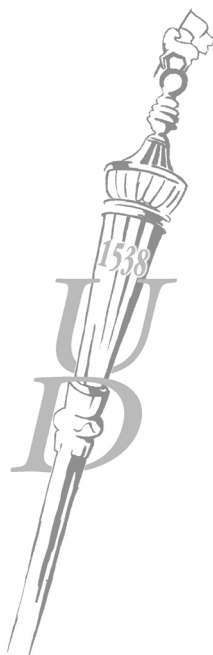


Egyetemi Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Frontális polimerizációval előállított kompozitok
elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata és módosítása**

Szikra Dezső

Témavezető: Dr. Nagy István egyetemi docens



Debreceni Egyetem
Kémiai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2010

I. Bevezetés

Doktori munkám témája frontális polimerizációval előállított kompozitok elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata és módosítása. A frontális polimerizáció lehetővé teszi olyan anyagok gyors és egyszerű szintézisét, amelyek más módszerekkel nem- vagy csak nehézkesen állíthatók elő. A termékek tulajdonságai adalékanyagok alkalmazásával és a polimer szerkezetének módosításával egyaránt szabályozhatók. A frontális szintézis esetén mindkét módszer számos lehetőséget biztosít új anyagok előállítására. A kompozitanyagok összetételének megfelelő megválasztásával olyan anyagi tulajdonságokat és alkalmazásokat érhetünk el, melyek nem valósíthatók meg a fémek, polimerek és egyéb anyagok tisztán történő felhasználása során. Elektromosan vezető adalékanyag folyékony monomerben való diszpergálásával, és az elegy polimerizációjával vezető kompozitanyagok készíthetők, melyek alkalmasak elektródként való felhasználásra. A tiszta fém- vagy szénelektrodok elektrokémiai tulajdonságait anyagi tulajdonságaik, és felületük állapota határozzák meg. A kompozitok jellemzői ezen felül még összetételük változtatásával is szabályozhatóak, ami kibővíti az elektrokémiai rendszer adott feladatra való optimalizálásának lehetőségeit.

A kompozit elektródok alkalmazhatóságát szerves elektroszintézisek során vizsgáltam. Az elektrokémiai szintézisek jelentősége abban áll, hogy a szokásos reakciókörülmények mellett (hőmérséklet, oldószer, oldat összetétele) az elektródpotenciál változtatásával is szabályozható a reakciók sebessége és szelektivitása. Az elektrolízis során gyakran olyan köztitermékek képződnek, melyeket hagyományos szerveskémiai módszerekkel nem-, vagy csak körülményesen lehet előállítani, esetenként összetett átalakítások végezhetők el egy lépésben. A szerves elektroszintézisek termékösszetételét elektrokatalitikus hatású anyagok elektródba keverésével, illetve az elektródfelület kémiai felületmódosításával is befolyásolni lehet. Az elektrokatalizátorok vizsgálata az ipari léptékű vízbontás és a tüzelőanyag cellák fejlesztése kapcsán került az elektrokémiai kutatások középpontjába. Segítségükkel egyes reakciók nagymértékben felgyorsíthatók, és az elektrolízisek energiaszükséglete lecsökkenthető.

Az elektródreakciók jól meghatározott térrészben, az elektródfelület közelében mennek végbe, így az átalakulások irányát is itt lehet befolyásolni. Ennek egyik hatékony módja az elektródfelület kémiai módosítása. Királis elektródbevonatok kialakításával aszimmetrikus elektroszintézisek végrehajtására nyílik lehetőség. Az enantioszelektív szintézisek nagy ipari jelentősége miatt ezt a témakört is számos kutatócsoport vizsgálta, egyes esetekben kiemelkedő eredményeket elérve. Ezzel kapcsolatban a legnagyobb kihívást

a stabil, és tartósan használható elektródbevonatok kialakítása jelenti, melyeket legeredményesebben az elektród felületének kovalens kémiai felületmódosításával lehet kialakítani. A polimer mátrixú kompozitanyagok ezen a területen is alkalmasak lehetnek újfajta elektródok, és felületmódosítási eljárások kidolgozására, mivel a megfelelő funkciócsoportot tartalmazó monomerek polimerizációjával a kompozit felületén alakíthatunk ki olyan csoportokat, melyekhez a felületmódosító reagens közvetlenül köthető. Munkám során a frontális polimerizációval előállított kompozitok összetételének elektrokémiai tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgáltam különféle adalékanyagok és funkciócsoportok alkalmazásával.

II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A munkám során felhasznált kompozitok előállítását frontális polimerizációval végeztem. Ennek során a dörzsmozsárban homogenizált iniciátort, monomereket és adalékanyagokat tartalmazó elegyet 9 mm belső átmérőű kémcsőbe töltöttem, és a polimerizációs reakciót a kémcső szájánál forrasztópáka segítségével indítottam el. A polimerizációs front végighaladása után kapott kompozitokat gyémánt vágókoronggal feldarabolva elektródként alkalmaztam szerves elektroszintézisek során.

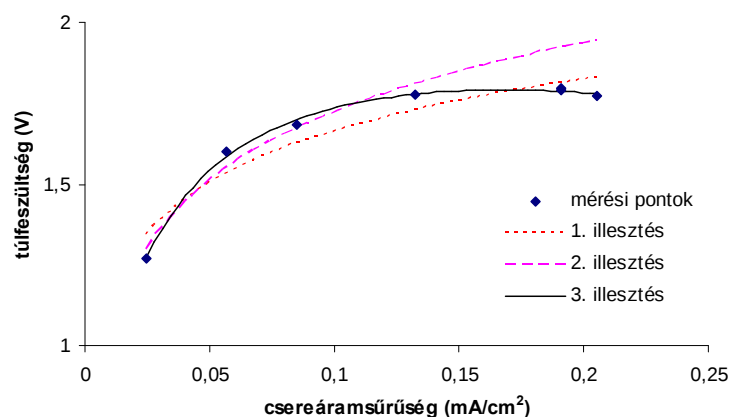
Az elektrolíziseket üvegfrittel kettéválasztott, U alakú cellákban végeztem, három elektródos elrendezés mellett, állandó feszültségen. A munkaelektrod potenciáljának állandó értéken tartását házilag épített potenciosztát segítségével oldottam meg. Referenciaelektrodként telített kalomel elektródot alkalmaztam. Az acetofenon elektroredukciója, és az 1-feniletanol elektrooxidációja során víz - dimetil-formamid és víz - metanol oldószerkeverégekben oldott elektrolitokat (LiBr, NaBr, HBr, H₂SO₄, Et₄NBr) alkalmaztam. Az elektroszintézisek termékösszetételét HPLC segítségével elemeztem (Waters LC modul rendszeren, Waters SymmetryShield RP18, Daicel Chiralcel OD-R vagy Merck Whelk O-1 kolonnákon).

A funkciós kompozitok felületmódosítását IR spektroszkópiával, ATR módszer segítségével követtem (Perkin Elmer Spectrum One készüléken, 3x visszaverődésű gyémánt ATR-el). A felületi amino- és hidroxilcsoportok koncentrációjának meghatározását pikrát só, illetve tritil-éter kialakításával és lahasításával, majd fotometriás mérésével végeztem el.

III. Új tudományos eredmények

1. Megállapítottam, hogy a frontális polimerizációval előállított, grafitral adalékolt AA-TGDMA kompozitok felületi morfológiája és elektrokémiai tulajdonságai befolyásolhatók a grafittartalom változtatásával.

