



Frontális polimerizációval előállított kompozitok elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata és módosítása

Doktori (PhD) értekezés

Szikra Dezső

Témavezető: Dr. Nagy István egyetemi docens

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Debrecen, 2010

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2010.....

Szikra Dezső

Tanúsítom, hogy Szikra Dezső doktorjelölt 2006-2009 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2010.....

Dr. Nagy István
egyetemi docens

Frontális polimerizációval előállított kompozitok elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálata és módosítása

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: Szikra Dezső okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája
(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: Dr. Nagy István

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 200... ..

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..

Tartalom

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi előzmények.....	3
2.1. Elektromosan vezető kompozitanyagok előállítása és tulajdonságai.....	3
2.1.1. Fém tartalmú kompozitok előállítása	3
2.1.2. kompozitok elektromos vezetőképességének értelmezése.....	6
2.1.3. Kompozit elektródok.....	9
2.1.4. Polimerek és kompozitok előállítása frontális polimerizációval.....	10
2.2. Szerves elektroszintézisek.....	12
2.2.1. Aromás ketonok elektroredukciója	15
2.2.2. Ketonok elektroredukciója EP mechanizmus szerint.....	16
2.2.3. Elektrokatalitikus hidrogénezés	19
2.2.4. Elektródanyagként alkalmazható heterogén katalizátorok.....	21
2.2.5. A hidrogén túlfeszültsége és meghatározása.....	24
2.2.6. Enantioszelektív elektroredukció	25
2.2.7. Alkoholok elektrooxidációja	26
2.3.8. Enantioszelektív oxidáció felületmódosított elektródokon	27
2.3. Funkciós polimerek előállítása és felhasználása	28
2.3.1. Ioncserélő gyanták.....	29
2.3.2. Szilárdfázisú szintézis gyanták és alkalmazásuk.....	30
2.3.3. Peptidkötések kialakítása kapcsolóreagensekkel	32
2.3.4. Poliaminosavak előállítása	33
2.3.5. Poliaminosavak szilárd felülethez kapcsolása.....	37
2.3.6. Poliaminosavak alkalmazása aszimmetrikus szintézisben	38
3. Kísérleti anyagok és módszerek	40
3.1. Kompozitok előállításához használt monomerek, adalékanyagok.....	40
3.2. Felületmódosításhoz használt anyagok	42
3.3. Kompozitok előállítása frontális polimerizációval.....	43
3.4. A kompozitok fajlagos ellenállásának meghatározása.....	44
3.5. Kompozitok és adalékanyagok hőkezelése	45
3.6. Kompozitok kémiai felületmódosítása, és a felületi reakció követésének módszerei ..	45
3.6.1. Kompozitok kémiai felületmódosítása.....	45
3.6.2. Kémiai felületmódosítás követése infravörös spektroszkópiával	45
3.6.3. Szulfonsav csoport meghatározás	47
3.6.4. Aminocsoport meghatározás	48
3.6.5. Hidroxilcsoport meghatározás.....	49
3.7. Elektroszintézisek.....	50
3.8. Elektroszintézisek termékelegyének vizsgálata HPLC-vel	52
3.8.1. Konverzió és kemoszelektivitás vizsgálata	52
3.8.2. 1-feniletanol enantiomer arányának meghatározása	53
3.8.3. 2,3-difenil-2,3-butándiol enantiomerek arányának meghatározása	54
4. Eredmények.....	55
4.1. Grafittartalmú kompozitok	55
4.1.1. Grafittartalmú kompozitok előállítása és vizsgálata	55
4.1.2. A grafittartalom hatása a hidrogén túlfeszültségére és a vízbontás csereáramsűrűségére.....	59
4.1.3. Elektroszintézisek grafittartalmú kompozit elektródokkal.....	62
4.2. Fém tartalmú kompozitok előállítása és vizsgálata.....	65
4.2.1. Nikkelpor tartalmú kompozitok	66

4.2.2. Raney-ötvözet tartalmú kompozitok	68
4.2.3. Raney-nikkel tartalmú kompozitok	69
4.2.4. Palládium-szén tartalmú kompozitok	71
4.3. Fém-polimer nanokompozitok előállítása és alkalmazása elektroredukció során	72
4.3.1. Fém-formiát és fém-akrilát tartalmú kompozitok vizsgálata	72
4.3.2. AAPS-t és kobalt-akrilátot tartalmazó kompozitok	78
4.3.3. Fém-polimer nanokompozitok előállítása nanoporok monomerelegyhez keverésével	79
4.4. Reaktív funkciós csoportokat tartalmazó kompozitok vizsgálata és kémiai felületmódosítása	84
4.4.1. Szulfonsav csoportot tartalmazó kompozitok	84
4.4.2. Amino- és hidroxilfunkciós kompozitok előállítása	91
4.4.3. Szerves anyagok azonosítása és mennyiségi meghatározása szilárd hordozó felületén	95
4.4.4. Funkciós kompozitok kémiai felületmódosítása N,N-dikarbobenzoxi-L-lizin-nel	98
4.4.5. Kompozitok felületmódosítása poliaminosavakkal	102
5. Összefoglalás	112
6. Summary	115
Irodalomjegyzék	118

A dolgozatban szereplő rövidítések jegyzéke

AA	akrilamid
TGDMA	trietylénglikol-dimetakrilát
HEMA	2-hidroxietyl-metakrilát
PENTA	pentaeritrit-triakrilát
MBAA	N,N'-metilén-bisz-akrilamid
AAPS	2-akrilamido-2-metyl-1-propánszulfonsav
AIBN	α,α' -azoizobutironitril
diCbzLys	N,N'-dikarbobenzoxi-L-lizin
DCC	N,N'-diciklohexil-karbodiimid
DMAP	4-(dimetylamino)piridin
CV-IR	ciklikus-voltammetria – infravörös spektroszkópia
CV-MS	ciklikus-voltammetria – tömegspektrometria
DMF	dimetyl-formamid
ACN	acetonitril
e.e.	enantiomer felesleg
SCE	telített kalomel elektród
Fc/Fc ⁺	ferrocén/ferrocínium elektród
TEMPO	2,2,6,6,-tetrametyl piperidinil-1-oxil
EC	elektronátmenetet követő kémiai folyamat
AcOH	ecetsav
NCA	N-karboxi anhidrid
THF	tetrahidrofurán
DIEA	N,N-diizopropil-etylamin
ATR	attenuated total reflectance, gyengített teljes visszaverődés
NHE	normál hidrogén elektród
EP	elektronfelvételt követő protonfelvétel
ECH	elektrokatalitikus hidrogénezés
LeuNCA	leucin N-karboxi anhidrid
PheNCA	fenilalanin N-karboxi anhidrid

