличие МТБЭ в концентрациях более 5 мкг/л ведет к значительному ухудшению вкуса и запаха воды, вызывает различные интоксикации организма и увеличивает риск раковых заболеваний [1; 2]. В связи с этим значительное внимание уделяется разработке и развитию различных методов удаления МТБЭ из загрязненной воды. В настоящее время используется пять типов технологических процессов: отгонка воздухом, адсорбция на активированном угле, биофильтрация, мембранное разделение, реагентные методы (каталитическое сжигание в газовой фазе, окисление озоном и кислородсодержащими радикалами, образующимися при радиолизе и в процессах Фентона) [3–10]. Электрохимическая конверсия и разрушение токсичных органических веществ имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими методами, важнейшие из которых – высокая эффективность, возможность контроля за протеканием реакции благодаря регулированию параметров электролиза, безреагентность и, следовательно, невысокая стоимость очистки. Процессы анодной конверсии органических соединений включают перенос атомов кислорода от молекул растворителя к продуктам окисления, так называемые реакции с переносом кислорода [11]. В этом случае в процесс деструкции существенный вклад вносят вторичные химические реакции, в которых окисление органических молекул осуществляется гидроксил-радикалами, образующимися на анодах в результате окисления воды. В связи с этим эффективность электрохимических методов, в значительной степени, определяется правильным выбором электродов-катализаторов. Для электрохимического окисления МТБЭ нами были выбраны аноды на основе диоксида свинца, которые имеют максимальную электрокаталитическую активность в процессах разрушения ряда органических загрязнителей, например, 4-хлорфенол, 2,4-D и т. д. [11–12].

Методика эксперимента

В качестве электролитов использовали водные растворы МТБЭ следующего состава: 0,5 M Na₂SO₄ + фосфатный буфер + $2 \cdot 10^{-2}$ M МТБЭ (pH = 6.68). Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации «х. ч.» и дважды дистиллированную воду.

Диоксидносвинцовые аноды готовили электроосаждением PbO₂ на подложку из платинированного титана при анодной плотности тока 5 мA/см² в течение 0,5 часа. В качестве базового электролита осаждения использовали раствор 0,1 M Pb(NO₃)₂ + 0,1 M HNO₃. Для получения микромодифицированных Ni²⁺ электродов (содержание модифицирующих ионов в оксиде составляет $3 \cdot 10^{-3}$ вес. %) в электролит осаждения дополнительно 0,01 M Ni(NO₃)₂. Композиционные электроды, содержащие 6 и 16 % диоксида титана осаждали из коллоидного электролита 0,1 M Pb(NO₃)₂ + 0,1 M HNO₃ + 5,0 г/дм³ TiO₂ (размер частиц дисперсной фазы – 50 нм) при анодной плотности тока 5 мA/см² в течение 0,5 часа и температурах 20 °C и 60 °C, соответственно.

Электролиз проводили в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Объем анолита составлял 160 мл, анодная плотность тока – 50 мА/см², площадь электродов – 2,5 см². Содержание МТБЭ в растворе в процессе электролиза контролировали методом газожидкостной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

Необходимо отметить, что окисление МТБЭ протекает в области высоких анодных потенциалов на фоне традиционно протекающего в водных растворах основного процесса выделения кислорода [12]

$$2 \text{ H}_2\text{O} - 4 \text{ e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$$
.

Образование значительных количеств кислорода в свою очередь приводит к подкислению раствора в приэлектродном пространстве, что обеспечивает благоприятные условия для протекания ряда гомогенных химических реакций окисления органических веществ. Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что электроокисление МТБЭ протекает по типичной для большинства органических веществ схеме вторичной электрохимической реакции (так называемые реакции с переносом кислорода), согласно которой первой стадией процесса является анодное окисление воды с образованием гидроксил-радикалов [11; 12]:

$$H_2O - e^- \rightarrow OH^{\bullet} + H^+$$

Известно, что гидроксил-радикал проявляет высокую окислительную активность в кислых средах и достаточно легко вступает в реакции окисления с большинством органических веществ.

