

Halogeno-anilinek elektrokémiai oxidációjának vizsgálata
acetonitril oldószerben

Doktori (Ph. D.) értekezés

Készítette:

Pusztai Szabolcs

okl. vegyész

Témavezető:

Dr. Farsang György

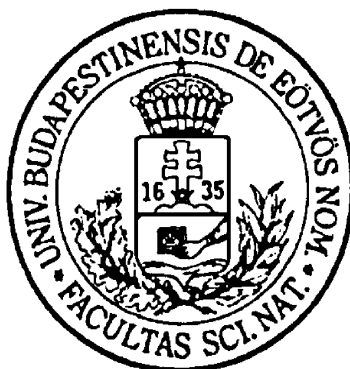
egyetemi tanár

Készült:

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén



Budapest, 2007

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom **Dr. Orbán Miklós** akadémikus, egyetemi tanár Úrnak, és **Dr. Záray Gyula** egyetemi tanár Úrnak, hogy a doktori munkám végzését az általuk irányított tanszéken lehetővé tették.

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőmnek, **Dr. Farsang György** professzor Úrnak munkám irányításáért.

Köszönöm egykori kollégámnak, **Dankházi Tibornak**, és a szaklaboros kollégáinknak, **Nagymáté Emesének** és **Pánczél Józsefnek** a közös munkában nyújtott segítségüket.

Külön köszönetet szeretnék mondani **Dr. Szalma József** egyetemi adjunktusnak a számítógépes vezérlés megvalósításában nyújtott önzetlen segítségéért.

Köszönöm az ELTE Doktori Iskola ösztöndíját.

Tartalomjegyzék

| | | |
|-------------|---|----|
| I. | AZ AMINOK ELEKTROKÉMIAI OXIDÁCIÓJA (Irodalmi összefoglaló) | 5 |
| I.1 | Alifás aminok | 5 |
| I.2. | Anilinek..... | 7 |
| II. | CÉLKITŰZÉS | 15 |
| III. | ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK | 16 |
| III.1. | Bevezető..... | 16 |
| III.2. | A vizsgált anyagok..... | 17 |
| III.3. | A vizsgálataim során alkalmazott módszerek leírása..... | 18 |
| III.3.1. | Elektrokémiai vizsgálatok mikroelektrodokon..... | 18 |
| III.3.2. | Voltammetriás mérések..... | 19 |
| III.3.3. | Potenciometriás mérések | 20 |
| III.3.4. | Ellenőrzött potenciálon végzett coulombmetria..... | 21 |
| III.3.5. | Folyadékkromatográfiás mérések..... | 21 |
| III.4. | A vizsgálataim során alkalmazott összetett módszerek leírása..... | 23 |
| III.4.1 | Bruttó elektronszámváltozás meghatározásának módszere mikroelektrodokkal..... | 23 |
| III.4.2 | Protonálódási állandók meghatározása potenciometriás titrálások segítségével..... | 27 |
| III.4.3. | Elektrokémiai szimulációs szoftverek..... | 29 |
| IV. | MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK | 31 |
| IV.1 | Az elektronszám változásának meghatározása ferrocén – jodid rendszer esetére mikroelektrodon..... | 31 |
| IV.2. | A CPC-vel előállított elektrooxidált halogenoanilinek HPLC vizsgálata..... | 38 |
| IV.3. | A halogeno-anilinek potenciometriás vizsgálatai..... | 44 |
| IV.4. | Halogenoanilinek voltammetriás viselkedése..... | 46 |
| IV.5. | Diagnosztikai mérések..... | 49 |
| IV.6. | Gyors voltammetriás mérések..... | 52 |

| | | |
|-------|---------------------------|----|
| V. | ÖSSZEFOGLALÁS..... | 62 |
| VI. | SUMMARY..... | 64 |
| VII. | IRODALOMJEGYZÉK..... | 66 |
| VIII. | ÁBRAJEGYZÉK..... | 69 |
| XIX. | RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE..... | 71 |

I. AZ AMINOK ELEKTROKÉMIAI OXIDÁCIÓJA (Irodalmi összefoglaló)

Az anilinek elektrokémiai oxidációjának vizsgálatának fő irányvonala manapság a vezető polimerek előállítása és alkalmazása újratölthető elemekben, elektromos és elektrokróm eszközökben vagy pH-érzékelőkben. Az anódos oxidáció összetettsége miatt számos szubsztituenssel és oldószerben vizsgálták az elektrodimerizáció mechanizmusát, azonban érdemes átfogóan megismerni az anilinek elektrokémiai viselkedését.

Az aminocsoportot tartalmazó vegyületek oxidációja vizes és nemvizes közegben is könnyen lejátszódik, mert az aminocsoport nitrogénje nemkötő elektronpárral rendelkezik. Az aminok elektrokémiai viselkedésének tanulmányozásának kezdete az 1800-as évek közepére nyúlik vissza, amikor az anilin oxidációját vizsgálták [1]. Az alifás és az aromás aminok viszonylag könnyű oxidációja nem párosul szelektivitással, sok esetben több különböző termékek kialakulásához vezet. Emiatt az aminok oxidációjának preparatív alkalmazásával jóval ritkábban találkozhatunk a szakirodalomban, mint például az amidok esetén, amikor is az oxidáció során egyetlen fő termék keletkezik [2].

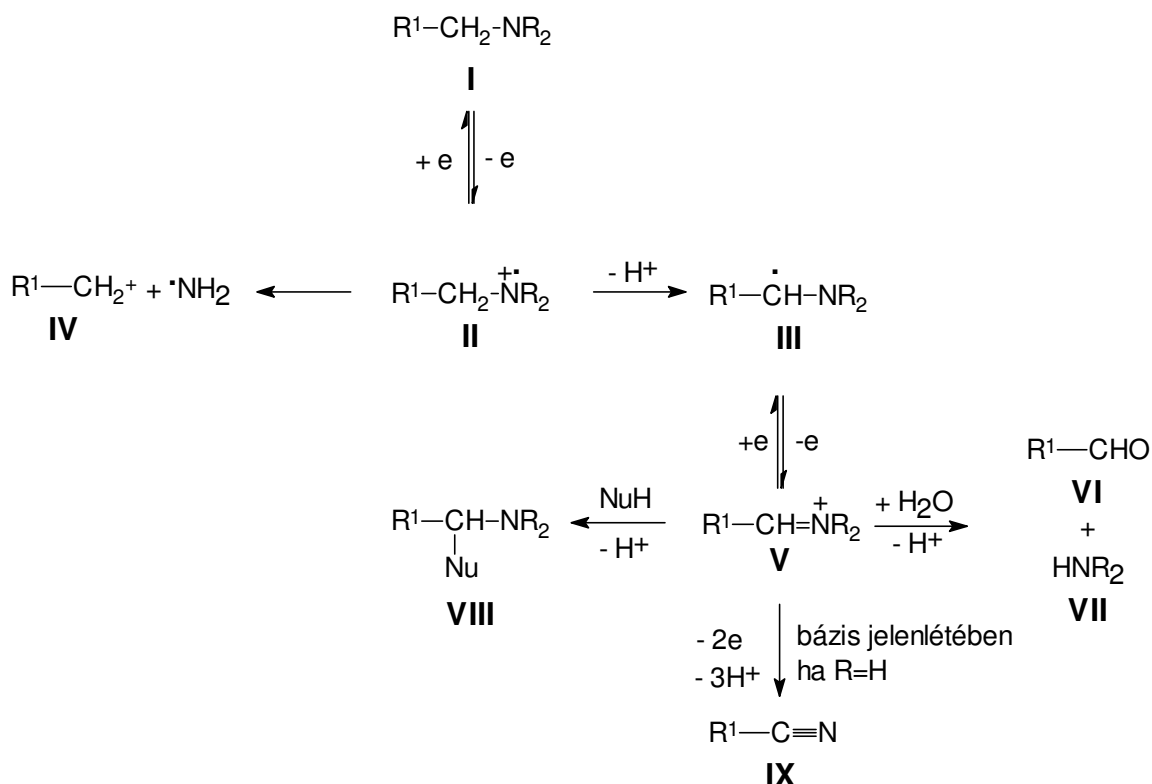
Az aminok oxidációja az egyik legaktívabb kutatási területe a szerves elektrokémiának, amelyről több összefoglaló tanulmány jelent meg napjainkig [3, 4]. Továbbá az alifás és az aromás aminokról megjelent közlemények alapján szeretnék áttekintést adni – a teljesség igénye nélkül – az aminok anódos elektrokémiai viselkedéséről, különös tekintettel az aromás vegyületekre vonatkozóan.

I.1. Alifás aminok

Az egyszerű alifás aminok elektrokémiai oxidációja igen bonyolult és többfajta termék kialakulásához vezethet, amit az 1. ábrán Mann és munkatársai tanulmányai alapján készített mechanisztikus séma mutat be [2].

Az első lépésben az amin (I) gyökkationná oxidálódik, amely C-N kötés hasadásával viszonylag stabil karbéniumionná (IV) alakulhat. A karbéniumion (IV) szolvatálódhat, nukleofillel addícionálhat vagy polimerizálódhat. Gyakori azonban,

hogy (II) deprotonálódik és azt követő oxidációval immóniumion (V) keletkezik. (V) hidrolizálhat és ekkor aldehid (VI) és egygel alacsonyabb rendű amin vagy ammónia (VII) keletkezik. Az immóniumionhoz (V) nukleofil kapcsolódásával szubsztituált terméket (VIII) is kaphatunk. Bázikus közegben bizonyos fém-oxid elektródokat használva (V), R=H esetén tovább deprotonálódik és oxidálódik, míg végül savnitril típusú (IX) vegyület keletkezik.



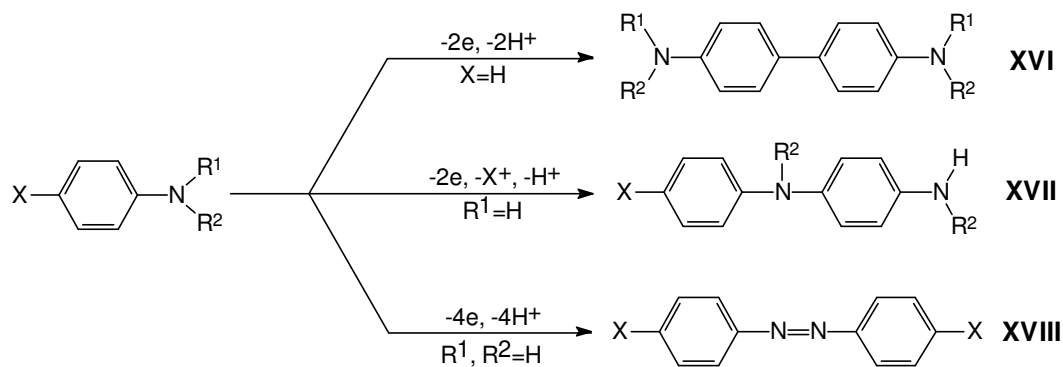
1. ábra. Az alifás anilinek elektrooxidációjának vázlatja

A primer aminok platina vagy szén elektródokon végzett anódos oxidációja preparatív szempontból nem jelentős. Acetonitril oldatban általában aldehidek (VI), ammóniumion, az ammónia oxidációjából származó nitrogén, protonált kiindulási anyag és szénhidrogének keletkeznek. Azonban preparatív szempontból értékes, hogy vizes bázikus közegben ezüst(I)-oxid, réz(II)-oxid vagy a sokkal hatásosabb nikkel(II)-hidroxid elektródot használva a primer aminok anódos oxidációja során jó termeléssel savnitril (IX) típusú vegyületek keletkeznek. Ebben az esetben az oxidáció első lépése a C(α) helyzetű hidrogén leszakadása, ami a nikkel(III)-oxid-hidroxid átmeneti kialakulásával jár [2].

A szekunder és tercier aminok oxidációja acetonitrilben a séma alapján aldehidekhez (VI), alacsonyabb rendű aminokhoz (VII) és protonált kiindulási anyaghoz vezet. A keletkezett alacsonyabb rendű aminok ugyanolyan reakcióúton szintén oxidálódhatnak [4-6]. Az alifás aminok anódos dealkilezését vizes alkáli lúgos oldatban is tanulmányozták [7].

I.2 Anilinek elektrokémiai oxidációja

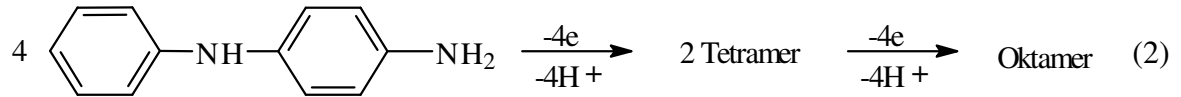
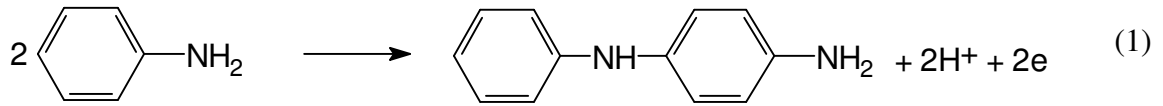
Anilin és származékaiból elektrokémiai oxidációjuk során főként három fajta termék keletkezhet (1. ábra.). Ha a vegyület nem rendelkezik para-szubsztituenssel, akkor ún. "láb-láb" kapcsolódással benzidin származékok keletkeznek. "Fej-láb" kapcsolódás esetén 4-amino-difenil-aminok keletkeznek. Ez a kapcsolódási forma történik még bizonyos para-szubsztituensek jelenlétekor is, miközben az egyik szubsztituens eliminálódik. "Fej-fej" dimerizációval azovegyületek keletkezése is lehetséges, amikor a nitrogénhez csak a fenil csoport tartozik (N-szubsztituálatlan anilinek).



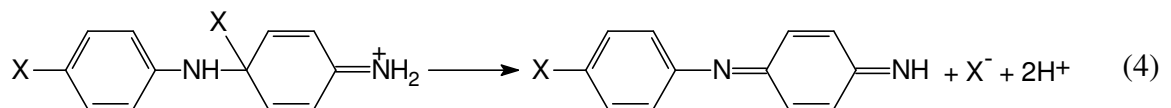
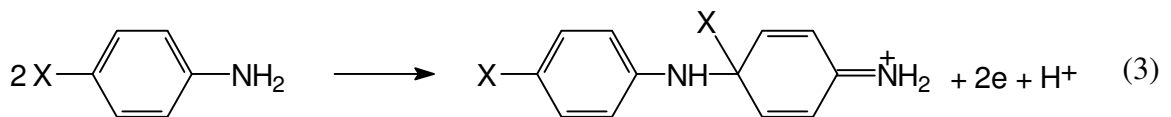
2. ábra. Az anilin származékok elektrooxidációjának lehetséges termékei

Az első modern tanulmány az aromás anilinek anódos oxidációjáról az anilin platina elektródon és vizes kénsavas oldatban végzett oxidációjával kapcsolatos [8]. Az elektrokémiai oxidáció termékét az oktamer emeraldin szerkezetével azonosították.

Feltételezték, hogy az oxidáció lehetséges intermedierje a p-amino-difenil-amin, és az emeraldin egymást követő "fej-láb" dimerizációval alakul ki:



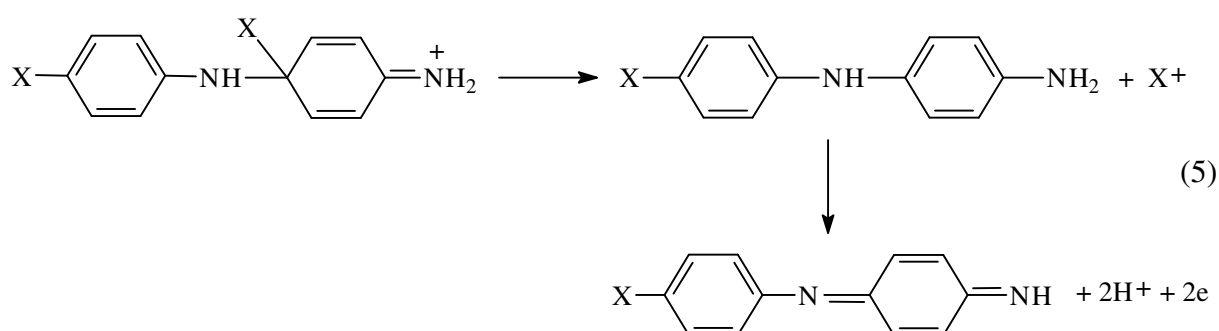
Később megállapították, hogy a p-amino-difenil-amin mellett "láb-láb" kapcsolódással benzidin is keletkezik [9]. Forgatott korong és gyűrű elektródokkal végzett oxidációs mechanizmus feltárására irányuló kinetikai vizsgálatok alapján azt tapasztalták, hogy pH = 1-7 között vizes oldatokban és acetonitrilben az anilin elektrokémiai oxidációja ECE mechanizmust követ, vagyis az első lépésben anilin gyökkation gyors kapcsolt kémiai reakcióval stabilizálódik. A stabilizáció során dimer termékek oxidált alakjai keletkeznek. Para-szubsztituált anilinek oxidációja során savas vizes oldatban a p-szubsztituens eliminálódik és "fej-láb" kapcsolódás történik, ami eredményeként 4'-szubsztituált 4-amino-difenil-aminok keletkeznek. A reakció mechanizmusára vonatkozó javaslatuk alapján a kiindulási vegyületből akár gyök-gyök, akár gyök-szubsztrát dimerizációval instabil átmeneti termék keletkezik:



Ha az egyik atom anionként szakad le, akkor a teljes elektrokémiai reakció bruttó elektronszám változása $n = 1$ lesz. Ezt egyértelműen a p-klór-anilin esetében bizonyították be. A p-anisidin esetében szintén egy elektronosnak találták az oxidációt feltételezve, hogy ekkor metoxid csoport szakad le a molekuláról. Később Farsang és munkatársai 0-5 pH-jú savas vizes oldatokban végzett részletes kvantitatív mérésekkel

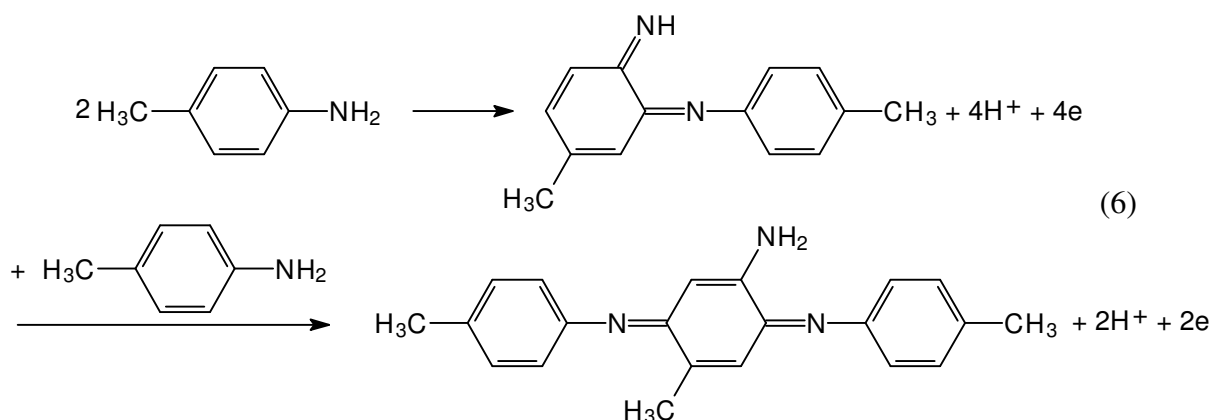
megegerősítették a "Bacon-Adams" mechanizmust a p-anisidinre vonatkozóan [10]. Szintén megerősítést nyert e mechanizmus a p-Cl-anilin esetében savas vizes közegben [11].

Ha az átmenetitermék központi X szubsztituense kationként válik le, azaz az elektronpár a dimeren marad, akkor a 4-amino-difenil-amin redukált alakja jön létre, és a folyamat ECE mechanizmust követ. Így a folyamat bruttó két elektronos lesz a monomerhez viszonyítva:



Ezt a reakcióutat az anilin, az o-toluidin és a p-amino-benzoészav esetében tételezték fel.

A p-toluidin oxidációja során kizárólag csak az aminocsoporthoz képest orto-helyzetű kapcsolódás történik savas vizes közegben a "Bacon-Adams" mechanizmussal ellentétben [12]:



A "Bacon-Adams" mechanizmus szerint keletkező 4-amino-difenil-aminok oxidált alakjai a pH függvényében Schiff-bázis típusú vegyületeként hidrolízist szenvednek, miközben 1,4-benzokinin és a kiindulási monomer anilin keletkezik [13].