1. 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 elektródként alkalmazhatók. 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 köztermékek 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 flegyorsíthatók, 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,

egyres esetekben kiemelkedő eredményeket elérve. Ezzel kapcsolatban a legnagyobb nehézséget 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 funkciós csoportot tartalmazó monomerek polimerizációjával a polimer felületén alakíthatunk ki olyan csoportokat, melyekhez a felületmódosító reagens közvetlenül kötődhet.

Munkám során a frontális polimerizációval előállítható kompozitok összetételének elektrokémiai tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgáltam különféle adalékanyagok és funkciós monomerek alkalmazásával. A dolgozat három nagyobb részre tagolódik a felhasznált kompozitok összetétele szerint.

Az első részben a vezető adalék mennyiségének hatását vizsgáltam az elektrokémiai tulajdonságokra és az elektród szelektivitására grafitot tartalmazó AA-TGDMA kompozitoknál.

A második részben fémtartalmú kompozitok előállításával, és a fémadalékok szelektivitásra gyakorolt hatásának vizsgálatával foglalkoztam. A fém bejuttatását különféle elemi állapotú fémek (heterogén katalizátorok, nanorészecskék) bekeverésével, illetve fémsók polimer mátrixban végzett hőbontásával végeztem el.

A harmadik részben reaktív funkciós csoportokat tartalmazó kompozitok előállításával és kémiai felületmódosításával, illetve szintéziselektródként való alkalmazásával foglalkoztam elektroredukció és elektrooxidáció során. AAPS adalékolásával szulfonsav csoportot tartalmazó kompozitokat állítottam elő, melyek felületén nikkel ionokat kötöttem meg ioncserével. Hidroxil- illetve aminofunkciós monomerek adalékolásával a megfelelő funkciós csoportokat tartalmazó kompozitokat szintetizáltam, melyek felületén aminosavakat, és poliaminosavakat kötöttem meg, és megvizsgáltam az elektródbevonatok hatását az elektroszintézisek enantioszelektivitására.

2. Irodalmi előzmények

2.1. Elektromosan vezető kompozitanyagok előállítása és tulajdonságai

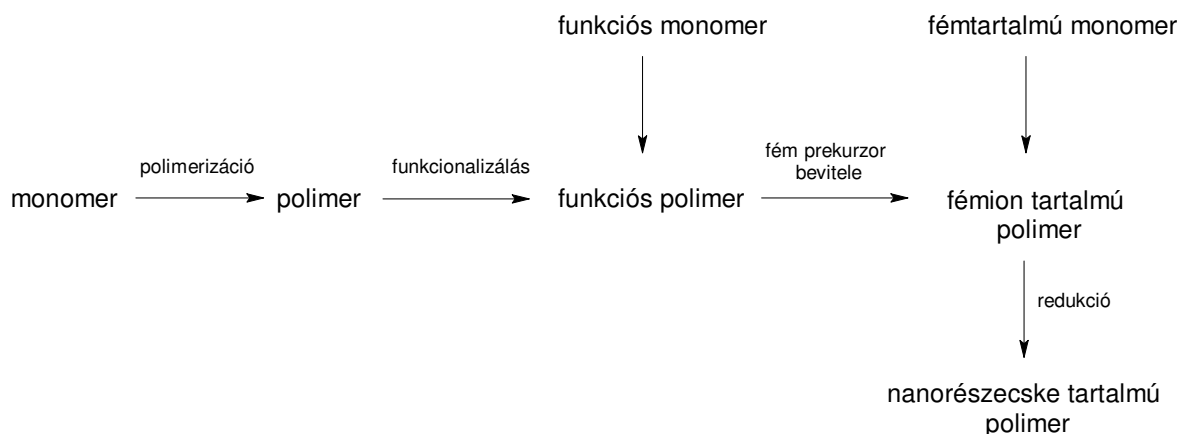
Elektromos vezetőként legnagyobb tömegben fémeket, fémötvözeteket és egyes esetekben grafitot használunk. Ennek elsődleges oka ezen anyagok alacsony elektromos ellenállása, ami lehetővé teszi a szállítási veszteségek csökkentését. Azonban vannak olyan esetek is, amikor nem a hatékony áramvezetés a cél, hanem éppen a veszteségi teljesítmény növelése, például fűtőeszközök készítésekor. Széles körben elterjedt a polimer kötőanyagból és grafit töltőanyagból álló kompozitok fűtőbetétekben való alkalmazása. Nagy előnyük, hogy PTC („positive temperature coefficient”, hőmérséklet növekedésével növekvő ellenállású) kompozitok alkalmazásával önszabályozó fűtőeszközök készíthetők, melyek nem melegszenek túl. A fémes vezetők ellenállása a keresztmetszet csökkentésével növelhető, amely azonban a mechanikai stabilitást csökkenti. Kompozitanyagok esetén a fajlagos ellenállás a vezető adalék koncentrációjának változtatásával szabályozható, míg rugalmas kötőanyagok alkalmazásával akár gáz-, vagy nyomásérzékelő szenzorok is készíthetők. Érzékeny elektronikai alkatrészek elektrosztatikus védelmére sokféle kompozitanyagot használnak, melyeket leggyakrabban grafit adalékolással tesznek elektromosan vezetővé. Vezető kompozitok előállítására több hagyományos módszer is ismert a frontális polimerizáció mellett. Ilyenek például a polimerolvadék (pl.: PE, PS, PTFE) és a vezető adalék homogenizálása, vagy a monomer (pl.: epoxi gyanta) és az adalékanyag elegyének tömbpolimerizációja. Az így készült kompozitok felhasználását rugalmasságuk, kis sűrűségük és elektromos vezetőképességük speciális alkalmazásokban teszik lehetővé.