Как следует из полученных данных (рис. 1), концентрация МТБЭ в растворе зависит от времени электролиза и материала анода. Необходимо отметить, что в



Рис. 1. Зависимость концентрации МТБЭ от времени электролиза при использовании различных анодов: 1 – PbO₂; 2 – PbO₂-TiO₂; 3 – PbO₂-TiO₂-Ni; 4 – PbO₂-Ni

процессе электролиза мы не обнаружили в растворе таких типичных продуктов окисления МТБЭ как трет-бутиловый спирт и ацетон. Это указывает на то, что в данном случае наиболее медленной (лимитирующей) стадией процесса будет первичное электрохимическое или вторичное химическое взаимодействие МТБЭ с гидроксил-радикалами. Кинетические параметры процесса в целом будут определяться лимитирующей стадией. Из кинетических кривых полученных интегральным графическим методом был определен порядок реакции. Во всех случаях частный порядок реакции по МТБЭ равен единице (табл. 1). В дальнейшем для реакции 1-го порядка были рассчитаны основные кинетические параметры, приведенные в таблице 1. Поскольку протекание электрохимической реакции является типичным гетерогенным процессом, первый порядок реакции по МТБЭ может указывать как на диффузионный контроль по доставке реагента к электроду, так и кинетический контроль по электрохимической или вторичной химической стадии сложного процесса превращения эфира. Разница в константах скоростей для различных электродов однозначно указывает на кинетическую природу лимитирующей стадии, поскольку при диффузионном контроле константы не должны отличаться (в этом случае константа скорости реакции псевдопервого порядка определяется коэффициентом диффузии МТБЭ из объема раствора к межфазной границе, который не зависит от материала анода). Логично предположить, что процесс окисления МТБЭ протекает за счет вторичного химического взаимодействия эфира с образующимися на поверхности электрода гидроксил радикалами. В этом случае концентрация гидроксил-радикалов будет практически постоянной во времени, следовательно, процесс является квазистационарным (концентрацию радикалов можно включить в константу скорости) и будет описываться кинетическим уравнением реакции 1-го порядка.

Таблица 1

Материал электрода	Частный порядок	Константа скорости	Время полу превращения
	реакции по МТБЭ	k, мин-1	t1/2, мин
PbO ₂	1	9,40•10 ⁻³	73,7
PbO ₂ -TiO ₂	1	10,13•10 ⁻³	68,4
PbO ₂ -TiO ₂ -Ni	1	12,66•10 ⁻³	54,8
PbO ₂ -Ni	1	25,16•10-3	27,5

Кинетические параметры процесса электроокисления МТБЭ на различных электродах

Как было показано в ряде работ по химическому окислению МТБЭ в процессах Фентона и γ-радиолиза [6; 7], взаимодействие МТБЭ с гидроксил-радикалами ведет к образованию органических радикальных частиц:

$$\begin{array}{c} CH_3 & CH_3 \\ H_3C - \overset{-}{C} - O - CH_3 + OH \longrightarrow H_3C - \overset{-}{C} - O - CH_2 + H_2O \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

Радикал может быть эффективно стабилизирован только при отщеплении атома водорода из α-положения или других положений, сопряженных с α [13]. Согласно [7], при окислении МТБЭ выход радикального продукта α-отщепления составляет более 70 %.

Образовавшийся карбрадикал легко взаимодействует с кислородом с образованием пероксирадикалов:

$$\begin{array}{c} \mathsf{C}\mathsf{H}_3\\ \mathsf{H}_3\mathsf{C}-\overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}-\mathsf{O}-\overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}\mathsf{H}_2\\ \overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}\mathsf{H}_3\end{array} + \mathsf{O}_2 \xrightarrow{} \begin{array}{c} \mathsf{H}_3\\ \mathsf{H}_3\mathsf{C}-\overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}-\mathsf{O}-\mathsf{C}\mathsf{H}_2 \\ \overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}\mathsf{H}_3\end{array}$$

Необходимо отметить, что первичные и вторичные пероксирадикалы не склонны к цепным реакциям. Обрыв цепи происходит в результате их димеризации с образованием тетроксидов, разлагающихся во времени через циклическое переходное состояние [13]. Полученные в результате реакции трет-бутилформиат и трет-бутоксиметанол в условиях реакционной среды легко гидролизуются с образованием трет-бутилового спирта и формальдегида:

$$\begin{array}{ccccc} \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{2}\,\mathsf{H}_3\mathsf{C}-\overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}-\mathsf{O}-\mathsf{CH}_2\cdot\mathsf{O}-\overset{\mathsf{O}}{\mathsf{O}} & \longrightarrow & \mathsf{H}_3\mathsf{C}-\overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}-\mathsf{O}-\mathsf{CH}_2\cdot\mathsf{O}-\mathsf{O}-\mathsf{O}-\mathsf{O}-\mathsf{CH}_2\cdot\mathsf{O}-\overset{\mathsf{C}}{\mathsf{C}}-\mathsf{CH}_3 \\ \overset{\mathsf{C}}{\mathsf{CH}_3} & \overset{\mathsf{C}}{\mathsf{CH}_3} & \overset{\mathsf{C}}{\mathsf{CH}_3} \end{array} \xrightarrow{}$$