Hand és Nelson vizsgálatai szerint az orto- és meta-szubsztituált anilinek 3M kénsavas oldatban történő oxidációjukkor a "fej-láb" kapcsolódás mellett "láb-láb" kapcsolódás is végbemegy és a megfelelő benzidin vegyületek oxidált alakjai keletkeznek [14]. A ciklikus voltammogramok alapján megállapították, hogy az orto-anilineknél a keletkező benzidin mennyisége csökken a szubsztituens elektronszívó jellegének erősödésével, mert így az első lépésben generált amin gyökkation nitrogénjének savas karaktere és deprotonálhatósága megnő. Ez kedvez a difenil-aminok kialakulásának. Az oxidáció során keletkező 4-amino-difenil-aminok mindkét esetben 2-szubsztituált benzokininra és a kiindulási anilinnel hidrolízissel esnek szét. Feltételezésük alapján az orto-anilineknél valószínűleg az N-fenil-p-benzokinin-diiminből először hidrolízissel N-fenil-p-benzokininmonoimin, majd 2-szubsztituált-p-benzokinin és orto-anilin keletkezik.

Az oxidált benzidinek keletkezésekor $n = 2$, 2-szubsztituált benzokininoknál $n = 4$ lehet a látszólagos elektronszám változás. Az elektronszám változás a kísérleti módszerek időtartalmával nőtt, jelezvén azt, hogy a hidrolízises lépések jelentősen lassabbak az elektronátmeneti és a dimerizációs folyamatoknál.

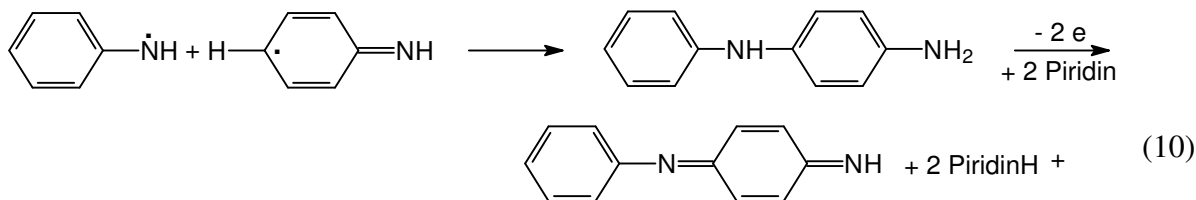
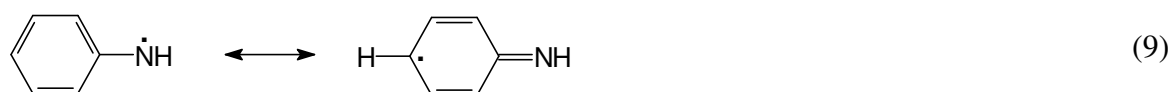
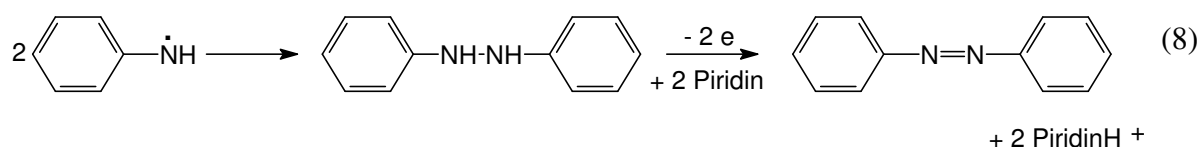
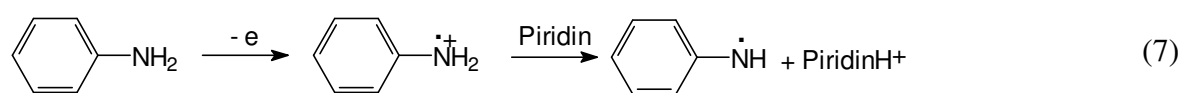
Brillas és munkatársai a 80-as években megjelent közleményeikben a p-halogén-anilinek erősen savas közegű oxidációjakor keletkező kinoidális szerkezetű hidrolízis termékek kialakulásával az azonosításával foglalkoztak. Forgatott korong elektróddal, ciklikus voltammetriával és kontrollált potenciálú coulombmetriával végzett méréseik eredményei alapján egyben javaslatot is tettek az oxidáció kinetikájára. Megállapították, hogy 2,4,6-tribróm-anilin esetében 3,5-dibróm-2-hidroxi-2,5-ciklohexadién-1,4-dion az oxidáció főterméke, ami a 2,6-dibróm-p-benzokinin vízzel történő 1,4 addíciójával keletkezik. Az oxidáció másik termékeként őáltaluk úgy nevezett "meta-dimert" is kimutattak [15]. A 2,4-dibróm-anilin esetében [16] 2-bróm-p-benzokininmonoimint, 2-bróm-p-benzokinin és a hosszabb makroelektrolízist követően pedig benzokininből víz 1,4-addíciójával keletkező 3-bróm-2-hidroxi-p-benzokinit, míg a 2,4-diklór-anilinnél [17] 2-klór-p-benzokininmonoimint és 2-klór-p-benzokinit sikerült azonosítaniuk, mint oxidációs termékeket. A klór vegyületeknél 1,4-addíciót nem tapasztaltak. Szintén

nem tapasztaltak 1,4-addíciós terméket, továbbá 1,4-benzokinonmonoimin származékot sem a bróm vegyületeknél erősebb elektronszívó csoporttal rendelkező 2,4-dibróm-6-nitro-anilin esetén [16]. Az oxidációs termék ekkor 2-bróm-6-nitro-p-benzokinon volt. Ezen elektronszívó szubsztituensekkel rendelkező vegyületek esetében nem tudták detektálni tömény kénsavas oldatokban dimerek keletkezésére utaló vegyületeket, és feltételezték, hogy a kiindulási protonált anilinek oxidációs lépéseit csak hidrolízises folyamatok követik. Ezt a hidrolízises folyamatot az elektronszívó szubsztituensek elősegítik, míg az elektronküldő szubsztituensek bizonyos mértékben meg is akadályozhatják. Ezt tapasztalták 2,4-dibróm-6-metil-anilin és a 4-bróm-2,6-dimetil-anilin esetén. RDE és CV viselkedésük értelmezésekor feltételezték, hogy az oxidáció során a metil-anilinekből "fej-láb" kapcsolódással először 4-amino-difenil-aminok keletkeznek. A halogén-anilinek vizsgálatokor azonosították még az oxidációkor keletkező bromid- és klorid-ionokat is. A halogenidionok CV felvételeken egy elektronos reverzibilis csúcspárként jelentkeznek.

Az eddigiek savas közegben végzett vizsgálatok eredményei voltak. Desideri és munkatársai arról számoltak be, hogy lúgos vizes oldatban az anilin [18] és a toluidinek [19] elektrokémiai oxidációjukkor a "fej-láb" kapcsolódás mellett "fej-fej" kapcsolódás is történik: a pH növekedtével egyre nagyobb százalékban a megfelelő szimmetrikus azobenzol típusú vegyületek keletkeznek. Matsuda és társai vizsgálatok szerint alkáli lúgos vizes oldatban (1M KOH) az anilin elektrokémiai oxidációja azobenzol és p-amino-difenil-amin kialakulásához vezet [20]. Az utóbbi vegyület elektronvesztéssel polimer kinoidális szerkezet kialakítására képes. Reddy és Krishnan CV-ás és kronoamperometriás méréseik alapján azt találták, hogy a p-klór-anilin [21] és a p-toluidin [22] lúgos vizes oldatban történő elektrokémiai oxidációjakor az elektronszám változás $n = 2$ és "fej-fej" kapcsolódással a megfelelő azovegyület keletkezését feltételezték. (A szerzők a p-klór-anilin [23] és a p-anisidin [24] elektronszám változására $n = 1$ kaptak savas közegben.)

Wawzonek és McIntyre preparatív munkái szerint a piridin bázist tartalmazó acetonitrilben az anilinek anódos oxidációja során a megfelelő azobenzolok keletkeznek. Piridin nélkül az aromás anilinek makroelektrolízise nem sikerült, mivel az aminok bázisként viselkedvén protonálódtak az oxidáció alatt. A protonált anilinek nem oxidálhatóak [25, 26]. Forgatott korong elektróddal végzett méréseik alapján

feltételezték, hogy kezdetben egy elektron leadásával gyökkation keletkezik, amely közvetlenül ezután deprotonálódik piridines acetonitrilben a piridin mint bázis, míg semleges acetonitrilben a kiindulási anilin mint bázis által, és semleges gyökké alakul. A semleges gyökök kapcsolódása során difenil-aminok és hidrazovegyületek keletkeznek, melyek tovább oxidálódnak. A difenil-amin/hidrazobenzol arányát a benzolgyűrű szubsztituenseinek a minősége határozza meg. Piridin jelenlétében az elektronszám változás kettőnek adódott [25]. Az általuk javasolt oxidációs lépések az anilin példáján bemutatva:



2,4,6-tribróm-anilin acetonitrilben történő oxidációjával kapcsolatban Cauquis és munkatársai arról számoltak be, hogy az oxidáció a "fej-láb" kapcsolódást követi, 4-amino-2',3,4',5,6'-pentabróm-difenil-amin oxidált alakja és annak hidrolízis terméke a 4-[(2',4',6'-tribróm-fenil)-imino]-2,6-dibróm-2,5-ciklohexadién-1-on keletkezik. De acetonitrilhez bázist adva megjelenik a "fej-fej" kapcsolódásból megfelelő 2,2',4,4',6,6'-hexabróm-azobenzol is [27].

A primer anilinek elektrokémiai oxidációjának ismertetése során eddig alig tettünk említést arról, hogy az oxidáció során nemcsak dimer termékek, hanem polimerek is kialakulhatnak. Az anilinekből erősen savas közegben elektrokémiai

oxidáció útján képződő ún. vezető polimerfilm elektródok az utóbbi évtizedekben az egyik legintenzívebben tanulmányozott anyagok közé tartoznak az elektrokémia területén [28, 29].

Az anilin elektrokémiai oxidációja első lépéseiben keletkező termékek azonosítására sikeresen alkalmazták az elektrokémiai cella on-line összekapcsolását ún. termoporlasztásos ionizációjú (thermosray) tömegspektrometriával [30]. A kísérletek során adott munkapotenciált alkalmazva megállapítható volt, hogy a híg kénsavas oldatban végzett elektrolízis alatt dimerek és trimerek keletkeztek. Deuterált vegyületeket használva kiderült, hogy 0,01 M és 0,1 M anilin koncentrációk esetében ezek a termékek csak szabályos "fej-láb" kapcsolódással keletkeznek. Benzidín kialakulását nem észlelték. Feltételezték, hogy az elektródon gyökkation kialakulásával indul meg a reakció, majd ezek összekapcsolódásával dimerek keletkeznek, amelyek tovább oxidálódva és egy monomerrel összekapcsolódva trimereket hoznak létre. Az anilin oxidációja során háromtagú monomer egységet tartalmazó láncrészek keletkeznek az oldatban, azután a polimer az elektródra leválik. Nagyobb oligomerek az oldatban nem, csak az elektród felületén keletkeznek. Szintén vékonyréteg elektrokémiai cellát kapcsoltak össze elektronporlasztásos ionizációjú tömegspektrométerrel (ES-MS) és ezzel a berendezéssel az anilin kontrollált potenciálú anódos polimerizációját vizsgálták Deng és van Berkel [31]. Víz és víz-metanolt 1:1 térfogatarányban tartalmazó ammónium-acetát és ecetsav, valamint ammónia oldatot használtak vezető elektrolitként (pH 4, 6,5 és 9). Ők 10 amino egységet tartalmazó egyszeresen protonált oligomereket is detektálni tudtak az ES-MS tömegspektrumokon, amikor a polimerizáció (Ag/AgCl referencia elektródhoz képest) 1,0 V munkapotenciálon pH = 4 H₂O-CH₃OH oldatban történt. Ezt az oligomerek savas vizes közeghez képesti oldhatóságának növekedésével magyarázták. A tömegspektrumokon a legtöbb oligomer több mint egy oxidációs állapotban volt megtalálható egészen a teljesen oxidálttól a teljesen redukált állapotig. Kimutatták, hogy a polimerizáció során keletkezett redukált és oxidált anilin dimerionok szerkezete ("fej-láb", "fej-fej", "láb-láb" kapcsolódás) a használt oldat pH-jának a függvénye.

Az anilin és a benzolgyűrűn szubsztituált alkil-anilinek elektrokémiai polimerizációjának kezdeti szakaszát tanulmányozták in situ UV-látható spektroelektrokémiai módszerrel Malinauskas és Holze [32]. Para-toluidín esetében

csak átmeneti terméknek megfelelő abszorbanciát észleltek a fény látható hullámhossz tartományában $\lambda = 490\text{-}520$ nm között, de a végterméknek megfelelőt nem.

A gyors polarizációjú ciklikus voltammetria (FSCV) és CV görbék digitális szimulációja lehetővé tette az anilinek oxidációs mechanizmusának részletes megismerését [33,34,35]. Savas vizes közegben a gyors polarizációjú ciklikus voltammetriával tanulmányozták Brad irányításával az anilin elektropolimerizációjának kezdeti szakaszát [36]. Ennek alapján elmondható, hogy az anilin polimerizációjának kezdeti állapotában a dimerizációnál a p-amino-difenil-amin a fő intermedier, míg a benzidin csak kisebb mennyiségben keletkezik. Glassy carbon elektródon, alacsony anilin koncentráció mellett digitális szimulációval kombinált ciklikus voltammetriás vizsgálatok eredményei szerint mindkét átmeneti termék gyökkation-gyökkation kapcsolódással keletkezik. Észlelni tudták az anilin gyökkation redukciós csúcsát is $0,05$ mmol/dm³ anilin koncentrációnál és 200 V/s polarizációs sebességnél. Az irodalomban található olyan közlemény is, amelyben a szerzők a gyors polarizációjú ciklikus voltammetriát alkalmazták a poli-anilin viselkedésének tanulmányozására.

Simon és munkatársai [37] FSCV módszerrel bebizonyították a p-anisidin, a p-Cl-anilin és a p-Br-anilin elektrokémiai oxidációjukor keletkező gyökkation létezését, továbbá azt is megállapították, hogy a p-anisidin esetében gyök-szubsztrát kapcsolódású, viszont a p-Cl-anilin és a p-Br-anilin esetében gyök-gyök kapcsolódású dimerizáció történik aprotikus N,N-dimetil-formamid közegben.

Elektrokémiailag előállított gyökök vizsgálatára szintén alkalmas módszer az elektrokémia elektron spin rezonancia, ahol egy csőelektródról távozó paramágneses gyököket lehet detektálni. Korábbi ESR vizsgálatokban Liu kevés mechanisztikus információt tudott levonni szubsztituált anilinek elektrooxidációja során képződött gyökkation vizsgálataiból [38]. A para-amino-difenil-amin gyökkationjának hiperfinom csatolási állandóit Male és Allendorfer közölték vizes oldatban [39]. Streeter és Compton ESR és voltammetriás felvételekkel és azok szimulációjával szintén bizonyította a p-halogeno-anilinek gyök-gyök dimerizációs mechanizmusát [40].

II. CÉLKITŰZÉS

A kutatócsoport korábbi munkái alapján folytatni kívántuk a többszörösen szubsztituált illetve cloro- illetve bromo-anilinek vizsgálatait. Simon Péter és munkatársai meghatározták dimetil-formamid oldószerben a para-klór és para-bróm-anilin mechanizmusát

További érdekes kérdés maradt, hogy a három halogén szubsztituens induktív hatása milyen mértékben befolyásolja a képződő gyökök élettartamát, esetleg változtat-e a mechanizmuson.

Célkitűzésünk a 2,4- és a 2,4,6- di- és trihalogeno-anilinek elektrooxidációjának vizsgálata C. Amatore módszerével voltammetriás illetve CPC-HPLC módszerrel a makroelektrolízis időskálájában. Célunk felderíteni hogy a bevezetőben részletesen tárgyalt Bacon-Adams mechanizmus szerint képződő halogenid ionok és a megfelelő sav-bázsi tulajdonságok hogyan módosítják a különböző technikákkal mérhető bruttó elektronszámváltozást.

Az irodalomban található diagnosztikai kritériumok alapján meg kívánjuk határozni az elektrodimerizáció pontos mechanizmusát.

Gyors voltammetriás mérésekkel a felállított mechanizmus alapján igazolni kívánjuk a rövid életű gyökkation létét, mely az oxidáció közvetlen, de csak átmeneti terméke. Gyors CV és LSV felvételekkel ki szeretnénk számítani az elektrokémiai reakció termodinamikai és reakciókinetikai paramétereit.

A felállított mechanizmust és a mechanizmus alapján számolt mennyiségeket, számítógépes szimulációval szeretnénk ellenőrizni illetve megerősíteni.

III. Alkalmazott kísérleti módszerek

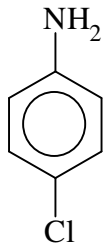
III.1. Bevezető

A kutatócsoport korábbi munkái alapján folytatni kívántuk a többszörösen szubsztituált illetve kloro- illetve bromo-anilinek vizsgálatait. Simon Péter méréseihez DMF oldószert és arany mikroelektrodot használt. (Napjainkban az ultramikro-elektrod elnevezést csak 1 μm átmérő alatti elektrodokra használjuk.) Kísérleteinkben visszatértünk az acetonitril oldószerhez, mivel a korábban kifogásolt másodlagos CV csúcs nem jelent meg a dihalogeno-anilinek vizsgálataiban során.

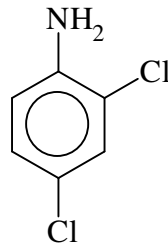
Az arany elektrodon ugyan nagyobb áramcsúcsokat tapasztaltunk a platinához képest, de azok kevésbé voltak reprodukálhatóak, jóval nehezebb volt a felület megújítása, mint a platina esetén. Mivel az arany elektrodon alacsonyabb potenciálon tapasztaltuk az úgynevezett záróáramot, ezért a többszörösen halogénezett anilinek esetén az alkalmazható potenciálablak szűknek bizonyult a vizsgálatok megbízható kivitelezéséhez. A feltételezett mechanizmus alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a leszakadó halogenid-ion és az alkalmazott magas oxidációs potenciál együttes hatása nem kívánatos változást okozhat az arany-elektrod felületén. Ennek igazolására nem végeztünk vizsgálatot, hanem először platina elektrodon kezdtük el a mechanizmus felderítését.

Méréseink során az elektrod felületét mechanikusan, 0,05 μm -es γ -alox-on polírozva újítottuk meg, ami a jóval puhább arany elektrod esetében jelentősen csökkentette annak élettartamát is, ugyanis hosszabb idő után, valószínűleg a felület homorodása miatt a korábbi CV felvételek nem voltak megismételhetőek. A polírozás után az elektrodot acetonitrilben ultrahanggal tisztítottuk meg az esetlegesen az elektrod felületen maradt alox és víznyomoktól.

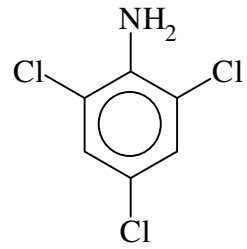
III.2 A vizsgált anyagok és rövidítések:



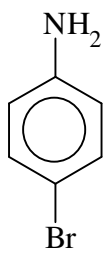
4-klór-anilin



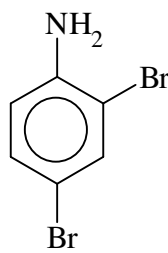
2,4-diklór-anilin



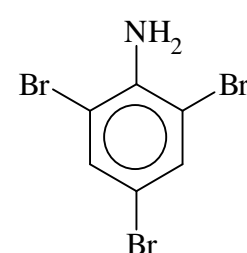
2,4,6-triklór-anilin



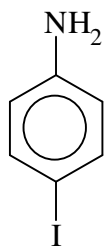
4-bróm-anilin



2,4-dibróm-anilin



2,4,6-tribróm-anilin



4-jód-anilin

III.3 A vizsgálataim során alkalmazott módszerek leírása

III.3.1. Elektrokémiai vizsgálatok mikroelektrodokon

A nyolcvanas években a néhány tíz μm -es átmérőjű ún. ultramikroelektrodok megjelenése a voltammetria további fejlődését segítette elő. A kilencvenes évek végére már elterjedtek az 1 μm átmérő alatti elektrodok, ami szükségessé tette a további megkülönböztetést.