2.1.1. Fémtartalmú kompozitok előállítása

A fémek egyes speciális alkalmazásokban fémtartalmú kompozitokkal helyettesíthetők. Különleges tulajdonságaik elsősorban annak köszönhetők, hogy a polimerek hő- és elektromos vezetési tulajdonságai jelentősen megváltoztathatók fémpor adalékolással [1]. A fémtartalmú kompozit tulajdonságait nem csak az adalékanyag tartalom határozza meg, hanem a bekevert fém szemcsemérete, szemcseméret eloszlása, felületének állapota is. A

fémek katalitikus hatása a katalizátor aktív felületének nagyságától függ, mely a szemcseméret csökkentésével növelhető. Így alacsonyabb fémtartalom is elegendő, ami nemesfémek esetén jelentős költségmegtakarítással jár. A fémek tulajdonságai a szemcseméret csökkentésével jelentősen megváltoznak. A méret csökkenésével az anyag egyre több felületi atomból, és egyre kevesebb belső atomból áll, így tulajdonságait egyre inkább a felületen lévő atomok határozzák meg. Ráadásul egy nanoméretű részecske felülete jelentősen különbözik egy makroszkópikus anyagétól, mert például egy fémkristály felületén az atomok nagyrésze síkfelületen helyezkedik el, viszont a szemcseméret csökkenésével majdnem mind élekre és sarkokra kerülnek. Alacsony koordinációs számuk miatt az éleken és sarkokon lévő atomok reaktívabbak és katalitikusan aktívabbak. A fém nanoporokat különleges tulajdonságaik miatt egészen speciális célokra lehet alkalmazni, azonban felhasználásukat erősen korlátozza kis szemcseméretükből adódó nehéz kezelhetőségük. A nano-méretű fémek igen instabilak, nagy felületi energiájuk miatt könnyen összetapadnak, levegő hatására oxidálódnak, nedvesség jelenlétében korrodálódnak és szerves anyagokat adszorbeálva elszennyeződnek. Polimer mátrixba helyezésük megoldhatja a kezelhetőségi és stabilitási problémákat, ezen kívül a polimerek változatos elektromos-, termikus-, optikai- és mechanikai tulajdonságainak megfelelő szabályozásával az előállított nanokompozitok jellemzői a felhasználáshoz igazíthatók.

A fém-polimer nanokompozitok előállítási módszereit két csoportba sorolhatjuk. Az ex situ módszerek első lépése a fém nanorészecske előállítása, melyet valamilyen felületaktív anyaggal passziválnak, majd polimer oldathoz- vagy folyékony monomerhez keverik amit ezután polimerizálnak. Az in situ módszerek során a fém nanorészecskéket a polimer jelenlétében állítják elő redukcióval.



1. ábra: Polimer hordozójú fém nanorészecskék in situ előállítási lehetőségei

A polimer hordozók előállítása funkcionizálatlan monomerek polimerizációt követő funkcionizálásával, vagy funkciós monomerek polimerizációjával valósítható meg. A funkciós csoportok szerepe a fém nanorészecskék prekursoraként szolgáló fémionok- vagy fémkomplexek megkötése. A funkcionizált polimerek lehetnek a kereskedelemben is kapható ioncserélő gyanták, de előfordul ezektől eltérő kapacitású- illetve térhálósági fokú polimerek alkalmazása is.

A nanokompozitok fémtartalmú monomerek polimerizációjával történő előállításával elsősorban Pomogailo és munkatársai foglalkoztak [2]. Átmenetifém-akrilátok hőkezelésével 5-10 nm-es szemcseméretű nanorészecskéket állítottak elő [3]. Átmenetifémek (Fe, Co, Ni, Cu) bázisos karbonátjait akrilsavban feloldva kristályos formában előállíthatók a megfelelő akrilát sók, melyek hőkezelés során a hőmérséklet emelésével először vizet veszítenek (100-200°C), majd polimerizálnak (200-300°C), ezt követően pedig dekarboxileződnek (300-400°C). A hőbomlás gáz halmazállapotú termékei között elsősorban szén-dioxid és vízgőz szerepel, de emellett szén-monoxid, hidrogén és metán is megjelenik. A keletkezett körülbelül 50-150 µm-es szemcseméretű por tömege fele a kiindulási akrilát sóénak, és a polimerből visszamaradt porózus szén mátrix által stabilizált szűk méreteloszlású, 5-10 nm-es fémrészecskékből áll.

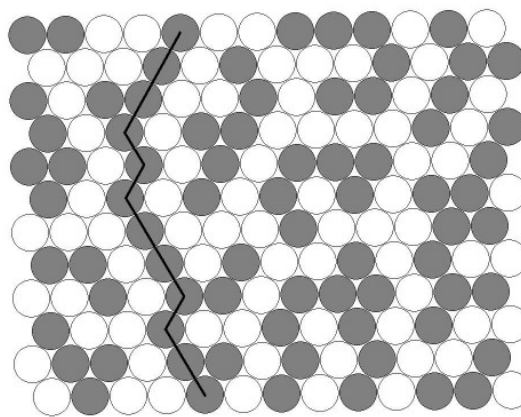
Átmenetifém-formiátok $(\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Cu}(\text{HCOO})_2)$ hevítésével is előállíthatók stabilizált nanorészecskék [4]. A fémsókat lezárt edényben saját hőbomlásuk során keletkező gázatmoszférában 210-270 °C-on hevítve, 20-50 nm-es szemcseméretű nanorészecskéket kaptak, melyeket 3-5 nm vastagságú polimer bevonat stabilizál. A bevonat feltételezett összetétele $[-\text{CH}_2\text{O}-]_n[-\text{CH}(\text{COOH})\text{O}-]_m$ képlettel írható le, ahol $n \gg m$. A nanorészecskék szemcseméretét az határozza meg, hogy az új fázis nukleációjának és növekedésének sebessége hogyan viszonyul egymáshoz. Ezeket a hőkezelés hőmérsékletével és idejével, valamint a gáztér nyomásával lehet szabályozni.

