

УДК 544.653.2/.3

Е.Н. Ефремова, К.А. Курдин*, Е.А. Филатова, В.В. Кузнецов

Российский химико-технологический университет, Москва, Россия

*mith.95@mail.ru

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЗОБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В гальваностатических условиях проведена электрохимическая обработка водного раствора азобензола в 0,1 М H_2SO_4 на Pt-катоде и Pt- и Ti/PbO₂-анодах. Продукты электрохимических превращений азобензола проанализированы методом ультрабыстрой жидкостной хромато-масс-спектрометрии. На хроматограмме продуктов катодного восстановления азобензола идентифицированы пики, соответствующие токсичным бензидинам. На хроматограммах продуктов электрохимического окисления азобензола идентифицированы небольшие количества полифенолов различного состава, безопасные с экологической точки зрения. Продукты электрохимического окисления азобензола проанализированы методом ЯМР-спектроскопии после разделения методом ТСХ. Результаты ЯМР исследований подтверждают наличие в продуктах электроокисления азобензола нетоксичных полифенолов и свидетельствуют о высокой степени минерализации азобензола.

Ключевые слова: азобензол, электрохимическая обработка, идентификация.

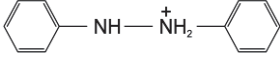
В последнее время всё большее применение находят электрохимические методы обработки сточных вод с целью их очистки от органических загрязнителей [1]. Однако недостаточное количество данных о продуктах электродеструкции органических веществ (в частности, азосоединений) не позволяет рекомендовать этот метод как способ решения данной проблемы, поскольку в результате электрохимической обработки возможно образование токсичных соединений, например диоксинов. В данной работе сделана попытка идентифицировать продукты электрохимических превращений азобензола методами жидкостной хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Для проведения электрохимических исследований был приготовлен насыщенный раствор азобензола в 0.1 М растворе серной кислоты (ос.ч.). Растворимость азобензола при 25 °С составляет приблизительно $4,4 \times 10^{-4}$ моль/л [2]. Для приготовления раствора использовали исходный

препарат азобензола ос.ч. (Merck, Germany) и бидистиллированную воду. Для получения данных об электрохимическом поведении азобензола были получены циклические вольтамперограммы в растворе, содержащем азобензол, а также в фоновом растворе серной кислоты. Исследования были проведены с помощью цифрового потенциостата IPC Pro MF на гладком Pt-электроде ($S_{\text{геом}} = 1 \text{ см}^2$). Скорость развёртки потенциала составляла 50 мВ/с, диапазон циклирования 0.05–1.10 В (Здесь и далее потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе). В качестве электрода сравнения использовали обратимый водородный электрод в том же растворе, содержащем все компоненты, кроме азобензола.

Кроме циклических вольтамперограмм в работе были получены квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые с относительно медленной скоростью развёртки потенциала (2 мВ/с).

Таблица 1. Продукты электрохимического восстановления азобензола.

Номер пика	t_r , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,1	Дигидроазобензол (протонированная форма)	 Ион типа $[M-H]^+$
2,3	1,1 1,5	Изомерные <i>o</i> - и <i>n</i> -бензидины (протонированные формы)	 Ионы типа $[M-H]^+$
4	10,2	азобензол	 Ион типа M^+
5,6,7,8	12,1 12,5 14,5 22,2	Продукты восстановительной конденсации азобензола	 Характеризуется большими молекулярными массами молекулярного пика. Ион типа $[M-H]^+$

Анализ продуктов электрохимического окисления и восстановления азобензола проводили методом LC/MS с использованием tandemного гибридного масс-спектрометра QTrap 3200 AB Sciex (Канада), оснащённого двумя источниками ионизации – Turbo Spraytm (электрораспылительная ионизация) и Heated Nebulizertm (химическая ионизация при атмосферном давлении). Хроматографическое разделение проводили на колонке марки Acclaim RSLC – 3 мкм при температуре 25 °С. Объём вводимой пробы – 0,02 мл. Элюирование осуществляли в градиентном режиме смесью 0,5% р-р HCOOH – ацетонитрил со скоростью 0,4 мл/мин. В процессе масс-спектрометрического анализа регистрировали положительные ионы, поскольку это более предпочтительно для азосоединений, имеющих в водном растворе катионную или нейтральную природу [3]. Идентификацию продуктов превращения азобензола проводили по полученным масс-спектрам с учетом наиболее характерных реакций фрагментации азосоединений при проведении LC/MS–MS анализа [3].