A frontális polimerizációval előállított, grafitral adalékolt AA-TGDMA kompozitok az elektromos áramot vezetik, fajlagos ellenállásuk a grafittartalom növekedésével csökken. Az elektromos tulajdonságok mellett az anyagok felületének morfológiája is változik. A grafit mennyiségének növekedésével nő a kompozitban a polimerizáció során kialakuló gázzárványok mérete, illetve csökken azok száma. A pórusok felszíne összemérhető a kompozitminták geometriai felületével, azonban nem mutat tendenciát a grafittartalom függvényében. A kompozitokon nem találhatók mikropórusok, így elektrokémiai tulajdonságaik változásáért a grafit szemcsék számának, illetve felületének növekedése lehet felelős. A grafittartalom növelésével nő a kompozit elektródokon a hidrogén túlfeszültsége, és a vízbontás csereáramsűrűsége.

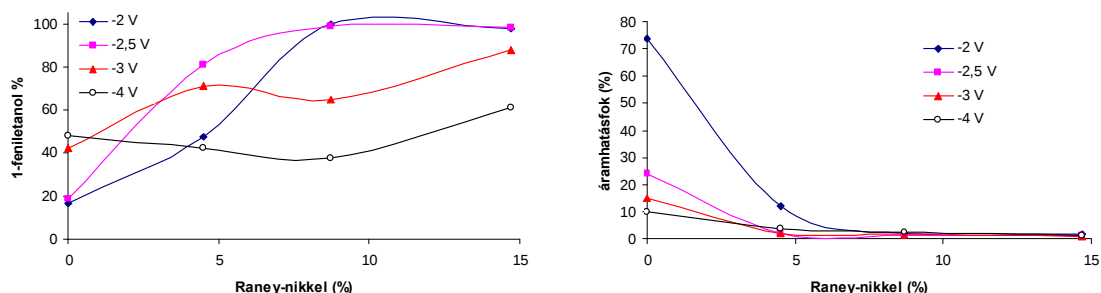


1. ábra: Mérési eredmények illesztése a Tafel-egyenlettel

A kompozit elektródokon mért túlfeszültség és csereáramsűrűség értékek eltérést mutatnak a Tafel-egyenlettől, ami a felületi érdesség változásával értelmezhető. A kompozitokat acetofenon elektroredukciója során katódként felhasználva a grafittartalom változtatásával az elektroszintézis konverziójának, kemoselektivitásának és áramhatásfokának változását tapasztaltam. Ez lehetővé teszi az elektroszintézis körülményeinek optimalizálását az elektród összetételének változtatásával.

2. Megállapítottam, hogy különböző fémporok adalékolásával elektrokatalitikus hatású kompozitok állíthatók elő, melyek szelektivitása a feszültség mellett fémtartalmuk változtatásával is befolyásolható.

Nikkel por, Raney-ötvözet, Raney-nikkel és palládium-szén adalékolásával készített kompozitok elektrokémiai tulajdonságait a fémadalékok jelentősen befolyásolják. Legaktívabbnak a Raney-nikkel bizonyult, amely kis mennyiségben alkalmazva is jelentősen megnövelte az 1-feniletanol arányát az acetofenon elektroredukciója során, azonban az áramhatásfokot nagymértékben lecsökkentette.



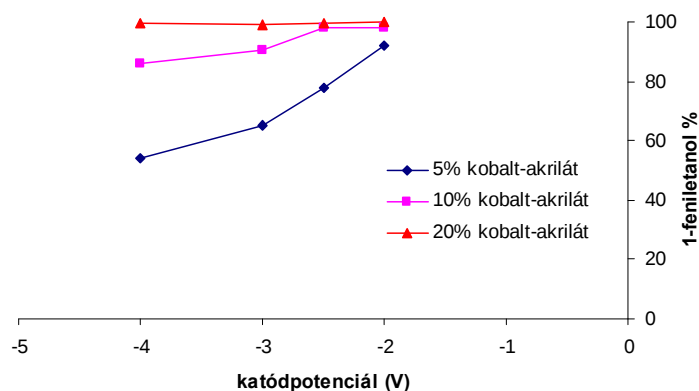
2. ábra: 1-feniletanol százalékos aránya a termékelegységben, és az acetofenon redukciójának áramhatásfoka a Raney-nikkel tartalom függvényében, különböző katódpotenciálokon

Az acetofenon elektroredukciója grafitkompozitokon elektron és proton felvételi lépések egymásutánjaként megy végbe (EP mechanizmus). A jelenlévő fém hatására megváltozik az elektroredukció mechanizmusa, elektrokatalitikus hidrogénezés megy végbe. A nikkel kis hidrogén túlfeszültséggel jellemezhető fém, vagyis a felületén nagy sebességgel megy végbe a vízbontás. A fejlődő hidrogén a fém felületén a szubsztrát karbonil csoportjára addicionálódik. Ez a folyamat kisebb elektródpotenciálon is végbemegy, mint az EP mechanizmussal történő redukció. Az elektrokatalitikus hidrogénezés folyamatával versengve zajlik a molekuláris hidrogén keletkezése az elektródon, mely háttérbe szoríthatja a keton redukcióját, lecsökkentve a szintézis áramhatásfokát.

3. Megállapítottam, hogy kobalt- és nikkel-formiátot, illetve -akrilátot tartalmazó kompozitok hőkezelésével elektrokatalitikus hatású elektródok készíthetők. A katalitikus hatás a hőkezelés során keletkező elemi állapotú fémszemcséknek tulajdonítható.

A kompozitba kevert fémsók hőbontásával elemi állapotú fémek állíthatók elő. A hőkezelés hatására a kompozitot alkotó polimerláncok degradálódása és részleges szenesedése is végbemegy, melyet a fémionok jelenléte katalizál. A végbemenő folyamatok a kompozit

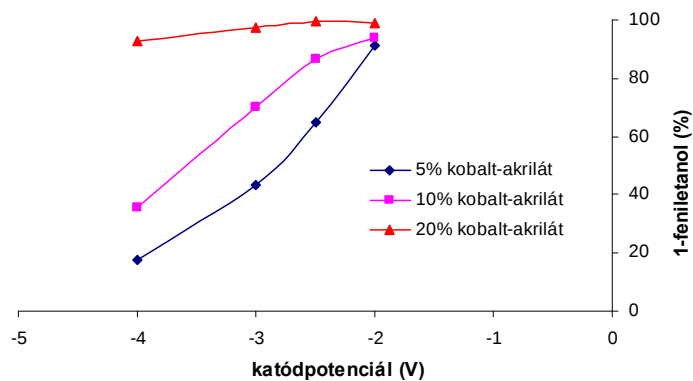
fajlagos ellenállását formiát sóknál felére, míg akrilát sók esetén tizedére csökkentik. A keletkező elemi állapotú fém elektrokatalitikus hatása miatt az 1-feniletanol termék aránya jelentősen megnő az acetofenon elektroredukciója során.



3. ábra: 10 percig 300°C-on hőkezelt, kobalt-akrilát tartalmú kompozitokkal végzett elektrolízisek kemoszelektivitása

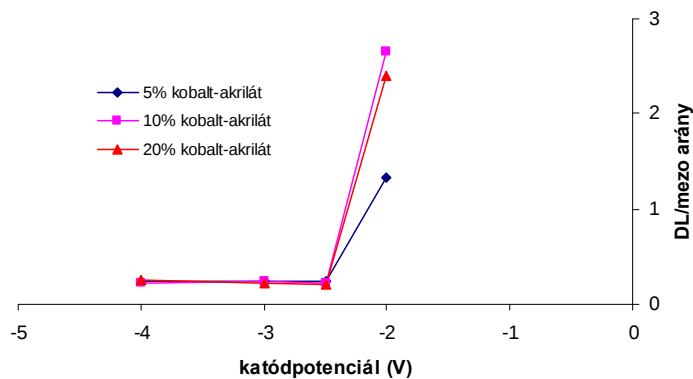
4. Megállapítottam, hogy kobalt-akrilátot és 2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsavat együttesen tartalmazó kompozitok hőkezelés nélkül is elektrokatalitikus hatást mutatnak. Az elektródok bifunkciós katalizátorként viselkedve az acetofenon redukciójának kemo- és diasztereoszlektivitását is megváltoztatják.