Az elektrolízises technikák fejlődése során érdemes volt különbséget tenni az elektrolízis mértéke alapján. Szemben például a potenciometriával vagy a konduktometriával, ahol a mérendő komponensben kémiai változás nem történik, az elektrolízis a mérendő anyagot fogyasztó analízis. Ennek ellenére az elektrolízises technikák többsége esetén ez nem befolyásolja minta tömbfázisbeli koncentrációját, ezért ezeket a módszereket mikroelektrolízises technikáknak nevezték el, szemben a teljes elektrolízissel, mint a coulombmetriás módszerek, makro-technikáknak nevezték. Ennek megfelelően alakult ki az elektrodok elnevezése is, tehát a makro-elektrolízises módszerekhez használt nagy felületű elektrodokat makro-elektrodoknak, a mikro-technikákét pedig mikroelektrodoknak, annak ellenére, hogy ezek akár a cm^2 -es méretet is elérték. Az ultramikro-elektrod elnevezést az indukálta, hogy a voltammetriás módszerekben új és előnyös jelenségek jelentkeztek. (Ultra ~ v_{min} túl, felül, tovább) Javult az elektrod polarizálhatósága, mivel csökkent a kondenzátor töltőáram, csökkent az ún. iR veszteség, és a tranziens CV görbe lassú polarizációsebességnél szigmoid görbévé alakult. A későbbi szubmikronos ultramikro-elektrodokat már nehézkessé vált elnevezni, ezért az eddigi ultramikroelektrodokat visszasorolták a mikroelektrodok közé, és az újabb típusokat nevezik ultramikroelektrodnak.

A IUPAC ajánlás szerint mikroelektrodoknak azokat az elektrodokat nevezik, amelyek mérete összemérhető, vagy inkább kisebb, mint a körülötte kialakuló diffúziós profil dimenziói [41].

III.3.2. Voltammetriás mérések:

Ezzel a módszerrel a mikroelektrolízis időtartamában keletkezett anyag elektrokémiai viselkedését tanulmányoztam. Ciklikus voltammetriás mérések segítségével határoztam meg az ellenőrzött potenciálú coulombmetriás mérések során beállítandó potenciált.

A méréseket a Bioanalytical System (BAS) Electrochemical Analyser System 100 B/W típusú készülékkel végeztem.

A gyors CV mérésekhez használt potenciosztát a párizsi Ecole Normale de Superieure kémia tanszékén készült, és amit Christian Amatore bocsátott rendelkezésünkre. A készüléket egy Elchema (USA) Model FG-206 típusú függvénygenerátorral vezéltem. A mért jelet előerősítés és egy áram-feszültség konverter után kapcsolt HP 54600 típusú digitális oszcilloszkóppal rögzítettem, majd az adatokat számítógépen tároltam. A két időfüggő adatsorból saját program segítségével készítettem el a szükséges áram-potenciál függvényeket.

Munkaelektrod:

Elektronszám változás meghatározásához:

- 10 μm átmérőjű Pt mikroelektrod (BAS),
- mm átmérőjű Au RDE elektrod (BAS)

Kinetikai vizsgálatokhoz alacsony polarizációsebességhez:

- 1,6 mm átmérőjű Pt korongelektrod

Segédelektrod:

- 1 cm^2 névleges felületű Pt szál,

Referenciaelektrod:

- 10^{-2} M Ag^+/Ag kettős sóhidas elektrod, amelynek külső sóhídját acetonitriles LiClO_4 oldattal (10^{-1} M) töltöttük meg.

A munkaelektrodot 0,05 μm -es γ -alox polírozó vizes szuszpenzióval (Buhler gyártmány) políroztuk, majd az elektrod felületét acetonitriles mosogatás után 1 perces ultrahangos tisztítással kezeltük.

III.3.3. Potenciometriás mérések:

A potenciometriás titrálásokat a saját készítésű meredekségvezérelt titrátor programmal végeztük. A pH-mérő illesztését egy Intel 5550 alapú illesztőkártya segítségével sikerült megoldani. Számítógéphez illesztett digitális pH-mérő: Radelkis OP 208/1. Automata buretta: Schott Gerate T80/20, 20 ml össztérfogatú, 0,01 ml adagolási felbontású készülék.

Indikátorelektrod:

- Tacussel MeCN B10 üvegelektrod

Referenciaelektrod:

- Tacussel XR 380, kettős sóhidas elsőfajú Ag/Ag+ 10⁻² M acetonitril oldatban. A külső sóhídnak a voltametriás méréseknél alkalmazott alapelektrolitot alkalmaztam, 0,1 M-os LiClO₄ acetonitril oldattal

A mérőoldat vízmentes 0,1 M-os HClO₄ acetonitriles oldat volt, amit 1M-os jégecetes HClO₄-oldatból hígítottam közvetlenül a mérések előtt, majd KH-ftaláttal faktoroztam. A titrálásokat csiszolatos, légmentesen zárt titrálólombikban végeztem.

Az üvegelektrodot Chantooni és Kolthoff [42] által javasolt módon, öt féle pikrinsav – tetrabutyl-ammónium-pikrát pufferrel kalibráltam. A halogeno-anilinek 0,01 M-os alapelektrolitos oldatait titráltam. A mérésekhez 40 cm³ törzsoldatot használtam.

1. táblázat. Kalibráló pufferek acetonitril oldószerben

| pH | c(pikrinsav) / M | c(TBA-pikrát) / M |
|-----------|-------------------------|--------------------------|
| 12,2 | 0,01 | 0,2 |
| 10,8 | 0,2 | 0,18 |
| 10,2 | 0,8 | 0,14 |
| 9,6 | 0,8 | 0,05 |

III.3.3. Ellenőrzött potenciálon végzett coulombmetria

A makroelektrolízis módszerrel a termékek előállítására és azok mennyiségi meghatározására volt a cél.

Munkaelektrod:

- cca. 10 cm² (m = 14,62g) névleges felületű Pt háló

Referencia-elektrod:

- Tacussel RDJ 10 típusú kettős sóhidas elsőfajú 10⁻² M Ag⁺/Ag acetonitriles referencia elektrod, amelynek külső sóhídját acetonitriles LiClO₄ oldattal (10⁻¹ M) töltöttük meg.

Segédelektrod:

- 1 cm² névleges felületű Pt szál,

Elektrolizáló cella:

- Radelkis H-cella: mintatér 25 ml, segédelektrodtér 10 ml, G-2 porozitású üvegfrittel elválasztva

A méréseket a BAS Electrochemical Analyser System 100 B/W típusú készülékhez csatlakoztatott BAS PWR 3 típusú potenciosztáttal végeztem el. A mérések alatt Linde nagytisztaságú nitrogén gázzal oxigénmentesítettük a mintát. Mérések között mind a segéd és munkaelektrodokat gázlágon történő izzítással regeneráltam.

III.3.5. Folyadékkromatográfias mérések

Az eluens pontos összetétele a vizsgálni kívánt anyagtól függően változott. Kezdetben metanol/víz elegyet használtam, majd később acetonitril/víz keverékre cseréltem le. Minden esetben tartalmazott vezetősót az elektrokémiai detektor miatt.

UV-detektor: Labor MIM UV-DETECTOR 308 típusú készülék.

Pumpa: GILSON 305

Oszlop: BST RUTIN 10 C18 BD

Injektor: Rheodyne 7125 tip., injektálási térfogat: 20 µl

Az oldatok készítéséről:

Munkám során a vizsgált vegyületek acetonitriles oldatát használtam 10^{-3} mol/dm³-es, illetve $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³-es koncentrációban. Az alkalmazott alapoldat 10^{-1} mol/dm³ koncentrációjú acetonitriles LiClO₄ oldat volt. A coulombmetriás mérések előtt az oldatokat N₂ bevezetésével oxigénmentesítettem.

A vizsgálatokhoz felhasznált vegyszerek:

| | |
|------------------------|---|
| 4-chloroaniline | ALDRICH, 98%, FG 127,57 Cat.No.:C 2,241-5 |
| 2,4-dichloroaniline | FLUKA , >99%, Mr = 162,02 Cat.No.: 35170 |
| 2,4,6-trichloroaniline | ALDRICH, 97%, FW 196,46 Cat.No.: 14, 571-8 |
| 4-bromoaniline | ALDRICH, 97%, FW 172,03 Cat.No.: 10, 090-0 |
| 2,4-dibromoaniline | ALDRICH, 98%, FW 250,93 Cat.No.: D 3,840-5 |
| 2,4,6-tribromoaniline | FLUKA, >99%, Mr = 329,83 Cat.No.: 90713 |
| 4-iodoaniline | ALDRICH, 98%, FW 219,03 Cat.No.: 12,936-4 |
| Acetonitrile FAR UV | Fisher Scientific International Company, Code Number: A / 0627 / 17 |

III.4. A vizsgálataim során alkalmazott összetett módszerek leírása

III.4.1. Az elektronszám-változás meghatározása EC* mechanizmus esetén

Elektrokémiai kinetikai vizsgálatok során egyszerre több olyan ismeretlen változót kell meghatározni, amelyek hasonló viselkedést mutatnak különböző metodikák esetén. A paraméterek nagy korrelációja miatt nem nyújt kielégítő segítséget a mérések szimulációja sem. Így a kiindulási vizsgálatokban a legnagyobb nehézséget az effektív elektronfogyasztás és az elektroaktív komponens diffúziós állandójának a meghatározása a legnehezebb feladat [43,44,45,46,47].

Ilyen esetekben gyakran segítségünkre lehet a makroelektrolízis során felhasznált töltésmennyiség meghatározása, amit nem befolyásol a mérendő anyag diffúziós állandója, de C. Amatore összefoglalójában [48] rámutat olyan esetekre, ahol a preparatív elektrolízis eredménye nem elegendő.

Gyakran alkalmazott módszer a kalibrációs technika, ahol a vizsgált komponens mellett olyan belső standard-ot használnak, amelynek ismert az elektron sztöchiometriája, oldószer kölcsönhatása várhatóan hasonló az ismeretlenéhez, ezért a diffúziós együtthatójuk is hasonló lehet. Így az elektród effektív felületétől függetlenül a két komponens áramarányai alapján az elektronszám változás meghatározható. A módszer hátránya, hogy sikere a helyes választáson múlik és nem használható elég általánosan.

Az elektrokémiai technikára általánosságban a következő összefüggést találjuk a megfelelő karakterisztikus időpontban:

$$i_{(T_c)} = n_{(T_c)}^{\eta} D^d F A c^o h_{(T_c)} \quad (11)$$

A h_{T_c} faktor függ a mérési módszertől valamint a karakterisztikus időtől, és ami egy adott mérés esetén szintén adott érték. Ezek után, ha két különböző módszer esetén η és d kitevők eltérnek, az n és D értékei kiszámíthatóak. Természetesen n alatt, az n_{app} , mint látszólagos elektronszámváltozást értünk, amit egy bruttó folyamatra határozunk meg.

2. táblázat. Különböző módszerekhez tartozó áramfüggvények és karakterisztikus idők.

| Módszer | Karakterisztikus idő (T_c) | áramfüggvény |
|--------------------------|--------------------------------------|---|
| <i>Tranziens:</i> | | |
| LSV | $T_c = \frac{RT}{Fv}$ | $i^p = n_{(T_c)} D^{1/2} f_{FAc^o} T_c^{-1/2}$ |
| Chronoamperometria | $T_c = \Theta$ | $i = n_{(T_c)} D^{1/2} F_{Ac^o} (\pi T_c)^{-1/2}$ |
| <i>Steady state:</i> | | |
| Korong mikroelektrod | $T_c = \frac{r_0^2}{D}$ | $i^{\lim} = n_{(T_c)} D^{1/2} 4F_{Ac^o} r_0$ |
| Forgatott korongelektrod | $T_c = \frac{1}{g_\omega^2 D^{1/3}}$ | $i^{\lim} = n_{(T_c)} D^{2/3} F_{Ac^o} g_\omega$ |

A további számításokhoz alakítsuk át a (11) egyenletet.

$$a_1 = n^{\eta_1} D^{d_1} = \frac{i_1}{F_{Ac^o} h_{1(T_c)}} \quad (12)$$

és

$$a_2 = n^{\eta_2} D^{d_2} = \frac{i_2}{F_{Ac^o} h_{1(T_c)}}. \quad (13)$$

Amikor $(\eta_1, d_1) \neq (\eta_2, d_2)$, két egymástól független egyenletből meghatározható n és D abszolút értéke:

$$D = \left(\frac{a_1^{\eta_1}}{a_2^{\eta_2}} \right)^{\frac{1}{d_1 \eta_2 - d_2 \eta_1}} \quad (14)$$

és

$$n = \left(\frac{a_1^{d_1}}{a_2^{d_2}} \right)^{\frac{1}{d_1 \eta_2 - d_2 \eta_1}} \quad (15)$$

A módszer hátránya, hogy amennyiben n értéke nem független a karakterisztikus időtől, annak meghatározása alapos vizsgálatot igényel, valamint csak olyan módszer választható, ahol a (11) egyenletből $h_{(T_c)}$ függvény ismert.

Kronoamperometria és az úgynevezett steady state módszerek esetén, amint a () táblázatban látható, a $h_{(T_c)}$ függvény független az elektródon történő mechanizmustól. Azonban a ciklikus voltammetriás egyenletben szerepel egy f mechanizmus-függő faktor, ami valószínűleg a karakterisztikus időtől változhat.

A karakterisztikus idő értelme: a vizsgált részecske áthaladási ideje az adott módszer által kialakított diffúziós rétegen. Ezt az anyagtranszportra és a kinetikára felírható dimenziótlan parciális differenciál egyenletrendszer megoldásával kaphatjuk meg.

Megállapítható, hogy tranziens módszerek esetén T_c független a diffúziós együtthatótól, ...

Ezek alapján a T_c értékre becslést kell végeznünk, amihez a diffúziós együttható közelítésével tehetünk meg. Voltammetriás módszer esetén a pásztázási sebesség enyhe változtatásával, vagy potenciállépéses kronoamperometria esetén T változtatásával T_c iteratíván meghatározható.

3. táblázat. n és D meghatározására alkalmas függvénypárosítások

| | a_{disk} | a_{RDE} |
|-----------------|--|--|
| $a_{tranziens}$ | $n = \frac{a_{tranziens}^2}{a_{disk}}$ $D = \left(\frac{a_{disk}}{a_{tranziens}} \right)^2$ | $n = \frac{a_{tranziens}^4}{a_{RDE}^3}$ $D = \left(\frac{a_{RDE}}{a_{tranziens}} \right)^6$ |
| a_{disk} | - | $n = \frac{a_{RDE}^3}{a_{disk}^2}$ $D = \left(\frac{a_{disk}}{a_{RDE}} \right)^3$ |

Voltammetria esetén:

$$a_{tranziens} = \frac{i^P}{fFAc^0 \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}} \quad (16)$$

Kronoamperometria esetén:

$$a_{\text{tranzienz}} = i(\theta) \frac{(\pi\theta)^{1/2}}{FAc^0} \quad (17)$$

Steady state esetén:

$$a_{\text{disk}} = \frac{(i^{\text{lim}})_{\text{disk}}}{4Fc^0r_0} \quad (18)$$

Forgatott korong esetén:

$$a_{\text{RDE}} = \frac{(i^{\text{lim}})_{\text{RDE}}}{0.620FAc^0\omega^{1/2}\nu^{-1/6}} \quad (19)$$

A meghatározás hibája különböző n és D értékeire elsősorban a választott módszerpárosítástól függ. Továbbá érdemes a (11) egyenletben szereplő elektródfelület értékét belső standard mérésével kiküszöbölni. Mechanisztikus problémák elkerülésének érdekében oxidációs reakció vizsgálatához ajánlott például az antracén redukciós függvénye, vagy redukció esetén a ferrocén oxidációs függvénye. Ha a méréseinket külön-külön végezzük, akkor természetesen a referenciául választott anyag lehet azonos irányú függvényű is.

Az eddigiekben tárgyaltak során feltételeztük, hogy olyan elektrokémiai folyamatokat vizsgálunk, ahol a többelektronos folyamatok egymást követő egyelektronos heterogén töltésátlépéssel és kapcsolt homogénfázisú kémiai reakcióval történnek.

III.4.2. Protonálódási állandók meghatározása potenciometriás titrálások segítségével

A potenciometriás méréseket saját készítésű nemlineáris paraméterbecslő programmal végeztem. A programot Java programozási nyelven készítettem, amihez egy szabadon hozzáférhető fejlesztői rendszert tett közzé a Sun Microsystems.

Az ekvivalenciapontok meghatározása a titrálási görbe inflexiós pontjainak megállapításával történik. Ezt a program simító köbös spline függvény első deriváltjának lokális maximumainak, vagy lúg sav mérőoldattal való titrálásakor minimumainak keresésével végzi.

A protonálódási állandók számítását nemlineáris paraméterbecsléssel végzi a program az alábbi módon. Az eljárás lényege, hogy az (x_i, y_i) mérési pontokra a $y=f(x)$ függvényt olyan paraméterekkel illesszük, amelyek minimalizálják a

$$Q = \sum_{i=1}^m w_i (y_i - f(x_i))^2 \quad (18)$$

eltérésnégyzet-összeg függvényt. A w_i az ún. súlyfaktor, amelyet, ha úgy választunk meg, hogy arányos legyen minden egyes mérési pontban a $1/s^2(y_i)$ -tel, az i -edik mérésből eredő szórásnégyzet reciprokával, akkor a minimális varianciájú torzítatlan becslést kapjuk. Az illesztett függvény a következő alakú:

$$T_H - T_{OH} - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} - \sum_{i=1}^{NL} \bar{n}_i T_i = 0 \quad (19)$$

ahol:

| | |
|----------|--------------------------------|
| T_H | összes proton koncentráció |
| T_{OH} | összes lúg koncentráció |
| H^+ | egyensúlyi proton koncentráció |
| K_w | vízionszorzat |
| NL | ligandumok száma |
| n_i | Bjerrum-függvény |

T_i az i -edik ligandum bemérési koncentrációja

A Bjerrum-függvény a következő alakú:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i\beta_i [H^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [H^+]^i} \quad (20)$$

$[H^+]$ egyensúlyi proton koncentráció

β_i i -edik kumulatív protonálódási állandó

Az illesztett függvény független változója az adagolt mérőoldat, ami alapján iterációval numerikusan határozható meg az egyensúlyi proton koncentráció.

III.4.3. Elektrokémiai szimulációs szoftverek

Az utóbbi években számos elektrokémiai szimulációs csomag jelent meg, amelyek többsége FD módszeren alapszik. Manapság már nélkülözhetetlen, hogy a program több térbeli dimenzióra végezze a számításokat, illetve vegye figyelembe a migrációs tényezőt is. Az egy dimenziós anyagtranszport területén a legelismertebb az ELSIM nevű program, melynek előnye az anyagmérleget megadó PDE-kre fejlesztett ún. „elektrokémiai szimulációs programnyelv”. A munkacsoportban is használt DigiSim(tm) a legsokoldalúbb szimulátor, mert amellett, hogy kezeli a hemiszférikus diffúziós profilt, szintén általánosan is alkalmazható homogén és heterogén fázisú mechanizmusok kezelésére FIFD blokk faktorizációs módszerrel. A szoftver előnye, hogy a BAS mérőkészülék adatfájljait (mérési adatokat és módszer paraméterek) egyaránt tudja kezelni, és paraméterbecsléssel illeszteni is.