Не исключено, что приведенная реакция может пойти и по другому маршруту с участием гидроксил-радикалов, приводящая к образованию похожих продуктов [6]:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ H_3C - \overset{-}{C} - O - CH_2 - O - \overset{-}{O} + OH & \longrightarrow & H_3C - \overset{-}{C} - O - CH_2 O - O - OH & \xrightarrow{H_2O} & H_3C - \overset{-}{C} - OH & + HC \overset{-}{\searrow} O & + O_2 \\ H_3C - \overset{-}{C} H_3 & CH_3 & & CH_3 & + HC \overset{-}{\searrow} O & + O_2 \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & + HC \overset{-}{\searrow} O & + O_2 \end{array}$$

Поскольку разрушение пероксидных соединений ускоряется в присутствии небольших количеств ионов переходных металлов и их оксидов [13], поверхность диоксида свинца может выступать не только в качестве электрода, но и служить гетерогенным катализатором при протекании химических реакций данного типа. Нам не удалось обнаружить ни формальдегид, ни муравьиную кислоту. Это, вероятно, связано с высокой скоростью и легкостью анодного окисления данных веществ до углекислого газа и воды [14]. Так, например, равновесный окислительновосстановительный потенциал муравьиной кислоты составляет – 0,2 В, в то время как потенциалы анода при электролизе растворов МТБЭ составляют около 2,0 В.

Для трет-бутилового спирта маловероятен гомолиз связи О-Н [13]. Скорее всего дальнейшее протекание окислительного процесса в приэлектродной области будет вести к разрыву связи С-О в спирте с последующей деградацией вещества до алкена, а затем и ацетона в стадии химического взаимодействия алкена с кислородом [15]:

$$\begin{array}{cccc} & \overset{CH_{3}}{\underset{H_{3}C}{-}\overset{H^{+}}{\underset{C}{-}}} & \overset{H^{+}}{\underset{C}{\rightarrow}} & \overset{CH_{3\oplus}}{\underset{H_{3}C}{-}\overset{H^{-}}{\underset{C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{C}{\rightarrow}} & \overset{C=CH_{2}}{\underset{C}{\rightarrow}} \\ & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{C}{\rightarrow}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{C=CH_{2}}{\underset{H_{3}C}{-}} \\ & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{O}{\underset{C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{O}{\underset{C}{-}} \\ & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{O}{\underset{C}{-}} & \overset{O}{\underset{H_{3}C}{-}} \\ & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} \\ & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} \\ & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} \\ & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-}} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{\underset{H_{3}C}{-} & \overset{H_{3}C}{-} & \overset{H_$$

Накапливающийся ацетон в свою очередь будет окисляться гидроксилрадикалом с образованием нового радикального продукта.

Взаимодействие в химической реакции полученного продукта с кислородом ведет к дальнейшему окислению с образованием пировиноградной кислоты [16]:

Скорее всего, некоторое смещение максимума поглощения на УФ-спектре с 265 нм к 260 нм свидетельствует о накоплении радикального продукта в процессе электролиза ацетона. Экспериментальным доказательством протекания химической реакции взаимодействия этого продукта с кислородом является снижение оптической плотности на УФ-спектрах растворов во времени после прекращения электролиза.

2-оксикислоты могут окисляться как в первичной электрохимической реакции при потенциалах выше 1В [17], так и во вторичной химической реакции с участием гидроксил радикалов. Продуктом этих реакций является уксусная кислота:

Предложенный механизм электрохимического окисления МТБЭ находится в удовлетворительном согласии с полученными экспериментальными данными. Все описанные процессы не являются прямыми в строгом смысле этого слова и протекают с участием промежуточных кислородсодержащих радикалов, атомов и молекул кислорода, образующихся при электрохимическом окислении воды.