Kobalt-akrilátot tartalmazó kompozitok csak 300°C-os hőkezelés hatására válnak elektrokatalitikusan aktívvá, azonban, ha a kompozit 2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsavat (AAPS) is tartalmaz, az elektrolízis során is keletkezhet elemi fém, melynek jelenlétére az elektródok kemoszelektivitása utal. A kompozitban lévő szulfonsav csoportok elősegítik a fémionok redukcióját, mivel a szulfonát- és az akrilát-ionok között ioncsere folyamatok mehetnek végbe, és így az elektrolitból bejutó protonok semlegesítik és stabilizálják az akrilát-ionokat.



4. ábra: Acetofenon redukciójának kemoselektivitása 5% AAPS-t tartamlazó, változó kobalt-akrilát tartalmú kompozitok esetén

Az elektrokatalitikus hatás mellett a kompozit az elektroredukció diasztereoselektivitását is megváltoztatja.

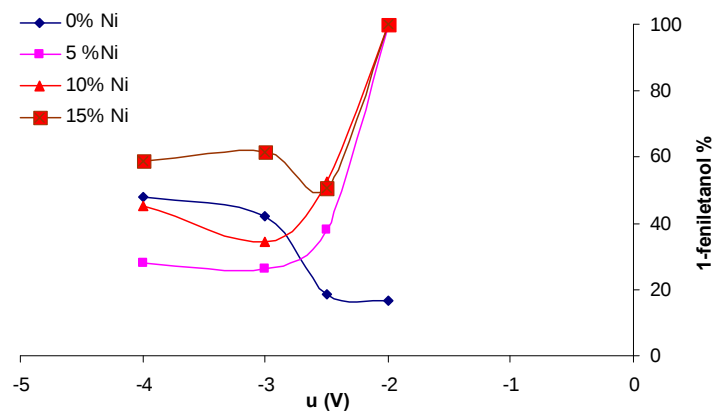


5. ábra: diasztereoselektivitás feszültségfüggése 5% AAPS-t és változó mennyiségű kobalt-akrilátot tartalmazó kompozitelektrodokon, hőkezelés nélkül

A szulfonsav csoportok jelenléte miatt a dimerizáció alternatív úton megy végbe, és 2V-os katódpotenciálon megnő a DL-2,3-difenil-2,3-butándiol termék mennyisége. Ez az acetofenon elektronfelvételt megelőző protonálódásával magyarázható. Az elektron- és protonfelvétel sorrendjének fölcserélődése megnöveli az intramolekuláris hidrogénkötések kialakulásának arányát az átmeneti állapotban, ami a racém termék képződésének kedvez.

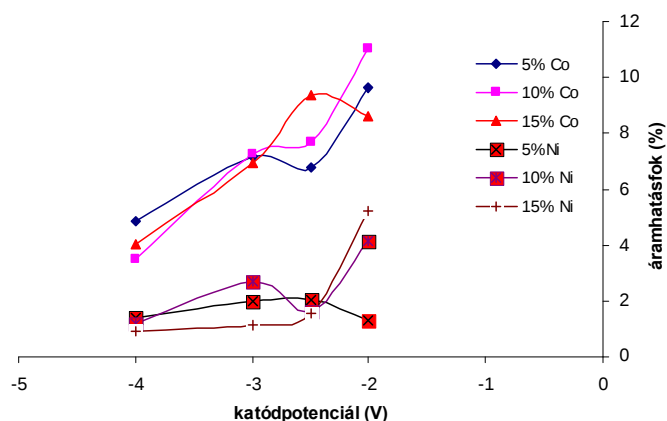
5. A kobalt- és nikkel nanoporok monomerelegyhez adalékolásával készített kompozitok közül a kobalt tartalmúak bizonyultak alkalmasabb elektrokatalizátornak az acetofenon elektroredukciójában.

A nikkel nanopor tartalmú kompozitokkal végzett elektroszintézisek -2V-os katódpotenciálon tisztán 1-feniletanol eredményeztek. A feszültség növelésével csökkent az 1-feniletanol aránya, azonban magasabb fémtartalmú kompozitok esetén kisebb mértékben.



6. ábra: 1-feniletanol arány 25 % grafit és különböző nano méretű nikkel tartalmú elektródok esetében. elektrolit: víz-DMF 1:1, 0,3 M LiBr

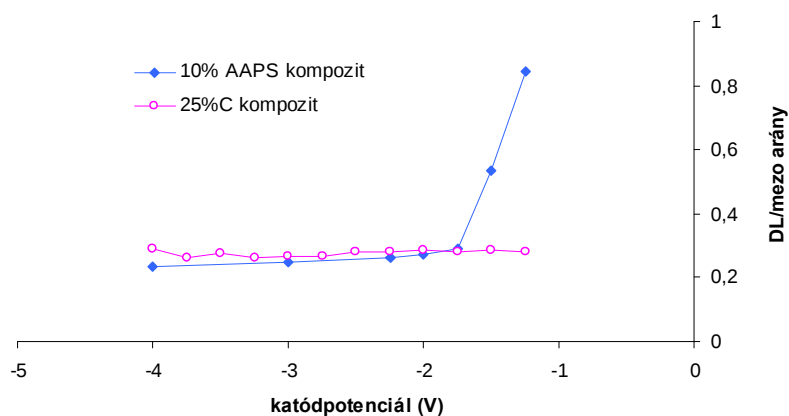
Kobalt nanoport tartalmazó kompozitok alkalmazásával minden kísérletben az 1-feniletanol volt az egyedüli termék. A kobalt tartalmú kompozitok esetén az áramhatásfok minden alkalommal magasabb volt, mint a nikkel nanoport tartalmazó elektródokon.



7. ábra: Kobalt- vagy nikkel nanoport tartalmazó kompozitok áramhatásfokának változása a feszültség függvényében

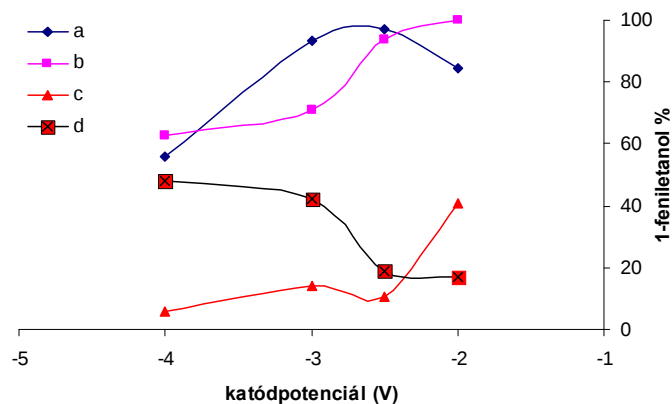
6. Megállapítottam, hogy a 2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav tartalmú kompozitok ioncserélő tulajdonságúak, és a felületen lévő szulfonsav csoportok-, illetve az általuk megkötött fémionok is befolyásolják az elektródon végbemenő folyamatokat.

A 2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav (AAPS) tartalmú kompozitok felületén 5% adalékanyag tartalomnál $9,91 \cdot 10^{-7}$ mol/cm² szulfonsav csoport található. A savas felületi csoportok protonálhatják az elektródfelületen adszorbeálódó acetofenont, alternatív redukációs mechanizmust tesznek lehetővé, így alacsony elektródpotenciálon a diasztereoselektivitás jelentős megváltozását okozzák.



