

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE**

**VLIV ELEKTRODOVÉ DVOJVRSTVY
NA REAKČNÍ MECHANISMUS
REDUKCE NITROAROMATICKÝCH
ANION RADIKÁLŮ**

DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE:

ŠKOLITEL:

ŠKOLITEL-SPECIALISTA:

Ing. Petra Mořkovská

prof. Ing. Karel Vyřas, DrSc.

doc. RNDr. Lubomír Pospíšil, CSc.

2009

**UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF ANALYTICAL CHEMISTRY**

**DOUBLE-LAYER EFFECTS
ON REACTION MECHANISM
OF NITROAROMATIC RADICAL
ANION REDUCTION**

THESIS

AUTHOR: Ing. Petra Mořková
SUPERVISOR: prof. Ing. Karel Vytrás, DrSc.
SUPERVISOR-SPECIALIST: doc. RNDr. Lubomír Pospíšil, CSc.

2009

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Praze dne 2. května 2009

Petra Mořkovská

Děkuji prof. Karlu Vytrásovi, DrSc. za umožnění a zprostředkování experimentální práce na externím pracovišti Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd České republiky. Děkuji doc. Lubomíru Pospíšilovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady poskytnuté při realizaci této disertační práce. Děkuji celému kolektivu pracovní skupiny doc. Lubomíra Pospíšila za všeobecnou podporu a pomoc.

Anotace

Nitropesticid bifenox (metyl 5-(2,4-dichlorofenoxy)-2-nitrobenzoát) je redukován v aprotickém rozpouštědle ve dvou krocích. Na dc-polarogramu jsou pozorovány dva oddělené kroky zahrnující jednoelektronovou redukci při -1,45 V a tříelektrovou redukci při mnohem negativnějších potenciálech (-1,9 V a méně, v závislosti na použitém základním elektrolytu) proti redox páru Fc/Fc^+ . Přenosem prvního elektronu je redukována nitro skupina v molekule bifonoxu a je produkován relativně stabilní anion radikál bifenoxu, který byl identifikován elektronovou spinovou rezonanční spektroskopií (electron paramagnetic resonance spectroscopy), EPR.

Anion radikál je v suchém acetonitrilu stabilní po několik hodin. Nicméně v přítomnosti i pouze stopového množství vody v elektrolyzovaném vzorku koncentrace anion radikálu prudce klesá. Přítomné stopové množství vody mění především zcela reakční mechanismus a s největší pravděpodobností lze toto považovat za důvod pro poslední nejistoty v interpretaci redukčního mechanismu různých nitrosloučenin v nevodném prostředí.

Elektrochemicky generovaný anion radikál dále přechází na dva stabilní produkty. Přenos náboje v rámci molekuly následovaný chemickou reakcí vede v prvním případě k odštěpení karboxymetylové skupiny a tím k tvorbě nitropesticidu nitrofeny ((2,4-dichlorofenyl)(4-nitrofenyl) éter). V druhém případě dochází k transesterifikaci. Metylová skupina z původní sloučeniny bifenoxu je nahrazena jiným alkylem v závislosti na použitém základním elektrolytu. Oba reakční produkty si zachovávají pesticidní účinky původní látky, což vysvětluje vysokou účinnost bifenoxu jako pesticidu. Přítomnost alkyl esteru a ztráta karboxymetylové skupiny dokazuje chemický proces spojený s intramolekulárním přenosem elektronu v nitro anion radikálu.

Tvorba anion radikálu nitrofeny během redukce bifenoxu nebyla v mých experimentech nikdy zjištěna. Nitrofen je tvořen z anion radikálu po konci elektrolýzy a vystavení vyelektrolyzovaného produktu vzduchu a vlhkosti.

System vykazuje neobyčejné elektrochemické vlastnosti, související s teorií elektrodových procesů a strukturou elektrodové dvojvrstvy na fázovém rozhraní rtuťová kapková elektroda|elektrolyt. Poprvé je pozorován vliv elektrodové dvojvrstvy na redukci elektrochemicky připraveného anion radikálu. Redukce anion radikálu bifenoxu probíhá na záporně nabitěm povrchu elektrody a hodnota redukčního potenciálu je nižší než hodnota potenciálu nulového náboje. To znamená, že povrch elektrody je nabit záporně a tento

náboj je kompenzován v oblasti elektrodové dvojvrstvy složené z nadbytku kationů základního elektrolytu.

