

FILOTÁS DÁNIEL
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
KÉMIA INTÉZET

ÁLTALÁNOS ÉS FIZIKAI KÉMIA TANSZÉK

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
KÉMIA INTÉZET

ÁLTALÁNOS ÉS FIZIKAI KÉMIA TANSZÉK

FILOTÁS DÁNIEL

NAGY MOLEKULÁJÚ FERROCÉN SZÁRMAZÉKOK
ELEKTROKÉMIAI JELLEMZÉSE VOLTAMMETRIÁS
MÓDSZEREKKEL

Tudományos Diákköri Dolgozat

Témavezetők:

Nagyné Dr. Zengő Livia
tudományos főmunkatárs

Prof. Dr. Nagy Géza
egyetemi tanár

Pécs, 2014

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	v
Jelölések jegyzéke.....	vi
1. Bevezetés	1
2. Célküzés	2
3. Szakirodalmi áttekintés/Előzmények	4
3.1. A ferrocén és származékai	4
3.2. Kavítandók felhasználása, perspektivikus lehetőségek.....	4
3.3. 1,1'-bisz(difenilfoszfino)-ferrocén és komplexei	5
3.4. Mediátorok szerepe a szenzorkémiában	7
3.5. Diffúziós együttható meghatározásának fontossága és módszerei	8
3.6. Diffúziós együttható meghatározásának elektrokémiai módszerei.....	10
3.7. Az elektródreakcióban résztvevő elektronok számának meghatározása.....	11
4. Kísérleti rész	14
4.1. Felhasznált anyagok	14
4.2. Eszközök.....	15
4.3. Elektródok	16
4.4. Elektrolit kiválasztása.....	17
4.5. Elektrokémiai mérés technikák.....	18
4.6. Új módszer az elektronszám változás és a diffúziós együttható értékének meghatározására.....	22
5. Eredmények	25
5.1. Kavítand ciklikus voltammetriás viselkedése	25
5.2. Diffúziós együttható meghatározás Aoki-Osteryoung módszerrel.....	28
5.3. Elektronszám változás meghatározása Koutecky-Levich módszerrel	30
5.4. Új módszer az elektronszám változás meghatározására kalibrációs egyenesek összehasonlításával.....	32
5.5. Az elektronszám változás meghatározása négyszöghullám voltammetriával.....	34
5.6. Új módszer diffúziós együttható meghatározására	35
5.7. Diffúziós együttható meghatározásának további felhasznált módszerei.....	37
6. Összefoglalás/Eredmények értékelése	39
6.1. Diffúziós együttható mérési eredmények	39
6.2. Elektronszám változás mérés eredményei	42
6.3. További tervek.....	43
Felhasznált irodalom.....	44

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Nagyné Dr. Zengő Livia tudományos főmunkatárs asszonynak és Prof. Dr. Nagy Géza egyetemi tanár úrnak, az érdekes téma kiválasztásáért, munkám során nyújtott segítségükért.

Szeretnék köszönetet mondani Őri Zsuzsanna Emese PhD. hallgatónak mikroelektródok készítésben nyújtott segítségéért.

Szeretném megköszönni Prof. Dr. Kollár László professzor úrnak és munkatársainak, hogy vizsgálataimhoz a ferrocén származékokat rendelkezésemre bocsátották.

Pécs, 2014

Filotás Dániel

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Fizikai paraméterek

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
F	Faraday-állandó (96485)	C/mol
D	diffúziós együttható	cm ² /s
c	koncentráció	mol/cm ³ ; mol/dm ³
s	fajlagos entrópia	J/(kg·K)
n	elektronszám változás	
Q	elektromos töltésmennyiség	C
Mt	molekulatömeg	g/mol
i	áramintenzitás	A
E	potenciál	V
η	dinamikai viszkozitás	Pa s
ν	kinematikai viszkozitás	cm ² /s
v	pásztázási sebesség	V/s
ρ	sűrűség	g/cm ³
f	frekvencia	Hz

Rövidítések

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés
CV	ciklikus voltammogram
DMF	dimetil-formamid
TBAP	tetrabutil-ammónium-perklorát Bu ₄ NClO ₄
dppf	1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén
(dppf)PtCl ₂	1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén-dikloro-platina(II)
(dppf)PdCl ₂	1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén-dikloro-palládium(II)
NMR	mágneses magrezonancia spektroszkópia

1. BEVEZETÉS

A feltűnően stabil, ferrocén néven megismert szendvics komplex előállítása [1] óta igen nagyszámú publikáció jelent meg szintézisével, tulajdonságaival, elektrokémiai viselkedésével kapcsolatban [2]. Hasonlók mondhatók el az egyéb fém ciklopentadién komplexek alkalmazhatóságáról és származékairól is. A vegyületek fontosságát jelzi, hogy a szendvics komplex szerkezet jellemzéséért 1973-ban G. Wilkinson (Imperial College London) és E. O. Fischer (Technische Universität München) tudósoknak ítelték a kémiai Nobel-díjat.

Az újonnan előállított nagymolekula tömegű ferrocén vegyületek, ferrocén-kavitandok fizikai kémiai paramétereinek megismerése, elektrokémiai viselkedésének felderítése az érdeklődés középpontjában áll. A voltammetriás módszert alkalmazó kutatások a szerves komponensek analízise felé fordultak. Különösen jelentős szerepük van azoknak a szerves molekuláknak, így a ferrocén származékoknak is, amelyek elektrokémiailag reverzibilisen oxidálhatók-redukálhatók.

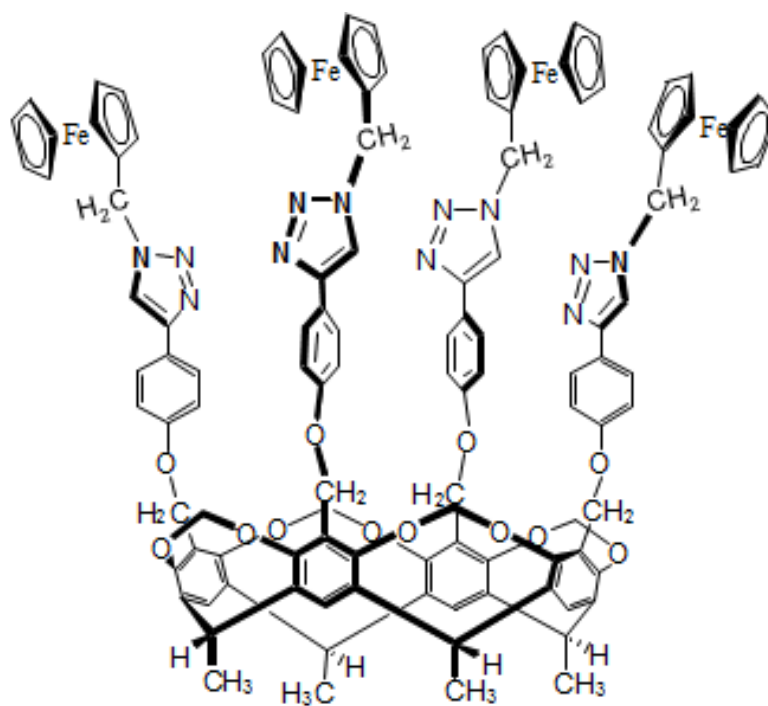
A szerves molekulák elektrokémiai oxidációjához szükséges megfelelő potenciálalapot biztosító szilárd munkaelektrodok biztosítanak. A szilárdelektrodokkal kapcsolatos elektrokémiai munkáról, az elektrodok sajátságairól, a vizsgálati módszerekről, azok alkalmazásairól Ralph N. Adams [3] írt klasszikus alaplémnek számító monográfiát. A könyv a múlt század 60-as éveiben jelent meg, de még napjainkban is használjuk. Az újabban a széles területen tankönyvként is használt Bard - Faulkner könyv ad korszerű ismereteket az elektrokémia módszereiről [4].

A voltammetriás mérések során használt szilárd munkaelektrodok sok esetben pusztán elektronforrásként vagy elektronnyelőként szerepelnek. Természetesen anyagi sajátságai, felületi állapotuk döntő hatást gyakorolhat az elektrodreakció különböző lépéseire. Napjainkban a kémiailag módosított elektrodok kutatása, alkalmazása az elektroanalízis egyik legdinamikusabban fejlődő területét jelenti. A vizsgálatom tárgyát képező ferrocén származékok potenciális elektrodmodosító anyagként jöhetnek számításba.

2. CÉLKITŰZÉS

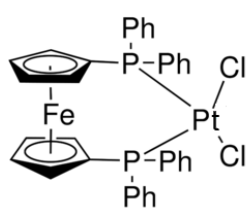
Ferrocén csoportot tartalmazó vegyületek elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálatát tűztük ki célul. Egyrészt egy tetraferrocenil-kavitand molekulát, másrészt két 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén származékot, az 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén-dikloro-platina (II) és 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén-dikloro-palládium (II) vegyületeket vontunk be a vizsgálatokba.

A 2.1. ábrán látható, elektrokémiailag eddig nem vizsgált, tetraferrocenil-kavitand iránti érdeklődésünket a molekula, mint potenciális elektrokémiai mediátor keltette fel.

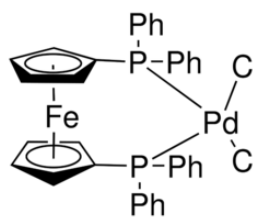


2.1. ábra A vizsgált ferrocenil-kavitand szerkezeti ábrája

A különleges elektrokémiai viselkedésű 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén 2.2. ábrán bemutatott két származékának, a 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén-dikloro-platina (II) és 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén-dikloro-palládium (II) vizsgálatát elektrokémiai megkülönböztetési lehetőségük inspirálta elsősorban.



(a)



(b)

2.2. ábra Az 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén két származéka,

(a) 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén-dikloro-platina (II) és

(b) 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)ferrocén-dikloro-palládium (II)

Célul tűztem ki megfelelő elektrolit oldatokat és különböző elektrokémiai módszereket választva a komponensek elektrokémiai jellemzését, diffúzióállandójuk és az oxidációs/redukciós folyamataikban résztvevő elektronszám változások meghatározását.

Munkám során fokozott figyelmet kívántam fordítani annak felderítésére, hogy mennyiben befolyásolják az alkalmazott elektrokémiai módszerek és vizsgálati körülmények a fizikai kémiai jellemzők meghatározásának pontosságát.

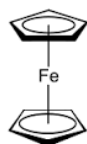
Fontosnak tartottam, a mérések során nyert adatok különbözőségének lehetséges okainak vizsgálatát.

3. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS/ELŐZMÉNYEK

3.1. A ferrocén és származékai

A ferrocén kisméretű, kis molekulatömeggel rendelkező ($M_t=186,04$ g/mol), vízben nem oldódó, elektrokémiai aktív anyag (a molekula szerkezeti rajzát ld. 3.1.1. ábra). Komplikációmentes, reverzibilis elektródreakciójában egy elektron vesz részt. Különböző bomlás-folyamatok és kémiai átalakulások nem valószínűsíthetők elektrokémiai vizsgálata során.

A ferrocén, és kis molekulatömegű származékai (pl.: ferrocénmetanol, ferrocénecetsav) gyakori modellvegyületek elektrokémiai mérések során.



3.1.1. ábra A ferrocén molekula szerkezeti rajza

3.2. Kavítandók felhasználása, perspektivikus lehetőségek

Nagyméretű, hosszú oldalláncaival csésze alakú gazdamolekulák és különböző vendég molekulák közötti szupramolekuláris kölcsönhatások széles skálája nyerhet alkalmazást szelektív kémiai szenzorok fejlesztésében. Kalixarén, kriptand, koronaéter stb. gazdamolekulákat sikeresen alkalmaznak hidrofób membránokban, ionszelektív elektród és optódok érzékelő aktív felismerő anyagaként, úgynevezett ionoforként.

A kavítandók is a gazdamolekulák közé sorolhatók. Különleges alakjuk és funkciós csoportjaik lehetővé teszik kisebb méretű vendég molekulákkal komplex képzését [5-7]. Származékaikat szelektív felismerő ágensekként használják szenzorokban [8,9]. A kavítandók szerkezeti változatosságuknak köszönhetően igen ígéretes anyagok a szupramolekuláris kölcsönhatások alapján működő érzékelők területén [10]. További előnyük, hogy a kavítandó alapú szenzorok gázfázisban és vizes oldatokban történő mérésekben is alkalmazhatók [11].

Szén-nanocsövekhez kötött, kavintandokkal készült kemirezisztorokkal a szarkozin és etilészterének hidrokloridja vizes oldatokban detektálhatónak bizonyult [12].

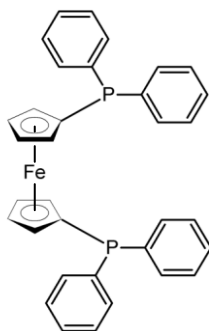
Ghang és munkatársai kimutatták, hogy kavitand gazdamolekulák eukarióta sejtek membránjához köthetők. Így megoldható lenne megfelelő vendég molekulák szelektív transzportja a sejtmembránon keresztül [13]. A kavitandok katalitikus hatásának vizsgálata is kutatások tárgyát képezi [7,14].

Legújabb kísérletek eredményeként, a tetrafoszfónát-kavitand gazda molekulák szilikon mikrokonzolra kötését végezték el. Az így készült szenzort különböző, amin csoportot tartalmazó, illegális és dizájner drogok detektálására lehetne használni, a konzol és drog tartalmú víz határfelületén létrejövő kölcsönhatások révén. [15].