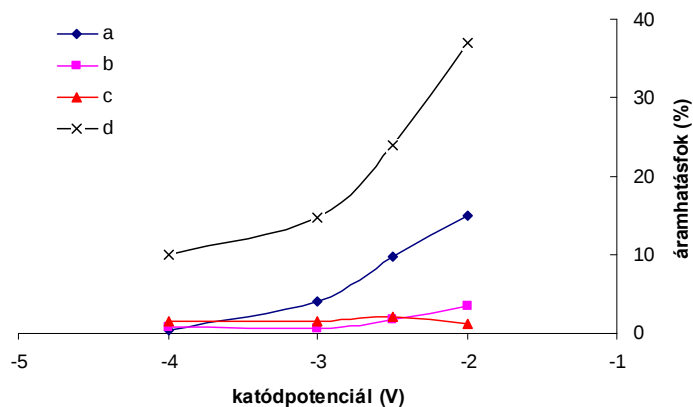
8. ábra: AAPS tartalmú elektródok diasztereoselektivitásának összehasonlítása az adalékanyag mentes kompozit elektróddal a feszültség függvényében

Az acetofenon elektroredukcióját az elektrolízis közben az elektród felületére leválasztott nikkelbevonat katalizálja, melynek nagy előnye, hogy folyamatosan frissül, így kevésbé dezaktiválódik, mint a hagyományos elektrokatalizátorok. Az AAPS tartalmú kompozitokon ioncserével megkötött, majd elektrolízissel redukált nikkel-ionok az adalékanyag mentes kompozitra leválasztott fémbevonattól jelentősen eltérő tulajdonságú elektródbevonatot alakítanak ki. Az így kialakított elektródbevonat hatására az acetofenon elektroredukciója magas kemoselektivitással 1-feniletanolt ad (9. ábra A₀-görbe), mint ahogyan az az adalékanyag mentes kompozitra leválasztott bevonat esetén is megfigyelhető (9. ábra A₀ görbe). Ezzel szemben az elektroszintézis áramhatásfoka jelentősen magasabb az AAPS tartalmú kompozitokon (10. ábra A₀), mint az adalékanyag mentesek esetén (10. ábra A₀).



9. ábra: Az elektroszintézisek termékelegyének 1-feniletanol tartalma különböző elektrolízis körülmények esetén

- a: 25 % C, 5 % AAPS kompozit, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 perc előzetes redukció
b: 25 % C kompozit, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 perc előzetes redukció
c: 25 % C kompozit, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, redukció nélkül
d: 25% C kompozit, víz:DMF=1:1, 0,3 M LiBr



10. ábra: Az elektroszintézisek áramhatásfoka különböző elektrolízis körülmények esetén

- a: 25 % C, 5 % AAPS kompozit, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 perc előzetes redukció
b: 25 % C kompozit, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 perc előzetes redukció
c: 25 % C kompozit, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, redukció nélkül
d: 25% C kompozit, víz:DMF=1:1, 0,3 M LiBr

Az eltérő katalitikus aktivitást valószínűleg a kialakuló fémbevonatok szerkezetének különbségei okozhatják, melyet a kristálygócok képződésének és növekedésének sebességviszonyai befolyásolhatnak. A felületi szulfonsav csoportokhoz kötődő fémionok redukciójuk után kristálygócként részt vehetnek a fémbevonat kialakulásában, ezzel befolyásolva annak szerkezetét.

7. Allilamint, illetve 2-hidroxietyl-metakrilátot tartalmazó monomerelegyek frontális polimerizációjával a megfelelő funkciós csoportokat tartalmazó kompozitokat állítottam elő, melyek alkalmasak acilezőszerekkel végzett kémiai felületmódosításra.

Aminofunkciós kompozitok előállítását 5% allilamint tartalmazó AA:TGDMA:MBAA 1:1:2 molarányú elegyének polimerizációjával végeztem el. A kompozitok felületén lévő aminocsoportok mennyiségének meghatározását pikrinsav megkötésével, majd bázissal történő leszorítást követő fotometriás mérésével végeztem el. Ez a módszer alkalmasnak bizonyult az aminosavakkal végzett kémiai felületmódosítás során elreagálatlanul visszamaradó funkciócsoportok meghatározására is. Hidroxilfunkciós kompozitokat pentaeritrit-triakrilát és 2-hidroxietyl-metakrilát 1:1 molarányú elegyének polimerizációjával állítottam elő. A hidroxilcsoport koncentrációt tritil-éter kialakításával, majd lehasításával határoztam meg. A felületi funkciós csoportokat védett aminosavakkal (pl.: N,N-dikarbobenzoxi-L-lizin) acileztem diciklohexil-karbodiimid kapcsolóreagens segítségével. Az aminosavak megkötődését infravörös spektroszkópiával, ATR módszer segítségével követtem. Az IR spektroszkópiás mérések és a funkciócsoport meghatározások eredményei jó egyezést mutatnak egymással.

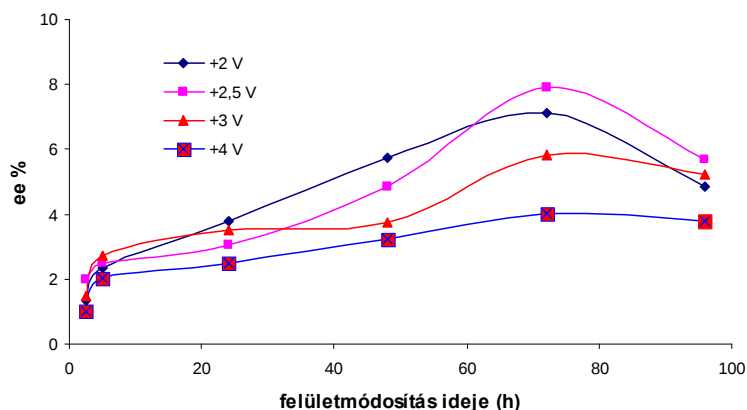
Kompozit	funkciócsoport koncentráció (mol/cm ²)			megkötött aminosav koncentráció (mol/cm ²)
	módosítás előtt	módosítás után	elreagált	
5 % allilamin, AA-TGDMA 1:1	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$	$4,78 \cdot 10^{-8}$	$5,64 \cdot 10^{-8}$
PENTA-HEMA 1:1	$4,71 \cdot 10^{-8}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-8}$	$3,02 \cdot 10^{-8}$

8. Igazoltam, hogy az ATR technika alkalmas szerves anyagok szilárd felületen való mennyiségi meghatározására külső kalibráció segítségével.

Szilárd hordozó, például vékonyréteg lap felületére felvitt szerves anyagok mennyisége meghatározható jellemző infravörös elnyelési sávjaik területének illetve magasságának meghatározásával. VRK lapok esetén a közvetlen külső kalibráció reprodukálható eredményeket ad a mérési körülmények precíz szabályozása mellett, azonban tlrhálós polimerek felületén csak belső standard módszer segítségével kaphatunk megbízható eredményeket. Belső standardként a polimer elnyelési sávjait alkalmazhatjuk, melyeket a felületre felvitt anyag jelenléte nem befolyásol.

9. Megállapítottam, hogy a hidroxilfunkciós kompozitok felületén kialakított poli-L-fenilalanin bevonat hatására az 1-feniletanol enantiomerjei eltérő sebességgel oxidálódnak.

Hidroxilfunkciós kompozitokat 50 mg/ml-es töménységű PheNCA oldatban különböző ideig áztatva felületükön poli-L-fenilalanin bevonatot alakítottam ki. Az elektródokat racém 1-feniletanol elektrooxidációja során alkalmazva az S-enantiomer η felületmódosítás idejétől, és az alkalmazott elektródpotenciáltól függő mértékű η feldúsulását találtam az elektrolitban, melyet az oxidáció közben fellépő kinetikus rezolválás okoz.