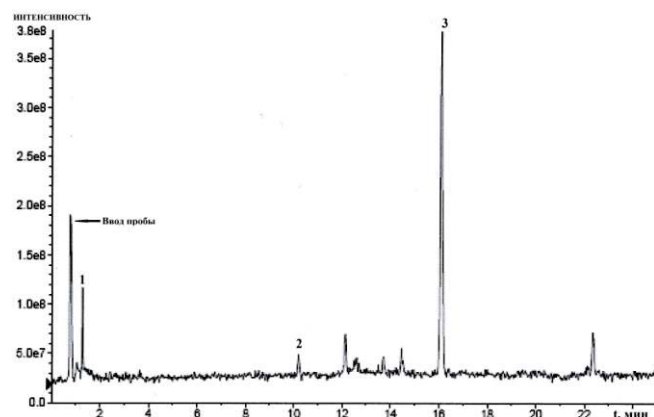
Разделение и концентрирование продуктов электроокисления азобензола с целью их дальнейшей идентификации методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах марки Sorbfil в системах хлористый метилен – этанол (1:1) и хлороформ – уксусная кислота (10:1). Разделяемые вещества визуализировались при их облучении УФ-излучением. ЯМР исследования были проведены на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵N.

Введение азобензола в 0,5 М раствор серной кислоты существенно изменяло вид циклической вольтамперограммы (ЦВА) Pt-электрода. В "водородной" области потенциалов в растворе, содержащем азобензол, через электрод протекали катодные токи, которые были зафиксированы как на катодном, так и на анодном скане ЦВА. На основании полученных результатов можно предположить протекание гетерогенной химической реакции между атомами водорода, адсорбированными на поверхности платины, и молекулами азобензола, которое приводит к восстановлению азобензола и сопровождается обесцвечиванием раствора. В "двойнослойной" области потенциалов Pt-электрода (0,35–0,8 В, анодный ход ЦВА) не наблюдалось существенных различий между фоновой кривой и зависимостью, полученной в растворе азобензола. Наблюдалось лишь некоторое "сужение" циклической вольтамперограммы относительно оси потенциалов, которое, по-видимому, связано с адсорбцией молекул органического вещества на поверхности электрода. В "кислородной" области потенциалов, протекающие через электрод в растворе азобензола токи лишь немного превышали токи, зафиксированные в фоновом растворе. Следовательно, можно сделать вывод, что электрохимическое окисление азобензола, по крайней мере, в этой области потенциалов,

протекало с низкой скоростью или отсутствовало вообще.

В области потенциалов выделения молекулярного кислорода ($E = 1,23-1,8$ В) квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на Pt-аноде, в присутствии азобензола и в растворе 0,5 М H₂SO₄ совпадали. Однако при проведении электролиза наблюдалось постепенное исчезновение окраски анолита. По-видимому, оно происходило в результате взаимодействия между молекулами азобензола и активными формами кислорода, образующимися на аноде в ходе электролиза, что и приводило к окислению и деструкции молекул азобензола.

При проведении электролиза с использованием диоксидсвинцовых анодов происходило ещё более быстрое обесцвечивание раствора, чем на Pt-электроде. Это связано с тем, что на диоксидсвинцовых анодах достигаются более положительные потенциалы чем на Pt, что приводит к выделению озона [4].



№ пика	t_R , мин	Возможное соединение
1	1,3	Нитробензол
4	10,2	Азобензол
3	16,1	Полифенол

Рис.1. Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления раствора азобензола на Pt-электроде. Расшифровка пиков, отмеченных цифрами, приведена в таблице.

При электрохимическом восстановлении раствора азобензола на Pt-электроде наблюдалось относительно быстрое (около 20 мин) обесцвечивание католита. Результаты хромато-масс-спектрометрии показали, что основным продуктом электрохимического восстановления азобензола является дигидроазобензол (на масс-спектрах идентифицировалась его протонированная форма) г

По-видимому, восстановление азобензола до дигидроазобензола происходит в результате взаимодействия его молекул с H_{адс}, образующимися на поверхности платинового электрода. Помимо дигидроазобензола в продуктах восстановления были обнаружены изомерные бензидины. Их образование явилось следствием бензидиновой перегруппировки, протекающей в кислых растворах.