Több redox aktív csoportot tartalmazó anyagok voltammetriás viselkedése változik a csoportok közötti kölcsönhatás mértékével [16,17]. Seveant [18] kimutatta, hogy olyan molekula esetében, amelyben több azonos redox sajátosságú csoport található, egyelektron átmenetes reakcióra jellemző alakú voltammogrammot eredményez – ha nincs kölcsönhatás a csoportok között – annak ellenére, hogy több elektron vesz részt a folyamatban. Wang és munkatársai [19] beszámoltak olyan diferrocenil komponensről, amely egy oxidációs hullámot mutat a két ferrocén-ferrocínium átalakulás során. Tapasztalataik szerint a két elektroaktív csoport egymástól függetlenül vesz részt elektródfolyamatban.

3.3. 1,1'-bisz(difenilfoszfino)-ferrocén és komplexei

Az 1,1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocént (2.4. ábra) először 1971-ben szintetizálták [20], azóta sikerrel alkalmazzák bimetál komplexek szintézisére, keresztkapcsolási reakciók katalizátoraként [21].



3.3.1. ábra 1,1' bisz(difenilfoszfino)-ferrocén szerkezeti képlete

Jelentősek a (dppf)MX₂ összetételű komplexek [22], ahol M= Co, Ni, Pt, Pd, Zn, Cd, Hg, és X=Cl.

A kloroligandumokat gyakran helyettesítik kétfogú ligandumokkal, például különböző ditiolát ligandumokkal [23]. A szakirodalomban az újonnan szintetizált dppf komplexeit gyakran vizsgálják ciklikus voltammetriásan is. A ferrocén származékok elektrokémiailag aktív volta miatt ez kézenfekvő, a ciklikus voltammogram sok információt nyújthat a szintézis termékeiről. Favero és munkatársai a dppf és komplexeit alaposan vizsgálták, azt találták, hogy a voltammetriás oxidáció során képződő ferrocínium származék akkor stabilis, ha M= Pt vagy Pd [24]. Az oxidáció során gyengülő P-M kötést, az M→P viszontkoordináció kompenzálja, ami a síknégyzetes Pd(II) és Pt(II) komplexek esetén lehetséges. Ugyanebben a munkában az is látható, hogy Mössbauer spektroszkópiás vizsgálatoknál a difenilfoszfin csoportok árnyékoló hatásának köszönhetően, a Fe(II) izomer eltolódása Pt(II) és Pd(II) komplexek esetén megegyezik, a dppf ligandum teljesen ekvivalens a két komplexben. Pilloni és munkatársai a dppf ligandum voltammetriás viselkedését hasonlította össze (dppf)PtCl₂ és (dppf)PdCl₂ komplexekkel [25]. Az utóbbi két komplex reverzibilis egyelektronos elektródreakcióban vesz részt, ettől a dppf ciklikus voltammogramja jelentősen eltér. A Fe²⁺/Fe³⁺ átalakuláson kívül a voltammogram több csúcsot tartalmaz. A közlemény a következő folyamatokat valószínűsíti: A dppf oxidációja után kémiai úton a pozitív töltés a vas centrumról valamely difenilfoszfin csoport P atomjára kerül át, gyökkation foszfinium származékot kialakítva. Ezt követően két kation gyökös mechanizmus szerint dimerizálódhat. A dimer az oldószerben található víznyomok hatására dppfH⁺, és dppfO vegyületekre bomlik, a dppfH⁺ pedig az elektród felületén tovább alakulhat. Zanello és munkatársai a dppf alapligandum esetén vizsgálták különböző szubsztituensek hatását a dppf⁺ stabilizálódására [26]. Tanase és munkatársai kétmagvú palládium (I) komplexeket szintetizáltak és vizsgáltak, többek között ciklikus voltammetriásan is [27]. A [Pd₂(dppf)(RNC)₂]²⁺ típusú komplexekben a két ferrocenil csoport esetén kétlépésben lejátszódó, egyelektronos, kvázireverzibilis elektródreakciót figyeltek meg. Ezt a ciklikus voltammogramban két-két egymáshoz nagyon közel eső oxidációs és redukációs csúcs igazolta. A két ferrocenil csoport között a Pd-Pd egyszeres kötésen keresztül töltés-transzfer kommunikáció jött létre.

3.4. Mediátorok szerepe a szenzorkémiában

Elektrokémiai mérések során előfordul, hogy a termék nehezen oldódik az alkalmazott oldószerben, az elektród felületén marad, beszennyezve azt. Ebben az esetben az elektrokatalitikus módosított réteg segíthet. Az elektródfelület elektrokémiai aktivitása elektrokatalizátor (mediátor) alkalmazásával megőrizhető. A mediátor komplikációmentes folyamatban alakul át a mérendő komponenssel reagálva, majd az elektródfelületen redukálódik, vagy oxidálódik. Elvárás az elektrokatalizátorral szemben, hogy gyors, egyszerű folyamatban reagáljon a mérendő komponenssel, egyértelmű sztöchiometriát követve. A folyamatok általános egyenletei:



Ahol M, a mérendő komponens, E pedig az elektrokatalizátor. Így a mérendő komponens koncentrációjával arányos áramintenzitás alakul ki. A mediátorral módosított felületű elektródok további előnye az érzékenység megnövelése, az elektródfelületen kialakuló nagyobb lokális koncentrációnak köszönhetően.

Nagy formálpotenciálon reverzibilis elektród reakciót mutató anyagok jó elektrokatalizátorok lehetnek, ha azokat nagyon vékony rétegben lehet az elektród felületére felvinni.

A ferrocént és származékait sikeresen alkalmazzák elektrokatalizátorként [28-31] különböző anyagok voltammetriás vizsgálatánál, mint például a nagy túlfeszültségen lejátszódó NADH elektro-oxidációjában [32,33].

Azok az anyagok, melyekben a gazda-vendég kölcsönhatás szelektivitása, és a ferrocén előnyös elektrokémiai tulajdonságai párosulnak, nagyon ígéretesek szenzorkémiai szempontból.

3.5. Diffúziós együttható meghatározásának fontossága és módszerei

Napjainkig igen nagyszámú olyan publikáció jelent meg, amelyekben a diffúziós együtthatót vizsgálják. A meghatározásra szolgáló különböző módszerek skálája nagyon széles, így ebben a fejezetben a fontosabb módszerekre található néhány példa, melyekkel a diffúziós folyamatok vizsgálatának számtalan területen való alkalmazhatóságát is szeretném szemléltetni.

Pulzus gradiens NMR

Az NMR spektroszkópia potens technika a diffúziós együttható meghatározására. A mérés-technika ilyen irányú felhasználhatósága már az NMR spektroszkópia korai éveiben megkezdődött [34]. A pulzus gradiens NMR kísérletek gyakori kísérője a diffúziós NMR (DOSY) mérés.

A diffúziós NMR vizsgálatokat gyakran alkalmazzák különböző tudományterületeken, úgy, mint az orvostudományok, vagy az anyagtudományok területén. Az NMR-rel végzett diffúziós vizsgálatok különösen fontosak elektrokémiailag inaktív anyagok esetén, így az elektrokémiai diffúziós együttható meghatározási módszerek és az NMR technika két egymást jól kiegészítő módszer.

Gyakran vizsgálják a diffúziós folyamatokat kolloid rendszerekben. A hidrogél polimerek keresztkötött, vízzel töltött, hidrofíl polimerhálózatokból állnak. Szeparációs technikában, gyógyszer szállító rendszerekben, szenzorkészítésben fontos szerepet játszanak. A víztartalmuk általában nagyon nagy, ezért mikroszkópikus méretekben folyadékként viselkednek.

Stojek és munkatársai [35] ferrocénmetanol diffúziós együtthatóját vizsgálták hidrogélben elektrokémiai és NMR módszerekkel. A kapott eredmények kielégítően megegyeztek, homogén gél mátrixban nem tapasztaltak eltérést. Az elektrokémiai mérések előnyeként a következőket nevezték meg: a koncentráció és a diffúziós koefficiens egyetlen kronoamperogramból meghatározható, illetve elektrokémiai módszer eredményét nem befolyásolta a heterogén, zavaros mátrix.

Fluoreszcencia spektroszkópia

A fluoreszcencia spektroszkópiás méréseket diffúziós folyamatok vizsgálatára leggyakrabban biológiai mintákban használják.

Nagyméretű, terápiás ágensek, makromolekulák diffúziója alapvetően meghatározza a sejtekbe való belépésük lehetőségét, illetőleg sebességét. Brown és munkatársai jelölt marha szérum albumin és fluoreszcensen jelölt nem specifikus egér szérum albumin diffúzióját vizsgálták [36]. Nagataki és munkatársai fluoreszcein diffúzióját vizsgálták nyúl szívhártyájának a sztrómájában. A fluoreszcencia intenzitás idő- és helyfüggéséből számították D értékét [37]. Li és munkatársai fluoreszcensen jelölt nagyméretű molekulák, például parvalbumin, ovalbumin diffúziós folyamatait kutatták egér sípcsontjában [38].

Impedancia spektroszkópia

Seghir és munkatársai kronoamperometriás és impedancia spektroszkópiás technikákkal molibdén kalkogenidek diffúziós együtthatóját mérték, a két módszert összehasonlították. Irodalmi értékekkel összehasonlítva eredményeiket, a kronoamperometriás mérések pontosabbnak bizonyultak [39]. Impedancia spektroszkópiás technikával mérték hidrogén diffúziót fémhidridekben [40]. A LiFePO_4 az egyik legígéretesebb anyag Li-akkumulátorok katódjaként nagyon nagy kapacitása, termikus stabilitása és környezetkímélő tulajdonságának köszönhetően. Az elmúlt években különböző módszerekkel próbálták a Li^+ diffúzióját felhasználás szempontjából kedvezőbbé tenni, így Feng és munkatársainak impedancia spektroszkópiás vizsgálatai nagy jelentőséggel bírnak [41].

3.6. Diffúziós együttható meghatározásának elektrokémiai módszerei

Témavezetőim korábbi munkáiban a diffúziós együttható meghatározásának elektrokémiai módszerei részletes bemutatásra kerültek [42,43]. Itt részletesen a különleges Aoki-Osteryoung módszert szeretném bemutatni.

Aoki-Osteryoung módszer

A legtöbb voltammetriás jelre vonatkozó egyenlet egyszerre tartalmazza a diffúziós együtthatót (D) és az elektródreakcióban résztvevő elektronok számát (n). Aoki és Osteryoung módszere viszont lehetővé teszi elektroaktív anyagok diffúziós együttható meghatározását n ismerete nélkül [44,45].

A módszer mikro méretű munkaelektróddal felvett kronoamperometriás felvételek kiértékelésén alapul. Kronoamperometriás felvételek készítésekor, kezdetben a munkaelektród potenciálját olyan értéken tartjuk, ahol nem megy végbe elektródreakció, csak maradékáram folyik át a cellát. Majd hirtelen, t_0 időpillanatban az elektród potenciálját olyan értékre ugratjuk, ahol az anyagtranszport a sebességhatározó az elektródfolyamatban. Válaszként hirtelen megnő az áramintenzitás. Az áramintenzitás (i_t) a gyorsan csökkenő kondenzátoráram és a Faraday áram összege. Néhány milliszekundummal t_0 után a Faraday komponens dominál. Gömbi diffúzió esetén az áramintenzitás állandó értéket vesz fel ($i_{t\infty}$) nyugvó állapotban, a következő egyenletnek megfelelően:

$$i_{t\infty} = 4nFDcr \quad (3)$$

ahol n az elektródreakcióban résztvevő elektronok szám, F a Faraday állandó, D a diffúziós koefficiens, c az elektroaktív anyag koncentrációja, r az elektródrádiusz.

Az áram időfüggése a következő:

$$i_t = 4nFDrc \left[\frac{\pi^{1/2}}{2} \left(\frac{r^2}{4Dt} \right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} + 0.094 \left(\frac{4Dt}{r^2} \right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

Ha t kicsiny, a harmadik tag elhanyagolható:

$$i_t = 4nFDrc \left[\frac{\pi^{1/2}}{2} \left(\frac{r^2}{4Dt} \right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} \right] \quad (5)$$

Így i_t és i_∞ arányát képezve a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{i_t}{i_{t\infty}} = \left[\frac{\pi}{4} + \frac{\pi^{1/2} r}{4\sqrt{Dt}} \right] \quad (6)$$

A 4-es egyenletből látszik, hogy i_t/i_∞ -t ábrázolva $t^{-1/2}$ függvényében egyenest ad.

Az egyenes meredekségéből a diffúziós együttható kiszámítható n ismerete nélkül.

$$\text{meredekség} = \frac{r}{4} \sqrt{\frac{\pi}{D}} \quad \text{és} \quad D = \frac{r^2 \pi}{16 \cdot \text{meredekség}^2} \quad (7)$$

3.7. Az elektródreakcióban résztvevő elektronok számának meghatározása

Koutecky-Levich módszer

A Koutecky- Levich egyenlet lehetővé teszi az elektród folyamatok bizonyos kinetikai tulajdonságainak kiszámítását [46]. Az egyenlet a transzport által nem befolyásolt kinetikus áramot, illetve a teljesen transzport kontrollált folyamatot leíró Levich egyenlet kombinációja.

A Levich egyenlet forgó korongelektródra a következő:

$$i_d = 0,620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c \quad (8)$$

ahol a korábban bevezetett jelölések mellett ω az elektród forgási sebessége rad s^{-1} -ban, ν a közeg kinematikai viszkozitása (cm^2s^{-1}), A az elektród felület (cm^2).