11. ábra: poli(L-fenilalanin)bevonatú kompozit elektródokon végzett elektrooxidációs kísérletek során tapasztalt S-1-feniletanol enantiomerfeleslege a felületmódosítás idejének függvényében

A kialakított elektródbevonat stabilnak bizonyult, öt egymást követő használat során sem veszítette el szelektivitását.

Publikációs lista

A témához kapcsolódó közlemények:

1. D. Szikra, T. Váradi, I. P. Nagy, Preliminary investigations for the application of composite electrodes in organic electrosynthesis, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **11**, 273-279 (2008)
2. D. Szikra, K. Dublinszki, Cs. Cserhádi, I. P. Nagy, Elaboration of composite electrodes based on Raney nickel and Pd/C for electrosynthesis applications, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, közlésre elfogadva
3. D. Szikra, I. P. Nagy, Attenuated Total Reflectance as an Alternative of Diffuse Reflectance Infrared Detection in the Identification of Compounds Separated by Thin Layer Chromatography, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **31**, 161 (2008)

Konferencia előadások és poszterek:

1. D. Szikra, I. P. Nagy, Chemical surface modification, and its infrared study of composites prepared via frontal polymerization, Euromat konferencia, 2005 Prága
2. Szikra Dezső, Frontális polimerizációval előállított elektródanyagok kémiai felületmódosítása és vizsgálata, Miskolci Akadémiai Bizottság ülése, Miskolc 2006
3. D. Szikra, E. Hajdu, I. P. Nagy, Frontal polymerization – a method for the preparation of highly cross-linked functional polymers and composites, 6th International conference of PhD students, Miskolc 2007

A témához nem kapcsolódó közlemények:

1. R. Huszánk, D. Szikra, A. Simon, S.Z. Szilasi, I. Nagy, $^4\text{He}^+$ ion-beam irradiation of poly(dimethyl-siloxane) and characterization by infrared spectroscopy and ion beam analytical techniques, *Macromolecules*, közlésre beküldve
2. R. Huszánk, S. Z. Szilasi, D. Szikra, H^+ ion beam irradiation of poly(dimethyl-siloxane) and characterization of the chemical changes at the surface and in the function of proton penetration depth, közlésre előkészítve

Konferencia előadások és poszterek:

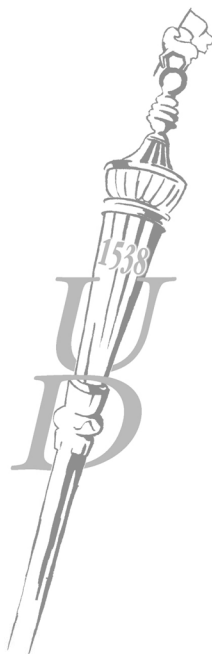
1. R. Huszánk, S. Z. Szilasi, A. Simon, D. Szikra, M. Novák, I. Rajta, Ion-beam irradiation of PDMS polymer, 11th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, Debrecen 2008
2. A. Mándi, I. Komáromi, A. Borbás, D. Szikra, I. P. Nagy, A. Lipták, Partial hydrogenolysis of methyl 2,3-O-diphenylmethylene- α -L-rhamnopyranoside derivatives studied by quantumchemical and experimental kinetic methods, International Carbohydrate Symposium, Oslo 2008
3. D. Szikra, I. Józai, T. Miklovicz, S. Kéki, L. Galuska, Identification and quantitation of new chemical impurities in [11C-methyl]methionin, Annual Congress of the European Association of Nuclear Medicine, Vienna 2010

PhD Theses

Study and modification of the electrochemical properties of composites, prepared via frontal polymerization

Dezső Szikra

Supervisor: Dr. István Nagy



University of Debrecen
Chemistry PhD School
Debrecen, 2010

I. Introduction

The objectives of my thesis are the study, and modification of the electrochemical properties of composites, prepared via frontal polymerization. Frontal polymerization enables the fast and simple synthesis of materials, which are hard-, or even impossible to prepare by other methods. The properties of the product can be controlled by the application of additives or by the modification of the polymer structure. In the case of frontal synthesis both methods provide several ways for the preparation of new materials. Material properties and applications, which are not reachable by pure metals, polymers and other materials, can be achieved by the proper selection of the composite composition. Composites, capable of using as electrode materials, can be prepared by dispersion of electrically conductive material in liquid monomer and the following polymerization of the mixture. The electrochemical properties of pure metal or carbon electrodes are determined by their material properties and the state of their surface. The properties of composites can be controlled by their composition, which expands the possibilities of the optimization of an electrochemical system for a given task.

I have studied the applicability of composite electrodes in organic electrosynthesis. The significance of electrochemical synthesis methods is the possibility of controlling the speed and selectivity of the reaction by the electrode potential, besides the usual reaction conditions (temperature, solvent, composition of the solution). Intermediates, which can not be prepared by conventional organic preparative methods, are often formed during electrolysis, and sometimes complicated synthetic transformations can be performed in one step. The product composition of the organic electrosynthesis can be influenced by the incorporation of electrocatalysts into the electrode, and by chemical modification of the surface. Study of electrocatalysts gained interest because of the industrial scale water electrolysis and fuel cell development. Their application helps in increasing the rate of reactions, and in decreasing the power consumption.

Electrode reactions take place in a well defined area, in close proximity to the electrode surface, that's why the path of the reaction can be influenced in this location. The chemical surface modification of the electrode is an effective method for this. Asymmetric electrosynthesis can be performed by the application of chiral electrode coatings. Because of the high industrial importance of enantioselective synthesis, this field was studied by several research groups, some of them reaching outstanding results. The biggest challenge is the

preparation of stable and reusable electrode coatings, which can be formed by covalent chemical surface modification of the electrode. Polymer matrix composite materials can be applicable for the elaboration of new electrode materials, and surface modification techniques. Functional groups can be prepared on the surface of composites by the polymerization of appropriate functional monomers, to which surface modifier reagents can be attached.

During my work, I have studied the effects of the composition of the composites, prepared via frontal polymerization, on the electrochemical properties, by applying various additives and functional monomers.

II. Applied experimental techniques

Composites, used in my work, were synthesized by frontal polymerization. The initiator, the monomers and the additives were homogenized in a mortar, and filled into a test tube, with an internal diameter of 9 mm, and the polymerization was started at the top of the test tube by the aid of a soldering iron. After the polymerization front has passed by, the resulting composite was cut to slices by the aid of a diamond cutting wheel, and applied as electrode in organic electrosynthesis experiments.

Potentiostatic electrolysis experiments were performed in three electrode configuration in an U-shaped cell, separated by a glass frit. The electrode potential of the working electrode was kept constant by the aid of a home-built potentiostat. Saturated calomel electrode was used as reference. Various electrolytes (LiBr, NaBr, HBr, H₂SO₄ and Et₄NBr) were used in water - dimethyl formamide, and water - methanol mixtures for the electroreduction of acetophenone, and electrooxidation of 1-phenylethanol. Product composition of the electrolysis was determined by HPLC (Waters LC module system, Waters SymmetryShield RP 18 column, Daicel Chiralcel OD-R or Merck Welk O-1 columns).

Chemical surface modification of the composites was followed by infrared spectroscopy, by the application of ATR sampling technique (Perkin Elmer Spacetrack One instrument, 3x reflection diamond ATR). Surface concentration of the amino- and hydroxyl groups were determined by the photometric measurement of picrate salt and trityl ether, which were formed on-, and cleaved from the surface of amino-, and hydroxyl functional composites, respectively.

III. New scientific results

1. It was shown, that the surface morphology and the electrochemical properties of graphite containing AA-TGDMA composites, prepared via frontal polymerization, can be influenced by varying the graphite content.