Vliv elektrodové dvojvrstvy se projevuje jako změna rychlosti přenosu náboje v závislosti na iontové síle základního elektrolytu. Anion radikál pesticidu bifenoxu je v acetonitrilu elektrochemicky redukován třemi elektrony na fenyhydroxylamin. Tato heterogenní reakce je silně ovlivněna koncentrací a charakterem kationu základního elektrolytu. V závislosti na použitém tetraalkylamoném kationtu základního elektrolytu se potenciál redukce liší až o 450 mV. Kinetické parametry byly získány pro pět tetraalkylamoných hexafluorofosfátů. Zdůrazňuji, že všechny křivky byly zaznamenány s automatickou kompenzací poklesu ohmického potenciálu v závislosti na odporu roztoku. Účinnou a dobře fungující kompenzací umožňuje nízká koncentrace bifenoxu a tím odpovídající nízký faradický proud. Kinetická data redukce anion radikálu byla korigována podle Frumkinovi teorie. Frumkinova korekce předpokládá, že vnější Helmholtzova rovina je shodná s reakční plochou.

Negativní potenciál vnější Helmholtzovy roviny φ_2 způsobuje elektrostatické odpuzování anion radikálu od reakčního prostoru negativně nabitého povrchu elektrody, kde vzniká. Při vloženém potenciálu, kde je bifenox redukován, se potenciál φ_2 vnější Helmholtzovy roviny stává se zředěním základního elektrolytu negativnějším. Čím víc je potenciál φ_2 negativnější, tím silnější je odpuzování anion radikálu z vrstvy těsně u elektrody do objemu roztoku. Proto rychlost následné redukce klesá ve více zředěných roztocích základního elektrolytu jako důsledek vlivu φ_2 potenciálu.

Pouze v případě tetrametylamonium hexafluorofosfátu korekce naměřené rychlosti redukce koreluje s pozorovaným efektem. V přítomnosti vyšších tetraalkylamoných homologů dochází k odchýlkám od teoretické závislosti rychlosti přenosu elektronu na potenciálu φ_2 vnější Helmholtzovy roviny. Větší kationy, jako například tetrahexylamonium, způsobují posun reakčního prostoru dále od povrchu elektrody, než je v případě malých kationů. Z toho vyplývá, že vedle elektrostatického odpuzování negativně nabitého anion radikálu od negativně nabitého povrchu elektrody, hraje nezanedbatelnou úlohu rovněž typ kationtu základního elektrolytu, který tímto přestává být tak indiferentní, jak se doposud uvažovalo.

Korigovaná rychlostní konstanta přenosu elektronu klesá exponenciálně s rostoucí délkou alkylového řetězce kationtu základního elektrolytu s exponentem $\beta = 0,83$. Tím se potvrzuje, že reakční plocha redukce anion radikálu bifenoxu je pro každý základní elektrolyt jiná. A tím se doplňuje Frumkinova korekce, která samotná není schopná popsat

a vysvětlit tento pozorovaný jev, který není specifický pouze pro bifenox, ale byl pozorován také pro další nitrolátky, jmenovitě nitrobenzen, nitrobenzoát a nitrofen.

Klíčová slova: elektrodová dvojvrstva, bifenox, nitroaromatické sloučeniny, tetraalkylamonný hexafluorofosfát

Summary

Nitropesticide bifenox (methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate) is reduced in aprotic media in two reduction steps. Two separate steps are observed on dc-polarograms involving reduction by one electron by -1,45 V against the Fc/Fc⁺ couple and the reduction by three electrons by more negative potentials (-1,9 V (Fc/Fc⁺) or less). First heterogeneous electron transfer involves the acceptance of one electron leading to the reduction of nitro-group in bifenox molecule and formation of a relatively stable nitro anion radical that was characterized by Electron Paramagnetic (Spin) Resonance Spectroscopy (EPR) spectroscopy.