A kinetikus áramot (i_k) leíró egyenlet a következő:

$$i_k = nFAk_f c \quad (9)$$

ahol k_f a reakció sebességi együtthatója. A teljes áram a kinetikus és diffúziós áram összege:

$$i_t = i_k + i_d \quad (10)$$

A Koutecky – Levich egyenlet a fenti egyenletből adódik.

$$\frac{1}{i_t} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (11)$$

behelyettesítve,

$$\frac{1}{i_t} = \frac{1}{nFAk_f c} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3} \nu^{1/6} c \omega^{1/2}} \quad (12)$$

Jól látható, hogy az egyenletek jobb oldalának első tagja tartalmazza a reakció sebességi koefficiensét, továbbá, hogy a jobb oldal második tagjában nem szerepel a sebességi együttható. Látható, hogy ha az egyenlet érvényességi tartományában választott paraméterek mellett, forgó korong elektróddal végzünk méréseket, majd az eredményekből képezzük az $1/i_t - 1/\omega^{1/2}$ függvényt, egyenest kapunk. Az egyenes tengelymetszetéből n , A , és c ismeretében k_f érték kiszámítására van lehetőségünk. Az egyenes meredeksége a többi paraméter (D , c , A , ν) ismeretében a folyamat elektronszám változásának (n) kiszámítására ad lehetőséget.

Elektronszám változás mérése makroelektrolízissel

Elektronszám változás mérésére, a kontrollált elektródpotenciált alkalmazó, megfelelő körülmények között végrehajtott, hosszú ideig tartó elektrolízis a legelterjedtebben alkalmazható módszer. A mérés idejét, a cellán áthaladó töltésmennyiséget és a koncentrációváltozást ismerve, Faraday törvény alapján az elektronszám változás (n) számítható:

$$n = \frac{\Delta c \cdot \Delta Q}{F}, \quad (13)$$

ahol $\Delta c = c_{eredeti} - c_{megmaradt}$ és $\Delta Q = Q_{minta} - Q_{alapadat}$.

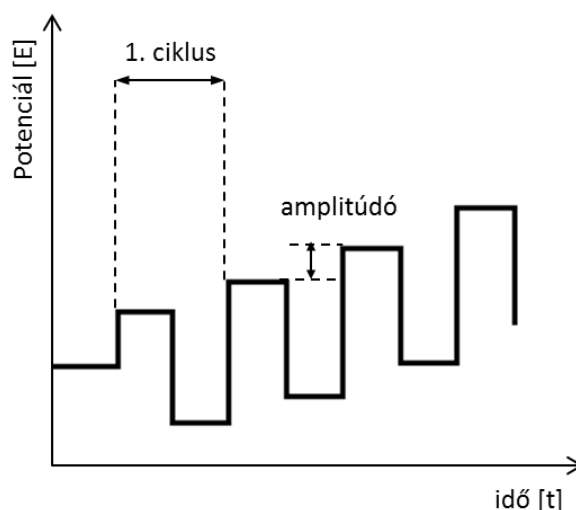
A coulométer cellába állandó keverés mellett nagy felületű munkaelektrodot, nagyméretű platina segédelektrodot, áramkulccsal elválasztott terű vonatkozási elektródot alkalmazva, az elektronszám változás meghatározható.

Az n értékének pontosabb meghatározása érdekében, a makroelektrolízist azonos ideig alapoldatban végezve, meghatározható a maradékáramként a cellán átfolyó töltésmennyiség. Ezzel korrigálható a minta esetében kapott áramintegrál.

A módszer alkalmazásakor feltételezzük, hogy az elektrolízisben résztvevő komponens a mérés során stabil, nem bomlik el.

Négyszöghullám voltammetria (SWV)

A négyszöghullám voltammetria az impulzus voltammetriás mérés technikák közé tartozik. A mérés során időben lineárisan növekvő potenciálra négyszöghullám impulzusokat szuperponálunk (3.7.1. ábra). Általánosságban az impulzustechnikák nagy előnye, hogy a kapacitív áram kiküszöbölésével az alsó méréshatár csökkenthető. A kapacitív áram az impulzus időtartama alatt jobban csökken, mint a Faraday áram. A körülbelül 50 ms időtartamú impulzus ideje alatt az áram Faraday komponense válik dominánssá, az impulzus végén a kapacitív áram elhanyagolható. Mintavétel egy cikluson belül kétszer, impulzusok végén történik.



3.7.1. ábra Négyszöghullám voltammetriánál alkalmazott potenciál-idő program

Az SWV technika számos alkalmazási lehetősége közül kiemelendő, hogy az elektródreakcióban résztvevő elektronok számának meghatározására felhasználható. A csúcsáram-intenzitás és a frekvencia logaritmusa között lineáris összefüggés van, melynek meredeksége [47]:

$$\Delta E / \Delta \log f = -\frac{2,3RT}{2nF} \quad (14)$$

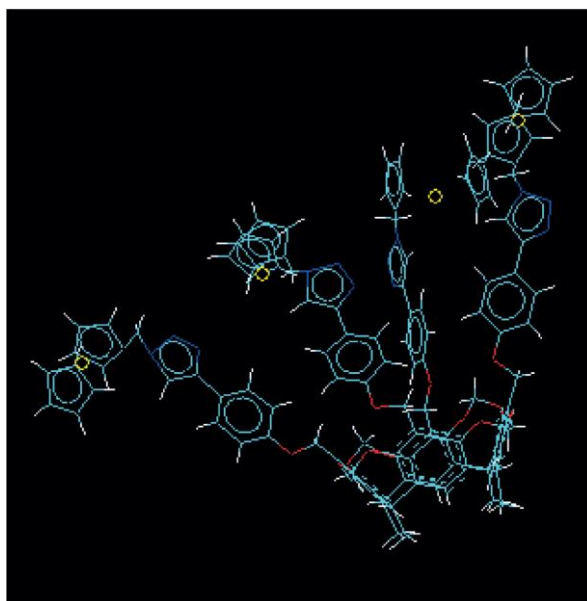
Ebből n értéke egyszerűen számítható.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Felhasznált anyagok

A 4.1.1. ábrán látható a tetraferrocenil-kavitand molekula, HyperChem program segítségével optimált ábrázolás mutatja, hogy a felső peremhez kapcsolódó hosszú láncok végén négy ferrocenil csoportot tartalmaz, ennek köszönhető elektrokémiai aktivitása. A $M_t=2077$ g/mol.

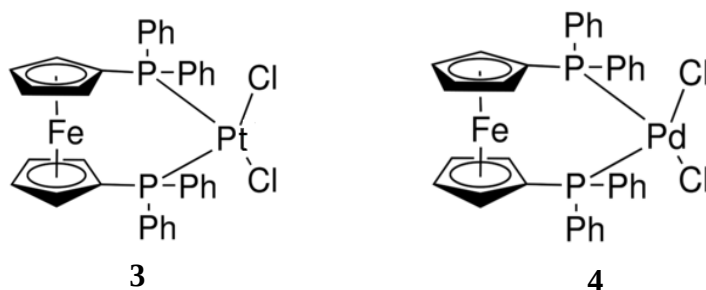
A tetraferrocenil-kavitandot a MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport munkatársai szintetizálták réz katalizált azid-alkin cikloaddícióban (CuAAC), úgynevezett 'click'-reakcióban.



4.1.1. ábra A 'click' reakcióban szintetizált tetraferrocenil-kavitand molekula szerkezete (zöld: C, fehér: H, piros: O, kék: N, sárga: Fe). A megjelenítés HyperChem Professional szoftverrel készült.

A vizsgálatokban alkalmazott 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén Merck cég terméke.

A 1,1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén (dppf) ligandum Pt(II) és Pd(II) komplexek 1, 1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén.



4.1.2. ábra **3** - (dppf)PtCl₂ Mt=820,38 g/mol, **4** - (dppf)PdCl₂ Mt=731,72 g/mol

A 4.1.2. ábrán látható, hogy a két komplex szerkezete egymáshoz nagyon hasonló, molekulatömegükben azonban jelentős különbség van.

A vizsgálatokhoz referenciamolekulaként használt ferrocén a Merck cég terméke. A voltammetriás kísérletek háttérelektrolitja a Sigma Aldrich cég által gyártott tetrabutilammónium-perklorát (TBAP) vezetősót tartalmazott.

Az oldószerként szolgáló dimetil formamid és acetonitril analitikai tisztaságú Sigma Aldrich termékek voltak.

4.2. Eszközök

AUTOLAB12 elektrokémiai munkaállomás és CHI 760C típusú (CH Instruments Inc. Austin, Texas USA), elektrokémiai munkaállomásokkal végeztem a ciklikus, egyenáramú, négyszöghullám voltammetriás és kronoamperometriás méréseket. GPES 4.9.009 for Windows szoftvert (Eco Chem B.V., The Netherlands) használtam a munkaállomások működtetésére.

A hidrodinamikai voltammetriás vizsgálatokhoz EDI101 forgó korongelektródót és az ehhez tartozó CTV101 sebességszabályzó egységet (Radiometer Analytical S.A., France) alkalmaztam.

4.3. Elektrodok

Az összes elektrokémiai mérést háromelektrodos cellában, Ag/AgCl referenciaelektrod és Pt segédelektrod alkalmazásával végeztem.

Szén, üvegszerű szén (Glassy carbon, GC) és platina elektrodokat használtam munkaelektrodokként.

A munkaelektrodok saját készítésű, a feladatnak megfelelő kialakítású elektrodok. Az üvegszerű szénrúd 1 mm átmérőjű, és a nagy tisztaságú platina huzalok, 2 mm, 1 mm és 25 μm átmérővel GoodFellow Ltd. (UK) cégtől származnak. A 30 μm átmérőjű szénszál a Specialty Materials Inc. (Lowell, MA, (USA) ajándéka.

A forrasztásokhoz Fahrenheit forrasztóállomást használtam (UK, European Union). A forrasztások minőségét METEX multiméterrel ellenőriztem. Az elektrodtest készítéséhez használt üvegcső szilánkos felületét Fermi multifunkciós gázpisztollyal távolítottam el.

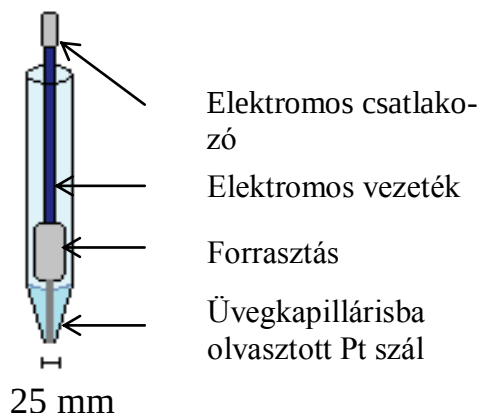
A konvencionális 1 mm átmérőjű üvegszerű szén elektrod 10 mm hosszú hengeres GC rúd kb. 10 cm magas, 4 mm széles üvegcsőbe helyezésével készült, ehhez kapcsolódik a réz elektromos elvezetés. A rögzítéshez kétkomponensű fogászati cementet használtam hengeres üvegcsőbe öntve.

A forgóelektrodhoz használt 2 mm átmérőjű Pt szálát 1 cm átmérőjű hengeres kialakítású teflon testbe rögzítettem.

Az elektrodok felületét nedves Al_2O_3 polírozó porral políroztam. Ebben az eljárásban 1, 0,3, 0,05 μm átmérőjű (Micropolish II, Buehler, US) polírozó frakciókat alkalmaztam polírbársonyon.

Időnként az elektrod felületet megújítottam nedves polírozással; ilyenkor a 0,05 μm átmérőjű alumínium-oxid frakciót használtam.

A felhasznált platina és szén mikroelektrodok elkészítése kissé eltér az előzőektől. Felépítésük az 4.3.1. ábrán látható. Ebben az esetben lágy üvegkapilláris végét (belső átmérő 1,16mm, Sutter, Novato, CA) beolvasztottam mikrolánggal. Vákuum alkalmazásával, elektromos fűtő tekercs segítségével a szálakat a kapillárisba zártam mintegy 1 cm hosszúságban.



4.3.1. ábra Saját készítésű platina mikroelektrod felépítése

A kapilláris beolvasztott végét csiszolópapíron csúcs alakúra formáztam, végül Al_2O_3 -on políroztam. Az elektród felületéhez tapadó csiszolóanyag szemcséit ioncserélt vizes fürdőben, ultrahangos kezeléssel távolítottam el, majd ioncserélt vízzel öblítettem.

A mikroelektroddal végzett mérésekhez 1 mm átmérőjű platina vezetéket használtam segédelektrodként, a referenciaelektrod ezüst kvázi-referenciaelektrod volt.

A konvencionális voltammetriás méréseket kis térfogatú főzőpoharakban végeztem.

4.4. Elektrolit kiválasztása

Sem a tetraferrocenil-kavitand, sem a dppf komplexek nem oldódnak vízben. A tetraferrocenil kavitand jól oldódik dimetilformamidban és diklórmetánban. A diklórmetán gőznyomása a mérések hőmérsékletén ($25\text{ }^\circ\text{C}$) két nagyságrenddel nagyobb, mint a dimetilformamid tenziója. A mérések során különösen fontos a koncentráció állandó értéken tartása, így a dimetil-formamid oldószert választottam. Minden kísérletet frissen készült oldatban végeztem, mivel azt tapasztaltam, hogy az oldatban állás közben üledék képződött. A dppf komplexei dimetil-formamidban rendkívül gyorsan bomlanak. Elméleti megfontolások alapján klórozott szénhidrogének (diklórmetán, kloroform), ill. acetonitril oldószerekben végeztem méréseket. Diklórmetán és acetonitrilben mutatta a két komplex a legnagyobb stabilitást. A választás szintén a gőznyomás értékek figyelembevételével az acetonitrilre esett.