Graphite containing AA-TGDMA composites, prepared via frontal polymerization, are electrically conductive, and their resistivity decreases by increasing graphite content. The surface morphology of the composites changes by the graphite content, besides the changing electrical properties. Number of gas inclusions, trapped during the polymerization decreases by increasing graphite content, while their size increases. The surface of the pores is comparable to the geometrical surface of the composite samples, but it does not show any dependence on graphite content. No micropores can be found on the composites, thus the changes in electrochemical properties are probably caused by the increase of the number, and the surface of graphite particles. The hydrogen overvoltage and the exchange current density of water decomposition increases with the increasing graphite content.

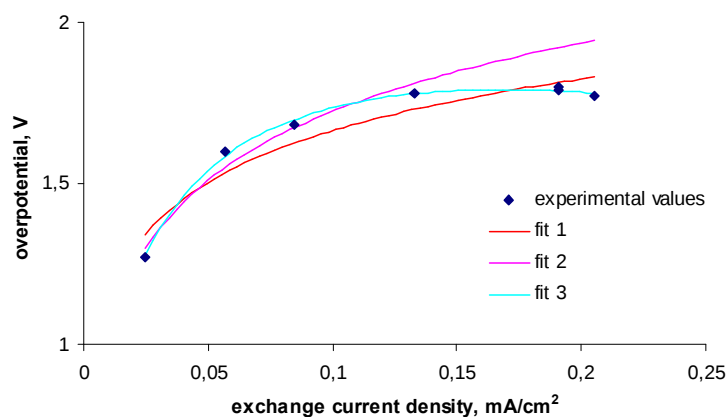


Figure 1.: Fitting of the experiemental results with the Tafel-equation

The exchange current densities and the overvoltage values, measured on the composite electrodes differ from the Tafel-equation, which can be rationalized by the change of surface roughness. Conversion, chemoselectivity and current efficiency of the electroreduction of acetophenone are varied the by graphite content of the composite cathodes. This enables the optimization of electrochemical reaction conditions by changing the electrode composition.

2. It was confirmed, that electrocatalytic composites can be prepared by the incorporation of various metal powders, and their selectivity can be influenced by additive content, besides electrode potential.

Electrochemical properties of composites, prepared by the addition of nickel powder, Raney-alloy, Raney-nickel or Pd/C, are significantly influenced by the additive content. Raney-nickel was found to be the most effective catalyst, being applied in small amounts, increased the ratio of 1-phenylethanol in the electroreduction of acetophenone.

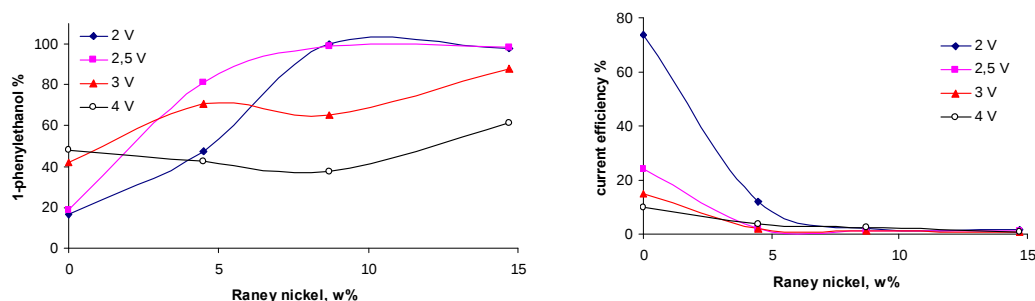


Figure 2.: Ratio of the 1-phenylethanol in the product mixture and the current efficiency of acetophenone reduction in the function of Raney nickel content at different cathode potentials.

The electroreduction of acetophenone proceeds through a series of consecutive electron and proton uptake steps (EP mechanism) on graphite composites. The mechanism of the reduction changes in the presence of metal, and electrocatalytic hydrogenation takes place. Nickel is characterized by low hydrogen overvoltage, which means, that water decomposition is fast on its surface. Atomic hydrogen, formed on the metal, is added to the carbonyl group of the substrate. This process takes place at lower electrode potentials, than the direct electron uptake of the substrate. Formation of molecular hydrogen on the electrode is competing with the electrocatalytic hydrogenation, and can play down the reduction of the ketone, thus decreasing the current efficiency of the synthesis.

3. It was shown, that electrocatalytic electrodes can be prepared by the heat treatment of cobalt- and nickel acrylate- or formate containing composites. The catalytic effect is ascribed to the metal particles, formed during the heat treatment.

Metals in the elemental form can be prepared by the heat treatment of metal salts, mixed into the composite. Degradation and partial carbonization of the polymer chains takes place under heat treatment, which is catalysed by the presence of metal ions. The processes taking place, are decreasing the resistivity of the composites to the half-, and to the tenth of

the original value in the case of formate- and acrylate salts, respectively. The ratio of 1-phenylethanol increases, because of the electrocatalytic effect of the metal, during the electroreduction of acetophenone.

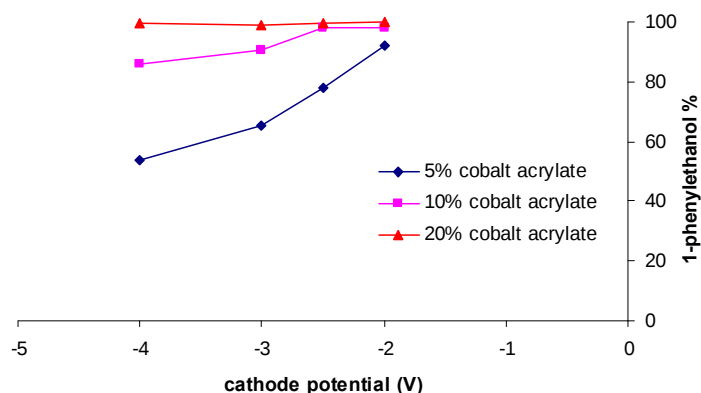


Figure 3.: Chemoselectivity of electrolysis experiments performed with cobalt acrylate containing composites, heated at 300°C for 10 minutes.

4. It was found, that composites, containing cobalt acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid together, show electrocatalytic effect without any heat treatment. These electrodes act as bifunctional catalysts, they change the chemo- and diastereoselectivity of the electroreduction of acetophenone.

Cobalt acrylate containing composites turn to active electrocatalysts only after heat treatment at 300°C. On the contrary if the composite contains 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AAPS), elemental state metal can be formed during the electrolysis, which is confirmed by the chemoselectivity of the electrode, which is similar to that of the heat treated composites. Sulphonic acid groups on the composite enhance the reduction of metal ions, because ion-exchange processes can take place between them and the acrylate ions, this way protons can get into the composite from the solution and stabilize the acrylate ions.

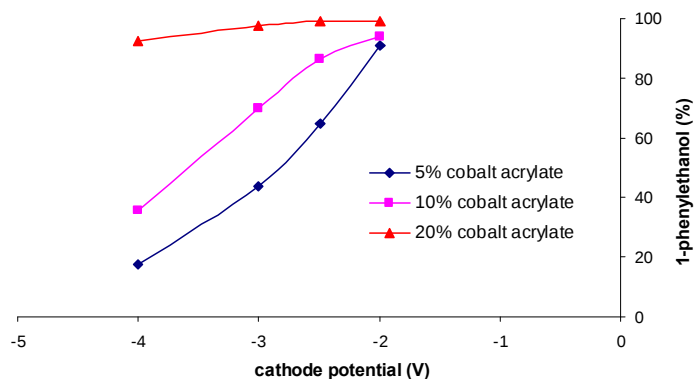


Figure 4.: Chemoselectivity of acetophenone reduction at composites, containing 5% AAPS and various amounts of cobalt acrylate, without heat treatment.

Besides the electrocatalytic effect, the diastereoselectivity of the electroreduction is also altered by the composite.