4. táblázat. Néhány elektrokémiai szimulátor

| | |
|--|---|
| SIMULA (Sánchez et al.) [49] | Crank-Nicolson CV szimulátor 5 mechanizmussal |
| CONDESIM(EG&G) [50] | FD szimuláció 15 reakciósémával |
| DigiSim(tm) (Rudolph, Reddy & Feldberg) [51] Bioanalytical Systems | CV szimuláció planáris, hemiszférikus, hengeres, forgatott korong elektródokon. Rudolph FIFD algoritmus. |
| EASI:CVSIM/CASIM (Spieser) [52] (Technical S/W Distributors) | CV és kronoamperometriás szimulátor ortogonális kollokációs módszerrel, 32 mechanizmussal |
| GPS-CV (Gosser) [53] | CV explicit FD negyed rendű Runge-Kutta integrálással és exponenciális kiterjedő hálóval |
| ESP 2.3 (Nervi) | CV CA és pulzus technikák csepegő higany elektródon és korong elektródon. Negyed rendű Runge-Kutta integrálással és exponenciális kiterjedő hálóval. Általános mechanizmus kezelése |
| | |

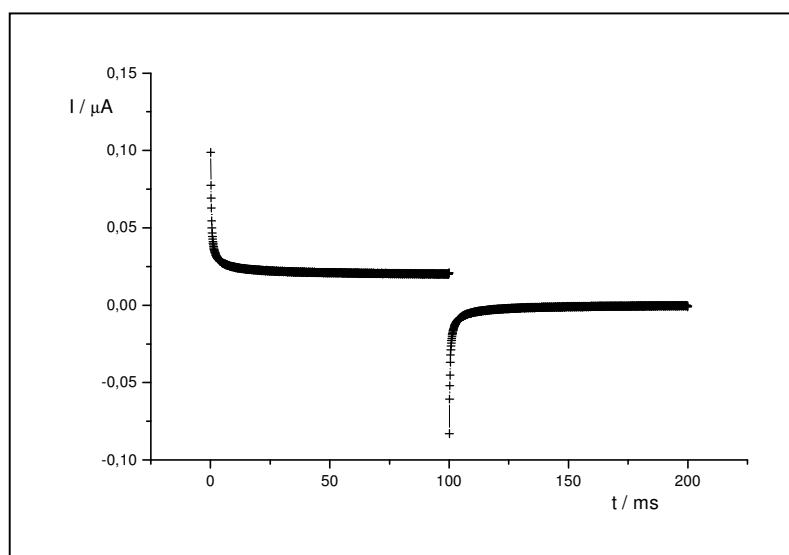
| | |
|--|--|
| ELSIM 3 (Technical Software Distributors) Bieniasz [54] | Általános mechanizmus, komplexképződés, adszorpció. „Elektrokémiai szimulációs nyelv” fejlesztésével. |
| Verbrugge & Gu [55] | 1D és 2D tranziens módszerekre, diffúziós és migrációs anyagtranszporttal, de nem számol homogén kinetikát. |
| (He and Chen) [56] | CV szimulátor FD-módszerrel |
| (Villa and Chapman) [57] | Fortran paraméterbecslő program LSV-re |
| TRANSIENT (Kolar) [58] | Crank-Nicolson FD módszer, felhasználói program modulok fejlesztetősége |
| Polar (Huang and Hibbert) [59] | LSV, CV pulzus és derivatív voltammetria planáris, hemiszférikus és hengeres elektródokra 12 mechanizmussal. |

IV. Mérési eredmények és kiértékelésük

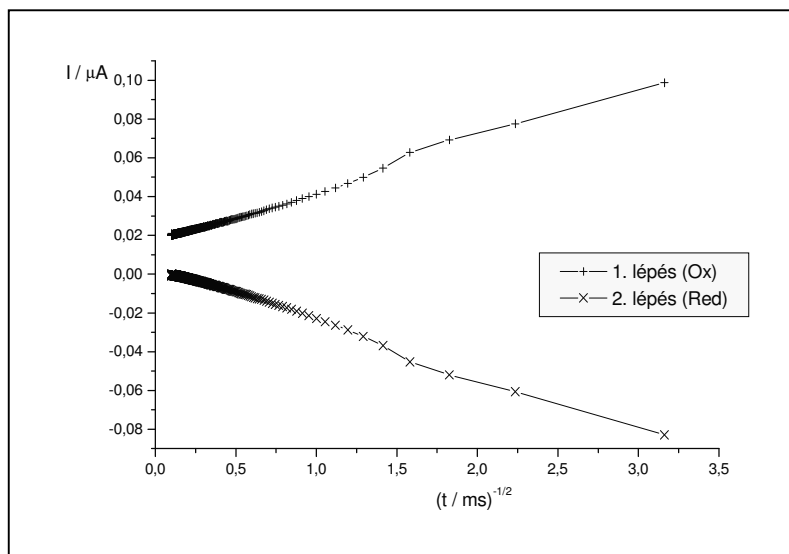
VI.1. Az elektronszámváltozásának meghatározása ferrocén – jodid rendszer esetére mikroelektródon

A vizsgálatok megbízhatóságának eldöntésére nem elegendő egy ismert referenciaanyag, mert úgymond aktív része a számításoknak. (Az előzőekben kifejtett egyenletek figyelembevételével úgy is felfogható a referenciaanyag, mint az elektródfelület meghatározására szolgáló kalibráló anyag.) Az összehasonlító mérésekhez kézenfekvően adódott a vizsgált folyamatok melléktermékeként jelentkező jód-jodid ion elektrokémiai reakciója. A halogenidek oxidációjának érdekessége, hogy sajátion komplexképző hatása is jelentkezik a voltammetriás felvételeken (ábrahiv.), ezért érdekes kérdés, hogy homogén fázisú kémiai reakció esetén is használható-e a módszer.

Első lépésként minden anyagra megvizsgáltam az áramfüggvények koncentrációtól való linearitását. A kronoamperometria esetében a kiértékeléshez nem egy adott időpontban mérhető áramértéket használtam, hanem egy megfelelően kiválasztott időtartományban végzett linearizált értéket, vagyis az időtengely $t^{-1/2}$ értékre transzformált függvényének a meredekségét.



3. ábra. $2 \cdot 10^{-3}$ M ferrocén potenciállépéses CA felvétele acetonnitril oldószerben



4. ábra. $2 \cdot 10^{-3}$ M ferrocén potenciállépés CA felvételének linearizációja

Az így kapott origón átmenő egyenesekre a következő értékeket kaptam ferrocén-jodid rendszerre:

$$i_{LSV} = G_{LSV}(n, D, r)C_0 \quad (21)$$

$$h_{CA} = H_{CA}(n, D, A)C_0. \quad (22)$$

5. táblázat. Ferrocén – TBAI vizsgálatának részeredményei

| Paraméter | Értéke | s | δ |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| $H_{CA}(TBAI)$ | $4,993 \cdot 10^{-6}$ | $3,42 \cdot 10^{-8}$ | $7,74 \cdot 10^{-3}$ |
| $G_{LSV}(TBAI)$ | $4,068 \cdot 10^{-6}$ | $1,31 \cdot 10^{-8}$ | $2,87 \cdot 10^{-3}$ |
| $H_{CA}(\text{ferrocén})$ | $5,371 \cdot 10^{-6}$ | $6,62 \cdot 10^{-8}$ | $1,23 \cdot 10^{-2}$ |
| $G_{LSV}(\text{ferrocén})$ | $4,801 \cdot 10^{-6}$ | $4,89 \cdot 10^{-9}$ | $1,02 \cdot 10^{-3}$ |

A meghatározott meredekség értékek hányadosaiként kapjuk a kívánt paramétereket, hibájukat pedig a relatív szórásuk összegeként:

$$A = \frac{H_{TBAI}}{H_{\text{ferrocén}}} = \frac{n_{\Gamma^-} D_{\Gamma^-}^{1/2}}{n_{\text{ferrocén}} D_{\text{ferrocén}}^{1/2}}, \quad \delta_A = \delta_{H_{TBAI}} + \delta_{H_{\text{ferrocén}}} \quad (23)$$

$$B = \frac{G_{\text{TBAI}}}{G_{\text{ferrocén}}} = \frac{n_{\text{I}^-} D_{\text{I}^-}}{n_{\text{ferrocén}} D_{\text{ferrocén}}} , \quad \delta_A = \delta_{G_{\text{TBAI}}} + \delta_{G_{\text{ferrocén}}} \quad (24)$$

Melyek rendezéséből adódnak:

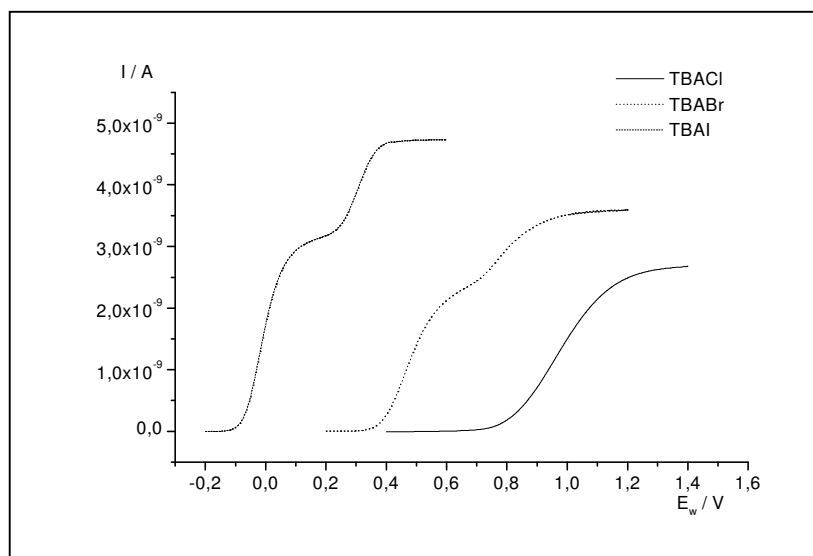
$$\left(\frac{B}{A}\right)^2 = \frac{D_{\text{I}^-}}{D_{\text{ferrocén}}} , \quad \delta_D = 2(\delta_A + \delta_B) \quad (25)$$

$$\frac{A^2}{B} = \frac{n_{\text{I}^-}}{n_{\text{ferrocén}}} , \quad \delta_n = 2\delta_A + \delta_B \quad (26)$$

Az egy elektronnal oxidálható ferrocén diffúziós együtthatójának ismeretében jó megbízhatósággal megkaptuk a jodidion diffúziós együtthatóját, ami ($D = 1,58 \cdot 10^{-5} \pm 7,57 \cdot 10^{-7}$) értéknek adódott, valamint sikerült igazolni az egyelektronos oxidációt a maximális határáram potenciálján végzett LSV és CA mérésekből ($n = 1,02 \pm 0,05$).

Amint már említettük, a Bacon-Adams mechanizmus szerint a para helyzetű szubsztituens ledobódik, ezért szükséges azt is vizsgálni, hogy a távozó halogenid anion az oxidáció potenciálján hogyan viselkedik.

Az (5). ábrán bemutatnánk a megfelelő tetrabutil-ammonium-halogenidek acetonnitriles 10^{-3} mol/dm^3 koncentrációjú oldatának lineáris pásztázó voltammetriás görbéit (LSV). A mérések $10 \mu\text{m}$ átmérőjű Pt mikroelektrodon készültek.



5.ábra. TBA-halogenidek LSV görbéi acetonnitril oldószerben 25 mV/s polarizációsebességgel felvéve

Jól látható a TBABr és a TBAI esetében a két oxidációs lépcső körülbelül 2:1 diffúziós határáram aránnyal rendelkezik. A halogenidek voltammetriás viselkedésének a magyarázatát az alábbi két egyenlet adja meg:

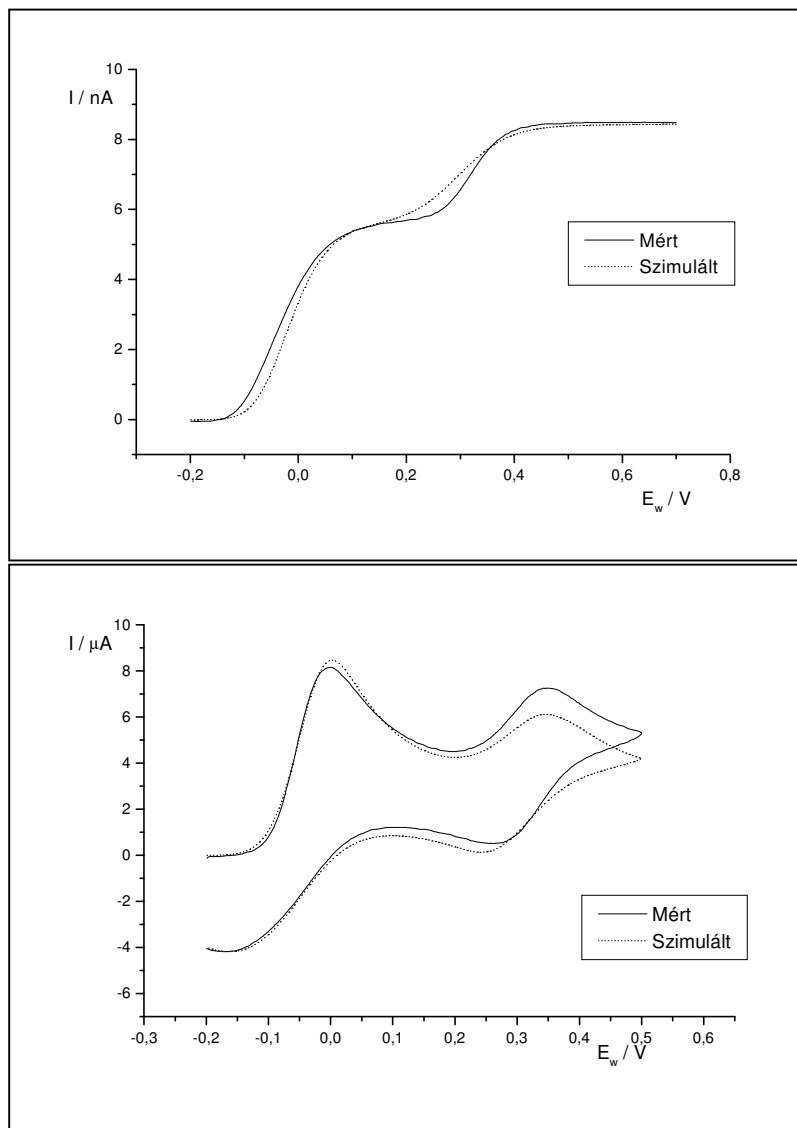


A TBA-halogenidek esetében könnyen kivitelezhető a teljes makroelektrolízis, amivel közvetlenül is megkapható a bruttó elektronszámváltozás. A klorid, bromid és a jodid ionok preparatív oxidációja acetonitril oldószerben elemi halogént eredményez, $n=1$, bár elvileg feltételezhető lenne $X^- \Rightarrow X_2 \Rightarrow X^+$ kétlépéses oxidáció is ami esetén $n = 2$ értéket kaptunk volna. A mért egyelektronos oxidáció alapján MeCN oldószerben bromid illetve jodidionok esetében a két lépcsőben történő oxidáció a fenti két koordinációs vegyület képződésével járó egyenlettel jellemezhető [60].

A trihalogenid komplex képződése, a reakciórétegben rendelkezésre álló jodidionok mennyiségének megfelelően csökkenti az első egyenletnek megfelelő halogénképződés redoxipotenciálját, s emiatt hasad fel a halogenidek oxidációja két reverzibilis lépcsőre. A kloridion esetében, egyetlen lépésben az első egyenletnek megfelelően képződik a Cl_2 az anód felületén, míg a jodid ill. bromid esetében az első lépcsőben a trihalogenid-ion képződés játszódik le, majd a halogénképződés a kizárólagos a második lépcsőben, amikor már nincs halogenid-ion az elektród felületén kialakult reakciórétegben. Ez a jelenség ad magyarázatot a jodid és a bromid két lépcsőjének a 2:1 arányú határáramára is.

A fentiekben vázolt mechanizmus további vizsgálataihoz megpróbáltuk elvégezni annak számítógépes szimulációját is. A tetrabutil-ammónium-jodid elektrokémiai oxidációjának szimulációjához az alábbi egyenleteket adtuk meg:





6. ábra. TBAI mért és szimulált CV görbái 10 µm és 1,6 mm átmérőjű platina elektródon acetonitril oldószerben.

6. táblázat. TBAI voltammetriás görbéinek szimulációiból kapott értékek.

| Paraméter | Értéke | Konfidencia intervalluma (68%) |
|-----------------------------|----------------------|--|
| E_0 (V) | 0,15 | |
| α | 0,35 | [0,31 – 0,39] |
| k_s (cm s ⁻¹) | 0,91 | [0,51 – 1,31] |
| | | |
| $K_{\text{bróm}}$ | $1,19 \cdot 10^{-6}$ | $[1,82 \cdot 10^{-7} - 2,198 \cdot 10^{-6}]$ |
| K_{komplex} | $9,67 \cdot 10^{-6}$ | $[2,16 \cdot 10^{-6} - 1,718 \cdot 10^{-5}]$ |

| | | |
|---|----------------------|--|
| | | |
| $D(\Gamma) (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $1.61 \cdot 10^{-5}$ | |
| $D(\Gamma^\bullet) (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | |
| $D(\text{I}_3^-) (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | |
| $D(\text{I}_2) (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | |

A DigiSim szimulációs szoftver egyik hátránya, hogy csak egy vagy többelektronos elektródreakció, (vagyis $A = B + ne$; ahol $n \geq 1$) és csak első vagy másodrendű homogén fázisú kinetika adható meg. Emiatt az elemi bróm képződését csak az oldatban történő dimerizációként tudjuk felírni, vagyis a szimuláció erre vonatkozó részei nem fedik a fizikai valóságot, ugyanakkor elérhető, hogy numerikusan kielégítő eredményre jussunk. Ezt úgy próbáljuk elérni, hogy a dimerizáció sebességének ($k_1 = 1 \cdot 10^{14}$) olyan nagy értéket adunk, hogy a folyamat ne váljon diffúzió-kontrolláltá.

Hasonló eredményeket kaptak bromidionok vizsgálatára [61, 62].

7. táblázat. Vizsgált vegyületek és a hozzájuk tartozó bruttó n és D értékek

| Szubsztituens | 4-halogeno-anilinek | | 2,4-dihalogeno-anilinek | 2,4,6-trihalogeno-anilinek |
|---------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | Pt _{UME} | Au _{RDE} | Pt _{UME} | Pt _{UME} |
| Cl | 0.95 $7.8 \cdot 10^{-6}$ | 1,04 | 1.27 $6.5 \cdot 10^{-6}$ | 1.39 $5.6 \cdot 10^{-6}$ |
| Br | 1.07 $7.8 \cdot 10^{-6}$ | 1,05 | 1.29 $6.1 \cdot 10^{-6}$ | 1.65 $4.8 \cdot 10^{-6}$ |
| I | 1,20 $7.8 \cdot 10^{-6}$ | 1,04 | | |

A 7. táblázat összefoglalja a bruttó elektronszámváltozás értékek a voltammetriás időskálában mérve. Pt ultramikroelektrodon kronoamperometriás és ciklikus voltammetriás módszerrel, Au mikroelektrodon kronocoulombmetriás és ugyanezen elektrodon 600 – 6000 fordulat / perc forgatási sebességtartományban ciklikus voltammetriás módszerrel mért áramfüggvényekből számított értékek. A különböző fordulatszámoknál meghatározott n értékek nem mutattak tendenciát, ezért a megfelelő helyen csak egy értéket tüntettünk fel a táblázatban. A bruttó n érték meghatározáshoz mindkét esetben azonos koncentrációjú ferrocén oldatokat használtunk referenciaként.

IV.2. A CPC-vel előállított elektrooxidált halogenoanilinek HPLC vizsgálata:

A megfogalmazható cél kettős: nevezetesen a CPC-vel előállított elektrooxidált halogeno – anilinek termékeinek meghatározása, másrészt az ECE mechanizmus látszólagos n értékeinek meghatározása. Miután a voltammetriás időskálában történt n protolitikus egyensúlyok miatt nem minden esetben nyújt kielégítő eredményt., ezért a részleges preparatív CPC mérésekkel kívántuk kiküszöbölni a homogén fázisú zavaró reakciók hatását, és meghatározni az n látszólagos értékek. A komponensek mennyiségi meghatározására a folyadékkromatográfias módszert választottuk, így biztosítva az elválasztást, és a kiindulási anyag koncentráció csökkenésének követését.

A HPLC elválasztáshoz, ill. meghatározásokhoz megfelelő detektálási hullámhosszt és eluenst kellett találni.

Spektrofotométerrel felvettem a kiindulási, a 4-amino-4'-kloro-difenilamin, a 4-amino-4'-bromo-difenilamin oldatok, valamint az utóbbi két vegyület oxidált alakjának UV-spektrumát. Mivel a HPLC méréseknél használt UV-detektor csak egyetlen beállított hullámhosszon tudott mérni, olyan, az eluens által megengedett detektálási hullámhosszt kellett választani, amelyen minden anyag viszonylag nagy abszorbanciával rendelkezik. Választásunk 210 nm-re esett. Igaz, ezen a hullámhosszon a mérés nem specifikus, hiszen majdnem minden anyagnak van itt elnyelése, de minden általunk mérni kívánt komponens elég intenzív jelet ad.

Következő lépésként megfelelő eluenst kellett találni, amely segítségével alapvonal elválasztást lehetett elérni a HPLC felvételek során. a para-X-anilin származékok esetén az MeCN/H₂O 55/45, a di-X-anilin, illetve a tri-X-anilin vegyületek esetén az MeCN/H₂O 70/30 összetételű eluens mutatkozott hatékonyak az oxidációs termékek megfelelő elválasztással történő vizsgálatához. Az elektronszám változás nagyságát különböző oxidáltsági fokoknál határoztam meg.