Fém-polimer nanokompozitok előállításának speciális módja a fémtartalmú monomerek frontális polimerizációt követő hőkezelése [5]. $\text{M}(\text{AA})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{NO}_3)_2$ (M= Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Cd) általános képlettel jellemezhető akrilamid – fémnitrát komplexeket állítottak elő különféle átmenetifém-nitrátokból kiindulva, vizes közegű szubsztitúciós reakcióval. 80-160°C közötti hőmérsékletű iniciálás hatására a komplex sók frontális polimerizációja ment végbe, mely porózus szerkezetű kompozitot eredményezett. A polimerizációs folyamat hozzáadott iniciátor nélkül végbement, a nitrát-ionok hőbomlásával keletkező nitrogén-oxidok (N_2O , NO, NO_2) indították el a folyamatot. A komplexek hő

hatására először megolvadtak (86-90°C), majd polimerizáltak (115-160°C), magasabb hőmérsékleten (225-300°C) pedig intenzív gázfejlődéssel járó hőbomlást szenvedtek. Mivel a polimerizációs front maximális hőmérséklete 215°C, a polimerizáció során nem megy végbe számottevő mértékű hőbomlás, így elemi állapotú fém előállításához a kompozit utólagos hőkezelése szükséges. A hőkezelés hőmérsékletétől (400-800°C) függően eltérő szemcseméretű (9-15 nm) fémrészecskék keletkeznek, melyeket az oxidációtól és összetapadástól védő szén mátrix stabilizál.

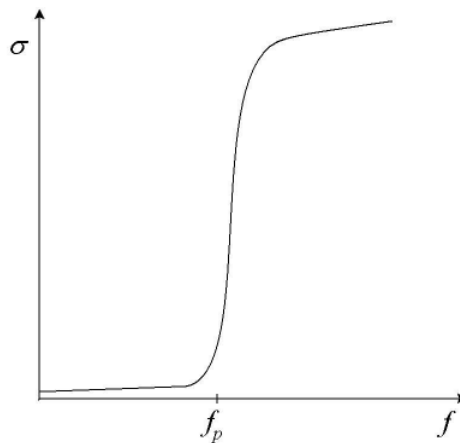
2.1.2. kompozitok elektromos vezetőképességének értelmezése

Vezető és szigetelő anyagok keverékének elektromos viselkedése a perkolációs elmélet segítségével írható le [6]. Az elmélet célja a kompozitok fajlagos vezetőképességének (σ) megadása a vezető anyag térfogattörtjének (f) függvényében. A legegyszerűbb megközelítés véletlenszerűen elhelyezkedő d_{sz} átmérőjű szigetelő- és d_v átmérőjű vezető gömbök keverékének tekinti a kompozit anyagot. A vezető szemcsék véletlenszerűen helyezkednek el a szigetelő szemcsékkel összekeverve, és az áram akkor folyik át a keveréken, ha léteznek benne úgynevezett perkolációs utak, melyek az egymással érintkező vezető szemcsékből kialakuló, az egész makroszkópikus kompozit darabon átvezető útvonalak.



2. ábra: Vezető szemcsék érintkezésével kialakuló perkolációs út

Ha $d_{sz} = d_v$, még a vezető anyag kis térfogattörtje esetén is valószínű, hogy a vezető szemcsék egy része mindig érintkezik szomszédaival, így kialakulhatnak az áramot továbbító perkolációs utak. Ez esetben a perkolációs határ $f_p = 0,15$ -nek adódik. Ez az a vezető adalék tartalom, amelyet túllépve a kompozit fajlagos vezetőképessége ugrásszerűen megnő.



3. ábra: Kompozit fajlagos vezetőképességének változása a vezető adalék térfogattörtje függvényében a perkolációs elmélet szerint

A valós kompozitanyagok esetén általában nem teljesül a $d_{sz} = d_v$ közelítés. Rendszerint a szigetelő anyagra jellemző szemcseátmérő a nagyobb, és növekedésével a perkolációs határ csökken. Ennek az az oka, hogy a vezető részecskék a szigetelő szemcsék közötti hézagokban feldúsulnak, így elrendeződésük már nem véletlenszerű, és ezáltal megnövekszik az egymással való érintkezés valószínűsége. Ilyen szegregált kompozitok esetén a perkolációs határ akár 0,02-es térfogattörtig is lecsökkenhet [7].