Следует отметить, что процессы электроокисления МТБЭ на немодифицированных диоксидносвинцовых электродах протекают качественно одинаково и отличаются только скоростью. Каталитическая активность увеличивается в следующем ряду материалов: $PbO_2 < PbO_2 - TiO_2 < PbO_2 - TiO_2 - Ni < PbO_2$ -Ni. Как известно, изменение условий электроосаждения диоксида свинца дает возможность получать материалы на основе PbO_2 с различной электрокаталитической активностью по отношению к реакциям, протекающим с участием кислородсодержащих частиц радикального типа. Факторы, способные оказывать влияние

на такие реакции, можно условно объединить в две большие группы: структурные (морфология поверхности, размер кристаллов, кристаллографическая ориентация, искажения кристаллической решетки и т. д.) и химические (химическая структура, природа связей, наличие кристаллизационной воды, магнитные и электрические свойства, модифицирование и т. д.). Для определения тех факторов, которые оказывают влияние на электрокаталитическую активность используемых материалов на основе диоксида свинца, в первую очередь, необходимо рассмотреть их структурные и химические свойства.

Информация о морфологии поверхности материалов на основе диоксида свинца была получена методом сканирующей электронной микроскопии. Как следует из полученных данных (рис. 2), наблюдаются значительные отличия в морфологии, особенно для материалов, содержащих в своем составе TiO₂. Последние характеризуются значительно меньшими размерами кристаллов (в том числе появлением кристаллов субмикронных и нано- размеров). Вместе с тем мы не заметили выраженного влияния морфологии поверхности на электрокаталитическую активность электродов. Так, например, при существенных отличиях в морфологии между PbO₂ и PbO₂-TiO₂ (рис. 2) константы скоростей окисления МТБЭ (табл. 1) практически не отличаются. С другой стороны, PbO₂ и PbO₂-Ni практически не отличаются по морфологии (рис. 2), а константы скоростей электроокисления эфира отличаются более чем в 2,5 раза (табл. 1). Таким образом, геометрические факторы в нашем случае не оказывают существенного влияния на электрокаталитическую активность материалов на основе диоксида свинца.

Рассмотрим роль химических факторов. Как известно, практически во всех случаях наблюдаются отклонения от идеальной стехиометрии PbO₂. Особенно сильно эти отклонения проявляются при электрохимическом способе приготовления диоксида свинца. Основной причиной нестехиометричности является наличие вакансий по свинцу в кристаллографической структуре. Эти вакансии формируют слои, называемые «внутренней поверхностью» между кристаллографически ориентированными плоскостями. Дефицит каждого потерянного иона Pb⁴⁺ компенсируется ионами Pb²⁺ и OH⁻ и химическая формула диоксида свинца выглядит как Pb⁴⁺(1-x-y)Pb²⁺yO²⁻(2-4x-2y)OH⁻(4x+2y). Предложенная химическая формула была подтверждена экспериментальным обнаружением Pb²⁺ и структурной воды в решетке диоксида свинца.

Исходя из общепринятого мнения, образование адсорбированных кислородсодержащих частиц на поверхности электрода является результатом взаимодействия воды с поверхностью оксида

$$(2O^{2-})_{\text{решетка}} \rightarrow (2\Box O + 4e^{-})_{\text{решетка}} + (O_2)_{\text{газ}}.$$

Для экспериментального обнаружения хемосорбированных на диоксиде свинца кислородсодержащих частиц можно использовать O1s РФС спектр. В этом случае, энергия связи кислорода в диоксиде свинца (527,7–528,6 эВ) незначительно отличается от энергии связи инертных (прочносвязанных) адсорбированных кислородсодержащих частиц (528,9 эВ), в то время как энергия связи лабильного кислорода (530,2 эВ), а также гидроксильных групп и молекул воды (531,0–533,0 эВ) значительно выше. Столь большие различия в энергиях связи позволяет экспериментально обнаружить лабильные хемосорбированные кислородсодержащие частицы на поверхности диоксида свинца. На рис. З для O1s спектра диоксида свинца наблюдаются хорошо выраженный пик в диапазоне энергий связи 527,0–529,5 эВ и



Рис. 2. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, различных электродов: 1 – PbO₂; 2 – PbO₂-TiO₂; 3 – PbO₂-TiO₂-Ni; 4 – PbO₂-Ni

широкий размытый пик в диапазоне 530,0–534,0 эВ. Первый пик характеризует количество инертных (прочносвязанных с поверхностью) кислородосодержащих частиц, а второй – лабильных. Легирование диоксида свинца никелем ведет к значительному росту числа лабильных кислородсодержащих частиц на поверхности электрода. Это дает основания предположить, что в электрохимическом окислении МТБЭ при высоких анодных потенциалах принимают участие лабильные кислородсодержащие частицы. Создание на поверхности электрода дополнительного числа активных центров, на которых генерируются такие частицы, в частности, за счет модифицирования оксида различными добавками, приведет к увеличению электрокаталитической активности материала.