A HPLC mérések eredményeinek számítása során felhasznált képlet:

$$n = Q / ((c_e - c) * V * F) \quad (32)$$

- Q: Az oxidáció során fogyott töltés
- c_e : a kiindulási anyag koncentrációja az eredeti oldatban
- c: a kiindulási anyag koncentrációja a parciálisan oxidált oldatban

- V: az oxidált oldat térfogata (jelen esetben 40 cm³)
- F: Faraday-állandó (96485 C/mol)

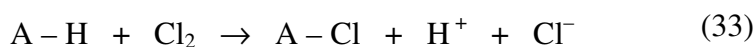
Korábbi vizsgálatainkból alapján megállapítottuk, hogy a kiindulási szubsztrát protonálódása miatt nem érhető el maradéktalan CPC konverzió. A 8. táblázat tartalmazza, hogy a maximálisan lehetséges töltést alkalmazva milyen konverzió érhető el az egyes halogeno – anilinekre.

8 táblázat: Az egyes halogeno – anilin származékok esetén a vizsgálandó anyag oxidáció után megmaradó mennyisége a kiindulási koncentráció százalékában kifejezve

| | Cl | Br | I |
|--------------------|---------|---------|---------|
| para – X anilinek | 50,71 % | 61,00 % | 62,98 % |
| di – X – anilinek | 24,16 % | 48,22 % | |
| tri – X – anilinek | 2,23 % | 8,16 % | |

A táblázatból látható, hogy az anilin különböző mértékben brómozott származékai kisebb mértékben oxidálhatók, mint a megfelelő klór-származék. Ugyanez a tendencia figyelhető meg a mono-szubsztituált vegyületektől a tri-szubsztituált származékok felé haladva, ahol már majdnem teljes oxidációt lehet elérni.

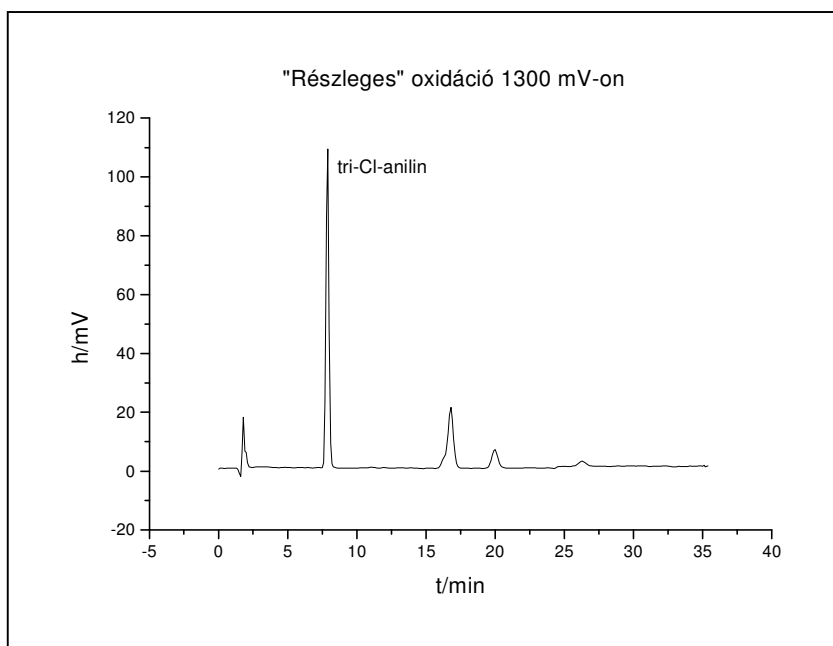
A fentiek figyelembe vételével vizsgálatunkat három molekulára koncentráltuk. Ezek a 2,4,6-triklór-, 2,4,6-tribróm- és 4-jódanilinek voltak, mivel a 2,4,6-triklór- és 2,4,6-tribrómanilinek esetében várhatjuk, hogy az elektrooxidáció teljes mértékben le fog zajlani, mivel utóbbiak aminocsoportja gyakorlatilag nem protonálható. Másrészt a kloridion illetve bromidion oxidációjával keletkező klór vagy bróm nem tudja megtámadni a kiindulási anyagot – tetra vagy magasabb halogénezettségű fokú terméket képezve – és így csökkenteni a szubsztrát mennyiségét. A termékek további halogéneződése, ami egyébként csak a triklór – anilin dimerjeinél figyelhető meg, kis konverzióánál elhanyagolható. Ugyanis ebben az esetben a következő mellékreakcióval kell számolni:



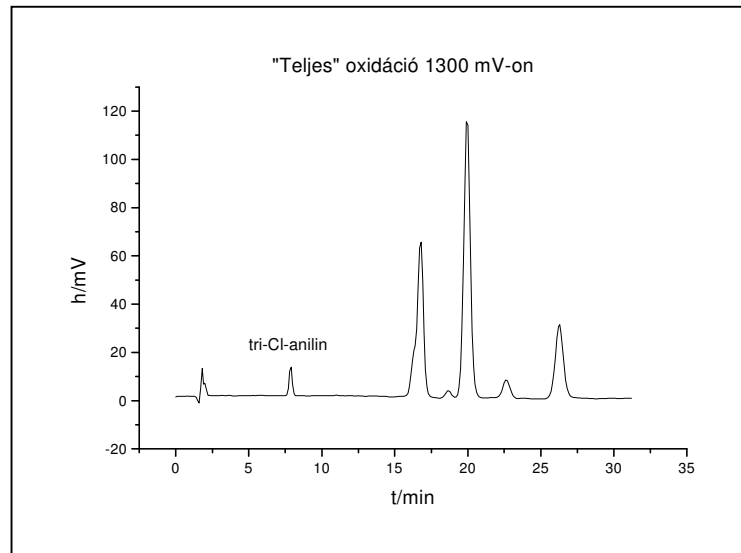
Ahol „A” lehet bármilyen termék, akár dimer vagy nagyobb egység is. A keletkező halogenid az oxidáció potenciálján viszont oxidálódni fog, növelve n értékét. Ha ez a reakció teljes mértékben lejátszódik, akkor könnyen belátható, hogy bruttó elektronszám változásra $n=2$ -t kell kapnunk. Azonban a „totális oxidáció” során is csak részlegesen megy végbe ez a folyamat.

A savtermelőedésnek csak a kloridion oxidációjára lehet hatása, de mind a két trihalogeno – anilinnél részleges, 10%-os és 25 %-os konverziót alkalmaztunk, hogy a hidrogénion esetleges oxidációt blokkoló hatását kiküszöböljük.

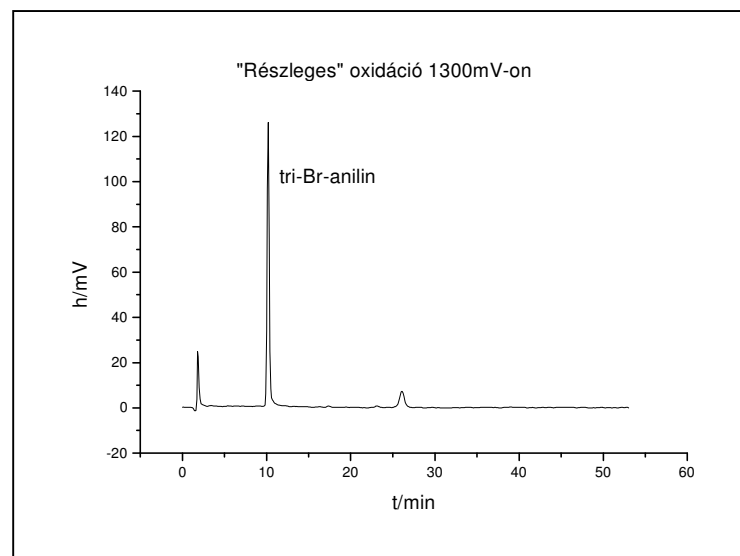
A 4-jódanilin esetében ugyan az elektrokémiai reakció nem lesz kvantitatív, de a keletkező jód az aromás gyűrűt nem fogja megtámadni. Ezért a részelektrolízisek töltésadataiból számoltuk ki a bruttó elektronszám változást. 10 %-os és 25 %-os oxidáltsági foknál mintát vettünk a reakcióelegyből és abból számoltuk ki az n értéket, mert itt várhatjuk, hogy az egyéb egyensúlyi reakciók miatt történő anyagfogyás nem befolyásolja jelentős mértékben a bruttó elektronfogyasztást.



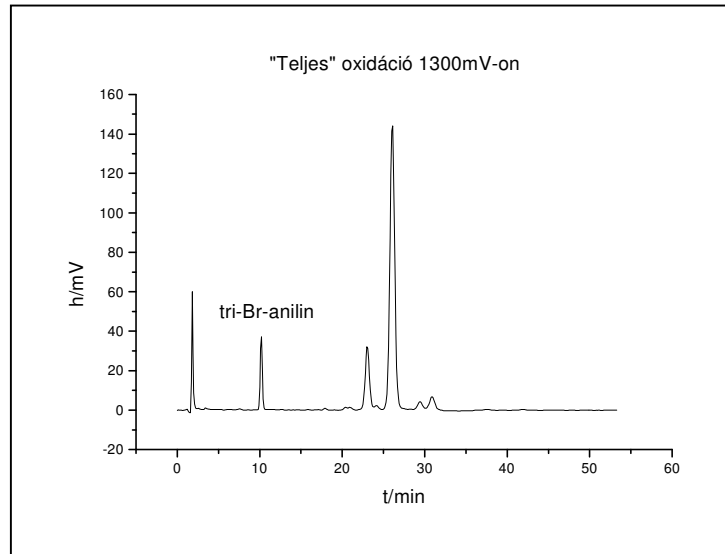
7.ábra. 2,4,6-triklóranilin kromatogramja részleges oxidáció után.
Eluens: 70/30 MeCN/H₂O. Detektálási hullámhossz: 210 nm



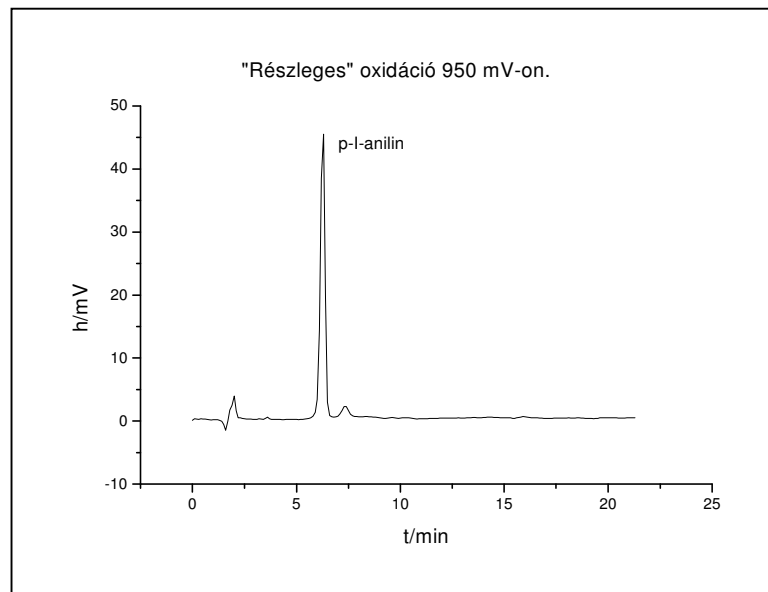
8.ábra. 2,4,6-triklóranilin kromatogramja teljes oxidáció után.
Eluens: 70/30 MeCN/H₂O. Detektálási hullámhossz: 210 nm



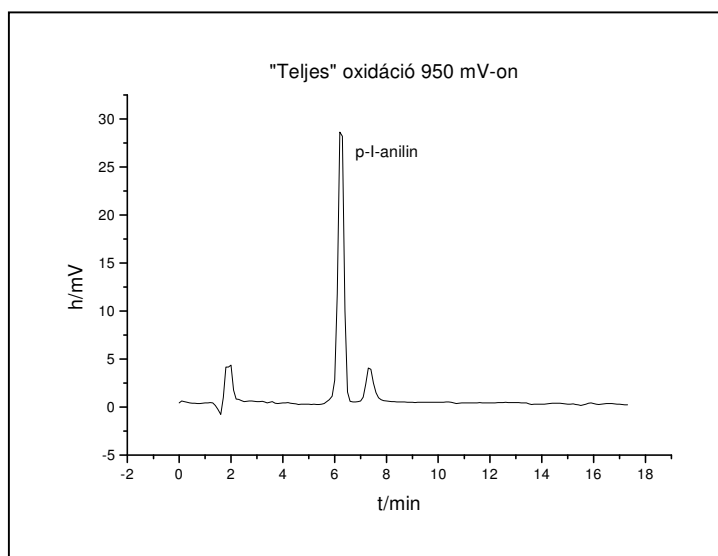
9.ábra. 2,4,6-tribrómanilin kromatogramja részleges oxidáció után.
Eluens: 70/30 MeCN/H₂O. Detektálási hullámhossz: 210 nm



10.ábra. 2,4,6-tribrómanilin kromatogrammja teljes oxidáció után. Eluens: 70/30 MeCN/H₂O. Detektálási hullámhossz: 210



11.ábra. 4-jódanilin kromatogrammja részleges oxidáció után. Eluens: 55/45 MeCN/H₂O. Detektálási hullámhossz: 210 nm



12. ábra. 4-jódanilin kromatogramja teljes oxidáció után.
Eluens: 55/45 MeCN/H₂O. Detektálási hullámhossz: 210 nm

Részleges oxidációt alkalmazva, 4-jód-anilin esetében 950 mV-on, 2,4,6-triklór- és 2,4,6-tribróm-anilinek esetében 1300 mV-on oxidálva a következő látszólagos elektronszám változásokat kaptuk:

9. táblázat: Makroelektrolízis időskálában kapott látszólagos elektronszám változások

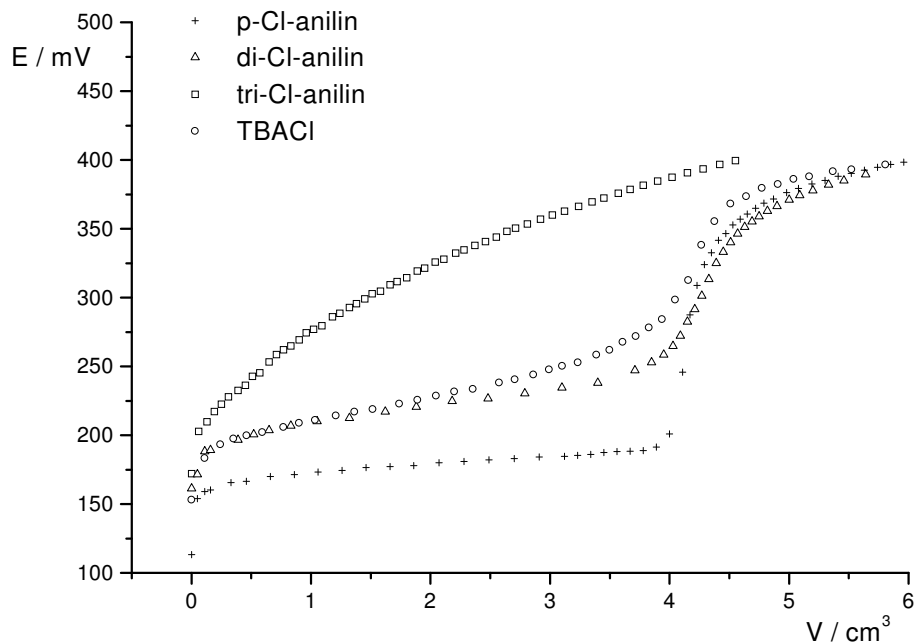
| Szubsztrát neve | $n_{\text{látszólagos}}$ |
|----------------------|--------------------------|
| 2,4,6-triklór-anilin | 1,55 |
| 2,4,6-tribróm-anilin | 1,53 |
| 4-jód-anilin | 1,49 |

Tehát e három halogeno – anilin molekula esetében sikerült igazolni a Bacon-Adams mechanizmusból és a halogenid oxidációból várható $n=1,5$ bruttó elektronszám változást.

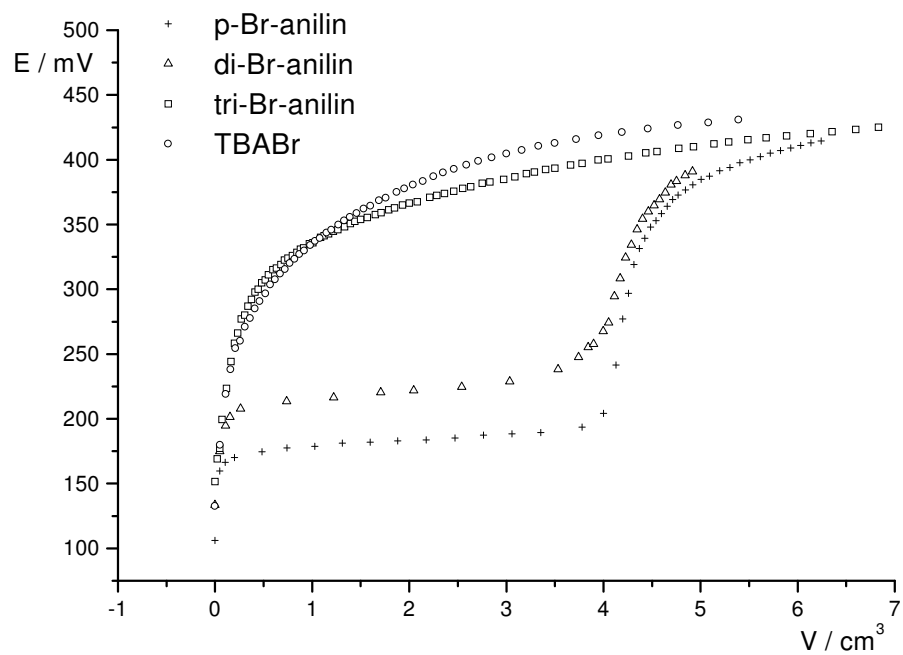
IV.3. A halogeno-anilinek potenciometriás vizsgálatai

A titrálási görbékből (13-14. ábra) látható, hogy az elektronszívó csoportok számának és elektronegativitásának növekedésével, egyre kevésbé protonálható az anilin, és a tri-klór és a tri-bróm-anilin esetében már nem is mérhető az amino csoport bázicitása perklórsavval. Fontos megjegyezni, hogy acetonitrilben a klorid-anion közel azonos mértékben protonálható a di-klór-anilinnel, vagyis a klorid-anionok protonálódása is szerepet játszhat a klór-anilinek esetében mért alacsonyabb n értékekben.

A képződött dimerek is bázikus tulajdonságúak, ezért indokolt lett volna azok pK értékeinek is a meghatározása, de a termékekből nem állt rendelkezésünkre annyi minta, amennyi a potenciometriás mérésekhez szükséges lett volna, másrészt a nagy mértékű protonképződés miatt (egy monomer reakciója során három szabad proton képződik) számottevően nem befolyásolja a munkaelektrod környezetében kialakuló savas pH-t.