A vezetősó koncentrációját optimalizáltam. A tetrabutil-ammónium sókat a szerves közegben végzett elektrokémiai méréseknél gyakran alkalmazzák vezetősóként. Esetünkben, a tetraferrocenil-kavitand viszonylag nagy molekulatömege miatt, nagy mennyiségű anyagot kellett bemérni a megfelelő válaszjel eléréséhez. Az irodalomban gyakori a $0,02 \text{ mol/dm}^3$ vezetősó anyagmennyiség, a méréseim során ez bizonytalanságot okozott a csúcsáramintenzitások értékében és a csúcspotenciálok helyében. Méréseim alapján $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ Bu}_4\text{NClO}_4$ koncentrációnál nagyobb vezetősó koncentrációk esetében ezek a bizonytalanságok már nem lépnek fel. Ezért mind a DMF, mind az acetonitril oldószerben végzett mérések $0,05 \text{ mol/dm}^3$ vezetősó koncentráció mellett történtek.

4.5. Elektrokémiai mérés technikák

Új elektrokémiai aktív vegyület jellemzése esetén az elektronszám változás és a diffúziós együttható meghatározása szinte az első feladatok közé tartozik. Elektrokémiai vizsgálatokat tekintve a felhasznált módszerek két csoportja jöhet számításba.

- a) Az állandó potenciált alkalmazó kimerítő elektrolízis módszerrel az elektronszám változás megbízhatóan mérhető. Ezt követően a diffúziós együttható dinamikus elektrokémiai módszereket alkalmazva (kronoamperometriás forgó korong elektródos technikával, vagy reverzibilis rendszert vizsgálva ciklikus voltammetriás) határozható meg.
- b) Amennyiben az előző kombináció valamilyen oknál fogva nem alkalmazható az elektroanalitikai technikák kombinációja vezethet a megoldáshoz.

Méréseimben a b) verziót alkalmaztam.

Kronoamperometriás mérések

A kronoamperometriás mérésekhez egyaránt használtam konvencionális méretű és mikro platina és szén elektródokat. Az Aoki-Osteryoung módszerhez $25 \mu\text{m}$ átmérőjű platina, és $30 \mu\text{m}$ átmérőjű szén mikroelektródokat, a hosszú idejű kronoamperometriás módszerhez $25 \mu\text{m}$ átmérőjű Pt mikroelektródot, a Cottrell egyenletről számított diffúziós együttható számításához 2 mm átmérőjű Pt makroelektródot használtam. A tetraferrocenil-kavitand és a

ferrocén vizsgálatánál 750 mV (vs. Ag kvázi reverencia elektród) konstans potenciált alkalmaztam, a dppf komplexek esetén, 1150 mV-ot.

Minden kronoamperometriás mérés esetében 15-ször ismételt meg a kísérletet, és az utolsó 10 felvételt átlagoltam. Az így kapott kronoamperogramokat használtam a különböző kiértékelési módszerekhez. A szórás kiszámításához a kronoamperogramok kiértékeléshez felhasznált szakaszait vettem figyelembe. Ezeken a szakaszokon a 10 felvétel azonos időpontokban regisztrált pontjainak szórását átlagoltam, majd kiszámítottam, hogy ez mekkora hibát okoz a diffúziós koefficiens számított értékében.

Ahogy az jól ismert, ha az elektródreakció sebessége planáris diffúzió által kontrollált (hagyományos méretű elektródok esetén teljesülhet ez a feltétel), akkor a kronoamperometriás áram értékét a potenciálugrás utáni t . időpillanatban a Cottrell egyenlet írja le. Ezért a konvencionális méretű elektróddal készített kronoamperometriás felvételeket felhasználhatjuk elektroaktív anyagok diffúziós állandójának becslésére.

$$i_t = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (15)$$

A Cottrell egyenlet használatához szükség van az elektród felületének (A) és n pontos ismeretére. A D érték számításához a Cottrell egyenlet felhasználásával az $i_t \times t^{1/2}$ vs. t függvény x tengellyel párhuzamos szakaszának pontjait átlagolva helyettesítettem be az egyenletbe. Öt különböző koncentrációjú oldatban végeztem el a mérést, a kapott értékeket átlagoltam.

Hosszú idejű kronoamperometriás mérésekhez 35 s-os méréseket végeztem. 10 kronoamperogramot átlagoltam, a kapott kronoamperogram 30-35 s-ig tartó szakaszát átlagoltam, és i_{∞} helyére írtam be az (3) egyenletbe.

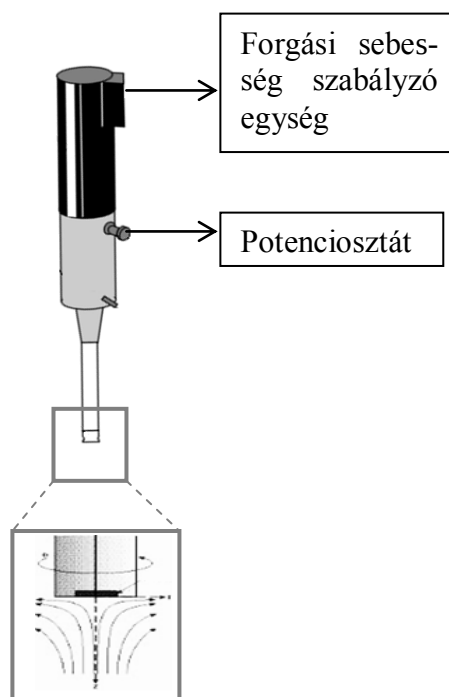
Kronoamperometriás kalibrációk során hosszú idejű kronoamperometriás mérést végeztem és a fentebb írt kiértékelési módszerrel i_{∞} -t koncentráció függvényében ábrázoltam.

Forgó korongelektrodos mérések

Az elektronszám változás kiszámításához és kinetikus paraméterek meghatározásához (mint a standard sebességi együttható k^0) a Koutecky-Levich módszer használható fel. Az áramintenzitás reciprokát ábrázolva a forgási sebesség reciproka négyzetgyökének függvényében egyenest eredményez Koutecky-Levich egyenletnek megfelelően (9).

Az áramintenzitás mérése konstans potenciálon és különböző forgatási sebességeknél történik, a koncentráció és a diffúziós együttható ismeretében pedig n kiszámítható.

A forgóelektrodos vizsgálatokhoz 2 mm Pt elektródot használtam. A készülék vázlatos rajza az 4.5.1. ábrán látható. Amperometriás üzemmódban történtek a mérések 750 mV potenciál alkalmazásával. Az elektródok forgatási sebessége 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 fordulat/perc volt a mérés során. A méréseket 7 különböző koncentrációnál ismételt meg. 7 cm³ 1 mM-os tetraferrocenil-kavitand és ferrocén oldatokban mértem, majd minden mérés után 1 cm³ háttélektrolitot juttattam a cellába, összesen hatszor. A forgatási sebesség növelésével az áramintenzitás hirtelen megnő, állandó értéken tartásakor pedig állandó értéket vesz fel.



4.5.1. ábra Forgó korongelektrodos mérés vázlatos képe

A Koutecky-Levich ábrázolásnál a pontokat a platók pontjainak átlagából nyertem. A hét különböző koncentrációjú oldatban felvett Koutecky-Levich görbék eredményét átlagoltam. Esetünkben a háttélektrolit, TBAP 0,05 mol/dm³ oldata DMF oldószerben, melynek dinamikai viszkozitását Ostwald-féle viszkoziméterrel határoztam meg, a közeg sűrűségét pedig Mohr-Westphal mérleggel. A mérési eredményeimből számítottam ki a kinematikai viszkozitás értékét. A dinamikai viszkozitás számításához 11 kifolyási idő átlagával számoltam az alábbi, egyszerű egyenletből:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (16)$$

Összehasonlításképpen a tiszta dimetilformamid oldószerben is elvégeztem a méréseket, és irodalmi értékekkel hasonlítottam össze.

Egyenáramú és ciklikus voltammetriás mérések

Ciklikus voltammetriás mérésekhez 2 mm átmérőjű Pt és 1 mm átmérőjű GC elektródot használtam. Minden esetben figyelembe vettem, hogy többszörös ciklizálás során az első voltammogram árama és i_p is valamivel nagyobb, néhány ciklus után állandó értéket vesz fel. Az esetek többségében ez azt jelentette, hogy három egymás utáni pásztázást végeztem, a harmadik voltammogramot használtam fel a kiértékelésekhez. A csúcsáram-intenzitások meghatározásához alapvonal korrekciót alkalmaztam.

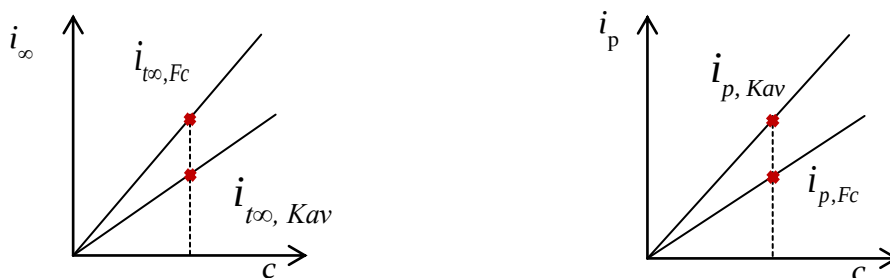
Négyszög hullám voltammetriás mérések

A méréseket a tetraferrocenil kavitand 1 mM-os oldatában végeztem GC munkaelektróddal. A háttélektrolit ebben az esetben is dimetilformamidban oldott 0,05 mol/dm³ TBAP volt. 9 mV potenciállépcsőt, és 20 mV-os impulzusokat alkalmaztam. A frekvenciát 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 Hz értékekre állítottam be. A pásztázási sebesség a potenciállépcső és a frekvencia szorzataként adható meg, így 90 és 1350 mV/s közötti tartományban végeztem a méréseket. A kísérletet ötször ismételtam meg, a kapott eredményeket átlagoltam, a csúcspo-

tenciál és frekvencia logaritmusa közötti lineáris függvénykapcsolatot leíró (12) egyenletnek megfelelően számítottam n értékét.

4.6. Új módszer az elektronszám változás és a diffúziós együttható értékének meghatározására

A korábban mutatott egyenletek közül (3, 12, 14) néhány alkalmas n meghatározására, amennyiben a diffúziós együttható ismert. Azonban esetünkben egy megbízhatóbb eredményt nyújtó módszer kínálkozik.



4.6.1. ábra a) - Kronoamperometriás módszer a tetraferrocenil-kavitand elektronszám változásának kiszámításához kalibrációk alapján b) - Egyenáramú voltammetriás kalibrációs egyenesek összehasonlításán alapuló módszer az elektronszám megváltozás kiszámításához

Ha a 3.5. ábrán látható módon képezzük a ferrocén és a tetraferrocenil kavitand kronoamperometriás állandósult áramintenzitásainak arányát azonos koncentrációknál, az (1) egyenlet felhasználásával a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{i_{t\infty, Fc}}{i_{t\infty, Kav}} = \frac{n_{Fc}}{n_{Kav}} \frac{D_{Fc}}{D_{Kav}} \quad (17)$$

Az Aoki-Osteryoung módszerből a diffúziós együtthatók aránya ismert, a ferrocén elektronszám változása (n_{Fc}) 1. A kavitand elektronszám változásának (n_{Kav}) meghatározása így egyszerű. Mikroelektrodon kronoamperometriás kalibrációk meredekségeinek felhasználásával megoldjuk a (10) egyenletet, behelyettesítve különböző értékeket n_{Kav} -re ($n_{Kav} = 1; 2; 3; \text{stb.}$).

Az így kiszámolt diffúzióállandók arányára kapott eredmény n_C valódi értékénél megegyezik a korábbi mérések eredményeiből számított D_{Fc}/D_{Kav} aránnyal.

Ezt a módszert más elektrokémiai technikára is alkalmazhatjuk. A ciklikus voltammetriás mérések során nyert csúcsáram-intenzitások (i_p) szilárd elektródos mérés esetén a Randles – Sevcik egyenlettel írhatók le:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2} \quad (18)$$

A ferrocén és tetraferrocenil kavitand i_p értékeinek aránya:

$$\frac{i_{p,Fc}}{i_{p,Kav}} = \frac{n_{Fc}^{3/2} D_{Fc}^{1/2}}{n_{Kav}^{3/2} D_{Kav}^{1/2}} \quad (19)$$

Összehasonlítva az Aoki-Osteryoung módszerrel kapott diffúzió állandók arányát, és i_p csúcsáram-intenzitások arányát, tudván, hogy $n_{Fc}=1$ megbízhatóan kiszámítható n_{Kav} , a fentebb részletezett módon. A két egyenlet egymástól független, így két új módszerünk van n meghatározására.