The radical anion is stable in dry acetonitrile for several hours. However, in the presence of water traces in the electrolyzed sample, the radical anion concentration decayed very rapidly. Hence the water traces change the overall mechanism profoundly, and most probably, this is the reason for lasting uncertainties in the interpretation of the reduction mechanism of various nitro compounds in non-aqueous solvents.

Electrochemically generated radical anion decomposes to two stable products. Intramolecular electron transfer coupled with chemical steps leads in the first case to the cleavage of carboxymethyl group and the formation of nitropesticide nitrofen ((2,4-dichlorophenyl)(4-nitrophenyl) ether) and in the second case to the trans-esterification process, i.e. an exchange of the methyl group for an alkyl of the supporting electrolyte. Both these final products retain pesticidal activity, which explains high efficiency of bifenox as pesticide. The presence of alkyl ester and the loss of the carboxymethyl-group indicate chemical processes connected with the intramolecular electron transfer from the nitro radical anion.

The formation of anion radical of nitrofen during the reduction of bifenox was never detected in our experiments. Hence, nitrofen is formed from the radical anion after the end of electrolysis and exposure of the electrolysed product to air and moisture.

The system shows extraordinary electrochemical properties connected with the electrode process theory and the double layer structure on the phase interface of mercury electrode | electrolyte. A first example of the effect of electric double-layer on the reaction of electrochemically generated radical species is reported. Reduction of bifenox takes place at potentials, which are negative from the potential of zero charge. This means that the electrode surface bears negative charge and consequently this charge is

compensated in the double-layer region by excess charge composed of cations of the indifferent electrolyte.

The influence of the double-layer structure can be disclosed as a change of the electron transfer rate with the ionic strength of the indifferent electrolyte. Anion radical of nitropesticide bifenoxy is electrochemically reduced in acetonitrile to phenylhydroxylamine derivative in a process involving three electrons. This heterogeneous reaction is strongly influenced by the concentration and nature of cation of the indifferent electrolyte. Depending on the type of tetraalkylammonium cation the redox potential changes by 0.45 V. The kinetic parameters were obtained for five tetraalkylammonium hexafluorophosphate salts. I need to pick up that all curves were recorded with an automatic compensation of the ohmic potential drop due to the solution resistance. Low bifenoxy concentration and correspondingly low faradaic current allowed an efficient compensation. The Frumkin correction, which assumes that the outer Helmholtz plane coincides with the reaction site, was applied to kinetic data of the radical anion reduction.

Bifenoxy radical anion most likely experiences electrostatic repulsion from the negatively charged electrode surface; where it is generated. At electrode potentials where bifenoxy is reduced the ϕ_2 -potential of the outer Helmholtz plane becomes more negative in more diluted electrolyte solutions. The more negative the ϕ_2 -potential is the stronger is the repulsion of anion radical from the pre-electrode layer towards the bulk of the solution. Hence the rate of its further reduction decreases in more dilute solutions of indifferent electrolytes as a consequence of ϕ_2 -potential influence.

The correction of the apparent rate accounted for the observed effect only in the case of tetramethylammonium salt. The presence of higher tetraalkylammonium homologues causes the deviations from predicted dependence of the electron transfer rate on the ϕ_2 -potential of the outer Helmholtz plane. Larger bulky cations, like tetrahexylammonium, cause that the reaction plane is located considerably further away from the electrode surface than in the case of cations with a smaller ionic radius. Hence the nature of cation of the electrolyte exerts further effect extending beyond the electrostatic repulsion only. The influence of the nature of TAA⁺ illustrates that the cation may not be as 'indifferent' as supposed.

The corrected rate of electron transfer decreases exponentially with increasing size of the alkyl chain of the indifferent electrolyte cation in the order methyl > ethyl > propyl > butyl > hexyl. The rate decay is characterized by an exponent $\beta = 0.83$. This confirms that

the reaction plane for the reduction of bifenox radical anion is different for each electrolyte. Due to this fact the Frumkin correction cannot fully account for the observed dependence of the heterogeneous rate on the solution composition. The observed effect is not specific to bifenox radical. A similar influence of the concentration and nature of cation of the indifferent electrolyte was observed for other nitro compounds, namely, nitrobenzene, nitrobenzoate and nitrofen.

Key words: double-layer, bifenox, nitroaromatic compounds, tetraalkylammonium hexafluorophosphates