13.ábra. Klór-anilinek titrálási görbéi acetonitril oldószerben vízmentes HClO₄ mérőoldattal



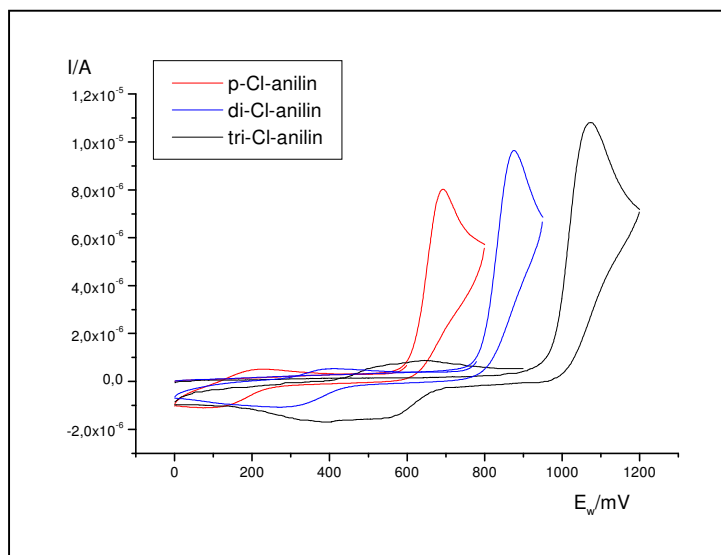
14. ábra. Bróm-anilinek titrálási görbéi acetonitril oldószerben vízmentes HClO₄ mérőoldattal

10. Táblázat. Anilinek protonálódási állandói acetonitril oldószerben.

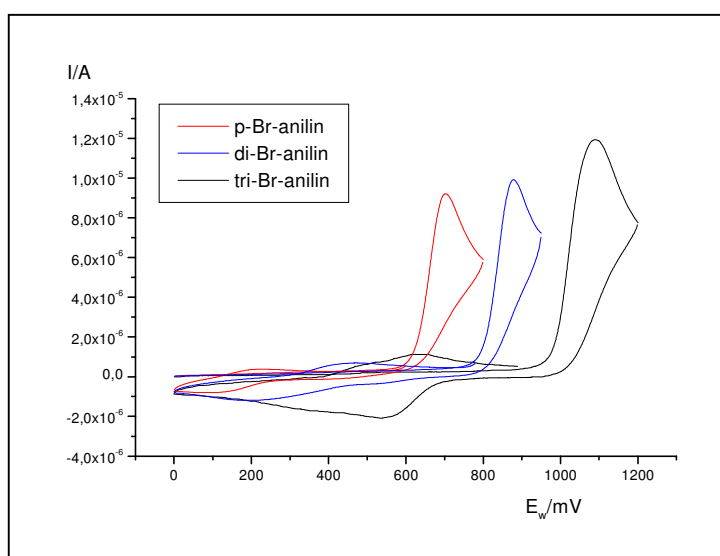
| Szubsztituens | Vizsgált vegyületek | | |
|---------------|---------------------|-------------------------|------------------------------------|
| | 4-halogeno-anilinek | 2,4-dihalogeno-anilinek | 2,4,6-trihalogeno-anilinek |
| Cl | 9,2 | 8,5 | nem mérhető HClO ₄ -val |
| Br | 10,3 | 8,8 | nem mérhető HClO ₄ -val |
| I | 10,8 | | |

IV.4. A vizsgált anyagok ciklikus voltammetriás viselkedése

A vizsgált anyagok ciklikus voltammetriás viselkedését 10^{-1} mol/dm³ acetonitriles LiClO₄ oldatban tanulmányoztam 10^{-3} mol/dm³ koncentrációban. A kísérleti körülmények az előzőekben említett paraméterek voltak. A különböző anyagok esetében az alábbi ábrákon látható viselkedést tapasztaltuk.



15. ábra. Klóranilinek CV görbái 1,6 mm átmérőjű Pt elektródon
100 mV/s polarizációsebességgel felvéve.



16. ábra. Brómanilinek CV görbái 1,6 mm átmérőjű Pt elektródon
100 mV/s polarizációsebességgel felvéve.

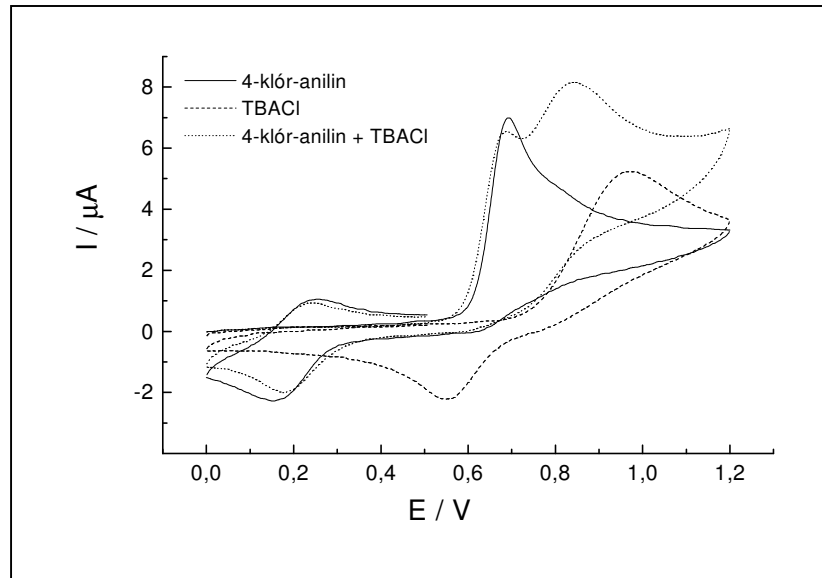
A halogénezett anilin származékok ciklikus voltammetriás felvételei alapján elmondható, hogy acetonitriles közegben az irreverzibilis oxidációs főcsúcs után megfordítva az oxidációt, egy kisebb reverzibilis csúcspár jelenik meg a p-anisidinéhez hasonlóan.

A CV-görbékről leolvasható, hogy a p-halogeno-anilinek ≈ 950 mV, a di-halogeno-anilinek ≈ 1150 mV, a tri-halogeno-anilinek esetében pedig ≈ 1250 mV potenciálon érdemes az ellenőrzött potenciálon kivitelezett makroelektrolízis méréseket végezni.

Tudjuk, hogy a I_2 kivételével, a Br_2 és a Cl_2 az aromás anilingyűrűt szubsztituálja, ugyanakkor a vizsgált anilinszármazékok elektrodimerizációjában egy monomerre vonatkoztatva $\frac{1}{2} X^-$ keletkezik. Mivel ezek redoxipotenciálja alacsonyabb mint a monomer anilinek oxidációs potenciálja, a dimerizáció során leszakadó halogenid-ionok további kapcsolt elektrokémiai oxidációs reakcióban X_2 halogénné oxidálódnak. Acetonitrilben tehát a Bacon-Adams mechanizmus halogenonanilinek oxidációjánál nemcsak elektrodimerizáció, hanem további utánhelyezett elektrooxidációs és kémiai halogénezési reakció is várható. Ennek megfelelően a voltammetriás időskálában $n > 1$ értéket kellene mérni. Ideális esetben, ha az elektrodimerizációban minden távozó halogenid-ion a reakciórétegben halogénné oxidálódik, és nem képes halogéneznit, $n = 1,5$ / monomer molekulánként a várt elektronszám változás.

A halogénezés folyamata abban az esetben csökkenti az n értéket, ha az a monomer molekulán történik, ugyanis a többszörösen halogénezett anilinek jóval magasabb potenciálon oxidálhatóak, ami különböző módon érinti a potenciállépéses kronoamperometriát és az LSV módszert.

Szintén csökkenhet az n értéke, ha a távozó halogenid-ion protonálódik. Streeter és munkatársai hidrogén-klorid acetonitriles oldatát vizsgálva nem tapasztaltak oxidációs csúcsot [40], ami miatt nem tudták bizonyítani a leszakadó halogenidion viselkedését a mechanizmusban.



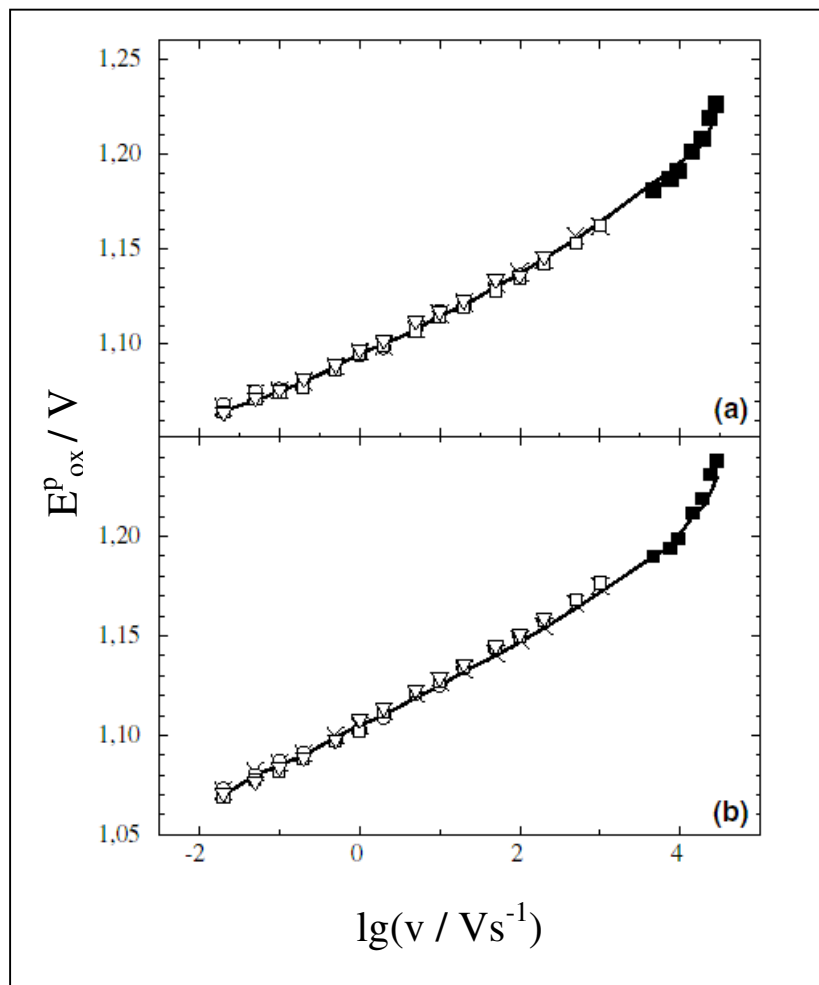
17.ábra. 4-klór-anilin és TBACl voltammetriás felvételei 1,6 mm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: 100 mV/s

Érdekes megfigyelni a 4-klór-anilin kloridion feleslegében felvett CV görbéjének változását. A klór-klorid kvázireverzibilis rendszer katódos csúcsa teljesen megszűnik, ami arra enged utalni, hogy a képződött klór kvantitatívan halogénezési reakcióba lépett, így nem maradt redukálható klór, valamint a klorid anódos csúcspotenciálja is negatív irányba tolódik el, ami szintén az oxidált forma koncentrációjának csökkenése okozhat. Szintén meg kell jegyezni, hogy a kloridion protonálódása esetén az anódos csúcs pozitív irányú eltolódása lenne várható.

IV.5. Diagnosztikai mérések

Saveant és munkatársai nyomán méréseket végeztünk a reakció részletes mechanizmusának feltárására. Összefoglaló munkájukban [63] diagnosztikai kritériumokat adnak meg, melyek alapján egy reakciómechanizmus nagy biztonsággal kiválasztható.

Meghatároztuk a „lassú” CV felvételeken az oxidációs csúcs potenciálja miképp függ a polarizáló sebesség logaritmusától, illetve a bemérési koncentráció logaritmusától.



18. ábra. E_{ox}^p vs $\log(v)$ görbe tri-klór- és tri-bróm-anilinre

Megfelelően kis méretű, de még tranzien viselkedést mutató elektródon, valamint elég alacsony koncentrációk esetén a csúcspotenciál változás nem mutatott

koncentrációfüggést, így megállapítottuk, hogy a diagnosztikai kritériumok alapján az e-p-RRC-p mechanizmus várható.

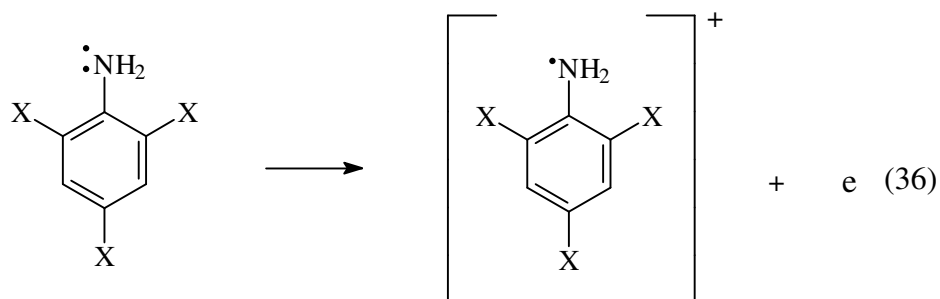
Az alábbi táblázatban összefoglaljuk a gyök-gyök dimerizáció esetén számított értékeket. A mechanizmusban nagybetűvel jelölt folyamatok számítanak sebesség-meghatározónak.

11. táblázat. Diagnosztikai kritériumok az elektrodimerizációs mechanizmusok megkülönböztetéséhez

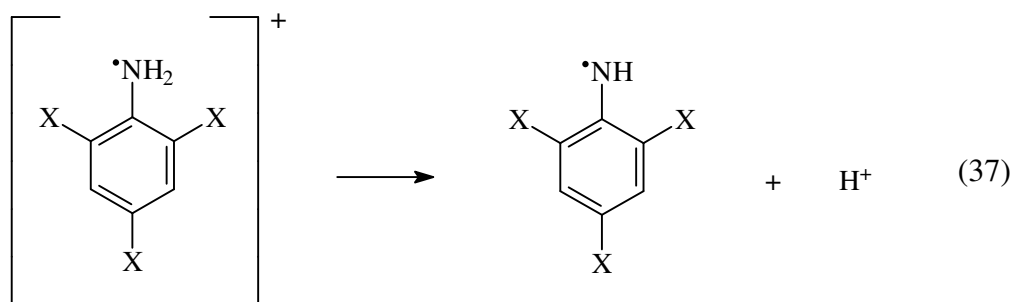
| Mechanizmus (gyök-gyök dimerizáció) | Közeg | $-\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$ | $-\frac{\partial E_p}{\partial \log c^0}$ | $-\frac{\partial E_p}{\partial \log Z^0 (-pH)}$ |
|--|-------------------|---|---|---|
| e-rrc-P-p | - | 19,7 | 19,7 | 19,7 |
| e-RRC-p-p | - | 19,7 | 19,7 | 0 |
| e-p-RRC-p | pufferelt | 19,7 | 19,7 | 19,7 |
| | nem pufferelt. | 19,7 | 0 | 0 |
| e-P-rrc-p | - | 29,6 | 0 | 29,6 |

Az e-p-RRC-p mechanizmus részletezése

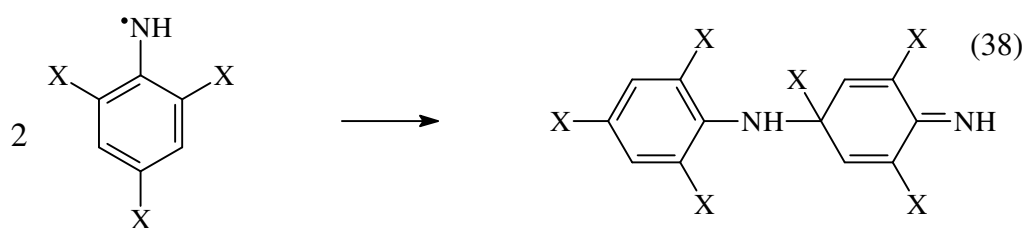
e: Az első lépés egy gyors elektronsere, a kiindulási szubsztrát molekulából egy elektron elvételével egy gyökkation képződik.



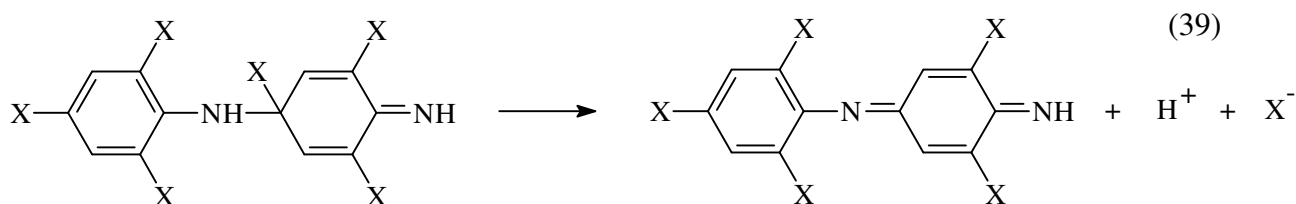
p: A következő lépésben a gyökkation gyors protonvesztése következik.



RRC: A sebesség meghatározó gyök – gyök kapcsolódási lépés.



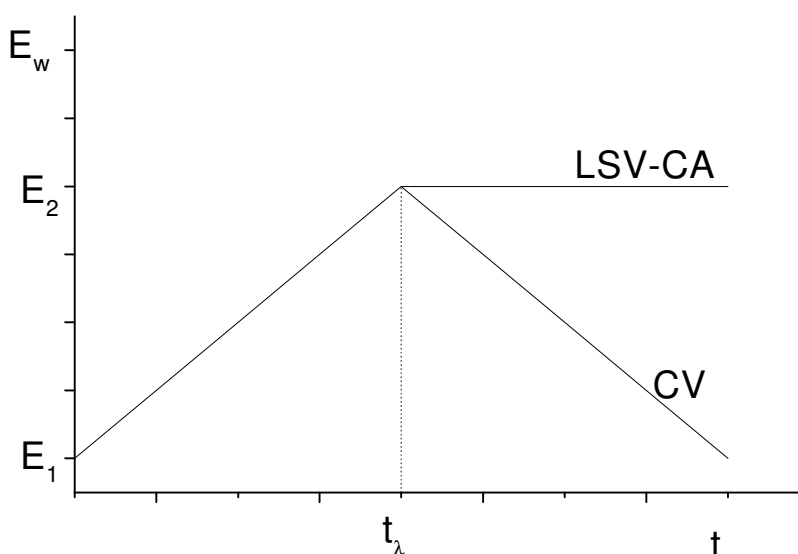
p: Ismét egy gyors deprotonálódás következik, a halogenid leválásával a reakciósor véget is ér, megkapjuk a dimer oxidált formáját.



IV.6. Gyors voltammetriás mérések és számítógépes szimuláció

Mint már említettük, kvalitatíve sikerült igazolni a gyökkation létét a két trihalogeno – anilin molekulára gyors voltammetriás mérésekkel. A továbbiakban az elektrokémiai reakció termodinamikai paramétereit, az elektroncsere illetve a dimerizáció sebességi állandóját ezekből a gyors voltammetriás mérésekből fogjuk kiszámolni.

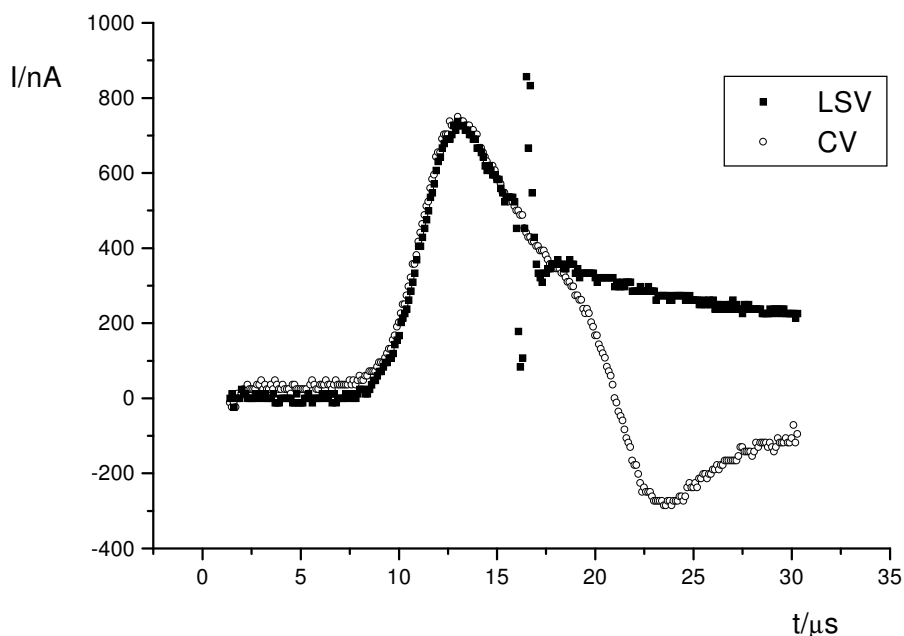
A gyors voltammetriás méréseink CV és LSV görbék felvételéből álltak.. Minden esetben felvettük a csak vezetősót tartalmazó oldat megfelelő voltammogrammját, hogy a töltőáramot le tudjuk vonni a trihalogeno – anilint is tartalmazó oldat CV illetve LSV görbéjéből. Az elektród igen kis felülete miatt az oldat kis iR impedanciájának torzítása kevésbé jelentkezik, mint a kettősréteg töltőáram. A tapasztalat azt igazolta, látható a gyors voltammetriás felvételeken, hogy jól sikerült a maradékáram levonása.



19.ábra. A gyors voltammetriás mérések kiértékeléséhez használt CV és LSV görbék potenciálfüggvénye.