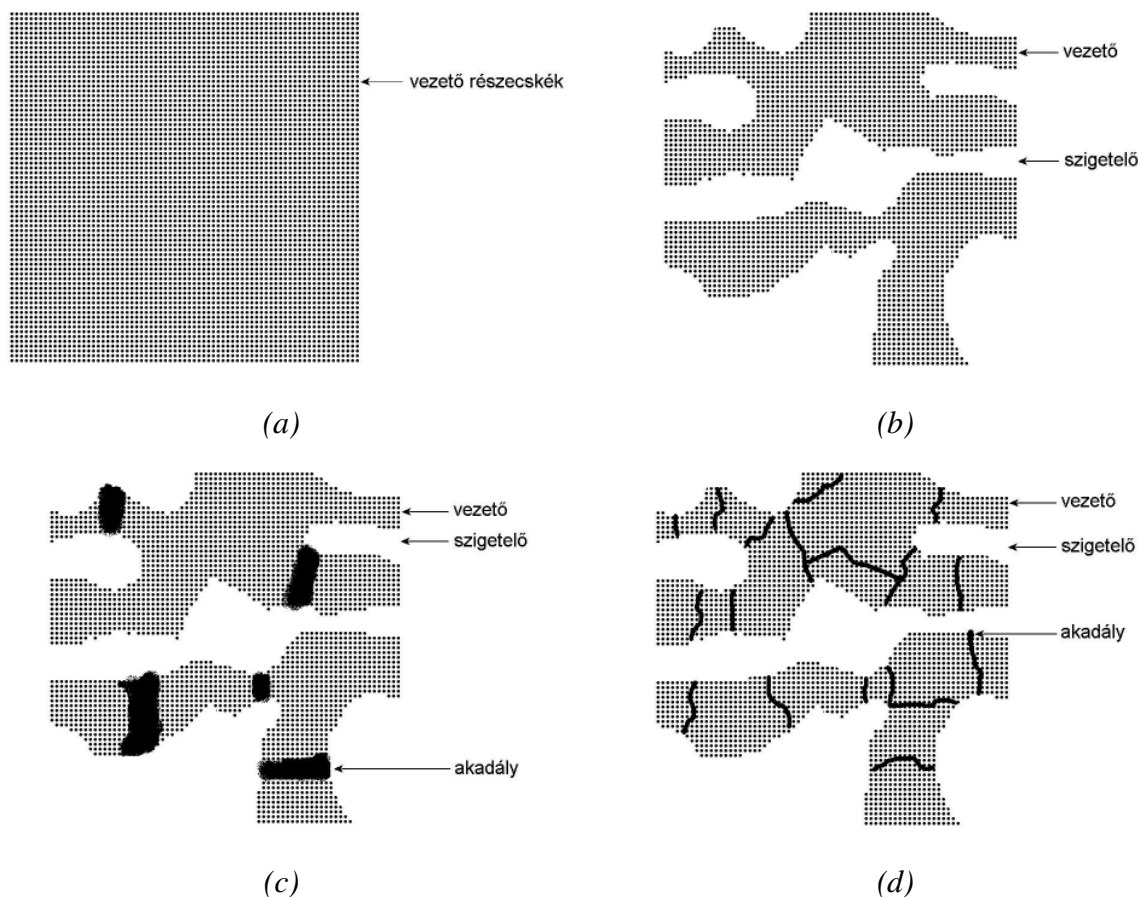
Ha a szigetelő anyag szemcseátmérője kisebb, mint a vezetőé, a perkolációs határ magasabb lesz 0,15-nél, és a szigetelő anyag átmérőjének csökkenésével nő. Jelenleg nem ismert átfogóan alkalmazható elmélet a kompozitoknak erre a típusára, azonban a kísérleti adatok alátámasztják ezt a tendenciát. A szigetelőanyag minősége befolyásolja a perkolációs határt, mely termoszet polimerek esetén magasabb, mint termoplasztoknál [8]. Ez arra utal, hogy a különböző mátrixanyagok eltérően befolyásolják a vezető anyag aggregációját.

A kompozitok vezetőképessége szempontjából fontos szerepe van a vezető részecskék alakjának is, például szénszálak adalékolásával sokkal kisebb adalékanyagtartalomnál válik vezetővé a kompozit. A perkolációs elmélet szerint a perkolációs határ függ a részecskék alakjától, de független méretüktől, azonban a vezető szemcseméretének csökkenésével nő annak felületi energiája, mely megnöveli agglomerációjuk mértékét, így eloszlásuk már nem tekinthető egyenletesnek [9].

Az egyszerűsített perkolációs modelltől a kísérleti eredmények jelentős eltéréseket mutatnak, ezért számos módosított elmélet jött létre. Ezeket Pike és Seager négy csoportba sorolta [10].

- a) Az „egyenletes” modell szerint a vezető részecskék egyenletesen diszpergálva helyezkednek el a szigetelő mátrixban. Az elektromos vezetési mechanizmus lokalizált állapotok közötti ugrásnak felel meg, az áramsűrűség exponenciálisan függ az alkalmazott elektromos tértől. Ennek magyarázata, hogy ha az anyagot vezető darabok véletlen hálózatának tekintjük, egyes szakaszok ellenállása függ a feszültségtől, míg másoké nem. A modell a kis részecske koncentráció tartományban jellemző, és legjobban kis szemcseméretű (néhány nm-es) vezetőre érvényes (pl.: korom).
- b) Az „egyenletes csatorna” modell szerint a szemcsék egyenletes koncentrációban vannak jelen a vezető csatornáknak, melyek átszövik az egész anyagot. A vezetőképesség eltérései elsősorban a csatornák átmérőjének, kanyargósságának illetve számának változásaiból adódnak. Elsősorban nagyobb koncentrációk esetén alkalmazható.
- c) A „non-tunneling barrier” modellben a vezető csatornákat véletlenszerűen elhelyezkedő szigetelő-, vagy félvezető akadályok szakítják meg, melyek nem feltétlenül idegen anyag jelenléte miatt alakulnak ki, jelenlétüket okozhatja a vezető szemcsék koncentrációjának lecsökkenése a csatorna egy szakaszán. Az elektromos áram áthaladása az akadályon ugyanazon az elven alapul, mint a katódsugárzás jelensége, melynek során egy izzó katódból elektronok lépnek ki a vákuumba. Mivel a vezető-szigetelő közötti potenciálgát jóval kisebb, mint a vezető és a vákuum közötti, ezért ez a jelenség szobahőmérsékleten is végbemegy.
- d) A „tunneling barrier” modellben a csatornákat vékony akadályok szakítják meg, melyeken az elektromos töltés áthaladhat. A töltésáthaladás alagúthatás révén megy végbe, a hőmérsékletfluktuációk feszültségfluktuációkat indukálnak, ami a vezetőképesség növekedését okozza a hőmérséklet növekedésével.

A fent említett csoportokba sorolható mechanizmusok nem képesek önmagukban leírni a kompozitanyagok vezetőképességének elektromos térerőtől és hőmérséklettől való függését, ezért feltételezhető, hogy egyidőben többféle mechanizmus szerint történik az áramvezetés [11].