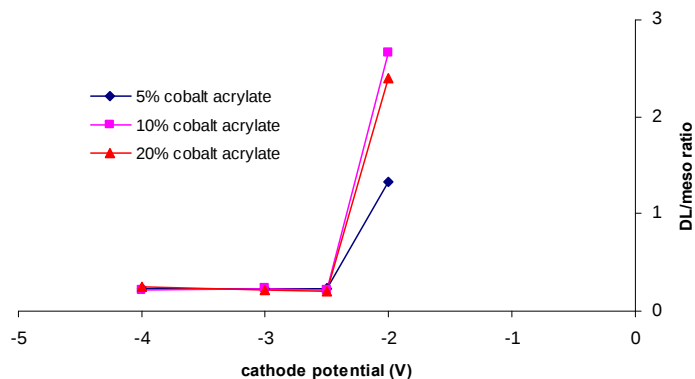


Figure 5.: The dependence of the diastereoselectivity on the cathode potential at composite electrodes, containing 5% AAPS and various amounts of cobalt acrylate, without heat treatment.

The dimerization proceeds through an alternative reaction path because of the sulphonic acid groups present, and on 2V cathode potential the ratio of DL-2,3-diphenyl-2,3-butanediol is increased. This can be explained by the protonation of acetophenone preceding the electron uptake. The change in the order of electron and proton uptake alters the extent of intramolecular hydrogen bond formation in the transition state, leading to the preference of the DL product.

5. Among the composites, prepared by the addition of cobalt- and nickel nanopowders, cobalt containing ones were proved to be more effective in the electroreduction of acetophenone.

Electrosynthesis experiments, performed with nickel nanopowder containing composites at 2V cathode potential, resulted only 1-phenylethanol. The ratio of the alcohol product decreased by increasing voltage, but to a smaller extent, in the case of higher metal content.

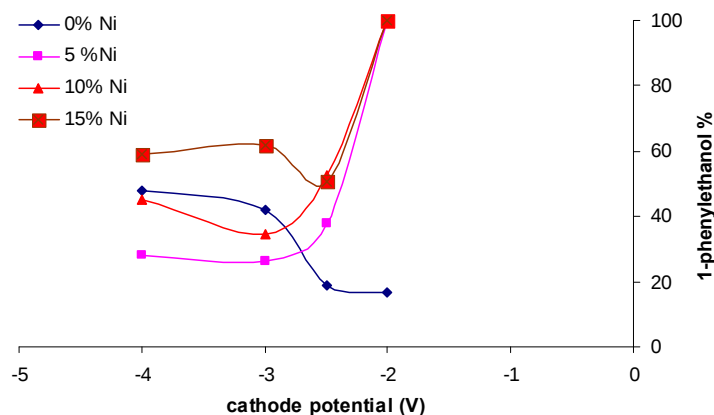


Figure 6.: Chemoselectivity of nickel nanopowder containing composites in the electroreduction of acetophenone.

1-phenylethanol was the only product in the case of cobalt nanopowder containing composites, regardless the electrode potential. The current efficiency was always higher on cobalt nanocomposites, than on nickel containing ones.

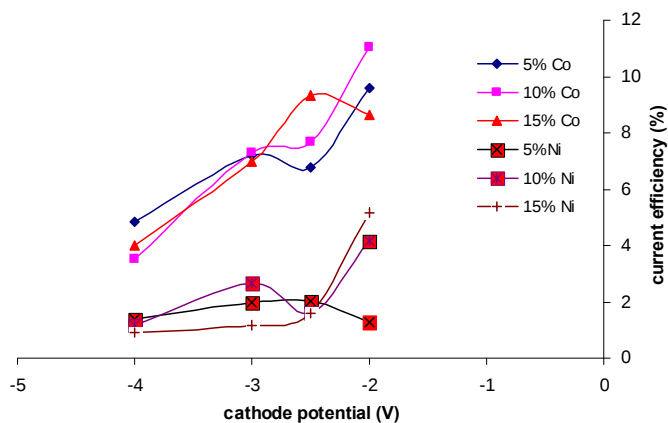


Figure 7.: Current efficiency of composites, containing cobalt- or nickel nanopowders, as the function of cathode potential

6. 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid containing composites were found to be ion-exchangers. Both the sulphonic acid groups, and the attaching metal ions influence the electrochemical processes.

$9,91 \cdot 10^{-7}$ mol/cm² sulphonic acid groups can be found on the surface of the composites, containing 5% AAPS as additive. Acidic surface groups protonate the acetophenone, adsorbed on the surface, enabling an alternative reduction path, thus significantly changing the diastereoselectivity at low electrode potential.

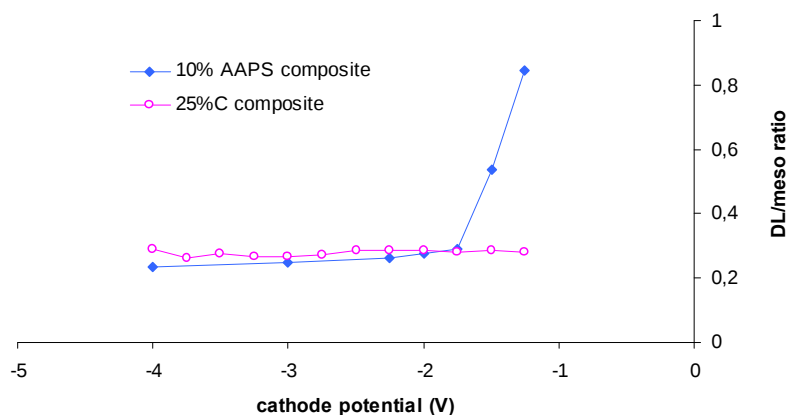


Figure 8.: Comparison of the diastereoselectivity of AAPS containing composites and that of additive-free composites, as the function of cathode potential

The electroreduction of acetophenone is catalysed by the nickel coating, deposited to the surface during electrolysis. Its main advantage is the continuous renewal of the surface, which inhibits desactivation processes, characteristic to conventional electrocatalysts. Nickel ions, bonded by ion-exchange to the surface of AAPS containing composites and electroreduced, form a significantly different metal coating, than that deposited onto additive-free composites. This electrode coating increases the chemoselectivity of the electrolysis to 1-phenylethanol (fig. 9, curve A_{ap}), as in the case of additive free composite electrode (fig. 9. curve A_p). On the other hand, the current efficiency of the electrolysis is much higher on AAPS containing composites (fig. 10, curve A_{ap}), than on AAPS-free composites (fig. 10, curve A_p).

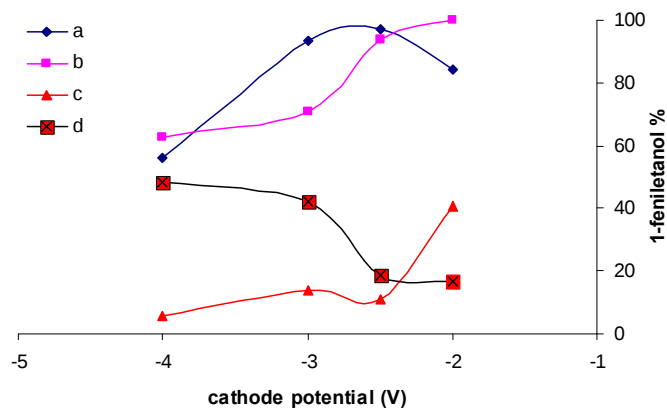


Figure 9.: 1-phenyletanol content of the product mixture, among various electrolysis conditions

- a: 25% C, 5% AAPS composite, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 minutes preceeding reduction
b: 25% C composite, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 minutes preceeding reduction
c: 25% C composite, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, without reduction
d: 25% C composite, viz:DMF=1:1, 0,3 M LiBr