Mint a következő ábrán is látszik, az LSV görbékre azért volt szükség, hogy a katódos áramcsúcsra egy jó becslést tudjunk adni. Ha feltételezzük, hogy az oxidációs csúcs után megfordítva a polarizáció irányát a katódos áramcsúcs potenciáljáig, az oxidációs áramgörbe nem nagyon tér el attól az esettől, amikor a potenciált állandó értéken tartjuk, és nem fordítjuk meg (feltételezzük, hogy az oxidálható komponensre

kiürült elektródfelület, még nem kezd el újból feltöltődni). Ekkor egy LSV és CV görbe kombinációjával, ahol csak a potenciálprogram különbözik, az összes többi körülmény változatlan, a katódos áram értéke a redukciós csúcsnál képzett különbséggel leolvasható. Ezt a triklór – anilin 38,2 kV/s-os felvételénél (20. ábra) szemléltetem. Feltűnik, hogy a potenciál megfordításáig a két görbe milyen jól fedik egymást.



20.ábra. Tri-klór-anilin CV és LSV-CA görbéje 10 μm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: 38,2 kV/s

A 11. táblázatban összefoglaltam a CV és LSV görbék kombinációjából leolvasható adatokat.

Kiszámolva a polarizációs sebességet (feltéve, hogy az oszcilloszkóp időtengelye elegendően pontos), látható, hogy a valós és névleges polarizáló sebességek 5 – 10 %-al különböznek, és mindig a valós a kisebb. Ráadásul a potenciálprogram enyhén asszimmetrikus, ami különösen a kisebb sebességek esetén szembetűnő. Ezért célszerűbbnek tartottam, hogy ahol ez a különbség már az első három jegyben jelentkezik, a kisebb sebességet vegyem figyelembe.

Megfigyelhető, hogy a polarizációs sebesség növelésével hogyan nő a katódos áram az anódoshoz képest, lásd i_c/i_a arány, ami érthető, hiszen a sebesség növelésével egyre több gyökkationt lehet visszaredukálni.

Észrevehető még, hogy a polarizáló sebesség növelése az oxidációs csúcs potenciálját hogyan tolja el pozitív irányba, míg a redukciós csúcs potenciálja egy bizonyos sebesség után csökken. Ez érthető, mivel a gyors polarizációval az elektroncsere sebességét közelítjük meg, az aktiválási túlfeszültség nő.

12. táblázat. A gyors CV és LSV görbék kombinációjából leolvasható adatok

| Anyag | $v_{szám.}/(kV/s)$ | E^p_{ox}/V | E^p_{red}/V | I^p_{ox}/nA | I^p_{red}/nA | I^p_{red}/I^p_{ox} |
|---------------|--------------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------------|
| tri-Br-anilin | | | | | | |
| | 1,83 | 1,191 | 1,088 | 198,6 | 96,6 | 0,4864 |
| | 4,70 | 1,192 | 1,087 | 278,4 | 158,6 | 0,5697 |
| | 7,57 | 1,194 | 1,102 | 339,2 | 196,9 | 0,5805 |
| | 9,51 | 1,195 | 1,098 | 384,8 | 255,1 | 0,6629 |
| | 14,3 | 1,212 | 1,098 | 450,2 | 325,8 | 0,7237 |
| | 19,1 | 1,219 | 1,082 | 524,8 | 380,7 | 0,7254 |
| | 23,9 | 1,231 | 1,072 | 574,6 | 393,3 | 0,6845 |
| | 28,7 | 1,235 | 1,072 | 683,1 | 481,8 | 0,7053 |
| | 38,2 | 1,254 | 1,060 | 768,8 | 552,8 | 0,7190 |
| tri-Cl-anilin | | | | | | |
| | 1,83 | 1,179 | 1,095 | 186,7 | 91,7 | 0,4912 |
| | 4,70 | 1,194 | 1,091 | 252,8 | 152,9 | 0,6048 |
| | 7,57 | 1,187 | 1,092 | 332,0 | 222,0 | 0,6687 |
| | 9,53 | 1,191 | 1,092 | 361,5 | 247,6 | 0,6849 |
| | 14,3 | 1,197 | 1,075 | 440,1 | 321,1 | 0,7296 |
| | 19,1 | 1,208 | 1,072 | 540,3 | 398,8 | 0,7381 |
| | 23,8 | 1,219 | 1,062 | 598,9 | 459,0 | 0,7664 |
| | 28,6 | 1,228 | 1,054 | 633,5 | 480,1 | 0,7579 |
| | 38,2 | 1,237 | 1,034 | 723,0 | 561,4 | 0,7765 |

A nagysebességű voltammogrammok oxidációs csúcspotenciáljainak eltolódásából (21. és 22. ábrák), amikor már az aktiválási túlfeszültség megjelenik, kiszámítható az anódos átlépési tényező. Az E^p_{ox} vs $\log v$ görbe meredekségét legyen m ,

ekkor $m = 30/n \cdot \alpha_{ox}$. Mivel a felvételek időtartama nagyon rövid, feltételezhető, hogy a halogenid oxidációja még nem játszódik le, ezért $n = 1$ -gyel számolhatunk. A feltételezést megerősíti azt a tény is, hogyha megfigyeljük a gyors voltammetriás görbéket, látható, hogy majdnem ugyanolyan koncentrációnál és azonos polarizációsebességnél az oxidációs csúcsok magassága a két trihalogeno anilinekre közel azonos, míg kis polarizáló sebességeknél ugyanilyen elektródon a tribrom – anilin határárama 15 – 20 %-val nagyobb. Mivel a diffúzióállandója ugyan kisebb, mint a triklór – anilinnak, de a bromid oxidációjának nincs gátja, ami növeli a határáramot. A kapott eredmények:

13. táblázat. A trihalogeno – anilinek átlépési tényezői

| Anyag neve | α_{ox} |
|------------------|---------------|
| tribóm – anilin | 0,47 |
| triklór – anilin | 0,52 |

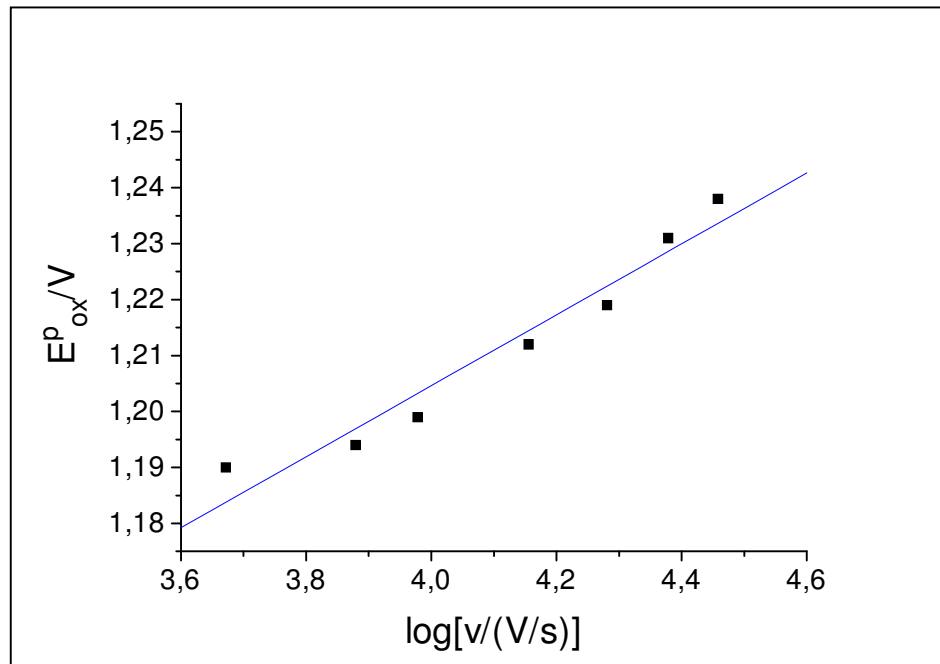
Ha feltételezzük, hogy gyors CV görbéink elektrokémiaailag kvázireverzibilisek, a kvázireverzibilis rendszer formál potenciáljára ($E^{0'}$) a következő becslést adhatjuk:

$$E^{0'} = \alpha_{ox} \cdot E_{ox}^p + (1 - \alpha_{ox}) \cdot E_{red}^p \quad (40)$$

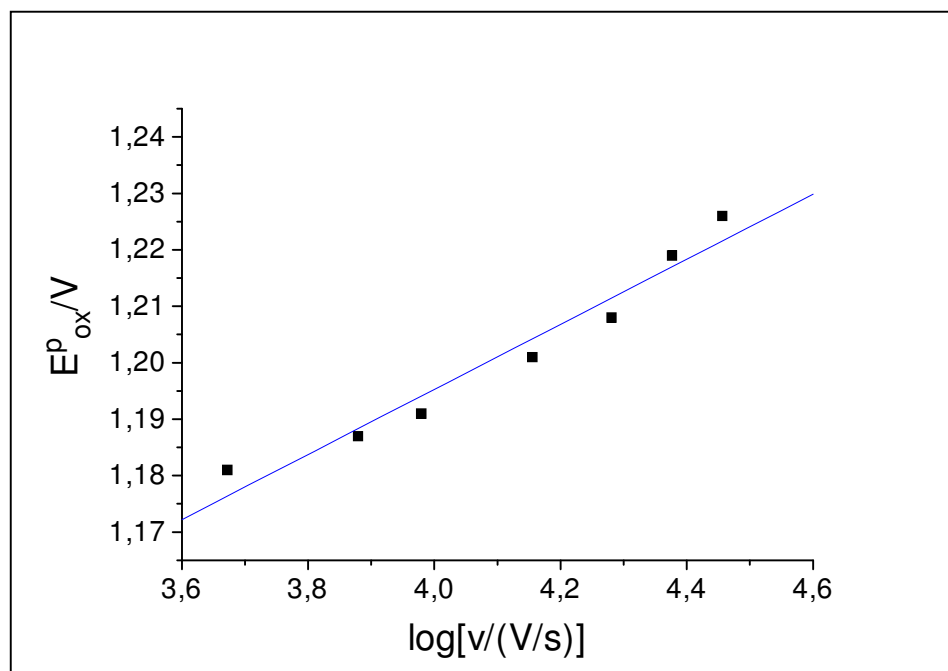
A feltétel nyilván nem teljesül, de a pontatlanság, amivel E_{red}^p értékét határozzuk meg, jóval nagyobb hibát okoz a számolásban, mintsem az a tény, hogy szigorúan csak kvázireverzibilis esetre alkalmas egyenlethez adjuk meg $E^{0'}$ értékeit. Az eredmények:

14. táblázat. A trihalogeno – anilinek formál potenciálja

| Anyag neve | $E^{0'}/V$ |
|------------------|-------------|
| tribóm – anilin | 1,167±0,010 |
| triklór – anilin | 1,155±0,010 |



21. ábra. E_{ox}^p vs $\log(v)$ görbe tri – Br – anilinre nagy sebességeknél, $m=63$ mV $\Rightarrow \alpha_{ox}=0,47$; $r=0,97$



22. ábra. E_{ox}^p vs $\log(v)$ görbe tri – Cl – anilinre nagy sebességeknél. $m=58$ mV $\Rightarrow \alpha_{ox}=0,47$; $r=0,98$

Nicholson a ciklikus voltammetria differenciálegyenleteinek numerikus megoldásával meg tudott adni egy munkafüggvényt [64], mely kapcsolatot teremt az anódos és katódos csúcspotenciálok különbsége, és a polarizáló sebesség között. A heterogén elektroncsere sebessége a függvénykapcsolatból számolható. A munkafüggvény néhány pontját numerikusan számolták, spline használatával a többi pont jól becsülhető.

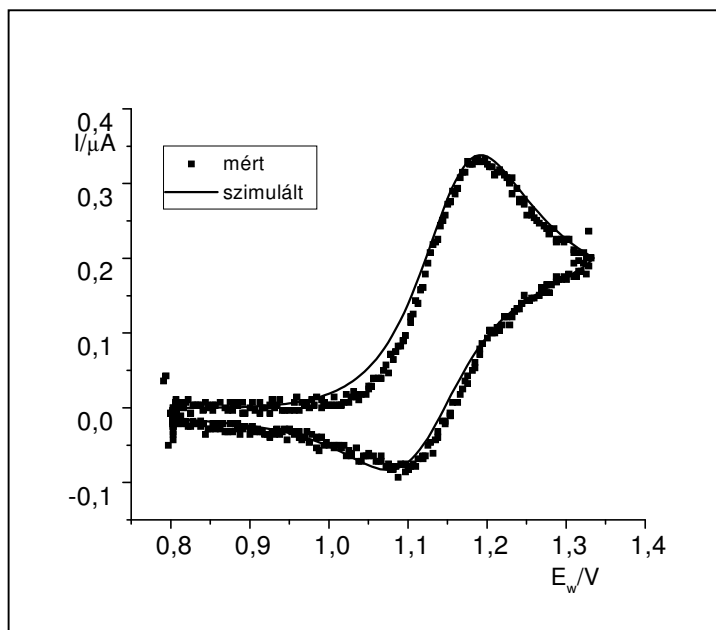
16. táblázat. A trihalogeno – anilinek heterogén elektroncsere sebességei

| Anyag neve | $k_{s,h}/(\text{cm/s})$ |
|------------------|-------------------------|
| tribóm – anilin | 1,6 |
| triklór – anilin | 1,4 |

Olmstead és munkatársai nyomán [65] a katódos és anódos áramcsúcsok hányadosából figyelembe véve a polarizációs sebességet, kiszámolható a dimerizációs sebességi állandója egy gyök – gyök reakció esetében. Természetesen ha oxidábilis speciesz CV görbéjét vesszük fel, az i_c/i_a aránynak nőni kell a polarizáló sebességgel, így célszerűbb a már említett asszimmetrikus potenciálprogramok esetében a kisebb, negatív irányú polarizáló sebesség abszolút értékével számolni, ugyanis belátható, hogy az asszimmetria miatt ha a nagyobb sebességgel számolunk, a valós hányadosnál kisebb értéket kapunk, mert a katódos polarizáció sebessége kisebb, így a katódos áram is kisebb. Ha a kisebb sebességgel számolunk, akkor is kisebb hányadost fogunk kapni, mint elvileg kellene, hiszen az anódos polarizáció sebessége nagyobb, így az anódos áram is nagyobb. Tehát a kapott hányados mindkét sebességnél kisebb polarizációs sebességnek felel meg, mivel ezt a sebességet nem tudjuk, célszerű, hogy a kisebb, katódos polarizációs sebességgel számoljunk. Az így számolt dimerizációs sebességi állandók a 10. táblázatban láthatók:

17. táblázat. Dimerizációs sebességi állandók trihalogeno – anilinekre

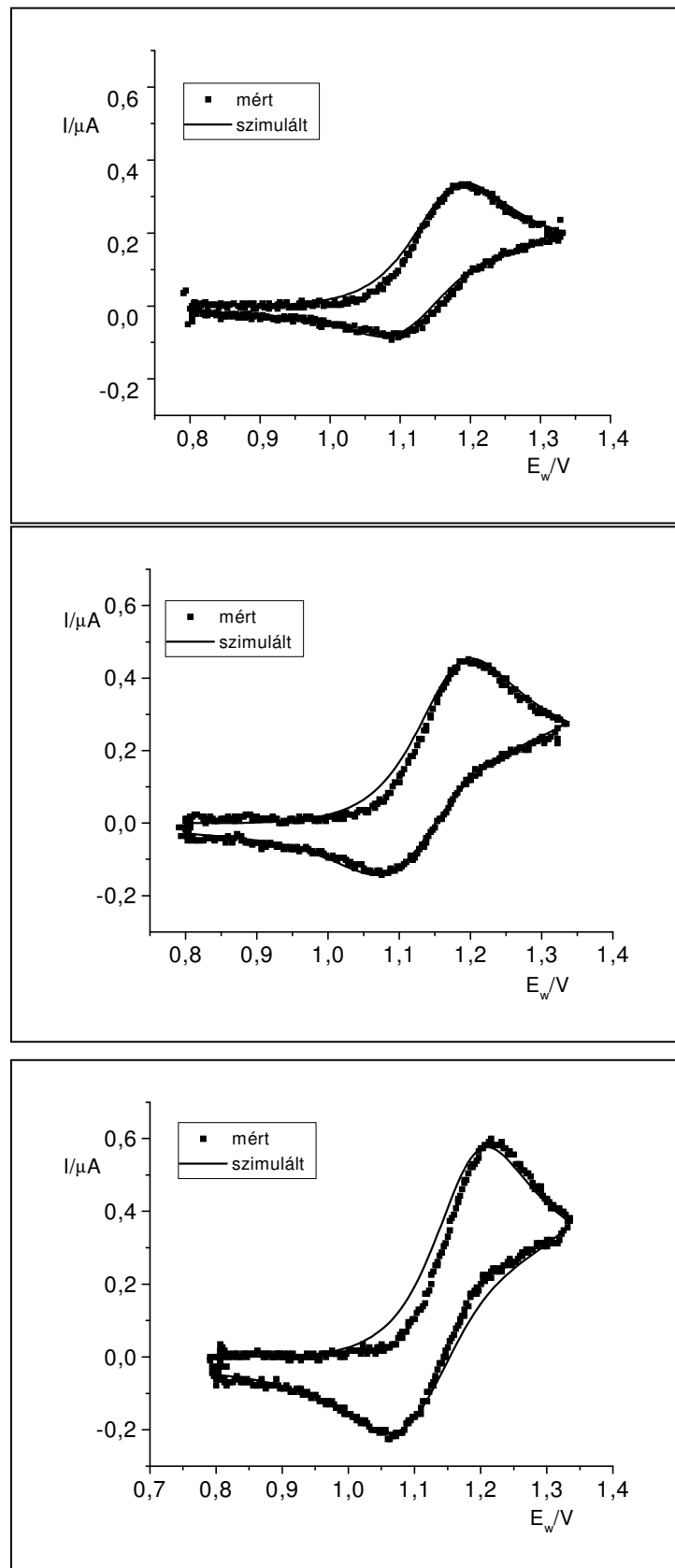
| Anyag neve | $k_{dim}/(\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ |
|------------------|---|
| tribóm – anilin | $1,5 \cdot 10^7$ |
| triklór – anilin | $1,8 \cdot 10^7$ |



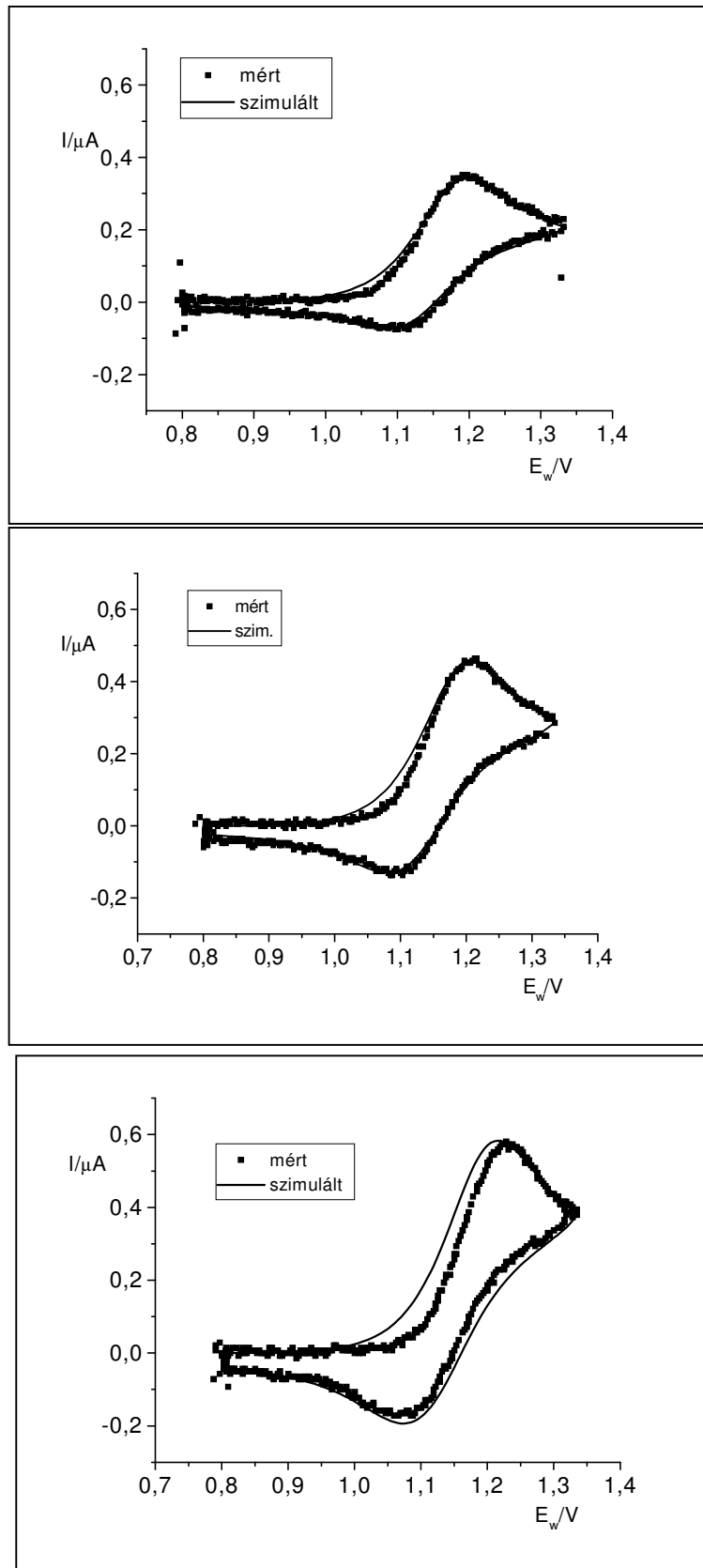
A kapott termodinamikai és kinetikai paraméterek, valamint a felderített mechanizmus alapján számítógépes szimulációt végeztünk annak eldöntésére, hogy a felállított mechanizmus és ennek alapján kiszámított paraméterek helytállóak-e. Amennyiben a kísérleti és szimulált görbék bizonyos hibán belül, több polarizációs sebességnél is egyeznek, abban az esetben megerősítést nyernek az elképzeléseink az elektrokémiai reakcióra vonatkozóan.