4. ábra: Kompozit modellek fő típusai

2.1.3. Kompozit elektródok

A kompozit elektródok legalább egy vezető és egy szigetelő fázisból állnak, emiatt az elektródfelszín heterogén, vezető és szigetelő felületek alkotják [12]. Előnyeik között szerepel, hogy gyakran jobban megmunkálhatóak mint a tiszta fém-, vagy szén elektródok, illetve, hogy nemesfém tartalmú kompozitanyagok alkalmazásával a felhasznált fém tömege csökkenthető, ezért áruk jóval kedvezőbb. Legfontosabb sajátságuk, hogy az elektródok szelektivitását és elektrokémiai tulajdonságait befolyásoló módosító anyagok az elektródanyagba keverhetők, melynek felülete a felhasználás során csiszolással tisztítható – szemben a film elektródokkal, melyek a bevonat elhasználódásával tönkremennek.

A kompozit elektródoknak két fő típusa ismert, a diszpergált elektródok, és a szilárd diszpergált elektródok. Diszpergált kompozitokat elektromosan vezető por viszkózus folyadékkal való elkeverésével kaphatunk. A grafitpor és paraffinolaj összekeverésével kapható grafitpaszta elektródok alkalmazásával Adams foglalkozott először [13]. Ezen elektródok legnagyobb előnye reprodukálható és könnyen megújítható felületük, ami lehetővé

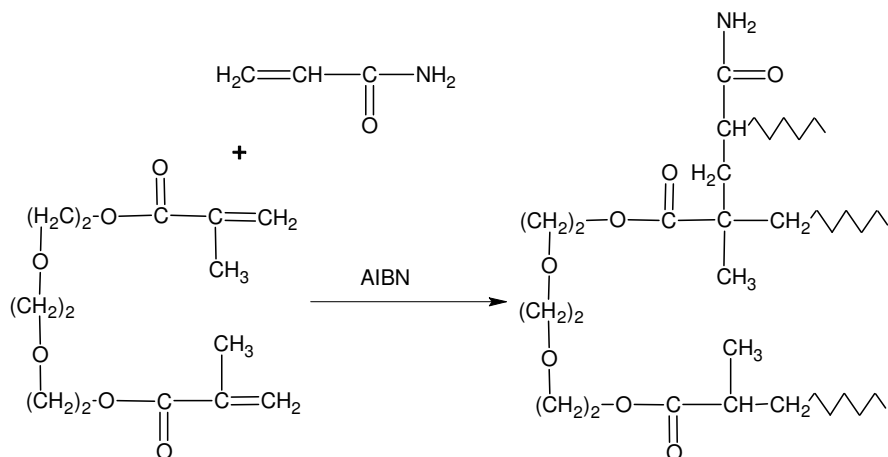
teszi fémionok kis koncentrációban való voltammetriás mérését pozitív elektródpotenciálokon, ahol a higanyelektrod nem alkalmazható. Emellett könnyen módosíthatók elektrokatalitikus hatású anyagok adalékolásával [14], vagy kelátképzőkkel, melyek az ionok prekoncentrációját segítik elő az elektródfelületen [15]. A paszta elektródok hátránya, hogy elkészítésük és alkalmazásuk nehézkes, és szerves oldószerek hatására a paraffinolaj kioldódik.

Szilárd diszpergált kompozit elektródok kétféleképpen állíthatók elő. A gyakoribb eljárás a vezető komponens és a monomerelegy homogenizálása és polimerizációja. Köötőanyagként számos polimert alkalmaznak, például epoxi-gyantát [16], Kel-F-et [17], poliésztert [18] vagy szilikongumit [19]. Előállítható kompozit a vezető anyag polimer oldatban vagy olvadékban történő diszpergálásával is [20, 21].

2.1.4. Polimerek és kompozitok előállítása frontális polimerizációval

A frontreakciók során a kémiai átalakulás hullámszerűen halad át a reaktív kiindulási anyagok elegyén. Ez akkor lehetséges, ha a reagensek összekeverés hatására spontán nem reagálnak egymással, csak valamilyen autokatalizátor jelenlétében. Az első frontreakciók a szilárd fázisú, ún. Self-propagating High temperature Synthesis (SHS) reakciók voltak, melyek gyakorlati szempontból is fontos előállítási módjai boridok, karbidok, nitridek, szilicidek és intermetallikus ötvözetek széles skálájának. Az SHS eljárások alapja az, hogy egy erősen exoterm reakciót energetikailag önfenntartóvá lehet tenni [22]. A frontális polimerizáció egy olyan eljárás, melynek során a polimerizációs reakció mozgó front – kémiai hullám – formájában halad végig a monomerelegyen. A kémiai hullámok terjedése autokatalitikus folyamathoz kötődik, „formális autokatalizátorként” gyökös polimerizációs folyamat esetén a reakcióhő szolgál, mely a reakció lejárásához szükséges aktiválási energiát biztosítja. A reakcióelegy egy pontján termikus iniciálással elindítva a folyamatot, a fejlődő hő részben a reakciózóna előtt elhelyezkedő monomerelegyenek adódik át, melyben további polimerizációt indít, biztosítva a reakciófront továbbterjedését. Az első frontális polimer szintéziseket Chechilo és munkatársai [23] végezték, polimetakrilsavat állítottak elő ily módon. A folyadék halmazállapotú monomerekből kiinduló polimerizációkat Pojman és munkatársai tanulmányozták részletesen [24]. A képződött polimerek a nagyszámú, véletlenszerűen képződő buborék miatt erősen inhomogének, így nem alkalmasak gyakorlatban használható termék előállítására. Szilárd monomerek, például akrilamid polimerizációja is elvégezhető frontálisan, de a belőle képződő poliakrilamid kedvezőtlen

mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, kézzel szétmorzsolható anyag, és lineáris polimer lévén vízben feloldódik. Akrilamid és folyékony térhálósító szerek – mint például a trietilénglikol-dimetakrilát – reakciójával jó minőségű, térhálós kopolimer állítható elő [25].