A módszer egy további érdekes megoldást is magában rejt. Abban az esetben, ha a vizsgált molekulák elektród reakcióban résztvevő elektronjainak száma azonos, a fenti két egyenlet tovább egyszerűsödik.

$$\frac{i_{\infty,1}}{i_{\infty,2}} = \frac{D_1}{D_2} \quad (20)$$

A (20) egyenlet tehát a kronoamperometriás méréssel kapott állandósult áramintenzitások áramok arányára vonatkozik azonos koncentráció és n esetén. Ha az állandósult áramintenzitást koncentráció függvényében ábrázoljuk, az így kapott kalibrációs egyenesek aránya pontosan a két vizsgált anyag diffúziós együtthatóinak arányával lesz egyenlő. Ismerve az egyik anyag diffúzió állandóját, a kérdéses D könnyedén kiszámítható. Ha n megegyezik két anyag esetén, (19) egyenlet az alábbiak szerint módosul:

$$\frac{i_{p,1}}{i_{p,2}} = \frac{D_1^{1/2}}{D_2^{1/2}} \quad (21)$$

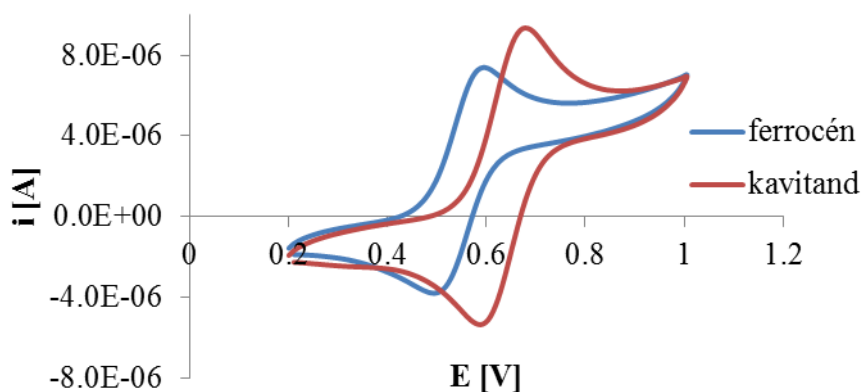
A két vizsgált anyag csúcsáram-intenzitását leíró Randles-Sevcik egyenletek jobb oldalai így csupán a diffúziós együtthatókban térnek el egymástól. Ha adott közegben egy ismert diffúzióállandójú anyag, és a kérdéses anyag egyenáramú voltammetriás kalibrációs egyenesét

azonos körülmények között méréssel meghatározzuk, és az egyenesek meredekségének arányát négyzetre emeljük, a diffúzióállandók arányát kapjuk eredményül. Behelyettesítve az irodalomból vagy saját méréssel meghatározott adatot, az ismeretlen diffúzióállandót könnyedén kifejezhetjük.

5. EREDMÉNYEK

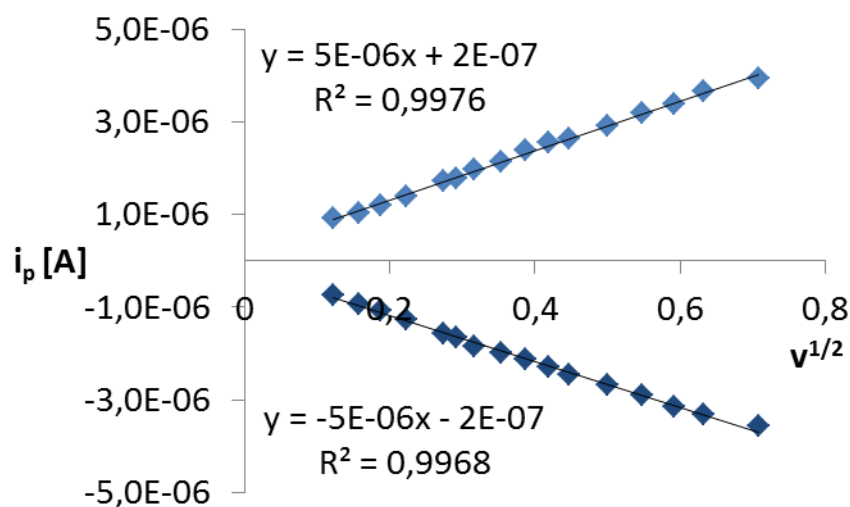
5.1. Kavítand ciklikus voltammetriás viselkedése

A tetraferrocenil-kavítand a ferrocénhez hasonlóan oldható dimetil-formamidban. A kérdéses anyagok ciklikus voltammetriás (CV) viselkedésének vizsgálatához konvencionális méretű, korong alakú platina (átmérő=2 mm) és Glassy Carbon (átmérő=1 mm) elektródokat használtam. A 4.1.1 ábrán a kétféle ferrocén komponens voltammogramját hasonlítom össze.



5.1.1 ábra Kavítand (piros) és ferrocén (kék) ciklikus voltammogramjai 2 mm átmérőjű Pt elektródon vs. Ag/AgCl kvázi referencia elektród, 100 mV/s pásztázási sebesség alkalmazásával, 1 mmol/dm³ koncentrációban, 0,05 mol/dm³ TBAP DMF oldatában.

A mérés elektroaktív anyagok 1 mmol/dm³ oldatában, TBAP vezetősó 0,05 mol/dm³ koncentrációja mellett, platina és szén munkaelektrodok használatával és 100 mV/s pásztázási sebesség alkalmazásával történt. Mindkét CV felvételen egy anódos (i_{pa}) és egy katódos (i_{pc}) csúcs található. A csúcscsúcs-áram-intenzitások mindkét molekulára azonosak ($i_{pa}=i_{pc}$). A ferrocén csúcspotenciáljai $E_{pa}=523$ mV és $E_{pc}=402$ mV, míg a csúcsok szeparációja $\Delta E=121$ mV. A kavítand esetén $E_{pa}=564$ mV és $E_{pc}=443$ mV, míg a csúcsok távolsága $\Delta E=121$ mV. Mindkét CV kvázireverzibilis redox karakterről árulkodik.



5.1.2. ábra A tetraferrocenil-kavitand diffúziós karaktere. i_{pa} és i_{pc} $v^{1/2}$ függvényében ($c=1$ mM DMF-ben)

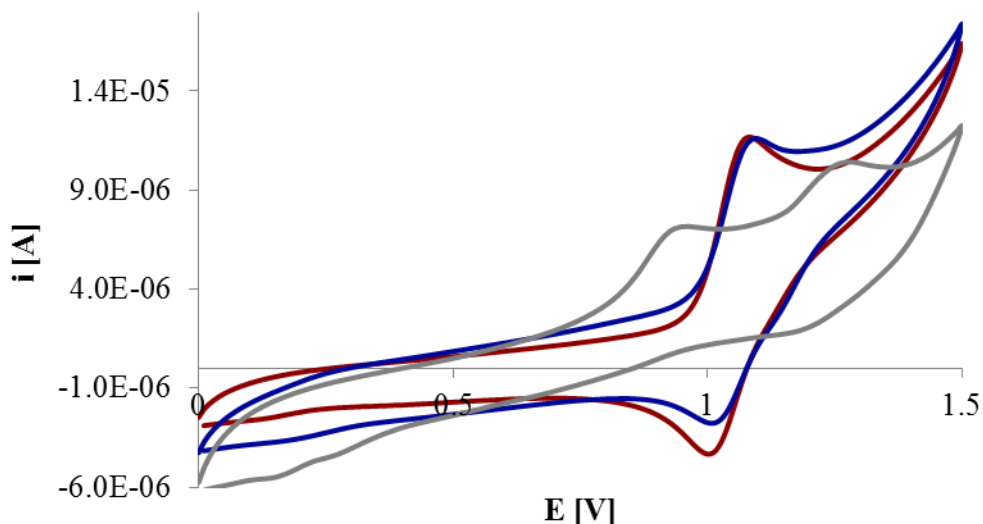
Érdekes, hogy a négy redox centrummal rendelkező tetraferrocenil-kavitand csak egy csúcspárt ad. A 3.2. szakasz alapján ez a ferrocenil csoportok egymástól független viselkedését mutatja. Ugyanakkor az elektronszámváltozás meghatározása lenne a kétséget kizáró bizonyíték erre vonatkozóan.

Ezért állíthatjuk a kavitandról kapott CV alapján, hogy a redox centrumok a molekulán egymástól függetlenül vesznek részt az elektród folyamatban. Nem mutatható ki elektronikus kommunikáció a hosszú szénláncon keresztül kapcsolódó csoportokon, az oldatban a molekula nem vesz fel olyan konformációt, ami lehetővé tenné a ferrocén egységek közötti kölcsönhatás kialakulását.

Azonos voltammogramokat kaptam a mérések többszöri egymás utáni ismétlésével a kavitand esetén a Pt és GC elektróddal egyaránt. Az elektród nem szennyeződik el a mérések során.

A voltammetriás görbék karakterének vizsgálatához, 1 mmol/dm^3 koncentrációjú kavitand oldatában, különböző pásztázási sebességek mellett vettem fel ciklikus voltammogramokat konvencionális méretű GC elektróddal a korábbiakban is használt háttérelektrolit mellett

(TBAP 0,05 mol/dm³). A kapott i_{pa} és i_{pc} értékeket a pásztázási sebesség négyzetgyökének függvényében ábrázolom a 2. ábrán. A lineáris a függvénykapcsolat azt mutatja, hogy a jól polírozott GC elektródon az elektródfolyamat diffúziós karakterű. Hasonló eredményre jutottam platina munkaelektrod esetén is.



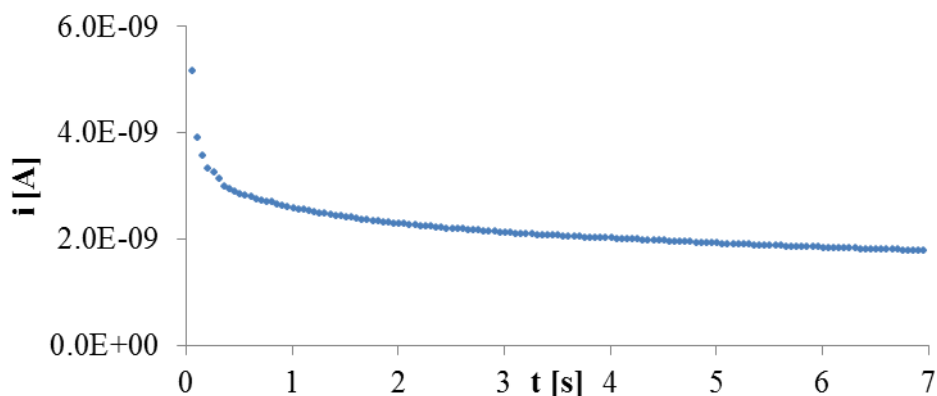
5.1.3. ábra A dppf (szürke), a (dppf)PtCl₂ (piros), és a (dppf)PdCl₂ (kék) ciklikus voltammogramjai acetonitrilben (0,05 mol/dm³ TBAP)

A 5.1.3. ábrán a szabad ligandum dppf, a Pt(II) és Pd(II) komplexének a CV-je látható. A mérést 2 mm Pt elektródon 0,05 mol/dm³ TBAP vezetősó jelenlétében acetonitril oldószerben végeztem. A szürkével jelölt dppf bonyolult és irreverzibilis voltammogramot ad, míg a másik két komplex esetén nem tapasztalható ilyen komplikáció. Ez az eredmény összecseng a 3.3. pontban leírtakkal. Lehetséges magyarázat, hogy a P-Pt koordinatív kötés kialakulása után lecsökken az elektronsűrűség a foszfor atomon, ami kedvezőtlené teszi a pozitív töltés hordozására, a foszfónium gyökkation nem alakul ki, nem képződik dimer sem. Ezért a komplexek a ferrocénhez hasonló reverzibilis, egyelektronos elektródfolyamatban vesznek részt, bár nagyobb potenciálon. A (dppf)PtCl₂ csúcspotenciáljai E_{pa} =1077 mV és E_{pc} = 1007 mV, míg a csúcsok szeparációja ΔE =70 mV. A (dppf)PdCl₂ csúcspotenciáljai E_{pa} = 1087 mV és E_{pc} =1017 mV, míg a csúcsok távolsága ΔE =70 mV. A két származék anódos és katódos csúcsai között is 10-10 mV potenciálkülönbség van, vagyis a Mössbauer spektroszkópia által ekvivalensnek tűnő ferrocénegységek között elektrokémiai módszerrel különbséget lehet tenni.

5.2. Diffúziós együttható meghatározás Aoki-Osteryoung módszerrel

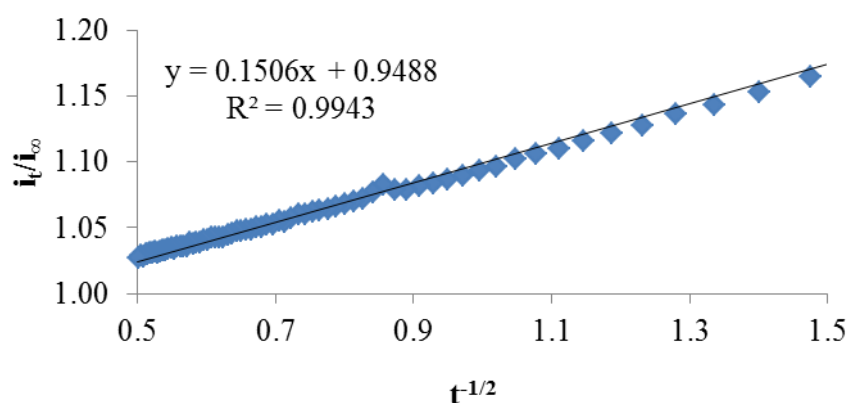
A diffúziós együttható meghatározását az Aoki-Osteryoung módszerrel kezdtem. A módszer előnye, hogy ellentétben más módszerekkel, n ismerete nélkül lehet D -t kiszámítani, a kapott eredmény pedig n meghatározásában nyújthat segítséget. Mindhárom vizsgált anyagra végeztem méréseket. Összehasonlításképpen ferrocén oldatban is végeztem méréseket.

Egy jellegzetes tetraferrocenil kavitand kronoamperometriás görbét mutatok be, az 5.2.1. ábrán, amelyet 750 mV potenciálon mértem, Pt mikroelektróddal.



5.2.1. ábra 1 mM tetraferrocenil kavitand kronoamperometriás görbéje 25 μ m Pt mikroelektródon (a háttélelektrolit 0,05 mol/dm³ TBAP DMF-os oldata)

A kiértékeléshez használt egyenes az 5.2.2. ábrán látható.