Рис. 3. O1s РФС спектр PbO₂, осажденного при 5 мА/см² из растворов: 1 – 0.1 М HNO₃ + 0.1 М Pb(NO₃)₂; 2 – 0.1 М HNO₃ + 0.1 М Pb(NO₃)₂ + 0.01 М Ni(NO₃)₂

Заключение

Таким образом, электрохимическое окисление МТБЭ на диоксидносвинцовых анодах является эффективным способом анодной конверсии с образованием малотоксичного продукта уксусной кислоты. Предложенный метод формально относится к реагентным методам очистки воды, хотя, по сути, он не требует введения в реакционную среду каких-либо реактивов. Все необходимые реагенты образуются непосредственно из растворителя (воды) за счет протекания электрохимических реакций.

Как следует из полученных данных, основными электрохимическими стадиями процесса анодной конверсии МТБЭ являются процессы окисления воды с образованием гидроксил-радикалов и молекулярного кислорода. Полученные соединения в дальнейшем участвуют в стадиях химического окисления МТБЭ и образующихся промежуточных соединений, которые ведут к постепенной окислительной деградации с образованием в итоге уксусной кислоты. Предложенный механизм электрохимического окисления МТБЭ находится в удовлетворительном согласии с полученными экспериментальными данными. Зависимость скорости конверсии МТБЭ от природы микромодифицированых и композиционных диоксидносвинцовых электродов объясняется различной прочностью связи гидроксилрадикалов, образующихся в первичных электрохимических реакциях, с поверхностью электрода, что определяет их реакционную способность в последующих вторичных химических реакциях окисления органических веществ.

Библиографические ссылки

- 1. Froines J. Health and Environmental Assessment of MTBE-UC Toxics Substances Research and Teaching Program. –1998. –Vol. 2.
- 2. Strategic Environemntal Research Development Program SERDP Information Bulletin. 1999. Vol. 1.
- Mitani M.M. Cheetham. Low temperature catalytic decomposition and oxidation of MTBE / M.M. Mitani, A.A. Keller, S.J. Golden, R. Hatfield, A.K.// Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. - Vol.34. – P. 87–95.
- 4. Graham J.L. Haught. Haught MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by ozonation and UV-ozonation / J.L. Graham, R. Striebich, C.L. Patterson, E. Radha Krishman, R.C. //Chemosphere. 2004. Vol.54. P. 1011–1016.
- Xiang-Rong Xu. Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent / Xiang-Rong Xu, Zhen-Ye Zhao, Xiao-Yan Li, Ji-Dong Gu // Chemosphere. – 2004. – Vol.55. – P. 73–79.
- Kang J.W. Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl tert-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone / J.W. Kang, M.R. Hoffmann // Environ. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 32. – P. 3194–3199.
- Wu T. Gamma radiolysis of methyl t-butyl ether: a study of hydroxyl radical mediated reaction pathways. / T. Wu, V. Cruz, S. Mezyk, W.J. Cooper, K.E. O'Shea // Radiation Physics and Chemistry. – 2002. – Vol. 65. – P. 335–341.
- 8. **Safarzadeh-Amiri A.** O₃/ H₂O₂ tretment of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) in contaminated waters. // Wat. Res.- 2001. Vol.35. P. 3706-3714.
- Sutherland J. Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. / J. Sutherland, C. Adams, J. Kekobad.// Wat. Res. – 2004. – Vol.38. – P. 193–205.
- 10. Bergendahl J.A. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. / J.A. Bergendahl, T.P. Thies. // Wat. Res. 2004. Vol. 38. P. 327-334.
- Johnson D.C. Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media / D.C.Johnson, J.Feng, L.L.Houk // Electrochim. Acta. – 2000. – Vol. 46, № 2-3. – P. 323–330.
- 12. Величенко А.Б. Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды: Дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.05. / А.Б.Величенко Д., 2002. 337 с.
- 13. Общая органическая химия. Кислородсодержащие соединения / Под ред. Н.К. Кочеткова, А.И. Усова. М., 1982. Т. 2. 855 с.
- Петрий О.А Электрокаталитические процессы окисления и восстановления органических веществ./ О.А.Петрий, Б.И.Подловченко // Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования. – М., 1987. – С. 39–64.
- 15. Райд К. Курс физической органической химии / К. Райд. М., 1972. С. 353.
- 16. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе / З.В. Тодрес. М., 1986. С. 43.
- 17. **Органическая электрохимия** / Под ред. В.А.Петросяна, Л.Г.Феоктистова. М., 1988. Т. 2. 498 с.

Надійшла до редколегії 15.05.08