A szimuláláshoz a Digisim 2.01-es programot használtuk, mely a BAS cég terméke.

A szimulálásnál a mechanizusból a halogenid leválását kihagytam, mivel ilyen gyors mérési idő alatt azzal nem kell számolni, és ezzel is egyszerűsíteni lehetett a számítást. A következő oldalakon a trihalogeno – anilinek mért és szimulált görbéit hasonlítjuk össze.



23. ábra. Tri-Cl-anilin CV görbéje 10 μm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: a) 7,57 kV/s, b) 14,3 kV/s, c) 23,8 kV/s



24. ábra. Tri-Br-anilin CV görbéje 10 μm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: a) 7,57 kV/s, b) 14,3 kV/s, c) 23,8 kV/s

Jól látható, hogy a trihalogeno – anilinekre a szimulált és kísérleti CV görbék megfelelő egyezést mutatnak (leszámítva k_{dim} -t, melyben egy kis eltérést tapasztaltunk, és a diffúzióállandókat, de az eltérés nem meglepő annak a tudatában, hogy a kísérleti úton meghatározott diffúzióállandókat minden esetben egy abszolút módszerrel meghatározott diffúzióállandóra vezethetjük vissza, melynek a pontossága meglehetősen rossz), így a felállított mechanizmusról és a számolt termodinamikai és kinetikai paraméterekről elmondhatjuk, hogy azok a rendszert megfelelően jellemzik.

18. táblázat. A szimulációval kapott kinetikai és termodinamikai adatok

| | tri-Br-anilin | tri-Cl-anilin |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| α | 0,47 | 0,52 |
| E^0, V | 1,167 | 1,155 |
| $k_{s,h} / (\text{cm/s})$ | 1,6 | 1,4 |
| $k_{dim} / (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | $2,5 \cdot 10^7$ | $2,0 \cdot 10^7$ |
| $D / (\text{cm}^2/\text{s})$ | $4,8 \cdot 10^{-6}$ | $5,4 \cdot 10^{-6}$ |

VI. Összefoglalás

Vizsgálatainkkal igazolni kívántuk acetonitril oldószerben is a Bacon-Adams által vizes közegre felállított fej-láb kapcsolódási mechanizmust.

Különböző elektrokémiai módszerekkel meghatároztuk az említett halogenoanilinek látszólagos elektronszám változását. Az elméletileg várt értéket csak a trihalogeno-anilinek esetén kaptuk vissza.

| Szubsztituens | Vizsgált vegyületek és a hozzájuk tartozó bruttó n értékek | | | |
|---------------|--|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| | 4-halogeno-anilinek | | 2,4-dihalogeno-anilinek | 2,4,6-trihalogeno-anilinek |
| | Pt _{UME} | Au _{RDE} | Pt _{UME} | Pt _{UME} |
| Cl | 0.95 | 1,04 | 1.27 | 1.39 |
| Br | 1.07 | 1,05 | 1.29 | 1.65 |
| I | 1,20 | 1,04 | | |

CPC-HPLC módszerrel szintén csak a trihalogeno-anilinek és a 4-jód-anilin esetére sikerült bizonyítani az $n = 1,5$ elektronszám változást.

Megállapítottuk a vizsgált anyagok sav-bázis tulajdonságait. Megmutattuk a távozó halogenid-ion szerepét a voltammetriás válaszfüggvényben. Kimutattuk, hogy a különböző halogenidek növekvő elektronszívó hatása hogyan növeli az irreverzibilis voltammetriás csúcspotenciált, és csökkenti a primer amino csoport bázicitását. Méréseinkből megállapítható, hogy a trikloro- és tribromo-anilinek már egyáltalán nem bázisosak.

| Szubsztituens | Vizsgált vegyületek | | |
|---------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|
| | 4-halogeno-anilinek | 2,4-dihalogeno-anilinek | 2,4,6-trihalogeno-anilinek |
| Cl | 9,2 | 8,5 | - |
| Br | 10,3 | 8,8 | - |
| I | 10,8 | | |

Bizonyítottuk egy instabil gyök létezését gyors polarizációs ciklikus voltammetriás módszerrel mikroelektródon.

Nadjo és Savéant kritériumai szerint, az általuk bevezetett nomenklatura szerint, e-p-RRC-p mechanizmust állapítottunk meg a vizsgált vegyületek elektrodimerizációjára. Az említett mechanizmust és a meghatározott kinetikai paramétereiket alkalmazva jó egyezést kaptunk a mért és számított CV felvételekkel.

A 12. táblázatban összefoglaljuk a meghatározott fizikai mennyiségeket.

| | tri-Br-anilin | tri-Cl-anilin |
|---|----------------------------|----------------------------|
| <i>n</i> | 1,5 | 1,5 |
| <i>α</i> | 0,47 | 0,52 |
| <i>E</i>⁰/V | 1,167 | 1,155 |
| <i>k</i>_{s,h}/(cm/s) | 1,6 | 1,4 |
| <i>k</i>_{dím}/(M⁻¹*s⁻¹) | 2,5*10⁷ | 2,0*10⁷ |
| <i>D</i>/(cm²/s) | 4,8*10⁻⁶ | 5,4*10⁻⁶ |

VII. Summary

The aim of our investigations was to confirm in acetonitrile solution the validity and details of the head to tail coupling mechanism in aqueous solution described first by Bacon and Adams.

The apparent number of electron consumption for all mentioned halogeno-anilines were determined with combination of different electrochemical methods. The theoretical value could be achieved only in the case of trihalogeno-anilines.

| Substituent | Examined substrates | | | |
|-------------|---------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| | 4-halogeno-anilines | | 2,4-dihalogeno-anilines | 2,4,6-trihalogeno-anilines |
| | Pt _{UME} | Au _{RDE} | Pt _{UME} | Pt _{UME} |
| Cl | 0.95 | 1,04 | 1.27 | 1.39 |
| Br | 1.07 | 1,05 | 1.29 | 1.65 |
| I | 1,20 | 1,04 | | |

With the help of CPC-HPLC method the $n_{app} = 1.5$ could be proved only for trihalogeno-anilines and 4-iodo-anilines.

The acid-base properties of these compounds were established, and the role of the eliminated halogenide-ions on the voltammetric response function was presented. Further on it was demonstrated how the increasing electronwithdrawing effect of the different halogen species increases the main irreversible voltammetric peak potentials and decreases the basicity of the primary amino group of the aromatic ring. These measurements showed that the trichloro and tribromo-anilines are not basic at all.

| Substituent | Examined substrates | | |
|-------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|
| | 4-halogeno-anilines | 2,4-dihalogeno-anilines | 2,4,6-trihalogeno-anilines |
| Cl | 9,2 | 8,5 | - |
| Br | 10,3 | 8,8 | - |
| I | 10,8 | | |

The existence of an instabil radical was proved by fast scanning cyclic voltammetry carried out at a microelectrode.

Using the theoretical results of Nadjo and Savéant, according to their nomenclature, an e-p-RRC-p mechanism was suggested for the electrodimersation of these compounds. A good correlation was found between the experimental and calculated CV curves based on this mechanism and the calculated kinetic parameters by using digital simulations.

| | tri-Br-anilin | tri-Cl-anilin |
|---|----------------------------|----------------------------|
| <i>n</i> | 1,5 | 1,5 |
| <i>α</i> | 0,47 | 0,52 |
| <i>E</i>⁰/V | 1,167 | 1,155 |
| <i>k</i>_{s,h}/(cm/s) | 1,6 | 1,4 |
| <i>k</i>_{dim}/(M⁻¹*s⁻¹) | 2,5*10⁷ | 2,0*10⁷ |
| <i>D</i>/(cm²/s) | 4,8*10⁻⁶ | 5,4*10⁻⁶ |

VIII. Irodalomjegyzék

- 1 Letheby, H. *J. Chem. Soc.*, 15, (1862) 161
- 2 Steckhan, E. in M. M. Baizer and H. Lund (Eds.) *Organic Electrochemistry an introduction and a guide, chapter 15.: Nitrogen-Containing Compounds*, Marcel Dekker, New York, Third Edition, Revised and Expanded, (1991), pp. 581-613
- 3 Adams, R. N. *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, (1969), pp. 327-363, 375-377
- 4 Barnes, K. A.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, 32, (1967) 1474.
- 5 Smith, P. J.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, 33, (1968) 316.
- 6 Smith, P. J.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, 34, (1969) 1821.
- 7 Masui, M.; Sayo, H. *J. Chem. Soc.(B)* (1971), 1593.
- 8 Mohilner, D. M.; Adams R. N.; Argersinger Jr., W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, (1962) 3618
- 9 Bacon, J.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, (1968) 6596
- 10 Farsang, G.; Ladanyi, L.; Adorjan, L. in *Proc. 2nd Conf. on Applied Physical Chemistry Publishing House of the Hungarian Academy of Science, Budapest, 1971*, pp. 461-467. (Eng.); *Chem. Abstr.*, 76, (1972) 7173u.
- 11 Branzoi, V.; Sternberg, S.; Badea, T.; Nicola, M. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 33, (1982) 333 (in Romanian); *Chem. Abstr.*, 97, (1983) 135607b.
- 12 Desideri, P. G.; Lepri, L.; Heimler, D. *J. Electroanal. Chem.*, 52, (1974) 105
- 13 Leedy, D. W.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, (1970) 1646
- 14 Hand, R. L.; Nelson, R. F. *J. Electrochem. Soc.*, 125, (1978) 1059
- 15 Brillas, E.; Costa J-M.; Pastor, E. *J. Electroanal. Chem.*, 160, (1984) 185
- 16 Arias, S.; Brillas, E. *Electrochim. Acta*, 30, (1985) 1441
- 17 Arias, S.; Brillas, E. *J. Electroanal. Chem.*, 198, (1986) 303
- 18 Desideri, P. G.; Lepri, L.; Heimler, D. *J. Electroanal. Chem.*, 32, (1971) 225
- 19 Desideri, P. G.; Lepri, L.; Heimler, D. *J. Electroanal. Chem.*, 52, (1974) 93
- 20 Matsuda, Y.; Shono, A.; Iwakura, C.; Ohsiro, Y.; Agawa, T.; Tamura, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, (1971) 2960
- 21 Reddy, S. J.; Krishnan, V. R. *Indian J. Chem. Sect. A*, 15, (1977) 96
- 22 Reddy, S. J.; Krishnan, V. R. *Indian J. Chem. Sect. A*, 18A, (1979) 437

- 23 Reddy, S. J.; Krishnan, V. R. *J. Electrochem. Soc. India*, 29, (1980) 229
- 24 Reddy, S. J.; Krishnan, V. R. *Indian J. Chem. Sect. A*, 20A, (1981) 729.
- 25 Wawzonek, S.; McIntyre, T. W. *J. Electrochem. Soc.*, 114, (1967) 1025
- 26 Wawzonek, S.; McIntyre, T. W. *J. Electrochem. Soc.*, 119, (1972) 1350
- 27 Cauquis, G.; Fauvelot, G.; Rigardy, J. C. *R. Acad. Sci. Ser. C* 268,(1969) 2265
- 28 Inzelt Gy.: Polimerfilm-elektrodok, *A kémia újabb eredményei*, Akadémia Kiadó, Budapest, 75 (1993)
- 29 Inzelt Gy.: *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, II/7: Újabb törekvések az elméleti és gyakorlati elektrokémia területén* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1999) 153-178
- 30 Stassen, I.; Hambitzer, G. *J. Electroanal. Chem.* 440 (1997) 219
- 31 Deng, H.; Van Berkel, G. *J. Anal. Chem.* 71 (1999) 4284
- 32 Malinauskas, A.; Holze, R. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2613
- 33 C. Amatore, C. Lefrou, F. Pflüger, *J. Electroanal. Chem.* 270 (1989) 43.
- 34 C.P. Andrieux, P. Hapiot, J.-M. Savéant, *Electroanalysis* 281 (1990) 183.
- 35 Z.X. Deng, X.Q. Lien: *J. Electroanal. Chem.* 464 (1999) 215
- 36 Yang, H.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 423
- 37 Simon, P.; Farsang, G.; Amatore, C. *J. Electroanal. Chem.*, 435, (1997) 165
- 38 Liu, Y.; Xu, G.; Sha, J.; Guo, J.; Tang, Y.: *Acta Chem. Sin.* 4 (1988) 365
- 39 R. Male, R.D. Allendoerfer, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6237
- 40 I. Streeter, A.J. Wain, M. Thompson, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12636
- 41 K. Štulík, C. Amatore, K. Holub, V. Mareček, W. Kutner: *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1483
- 42 I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4428
- 43 P.J. Lingane, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1723
- 44 O.R. Brown, *J. Electroanal. Chem.*, 34 (1972) 419
- 45 M. Kakihana, H. Ikeuchi, G.P. Sato, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, 117 (1981) 201

- 46 A.S. Baranski, W.R. Fawcett C.M. Gilbert, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 166

- 47 D.O. Wipf, K.R. Wehmeyer, R.M. Wightman, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 4760
- 48 C. Amatore, M. Azzabi, P. Calas, A. Jutand, C. Lefrou, Y. Rollin: *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1990) 45
- 49 G. Sánchez, G. Codina, A. Aldaz, *J. Chem. Educ.*, 68, (1991), 489.
- 50 B. Speiser, *Electroanalytical Chemistry*, ed A.J. Bard, Vol 19, Marcel-Dekker, New York (1997).
- 51 M. Rudolph, D.P. Reddy, S.W. Feldberg, *Anal. Chem.*, 66, (1994), 589
- 52 B. Speiser, *Computers Chem.*, 14, (1990), 127
- 53 D.K. Gosser, *Modern Techniques in Electroanalysis*, ed P. Vanysek, Chemical Analysis Series, Vol 139, (1996), p313
- 54 L.K. Bieniasz, *Computers Chem.*, 21, (1997), 1
- 55 P. He, M. Chen, *46th ISE Meeting Extended Abstracts*, Vol 1, Abstract 1-3-06
- 56 C. Wang, X. Chen, P. He, W. Jin, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 12, (1991), 87
- 57 C.M. Villa, T.W. Chapman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, (1995), 3445
- 58 W. Huang, B. Hibbert, *Comput. Chem.*, 19, (1995), 433
- 59 W. Huang, T. Henderson, A.M. Bond, K.B. Oldham, *Anal. Chim. Acta*, 304, (1995), 1
- 60 Coetzee, J. F.; Kolthoff I. M. *J. Am. Chem. Soc.* 79, (1957), 6110
- 61 O.V. Klymenko, R.G. Compton: *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 888
- 62 G.D. Allen, M.C. Buzzeo, C. Villagrán, C. Hardacre, R.G. Compton: *J. Electroanal. Chem.* 575-2, (2005), 311-320
63. L. Nadjo, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 48 (1973) 113.
64. R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37, (1965), 1351
65. M.L. Olmstead, R.G. Hamilton, R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 41, (1969), 260

VIII. Ábrajegyzék

| | | |
|-----|---|----|
| 1. | Az alifás anilinek elektrooxidációjának vázlata | 6 |
| 2. | Az anilin származékok elektrooxidációjának lehetséges termékei | 7 |
| 3. | $2 \cdot 10^{-3}$ M ferrocén potenciállépéses CA felvétele acetonitril oldószerben | 31 |
| 4. | $2 \cdot 10^{-3}$ M ferrocén potenciállépéses CA felvételének linearizációja | 32 |
| 5. | TBA-halogenidek LSV görbéi acetonitril oldószerben 25 mV/s polarizációsebességgel felvéve | 33 |
| 6. | TBAI mért és szimulált CV görbéi 10 μ m és 1,6 mm átmérőjű platina elektródon acetonitril oldószerben. | 35 |
| 7. | 2,4,6-triklóranilin kromatogramja részleges oxidáció után. Eluens: 70/30 MeCN/H ₂ O. Detektálási hullámhossz: 210 nm | 40 |
| 8. | 2,4,6-triklóranilin kromatogramja teljes oxidáció után. Eluens: 70/30 MeCN/H ₂ O. Detektálási hullámhossz: 210 nm | 41 |
| 9. | 2,4,6-tribrómanilin kromatogramja részleges oxidáció után. Eluens: 70/30 MeCN/H ₂ O. Detektálási hullámhossz: 210 nm | 41 |
| 10. | 2,4,6-tribrómanilin kromatogramja teljes oxidáció után. Eluens: 70/30 MeCN/H ₂ O. Detektálási hullámhossz: 210 nm | 42 |
| 11. | 4-jódanilin kromatogramja részleges oxidáció után. Eluens: 55/45 MeCN/H ₂ O. Detektálási hullámhossz: 210 nm | 42 |
| 12. | 4-jódanilin kromatogramja teljes oxidáció után. Eluens: 55/45 MeCN/H ₂ O. Detektálási hullámhossz: 210 nm | 43 |
| 13. | Klór-anilinek titrálási görbéi acetonitril oldószerben vízmentes HClO ₄ mérőoldattal | 44 |
| 14. | Bróm-anilinek titrálási görbéi acetonitril oldószerben vízmentes HClO ₄ mérőoldattal | 45 |
| 15. | Klóranilinek CV görbéi 1,6 mm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: 100 mV/s | 46 |
| 16. | Brómanilinek CV görbéi 1,6 mm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: 100 mV/s | 46 |
| 17. | 4-klór-anilin és TBACl voltammetriás felvételei 1,6 mm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: 100 mV/s | 48 |
| 18. | E^p_{ox} vs log(v) görbe tri-klór- és tri-bróm-anilinre | 49 |

-
- | | | |
|-----|--|----|
| 19. | A gyors voltammetriás mérések kiértékeléséhez használt CV és LSV görbék potenciálfüggvénye. | 49 |
| 20. | Tri-klór-anilin CV és LSV-CA görbéje 10 mm átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: 38,2 kV/s | 52 |
| 21. | E_{ox}^p vs $\log(v)$ görbe tri – Br – anilinre nagy sebességeknél, $m=63$ mV \Rightarrow $\alpha_{ox}=0,47$; $r=0,97$ | 56 |
| 22. | E_{ox}^p vs $\log(v)$ görbe tri – Cl – anilinre nagy sebességeknél. $m=58$ mV \Rightarrow $\alpha_{ox}=0,47$; $r=0,98$ | 56 |
| 23. | Tri-Cl-anilin CV görbéje 10 μ m átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: a) 7,57 kV/s, b) 14,3 kV/s, c) 23,8 kV/s | 59 |
| 24. | Tri-Br-anilin CV görbéje 10 μ m átmérőjű Pt elektródon, polarizációsebesség: a) 7,57 kV/s, b) 14,3 kV/s, c) 23,8 kV/s | 60 |

IX. Rövidítések jegyzéke

| | |
|-------|---|
| CA | Kronoamperometria |
| CPC | Kontrollált potenciálú coulombmetria |
| CV | Ciklikus voltammetria |
| EC | Elektrokémiai reakció + Homogén fázisú kémiai reakció |
| ES-MS | Elektronporlasztásos tömegspektrometria |
| FSCV | Gyors pásztázású ciklikus voltammetria |
| LSV | Lineáris pásztázó voltammetria |
| MeCN | Acetonitril |
| PDE | Parciális differenciál egyenlet |
| RRC | Gyök-gyök kapcsolódás |
| RDE | Forgatott korong elektród |
| TBACl | Tetrabutilammónium-klorid |
| TBABr | Tetrabutilammónium-bromid |
| TBAI | Tetrabutilammónium-jodid |