5.2.2. *ábra* 1 mM tetraferrocenil kavitand kronoamperometriás és Aoki-Osteryoung görbéje 25 μm Pt mikroelektrodon (a háttélektrolit 0,05 mol/dm^3 TBAP DMF-os oldata)

A kapott értékeket a mikroelektrod anyagi minősége szerint az 5.2. *táblázatban* foglaltam össze. A ferrocén diffúziós együtthatója körülbelül 50-szer nagyobb, mint a tetraferrocenil-kavitandé, ami elsősorban a nagy molekulatömeg különbségnek köszönhető. A diffúziós koefficiens és a molekulatömeg közötti összefüggést a már ismertetett Einstein-Stokes egyenlet írja le.

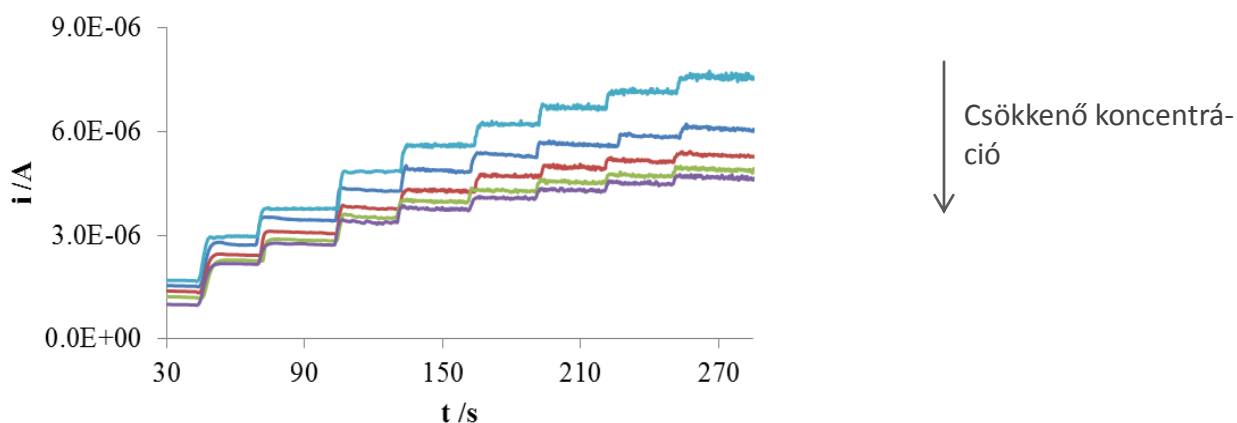
5.2. *táblázat* Ferrocén és tetraferrocenil-kavitand diffúziós koefficiensei, 0,05 mol/dm^3 TBAP DMF oldatban platina és szén mikro elektrodokkal mérve.

	D [$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$]
ferrocén (C)	1,95 $\pm$ 0,07
ferrocén (Pt)	2,31 $\pm$ 0,007
	D [$10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$]
tetraferrocenil-kavitand (C)	3,57 $\pm$ 0,04
tetraferrocenil-kavitand (Pt)	3,78 $\pm$ 0,3

Hasonlóan a fent írtakhoz, dppfPtCl₂ és dppfPdCl₂ diffúziós együtthatóját meghatároztam acetonitril oldószerben. A Pt mikroelektrodon végzett mérés eredménye (3,03 $\pm$ 0,05) $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (dppf)PtCl₂-re és (2,06 $\pm$ 0,2) $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (dppf)PdCl₂-re.

5.3. Elektronszám változás meghatározása Koutecký-Levich módszerrel

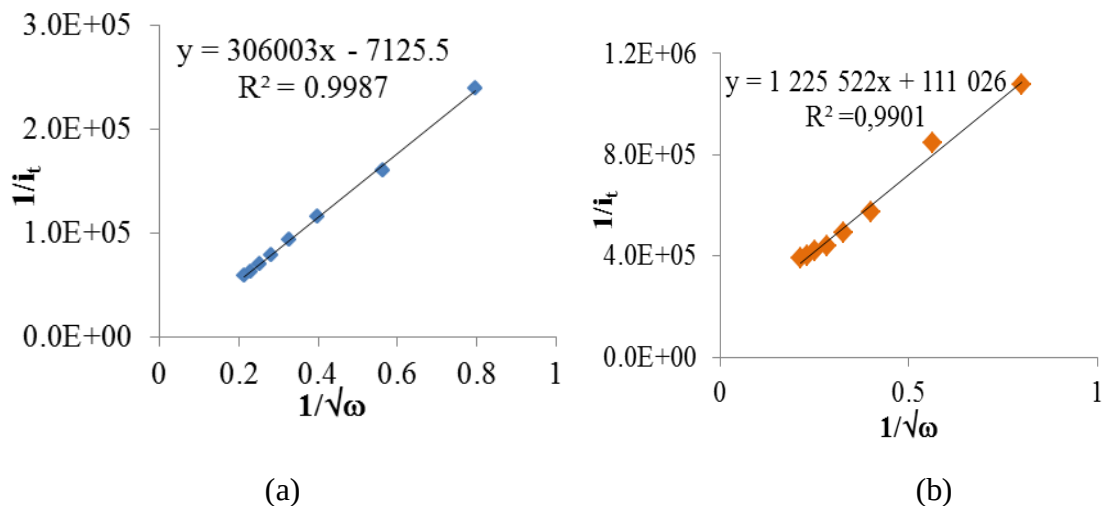
A forgó korongelektrodos módszer alkalmas n értékének kiszámítására amperometriás mérések kiértékelésével. Az 5.3.1. ábrán a lépcsőszerűen növekvő áramintenzitás az elektród időnként megnövelt forgatási sebességének következménye. Az öt különböző színű munkagörbe öt különböző koncentrációhoz tartozik. Ilyen módon a Koutecký-Levich egyenletben mindkét változatható paraméter szerepet játszik n nagy pontosságú meghatározásában. A referencia molekula ferrocén elektronszám változását is meghatároztam. A kiértékeléshez a Koutecký-Levich egyenletbe a diffúziós együttható helyére az Aoki-Osteryoung módszerrel kapott értékeket helyettesítettem be. A számításhoz szükséges kinematikai viszkozitást a kísérletileg határoztam meg. A dinamikai viszkozitást Ostwald-féle viszkoziméterrel határoztam meg, a sűrűséget Mohr-Westphal mérleggel, és a két eredmény hányadosát képezve kaptam meg a kinematikai viszkozitást. A 11 mérés eredményeként a kinematikai viszkozitásra $9,921 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ -ot kaptam. Tiszta, vezetősó nélküli dimetil-formamidra dinamikai viszkozitás eredményem az irodalmi értéktől kb. 2%-ban tért el (mért: 0,90 mPas vs. 0,92 mPas). Eredményeimet az 5.3. táblázatban foglalom össze. A táblázat első oszlopában a ferrocén és tetraferrocenil-kavitand neve mögött a diffúziós koefficiens meghatározásához használt mikroelektrod anyagi minőségét tüntettem fel, a hidrodinamikai voltammetriás mérést minden esetben 2 mm Pt elektróddal végeztem.



5.3.1. ábra Koutecký-Levich munkagörbék, 1 mmol/dm³, 0,75 mmol/dm³, 0,5 mmol/dm³, 0,25 mmol/dm³, 0,125 mmol/dm³ koncentrációjú tetraferrocenil kavitand 0,05 mol/dm³

TBAP DMF oldatában 2 mm Pt forgó korongelektrodon mérve.

A kapott áram értékeket korrigáltam az alapoldatra vonatkozó értékekkel. Az így nyert $i_t - \omega$ értékekből képeztem a Koutecky- Levich függvényeket. Ferrocén és ferrocén-kavitand oldatok esetében kapott Koutecky – Levich függvényeket mutat az 5.3.2. ábra.(A függvények szerkesztéséhez, az 5.3.1. ábrán látható regisztrátumokból vett adatokat használtam.)



5.3.2. ábra Koutecky-Levich függvények 0,05 mol/dm³

TBAP DMF oldatában 2 mm Pt forgó korongelektróddal mérve

a) ferrocén és b) tetraferrocenil-kavitand esetén

A meredekség adatokból számított elektronszám változás értékeket a 4.3 táblázat foglalja össze.

5.3. táblázat Pt és C mikroelektrodokkal, Aoki-Osteryoung módszerrel kapott diffúziós együtthatók, és a felhasználásukkal számított n értékek.

	D [10 ⁻⁵ cm ² /s]	n
ferrocén (C)	1,95±0,07	1,07±0,08
ferrocén (Pt)	2,31±0,007	0,95±0,07
	D [10 ⁻⁷ cm ² /s]	
tetraferrocenil-kavitand (C)	3,57±0,04	3,91±0,24
tetraferrocenil-kavitand (Pt)	3,78±0,3	3,76±0,24

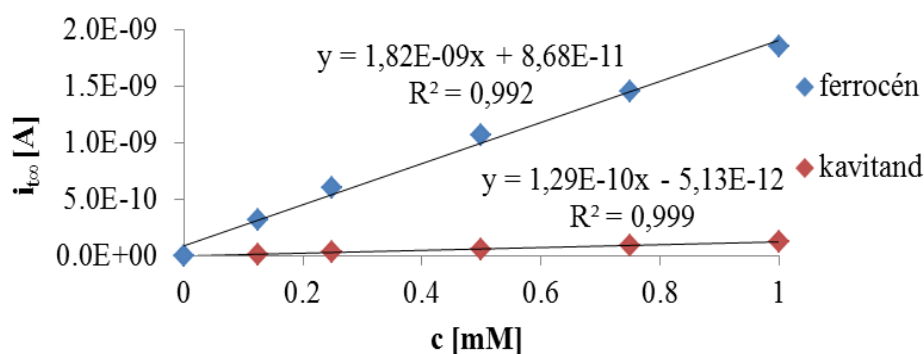
A 5.3. táblázatból látható, hogy a tetraferrocenil-kavitand elektronszám változása 4. Ez az eredmény összhangban van a ciklikus voltammetriás méréseim eredményével. Az egy oxidációs és egy redukciós csúcs több elektroaktív csoportot tartalmazó molekula esetén arra utal, hogy a ferrocén egységek egymástól függetlenül vesznek részt az elektródreakcióban. Szemléletesen ez olyan, mintha az 1 mM-os tetraferrocenil-kavitand helyett, 4 mM-os ferrocén oldatunk lenne (melyben a ferrocének diffúziós mozgása lassú). A hosszú oldallán-cok, oldatbeli mozgásuk során nem vesznek fel olyan konformációt, hogy a kapcsolódó ferrocenil csoportok és az ugyanazon molekulán belül az elektródreakcióban létrejött ferrocínium egység között töltésátadás mehessen végbe.

5.4. Új módszer az elektronszám változás meghatározására kalibrációs egyenesek összehasonlításával

Az elektronszám változásának becsléséhez két korábban leírt módszert és a (17) és (19) egyenletet használtam. A (17) egyenlethez hosszú idejű kronoamperogramokat vettem fel különböző koncentrációjú kavitand és ferrocén oldatokban, mikroelektrodokkal. A mérések 35 s-ig tartottak, az irodalmi részben leírtaknak megfelelően, a 30-35 s közötti pontokat átlagoltam. A mintavétel 0,05 másodpercenként történt, tehát a kalibrációhoz felhasznált minden egyes adatpont 100 mérési pont átlagából származik. A $i_{\infty Fc}$ és $i_{\infty Kav}$ értékeket a koncentráció függvényében az 5.4.1. ábrán mutatom be.

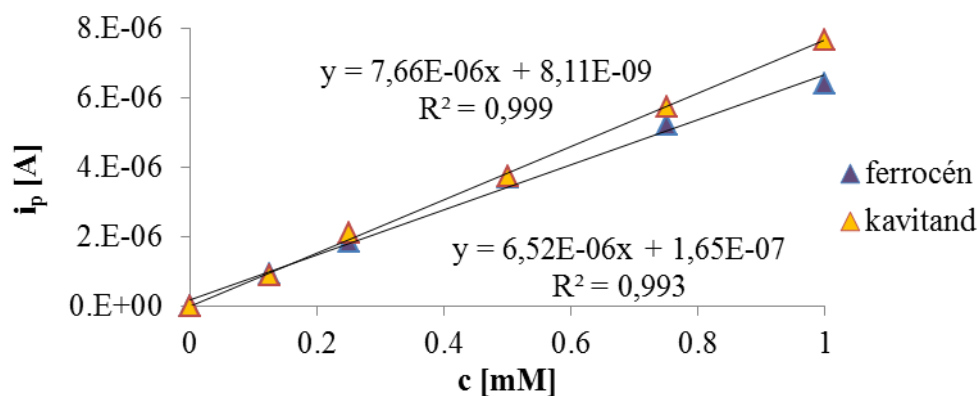
Az $i_{\infty Fc}$ és $i_{\infty Kav}$ értékek arányát azonos koncentráció esetén behelyettesítettem a (17) egyenletbe (illetve a kalibrációs egyenesek meredekségét). Elfogadva, hogy $n_{Fc}=1$, különböző egész számokat megadva: $n_{Kav}=1, 2, 3, 4 \dots$, a D_{Fc}/D_{Kav} arányt kiszámoltam. Eredményeim az 5.4. táblázatban foglalom össze. A táblázatban kiemelt n_{Kav} érték esetén kaptam az Aoki Osteryoung módszerrel megmért és számított 54,5 D_{Fc}/D_{Kav} arányhoz legközelebbi eredményt. Ahogy látható, $n_{Kav}=4$ esetén kapjuk a mérési eredményekhez legközelebb eső arányt.

A 5.4.2. ábrán a fentiekhez hasonlóan, egyenáramú voltammetriás kalibrációs egyenes egyenletének felhasználásával megbecsültem n értékét.