Сам факт образования бензидинов следует признать крайне неблагоприятным с точки зрения обезвреживания сточных вод, содержащих азобензол, поскольку бензидины являются канцерогенными соединениями. Кроме указанных продуктов восстановления азобензола в пробе были обнаружены остаточные количества азобензола, а также ряд продуктов его восстановительной конденсации. Возможность образования бензидинов при электровосстановлении азобензола не позволяет рекомендовать этот метод для обработки сточных вод, содержащих азобензол.

Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления азобензола на платиновом электроде, приведена на рис. 1.

Идентифицированные продукты электроокисления перечислены в таблице. Образование нитробензола как одного из продуктов электроокисления азобензола, по-видимому, было вызвано окислительной деструкцией связи азот-азот.

Несмотря на то, что согласно литературным данным, на первой стадии окисления азобензола образуется азоксибензол, этого соединения в анолите обнаружено не было. По-видимому, образуясь в процессе электрохимического окисления, он быстро окисляется дальше, и поэтому не накапливается в анолите и не фиксируется в образце. Основной пик продуктов окисления азобензола был зафиксирован при времени удерживания 16.1 мин. При интерпретации масс-спектра исходили из предположения, что дальнейшее электрохимическое окисление азобензола приводит к образованию полифенолов. Образование полифенолов как основных продуктов окисления можно считать приемлемым с точки

зрения экологии. Поэтому электрохимическое окисление сточных вод, содержащих азобензол, в принципе, возможно.

Дополнительная идентификация органических продуктов электроокисления азобензола была проведена методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N . Предварительное препаративное разделение продуктов электроокисления было проведено методом тонкослойной хроматографии с использованием пластинок Merck®. Оптимальными с точки зрения подвижности и разделения продуктов окисления азобензола оказались системы хлористый метилен – этанол (1:1) и хлороформ – уксусная кислота (10:1). При облучении УФ-излучением были обнаружены две зоны с неинтенсивной флуоресценцией, что качественно подтверждает результаты полученные методом хромато-масс-спектрометрии (органических продуктов мало, можно выделить две группы веществ с различной подвижностью). Эти зоны были вырезаны, вещества растворены в CDCl_3 и подвергнуты ЯМР-исследованию. Основной пик на спектрах ПМР соответствовал положению 4,74 м д (относительно тетраметилсилана), что отвечает воде, оставшейся в образце после хроматографирования. Группа откликов с химическими сдвигами примерно 7 м д отвечает фенольным гидроксилам, которые, по-видимому, могут находиться в различных положениях по отношению к азогруппе. Это подтверждает наличие полифенолов среди продуктов электроокисления азобензола. На спектрах ЯМР ^{13}C и ^{15}N не было обнаружено заметных откликов, что вызвано небольшой концентрацией органических продуктов электроокисления и, по-видимому, высокой степенью минерализации азобензола.

Ефремова Екатерина Николаевна, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Курдин Кирилл Алексеевич, студент факультета ФЕН РХТУ им. Д.И. Менделеева

Филатова Елена Алексеевна, доцент кафедры аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н.

Кузнецов Виталий Владимирович, профессор кафедры ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.х. н.

Литература

1. Electrochemistry for the Environment. / Ed. Ch. Comminellis, G. Chen. Springer Science+Business Media, LLC. 2010. 561 p.
1. Кипер Р.А. Свойства веществ. Справочник по химии. Хабаровск. 2013. 15 С. (требуемое данное), всего 1016 с.
2. M. Holcapek, K. Volna, D. Vanerkova Dyes and Pigments **75** (2007) 156–165.
3. Кузнецов В.В., Михеева Е.Н., Ляшенко С.Е., Колесников В.А. Вода. Химия и экология. (2013) №3 33–36.

IDENTIFICATION OF AZOBENZENE ELECTROOXIDATION PRODUCTS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract

The electrochemical treatment of aqueous solutions containing azobenzene was carried out under galvanostatic conditions using Pt cathode and Pt and PbO_2 anodes. The products of electrochemical transformations were analyzed by the method of RSLC with mass selective detector. The toxic benzidines were identified on the chromatogram of catholyte. A small amount of polyphenols were found in the products of azobenzene oxidation. These products are safe from the ecological point of view. The products of electrochemical oxidation were additionally investigated by the method of NMR after their separation by the TLC technique. The obtained results confirmed the presence of polyphenols in the electrooxidation products and showed evidence of the high degree of mineralization of azobenzene.

Key words: electrochemical treatment, azobenzene, products, identification.