5. ábra: Akrilamid – trietilénglikol-dimetakrilát kopolimer képződése

Ez az anyag sokféle adalék befogadására alkalmas, nagy szilárdságú, vizes közegnek, valamint számos szerves oldószernek jól ellenáll. Grafittal való adalékolás hatására 15 % grafittartalom fölött elektromosan vezetővé válik, vezetőképessége 60 % grafittartalomnál telítési értéket ér el [26]. Vezetőképessége és jó duzzadási tulajdonságai lehetővé teszik elektródként való felhasználását.

A polimerizációs front kialakulása és stabilizálódása a reakcióhőtől, és hővezetéssel történő szétterjedésétől függ. Erősen exoterm folyamatok esetén alakulhat ki reakciófront, ha a reakcióhő nagyobb, mint a hővezetés által okozott veszteségek. A hőveszteséget a monomerek hővezetőképessége mellett az alkalmazott geometria határozza meg, például AA-TGDMA monomerelegyen a frontterjedés kritikus átmérője kb. 4 mm, ennél kisebb átmérő esetén a nagy radiális irányú hőveszteség miatt a polimerizációs front nem terjed végig a reakcióelegyen. Túl nagy átmérő alkalmazása nagy polimerizációhőjű monomerek esetén hőtorlódást okozhat a reakcióelegy belsejében, ami a keletkezett polimer hőbomlását okozza.

A frontális polimerizáció egy önnfenntartó és önszabályozó folyamat, ami reprodukálható összetételű terméket eredményez, melynek tulajdonságait a felhasznált komponensek és az alkalmazott geometria határozza meg. Megvalósítása olcsó és egyszerű, mivel a késztermék képződése egylépcsős folyamat, és energiaigénye minimális, az iniciálásra korlátozódik. Oldószermentes eljárás lévén nem keletkeznek melléktermékek, így

környezetbarátnak tekinthető. A polimerizációs reakció egyszerre csak kis térfogatban, egy vékony rétegben megy végbe, ezért magasabb konverzió mellett homogénebb összetételű polimer keletkezik, mint a tömbpolimerizációs eljárások során. A polimerizációs folyamat gyorsasága mellett alacsony eszközigénye és egyszerű megvalósíthatósága elősegíti nagyszámú kompozitösszetétel előállítását, mely megkönnyíti a termék tulajdonságainak optimalizálását.

2.2. Szerves elektroszintézisek

A szerves elektrokémiai szintézisek során elektromos árammal alakítjuk át az elektrolitban oldott szerves anyagokat. Olyan redoxi folyamatok, ahol az elektronátmenet a szerves szubsztrát és az elektród között megy végbe. Segítségükkel termikus- vagy fotokémiai aktiválás nélkül reakcióképes közttermékek állíthatók elő ellenőrizhető módon. Gyökök, gyökionok, karbokationok és karbanionok keletkeznek, melyek dimerizálhatnak, vagy a jelenlévő nukleofil- illetve elektrofil partnerekkel léphetnek reakcióba, ezenkívül lehetséges további oxidációjuk vagy redukciójuk is. Elektrokémiai szintézissel viszonylag könnyen lehet szén-szén kötést kialakítani, illetve egyébként többlépéses átalakítást egy lépésben végrehajtani. Nagy előnye, hogy enyhe reakciókörülmények alkalmazhatók, így a kiindulási anyag bomlása elkerülhető.

Tiszta reakciókörülményeket biztosít, hiszen reagensként elektronokat alkalmazunk, ezért a termék kinyerése során nem kell eltávolítani az oxidáló- vagy a redukálószer feleslegét. Az elektród tulajdonságainak és az elektrolit összetételének helyes megválasztásával befolyásolható a szelektivitás és a hozam. Az elektródpotenciál szabályozásával a szelektivitás állandó értéken tartható, mely lehetővé teszi egyfajta végtermék előállítását. A léptéknövelés átfolyásos elektrolizáló cella használatával valósítható meg. A módszer hátránya, hogy a határfelületi reakció vizsgálatára az oldatkémiában bevált vizsgálati módszerek kevésbé alkalmasak, emiatt a reakciókörülmények optimalizálása sok próbálkozást igényel. A reakciók közttermékei csak speciális csatolt technikákkal vizsgálhatók (pl: CV-IR, CV-MS illesztés).

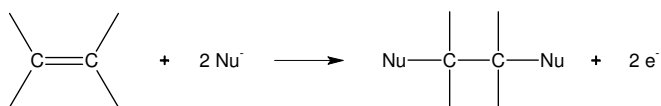
Az elektrokémiai szintézisek során végbemenő átalakulások mechanizmusa általában többlépéses, elektronátmeneti- és kémiai reakciólépésekből áll. Ezek eredményeképpen az alábbi reakciótípusok mehetnek végbe [27]:

- Funkciós csoport konverzió: egy funkciós csoport átalakulása redukcióval, vagy oxidációval, pl: $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NHOH}$ vagy NH_2 , $\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO}$ vagy COOH
- Szubsztitúció: elektrooxidációval megvalósítható a szubsztrátmolekula polaritásának megváltoztatása, ami olyan reakciókat tesz lehetővé, melyek egyébként nem játszódhatnak le. Például anódos oxidáció során végbemegy az aromás szénhidrogének nukleofil szubsztitúciója cianid-ionokkal:

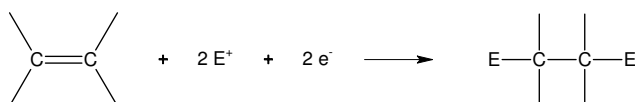


Ugyanígy elektrofil szubsztitúció is végrehajtható katódos redukció során.