5.4.1. ábra Kronoamperometriás kalibrációs egyenesek meredekségének összehasonlítása n kiszámításához

Az összefoglaló táblázatban látszik, hogy mind a kronoamperometriás, mind az egyenáramú voltammetriás kalibrációs egyenesek felhasználása alkalmas n kiszámítására.



5.4.2. ábra Egyenáramú voltammetriás kalibrációs egyenesek meredekségének összehasonlítása n kiszámításához

Ha a tetraferrocenil-kavitandra 5.4. táblázatban feltüntetett elektronszám változás értékeinek függvényében ábrázoljuk a diffúzióállandók arányát, amit mért kalibrációs egyenesek meredekségének összehasonlításából nyertem, a kronoamperometriás módszernél egyenest, az egyenáramú voltammetriás módszernél pedig harmadfokú függvényt kapunk. Így nyilvánvalóan két pont távolsága az y tengelyen az utóbbi módszernél nagyobb, pontosabban

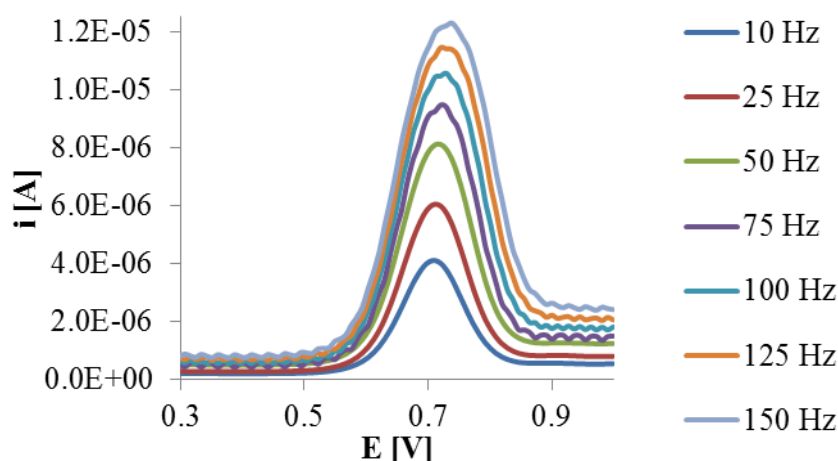
lehet n -t megbecsülni az egyenáramú voltammetriás kalibrációs egyenesek segítségével. A kronoamperometriás mérés technika nagyobb pontosságú, így kétséget kizáróan pontos értéket kapunk n -re.

5.4. táblázat Kronoamperometriás és voltammetriás kalibrációs egyenesek összehasonlításával számított diffúzióállandók aránya, a (17) és (19) egyenletbe behelyettesített különböző n értékek esetén. A kiemelt sorokban a korábbi Aoki-Osteryoung módszerrel kapott diffúziós koefficiens arányokkal egyező eredmény látható.

Kronoamperometriás			Voltammetriás		
n_{Fc}	n_{Kav}	D_{Fc}/D_{Kav}	n_{Fc}	n_{Kav}	D_{Fc}/D_{Kav}
1	1	14.1	1	1	0.7
1	2	28.2	1	2	5.8
1	3	42.3	1	3	19.6
<u>1</u>	<u>4</u>	<u>56.4</u>	<u>1</u>	<u>4</u>	<u>46.4</u>
1	5	70.5	1	5	90.6
1	6	84.7	1	6	156.5
1	7	98.8	1	7	248.5
1	8	112.2	1	8	370.9

5.5. Az elektronszám változás meghatározása négyszöghullám voltammetriával

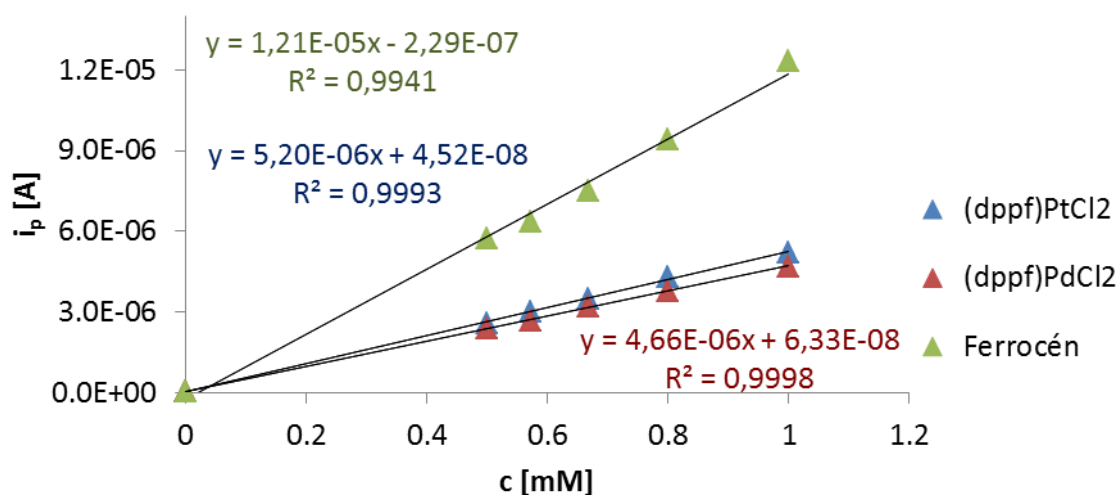
Hét különböző frekvenciával (10, 25, 50, 75, 100, 125 és 150 Hz) vettem fel négyszöghullám voltammogramokat, a kísérletet ötször ismételt meg. A négyszöghullám voltammetriás görbék az 5.5.1. ábrán láthatóak. A frekvencia logaritmusának függvényében ábrázoltam a csúcspotenciálokat és az egyenes meredekségéből (14) egyenlet felhasználásával n -t kiszámoltam. Az öt mérésből kapott egyenes egyenlete: $y=0,0073x+0,6938$, R^2 értéke 0,9967. Az így kapott eredmény n -re $4,04 \pm 0,02$.



5.5.1. ábra Négyzöghullám voltammogramok tetraferrocenil-kavitand 1 mM-os 0,05 mol/dm³ TBAP DMF oldatában 1 mm átmérőjű GC elektródon.

5.6. Új módszer diffúziós együttható meghatározására

A (20) és (21) egyenlet olyan anyagok kronoamperometriás, illetve voltammetriás kalibrációs egyeneseire vonatkozó egyenletek aránya, ahol a két anyag elektronszám változása megegyezik. Tekintve, hogy a dppf komplexei a ferrocénhez hasonlóan az elektródreakcióban egy elektronnal vesznek részt, az egyenletek felhasználhatók D meghatározására. A ferrocén diffúziós koefficiensét a dppf komplexek oldószerében, acetonitrilben (0,05 mol/dm³ TBAP vezető só jelenlétében) Aoki-Osteryoung, hosszú idejű kronoamperometriás módszerrel és a Randles-Sevcik egyenlet felhasználásával határoztam meg. Ezt követően a ferrocén, a (dppf)PdCl₂, a (dppf)PdCl₂ kalibrációját elvégeztem kronoamperometriás és egyenáramú voltammetriás módszerrel. Az egyenesek meredekségének arányából és ferrocén acetonitrilbeli diffúziós együtthatójának felhasználásával kiszámítottam a (dppf)PdCl₂, a (dppf)PdCl₂ D értékét, melyeket az 5.6. táblázatban foglalom össze.



5.6.1. ábra Ferrocén, (dppf)PtCl₂, (dppf)PdCl₂ egyenáramú voltammetriás kalibrációs egyeneseinek összehasonlítása acetonitrilben 2 mm Pt elektródon.

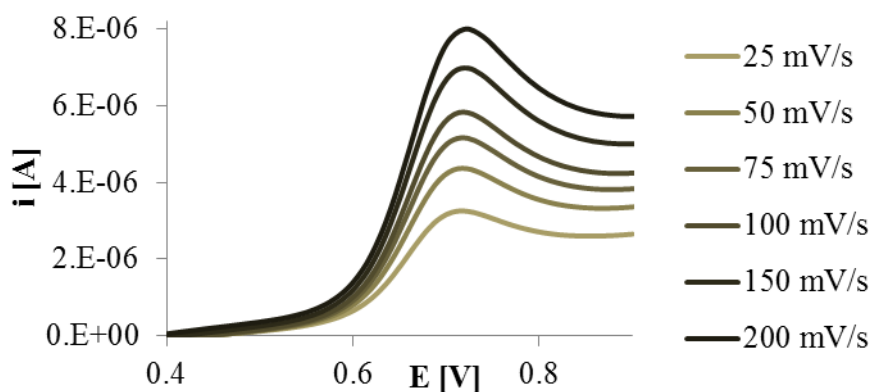
5.6. táblázat Új módszerek eredményei (dppf)PdCl₂, a (dppf)PdCl₂ *D* értékének meghatározására, és összehasonlításképpen Aoki-Osteryoung módszer eredményei

módszerek	(dppf)PtCl ₂ D [10 ⁻⁶ cm ² /s]	(dppf)PdCl ₂ D [10 ⁻⁶ cm ² /s]
Aoki-Osteryoung módszer	3,03±0,05	2,06±0,2
Egyenáramú voltammetriás kalibrációk összehasonlításával	3,90±0,11	2,99±0,10
Kronoamperometriás kalibrációk összehasonlításával	3,01±0,06	2,23±0,04

5.7. Diffúziós együttható meghatározásának további felhasznált módszerei

Randles-Sevcik egyenlet alapján

A 5.1. pontban bemutatott eredményeim alapján a Randles-Sevcik egyenlet felhasználható a diffúziós koefficiens meghatározásra. A különböző pásztázási sebességeken mért áramintenzitások $\sqrt{v}$ szerint lineárisan növekednek, valamint az elektród reakció reverzibilis. Irreverzibilis esetben az egyenlet bonyolultabb és az átlépési faktort ismeretére is szükség van. Az 5.7.1. ábrán tetraferrocenil kavitand egyenáramú voltammogramjai láthatók.



5.7.1. ábra 1 mM tetraferrocenil-kavitand egyenáramú voltammogramjai (0,05 mol/dm³ TBAP DMF-ban)

Cottrell-egyenlet alapján

Makroelektrodokon amperometriás méréseket végeztem a tetraferrocenil-kavitand, és ferrocén referenciamolekula diffúziós együtthatójának kiszámításához. Az $i_t \times \sqrt{t}$ vs. t függvény x tengellyel párhuzamos szakaszaiból a (15) egyenlet felhasználásával számítottam D -t. Ferrocénre $1,34 \pm 0,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, kavitandra $5,24 \pm 0,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ eredményt kaptam.

Hosszú idejű kronoamperometriás módszerrel

A hosszú ideig végzett kronoamperometriás mérésekből meghatározott állandósult áramintenzitás értékeit a (3) egyenletbe helyettesítve, D egyszerűen kiszámítható. Ferrocénre $1,29 \pm 0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, tetraferrocenil-kavitandra $3,53 \pm 0,2 \times 10^{-7}$, (dppf)PdCl₂-re $2,58 \pm 0,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, (dppf)PtCl₂-re $3,48 \pm 0,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ eredményt kaptam.

6. ÖSSZEFOGLALÁS/EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Tudományos diákköri tevékenységem során célul tűztem ki a tetraferrocenil-kavitand és két dppf komplex a (dppf)PtCl₂ és a (dppf)PdCl₂ elektrokémiai vizsgálatát.

Két fontos paramétert határoztam meg: a diffúziós együtthatót és az elektródreakcióban résztvevő elektronok számát.

Kísérleteimhez a feladathoz megfelelő, saját készítésű mikro és konvencionális méretű elektródokat használtam. Méréseimhez szén és platina elektródokat használtam fel.

A vizsgálatokhoz referencia anyagként ferrocént választottam (a vizsgált paraméterek értékét ismerve az irodalomból), abból a célból, hogy a mérési módszer helyes alkalmazásáról meggyőződjek.

6.1. Diffúziós együttható mérési eredmények

Azonos anyagra, azonos közegben, a szakirodalomban szereplő, eltérő módszerekkel meghatározott diffúziós együtthatók között sokszor jelentős eltérés van.

Mivel különböző elektrokémiai módszerek, különböző pontosságúak, több különböző módszerrel határoztam meg D értékeket, ezeket az alábbiakban sorolom fel:

1. Aoki-Osteryoung módszerrel
2. Randles-Sevčík egyenletből
3. Hosszúidejű kronoamperometriás módszerrel
4. Mikroelektródokkal készült kalibrációs egyenesek összehasonlításából
5. makroelektródokkal készült kalibrációs egyenesek összehasonlításából
6. Amperometriás méréssel Cottrell egyenletből

Vizsgáltam elektronszám változást a molekula elektrokémiaailag aktív csoportjai közötti kölcsönhatások felderítése érdekében. Az elektronszám változás meghatározására négy különböző módszert használtam. A módszerek több esetben jól ismert egyenletek kiértékelésén alapulnak. A felhasznált elektrokémiai módszerek:

1. Koutecky-Levich módszerrel
2. Kronoamperometriás kalibrációs egyenesek összehasonlításával

3. Egyenáramú voltammetriás kalibrációk összehasonlításával

4. Négyszöghullám voltammetriával

Két új, komplex kiértékelési módszert fejlesztettem ki n becsléséhez mikroelektrodos, illetve makroelektrodos mérés technikákra. Az új módszereket összehasonlítottam más eljárásokkal, eredményeimet értékeltem.

A diffúziós együttható meghatározására is felhasználtam két új módszert, melyeket a dppf komplexek esetén használtam fel és a 6.1 táblázatban összefoglaltam. A ferrocén diffúziós együtthatójának irodalmi értéke dimetil-formamidban: $1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [48].