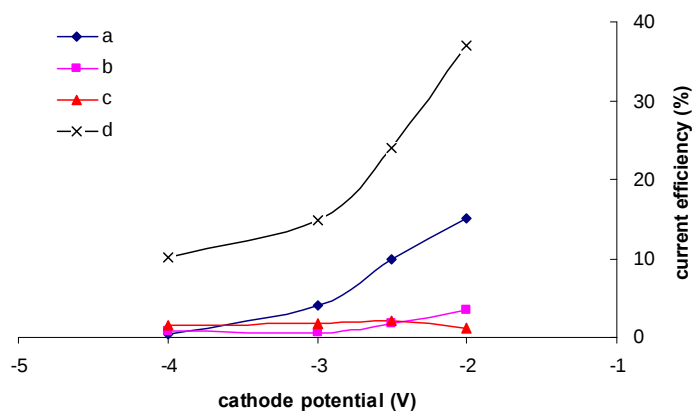


Figure 10.: Current efficiency of the electrolysis among various experimental conditions

- a: 25% C, 5% AAPS composite, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 minutes preceeding reduction
b: 25% C composite, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, 10 minutes preceeding reduction
c: 25% C composite, 0,01 M NiCl_2 , pH=2, 0,3 M LiBr, without reduction
d: 25% C composite, viz:DMF=1:1, 0,3 M LiBr

Different catalytic activity is probably caused by the differences in the structure of the metal coatings, which can be influenced by the rates of formation and growth of metal crystals. Metal ions, attached to the sulphonic acid groups on the surface, can act as nuclei for crystal growth, after their reduction.

7. *Functional composites were prepared by the polymerization of monomer mixtures, containing 2-hydroxyethyl methacrylate and allylamine, applicable for chemical surface modification by acylating agents.*

Aminofunctional composites were prepared by the polymerization of AA-TGDMA-MBAA 1:1:2 monomer mixture, containing 5% allylamine. The surface concentration of the amino groups was determined by the bonding and cleavage of picric acid, followed by photometric determination. This method was found to be suitable for the quantitation of amino groups, remained after the surface modification by amino acids. Composites, with hydroxyl groups on their surface, were prepared by the polymerization of PENTA-HEMA 1:1 monomer mixture. The surface concentration of the functional groups was determined by the formation of trityl ether on the surface, followed by cleavage with acid, and photometric quantitation. The functional groups were acylated by protected amino acids (for example: N,Nö-dicarbobenzoxy-L-lysine), by the aid of N,Nö-dicyclohexylcarbodiimide condensing agent. The attachment of the amino acids was followed by infrared spectroscopy, using the ATR method. Results of the IR measurements and functional group determinations show good accordance with each other.

composite	functional group concentration (mol/cm ²)			bonded amino acid concentration (mol/cm ²)
	before modification	after modification	reacted	
5 % allylamine, AA-TGDMA 1:1	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$	$4,78 \cdot 10^{-8}$	$5,64 \cdot 10^{-8}$
PENTA-HEMA 1:1	$4,71 \cdot 10^{-8}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-8}$	$3,02 \cdot 10^{-8}$

8. *It was confirmed, that the ATR technique is applicable for quantifying organic compounds on solid surfaces by the use of external calibration.*

The amount of organic compounds spotted to the surface of solid supports, for example thin layer sheets, can be determined by the measurement the height or the area of their characteristic absorption bands. Reproducible results can be achieved by direct external calibration in the case of TLC sheets, but on cross-linked polymer surfaces only internal standard method leads to reliable results.

9. I have found, that poly-(L-phenylalanine) coated composites oxidize 1-phenylethanol enantioselectively.

Poly-L-phenylalanine coating was formed on the surface of hydroxyl functional composites by soaking of the composite samples in 50 mg/ml solution of phenylalanine N-carboxy anhydride. The enrichment of the S-enantiomer was found during the electrooxidation of racem 1-phenylethanol on the coated electrodes. The enantiomeric excess depended on the applied electrode potential and the time of the surface modification.

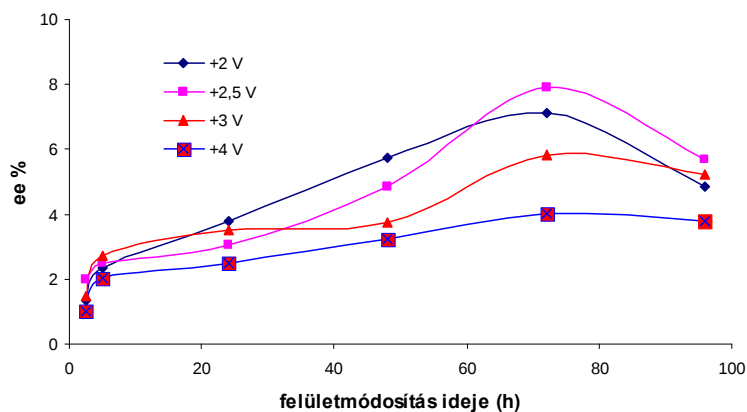


Figure 11.: Enantiomeric excess of S-1-phenylethanol as the function of surface modification time in the electrooxidation experiments with composite electrodes, coated with poly(L-phenylalanine)

The electrode coating was found to be stable among the applied experimental conditions. It retained its selectivity during five subsequent electrolysis experiments.

List of publications

Articles connected to the topic of this thesis:

1. D. Szikra, T. Váradi, I. P. Nagy, Preliminary investigations for the application of composite electrodes in organic electrosynthesis, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **11**, 273-279 (2008)
2. D. Szikra, K. Dublinszki, Cs. Cserhádi, I. P. Nagy, Elaboration of composite electrodes based on Raney nickel and Pd/C for electrosynthesis applications, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, közlésre elfogadva
3. D. Szikra, I. P. Nagy, Attenuated Total Reflectance as an Alternative of Diffuse Reflectance Infrared Detection in the Identification of Compounds Separated by Thin Layer Chromatography, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **31**, 161 (2008)

Posters and oral presentations at conferences:

1. D. Szikra, I. P. Nagy, Chemical surface modification, and its infrared study of composites prepared via frontal polymerization, Euromat konferencia, 2005 Prága
2. Szikra Dezső, Frontális polimerizációval előállított elektródanyagok kémiai felületmódosítása és vizsgálata, Miskolci Akadémiai Bizottság ülése, Miskolc 2006
3. D. Szikra, E. Hajdu, I. P. Nagy, Frontal polymerization – a method for the preparation of highly cross-linked functional polymers and composites, 6th International conference of PhD students, Miskolc 2007

Articles not connected to the topic of this thesis:

1. R. Huszánk, D. Szikra, A. Simon, S.Z. Szilasi, I. Nagy, $^4\text{He}^+$ ion-beam irradiation of poly(dimethyl-siloxane) and characterization by infrared spectroscopy and ion beam analytical techniques, *Macromolecules*, közlésre beküldve

2. R. Huszánk, S. Z. Szilasi, D. Szikra, H^+ ion beam irradiation of poly(dimethylsiloxane) and characterization of the chemical changes at the surface and in the function of proton penetration depth, közlésre előkészítve

Posters and oral presentations at conferences:

1. R. Huszánk, S. Z. Szilasi, A. Simon, D. Szikra, M. Novák, I. Rajta, Ion-beam irradiation of PDMS polymer, 11th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, Debrecen 2008
2. A. Mándi, I. Komáromi, A. Borbás, D. Szikra, I. P. Nagy, A. Lipták, Partial hydrogenolysis of methyl 2,3-O-diphenylmethylene- α -L-rhamnopyranoside derivatives studied by quantumchemical and experimental kinetic methods, International Carbohydrate Symposium, Oslo 2008
3. D. Szikra, I. Józai, T. Miklovicz, S. Kéki, L. Galuska, Identification and quantitation of new chemical impurities in [11C-methyl]methionin, Annual Congress of the European Association of Nuclear Medicine, Vienna 2010