6.1. táblázat Különböző mérési módszerrel mért ferrocén és ferrocenil kavitand diffúzióállandó értékeinek összehasonlítása

Módszer elnevezése	Ferrocén D [$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$]	Tetraferrocenil- kavitand D [$10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$]
Aoki-Osteryoung módszer 25 μm Pt mikroelektróddal	$2,31 \pm 0,07$	$3,79 \pm 0,4$
Aoki-Osteryoung módszer 30 μm C mikroelektróddal	$1,95 \pm 0,007$	$3,56 \pm 0,04$
Cottrell egyenlet alapján	$1,34 \pm 0,08$	$5,24 \pm 0,6$
Hosszú idejű kronoamperometriás módszer	$1,29 \pm 0,3$	$3,53 \pm 0,2$
Egyenáramú voltammetriás módszer	$1,33 \pm 0,07$	$2,47 \pm 0,6$

A hivatkozott közleményben a méréseket 0,02 M vezetősó koncentráció mellett végezték, aminek köszönhetően a viszkozitás eltér az általam használt elektrolitétól. Ennek ellenére eredményeim jó egyezést mutatnak az irodalmi értékkel.

A táblázatban felsorolt eredmények összehasonlításakor jól látszik, hogy a 30 μm C mikroelektróddal végzett Aoki-Osteryoung módszer eredménye áll a legközelebb a ferrocén D irodalmi értékéhez, és az eredmények szórása is ebben az esetben a legkisebb. A ferrocenil-kavitandra kapott értéket is ebben az esetben tekintem a legmegfelelőbbnek a rendkívül kis szórást is beleértve.

6.2. táblázat Különböző mérési módszerrel mért (dppf)PtCl₂ és (dppf)PdCl₂ komplexek diffúzióállandó értékeinek összehasonlítása

Módszer elnevezése	(dppf)PtCl ₂ D [10 ⁻⁶ cm ² /s]	(dppf)PdCl ₂ D [10 ⁻⁶ cm ² /s]
Aoki-Osteryoung módszer	3,03±0,05	2,06±0,2
Új módszer Randles-Sevcik egyenlet alapján	3,9±0,11	2,99±0,10
Új módszer kronoamperometriás kalibráció alapján	3,01±0,06	2,23±0,04
Hosszú idejű kronoamperometria	3,48±0,07	2,59±0,001
egyenáramú voltammetria	3,72±0,12	2,97±0,09

A dppf komplexeinek diffúziós együtthatóit összevetve látható, hogy a kronoamperometriás és az egyenáramú voltammetriás méréseken belül az különböző módszerek egymáshoz közel eső értékeket adtak. Az egyenáramú voltammetriás módszerrel nagyobb értékeket kaptam *D*-re, mint a kronoamperometriás módszerekkel, valamint az eredmények szórása is nagyobb. Itt szembetűnőbb a különbség a két mérés technika között, hiszen az egyenáramú voltammetriás méréseket makroelektrodokkal, a kronoamperometriás méréseket mikroelektrodokkal végeztem. A mikroelektrodok esetén kialakuló gömbi diffúzió nagyobb érzékenységet biztosít a mérésnek, mint a makroelektrodok esetén kialakuló lineáris sík diffúzió.

Figyelemre méltó az, hogy a (dppf)PtCl₂ diffúziós együtthatója nagyobb, mint a (dppf)PdCl₂ esetén, annak ellenére, hogy molekulatömege nagyobb.

Mivel minden mérési eredményem kielégítően kicsiny szórással ezt mutatja, ezért feltelezhetjük, hogy többről van szó, mint mérési hibáról. A jelenség magyarázata további vizsgálatokat igényel. Különbség lehet a molekulák solvatációs héjában, ami a Stokes-Einstein egyenletben szereplő hidrodinamikai sugár miatt a diffúziós együttható nem várt alakulásához vezet.

Egy másik lehetséges magyarázat a várhatóról eltérő diffúziós viselkedésre pl.az, hogy oldatfázisban kialakulhatnak klaszterek (dppf)PdCl₂ esetén, és (dppf)PtCl₂ esetén pedig nem.

6.2. Elektronszám változás mérés eredményei

Az elektronszám változás meghatározását összesen 5 különböző mérés technikával végeztem. A hidrodinamikai voltammetriás méréseket Pt makroelektróddal végeztem, a Koutecky-Levich egyenletben Pt és C mikroelektrodokkal kapott D értékeket helyettesítettem be. A különböző mérések során számított n értékeket a 6.3 táblázat tartalmazza.

Az a következtetés, hogy Aoki-Osteryoung módszer C mikroelektróddal az irodalmi értékhez közelebbi eredményt adott D -re, n meghatározásának pontosságában is igazolni látszódik. Ugyanakkora szórással, de a kavitand esetén 4-hez közelebbi értéket kaptam, mint a Pt elektróddal meghatározott D behelyettesítésével. Ezekkel az eredményeimmel jó egyezést mutatnak az új módszerrel megbecsült elektronszám változás értékek.

Kavitandra legnagyobb pontossággal a négyszöghullám voltammetriás mérés adott eredményt n értékére.

6.3. táblázat Különböző mérési módszerrel mért n értékeinek összehasonlítása

Módszerek	n_{Fc}	n_{Kav}
Koutecky-Levich módszerrel, C mikroelektróddal mért D behelyettesítésével	$1,07 \pm 0,08$	$3,91 \pm 0,24$
Koutecky-Levich módszerrel, Pt mikroelektróddal mért D behelyettesítésével	$0,95 \pm 0,07$	$3,76 \pm 0,24$
Új módszer, kronoamperometriás mérés-technikával	1	4
Új módszer, egyenáramú voltammetriás mérés technikával	1	4
Négyszöghullámú voltammetriás módszerrel	-	$4,04 \pm 0,02$

6.3. További tervek

Szeretném a diffúziós együtthatót elektrokémiai repülés idő (ETOF) módszerrel megvizsgálni.

Egyetemünkön jelenleg is kutatás folyik olyan tetraferrocenil-kavitand szintézisére, ahol a ferrocenil csoportok közvetlenül a kavitand felső pereméhez kapcsolódik, és nem hosszú szénláncokon keresztül. Ebben az esetben feltételezhető, hogy a négy ferrocén egység egymással kölcsönhatásba az elektródfolyamatban, töltéstranszfer lép fel közöttük. Várható a jel növekedése is, ami molekulatömeg csökkenésének következménye lehet.

Szeretném felhasználni a tetraferrocenil kavitandot mediátorként különböző feladatokra. Ezzel kapcsolatban már vannak előzetes, reményt keltő méréseim NAD/NADH mérésére spektrálgrafit elektródon. A továbbiakban megoldást kell találnom a mediátor elektródfelületen történő rögzítésre. Terveim szerint ez történhet adszorpcióval, vagy vezetőpolimer réteg kialakításával. Korábbi szakdolgozati témámhoz kapcsolódóan gáz állapotú kén-hidrogén *in vivo* körülmények közötti detektálásában is szeretnék tetraferrocenil-kavitand mediátort használni.

A (dppf)PtCl₂ és (dppf)PdCl₂ komplexek esetén a diffúziós együtthatók alakulásának magyarázatához további vizsgálatokra van szükség. Tervezem a molekulák további kinetikai paramétereit meghatározását.

FELHASZNÁLT IRODALOM

-
- [1] T. J. Keal, P. L. Pauson, *Nature*, 168 (1951), 1039–1040.
- [2] S. M. Batterjee, M. I. Marzouk, M. E. Aazab, M. A. El-Hashash, *Appl. Organomet. Chem.*, 17, (2003), 291–297.
- [3] R.N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcell Dekker, 1969, p. 239.
- [4] A.J Bard., L.R. Faulkner: *Electrochemical methods*, John Wiley and Sons (2000) p. 850.
- [5] D. J Cram, J. M Cram *Container Molecules and Their Guests*, (Ed. J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, (1994), p. 223.
- [6] D. M. Rudkevich, G. Hilmeresson, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 120, (1998), 12216–12225.
- [7] R. J. Hooley, J. Rebek Jr., *Chem.Biol.* 16, (2009) 255–263.
- [8] D. J. Cram, J. M. Cram, *Monographs in Supramolecular Chemistry*, (Ed. J. F. Stoddart,) Royal Society of Chemistry, London, (1994) p. 192.
- [9] E. Feresenbet, E. Dalcanale, C. Dulcey, D. K. Shenoy, *Sensors Actuators B*, 97 (2004), 211–220.
- [10] E. V. Anslyn, *J. Org. Chem.* 72, (2007), 687–699.
- [11] R. Pinalli, E. Dalcanale, *Accounts of Chemical Research*, 46, (2013), 399 – 411.
- [12] M. Dionisio, J. M. Schnorr, V. K. Michaelis, R. G. Gri, T. M. Swager, E. Dalcanale, *J. Am. Chem. Soc.* 134, (2012), 6540–6543.
- [13] Y. J. Ghang, M. L. P. Schramm, F. Zhang, R. A. Acey, C. N. David, E. H. Wilson, Y. Wang, Q. Cheng, R. J. Hooley, *J. Am. Chem. Soc.* 135, (2013), 7090 – 7093.
- [14] S. R. Shenoy, F. R. Pinacho Crisostomo, T. Iwasawa, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, (2008), 5658–5659.
- [15] E. Biavardi, S. Federici, C. Tudisco, D. Menozzi, C. Massera, A. Sottini, G. G. Condorelli, P. Bergese, E. Dalcanale, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, (2014), 9183–9188.
- [16] R. L. Myers, I. Shain, *Anal. Chem.* 41, (1969), 980–990.
- [17] A. J. Bard, *Pure App. Chem.*, 25, (1971), 379–393.
- [18] F. Ammar, J. M. Saveant, *Electroanal. Chem.*, 47, (1973), 215–221.

-
- [19] K. Wang, S. Muioz, L. Zhang, R. Castro, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 118, (1996), 6707-6715.
- [20] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katscher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill and J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27, (1971) 241-249.
- [21] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobari, M. Kumada, T. Hiauchi and K. Hirotsu. *J. Am. Chem. Soc.* 106. (1984). 158-163.
- [22] S. Lanza, F. Loiseau, G. Tresoldi, S. Serroni, S. Campagna *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 1929-1934 .
- [23] D.Y. Noh, E.M. Seo, H.J. Lee, H.Y. Jang, M.G. Choi, Y. H. Kim, J. Hong *Polyhedron* 20 (2001) 1939-1945.
- [24] B. Corain, B. Longato, G. Favero *Inorganica Chimica Acta*, 157 (1989), 259-266
- [25] G. Pilloni, B. Longato, B. Corain *Journal of Organometallic Chemistry*, 420 (1991) 57-65.
- [26] P. Zanello, G. Oromolla, G. Giorgi, G. Sasso, A. Togni *Journal of Organometallic Chemistry* 506 (1996) 61-65.
- [27] T. Tanase, J. Matsuo, T. Onaka, R. A. Begum, M. Hamaguchi, S. Yano, Y. Yamamoto *Journal of Organometallic Chemistry* 592 (1999) 103-108.
- [28] T. Matsue, M. Suda, I. Uchida, T. Kato, U. Akiba, T. Osa, *J. Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem*, 1987, 234, 163–173.
- [29] C. E. Banks, A. S. Yashina, G. J. Tustin, V. G. H. Lafine, T. G. J. Jones, N. S. Lawrence, *Electroanalysis*, 2007, 19, 2518-2522.
- [30] O. Nekrassova, G. D. Allen, N. S. Lawrence, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *Electroanalysis*, 2002, 14, 1464-1469.
- [31] M. J. A. Shiddiky, A. A. J. Torriero, Z. Zeng, L. Spiccia, A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10053–10063.
- [32] M. Tian, S. Dong, *Electroanalysis* 7, (1995), 1063–1067.
- [33] G. Nagy, I. Kapui, L. Gorton, *Anal. Chim. Acta*. 305, (1995), 65-73.
- [34] E.L. Hahn, Spin Echoes, *Phys. Rev.* 80, (1950), 580-.
- [35] B. Adrijan, M. Karbarz, W. Kozminski, Z. Stojek, *Electrochimica Acta* 144, (2014), 228–234.

-
- [36] E. B. Brown, Y. Boucher, S. Nasser, R. K. Jain *Microvascular Research* 67 (2004) 231–236.
- [37] S. Nagataki, R. F. Brubaker, D. A. Grotte *Experimental Eye Research*. (1983) 36, 765–771.
- [38] W. Li, L. You, M. B. Schaffler, L. Wang *Bone* 45 (2009) 1017–1023.
- [39] S. Seghir, N. Stein, C. Boulanger, J.-M. Lecuire *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2740–2747.
- [40] B. S. Haran, B. N. Popov, R. E. White *Journal of Power Sources* 75 (1998) 56–63.
- [41] L. Feng, X. Xu, M. Shui, W. Zheng, J. Shu, L. Hui, L. Xu, L. Chen, Y. Ren *Solid State Ionics* 265 (2014) 49–54.
- [42] L. Nagy, G. Gyetvai, G. Nagy, *Electroanal.* 21, (2009), 542–549.
- [43] L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollár, G. Nagy, *J. Biochem. Biophys. Methods* 69, (2006), 121–132.
- [44] K. Aoki, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* 1981, 122, 19–35.
- [45] K. Aoki, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* 1984, 160, 335–339.
- [46] Bard A.J., Faulkner L.R.: *Electrochemical methods*, John Wiley and Sons (1980) 189–293.
- [47] V. A. Pedrosa, L. Codognoto, L. A. Avaca *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 530–535.
- [48] R. M. Cooks, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 117–131.