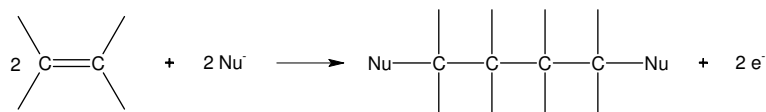
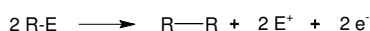
- Addíció: anódos nukleofil addícióval két nukleofil molekula kötődik a telítetlen kötéshez, miközben két elektront átadnak az anódnak:



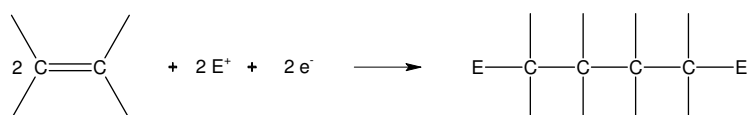
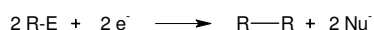
katódos addíció során elektrofil reagensek addicionálódhatnak:



- Elimináció: általában a katódos és anódos addíció fordítottja
- Kapcsolás: ez a leghasznosabb reakciótípus, hiszen kevés alternatívája van a klasszikus szerves szintézisek között. Segítségével bifunkciós dimer termékek állíthatók elő monofunkciós monomer kiindulási anyagokból. Az anódos kapcsolások két típusa lehetséges: eliminációs- vagy addíciós kapcsolás:



Katódos folyamatként is végbemehet mindkét reakciótípus:



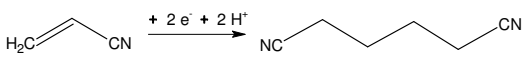
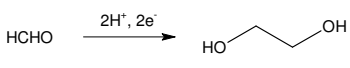
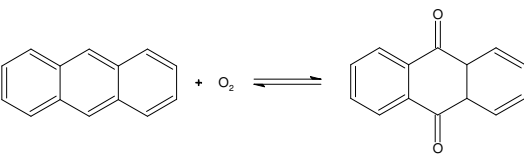
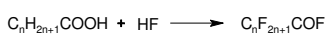
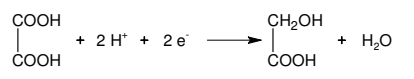
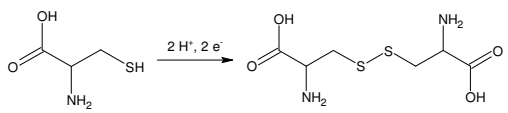
- Hasítás: leggyakrabban szubsztitúciós reakcióként mennek végbe, annak ellenére, hogy a termék szerkezete alapján hasítási reakciónak tűnnek.
- Elektronátmenet: stabil gyök-, vagy ion keletkezésével járó redoxi átalakulás.

Több ezer szerves szintézist valósítottak meg eddig elektrokémiai úton [28]. Ipari léptékben eddig mintegy 140 anyag előállítása történt meg, melynek körülbelül a felét jelenleg is gyártják [29]. Ezeken kívül számos olyan kísérleti- vagy félüzemi szintézis van, mely nem jutott el a folyamatos termelésig [30, 31].

A sikeres elektrokémiai szintézisek jellemzői az alábbiak:

- a hagyományos szintéziseknél magasabb szelektivitás
- alacsonyabb energiaár
- olcsóbb, vagy jobban hozzáférhető kiindulási anyagok
- kisebb károsanyag kibocsájtás
- kisebb balesetvédelmi kockázat

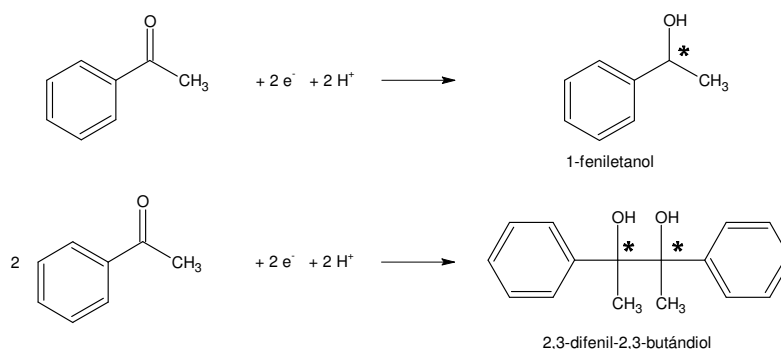
1. táblázat: A legfontosabb-, ill. legnagyobb léptékben végzett szerves elektrokémiai szintézisek

termék	előállítása	elektród	elektrolit	gyártó
adiponitril		Cd katód	vizes kvat. só, foszfátpuffer	Monsanto
etilén-glikol		grafit katód	vizes kvat. só, puffer	Ontario Hydro
antrakinon			Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ , H ₂ SO ₄	British Columbia Research
perfluorozott karbonsavak		Ni	vízmentes HF	3M
glioxilsav		Pb	víz	Rhone Poulenc, Steetley
L-cisztein		Pt, Ti, acél	vizes ammónia oldat	Isochem, Nippon Chemical

Az elektrokémiai szintézisek további terjedése elsősorban a kisebb tömegben gyártott, de nagyobb hozzáadott értéket tartalmazó – például gyógyszerhatóanyagok – előállítása során várható, ahol a szintézisek energiaszükséglete másodlagos az esetlegesen magasabb szelektivitás és terméktisztaság mellett.

2.2.1. Aromás ketonok elektroredukciója

A karbonil szénatom elektrofil tulajdonságú, így a szabad karbonil csoportot tartalmazó vegyületek mind elektroredukálhatók. A redukciós folyamat első lépése egy elektron felvétele a karbonil csoport LUMO pályájára, melynek során gyökanion keletkezik. A telített alifás ketonokból- és aldehidekből keletkező gyökök nagyon reaktívak, ezért a termékelegy mindig sokféle komponenst tartalmaz, így kevésbé alkalmas az elektrolízist befolyásoló törvényszerűségek tanulmányozására, illetve ezen szintézisek preparatív jelentősége is kisebb. Az aromás ketonok kevésbé reaktív köztitermékeket adnak, mert a párosítatlan elektron az egész aromás gyűrűn delokalizálódhat. Elektroredukciójuk kétféle mechanizmus szerint mehet végbe. Az, hogy melyik valósul meg, elsősorban az elektród anyagától, annak elektrokatalitikus hatásától függ. A legegyszerűbb aromás keton, az acetofenon elektrokémiai redukcióját számos szerző vizsgálta. A reakció mechanizmusa jól ismert, ezért gyakran használják szintéziselektrodok tesztelésére. Két elektron felvételével 1-feniletanol-, míg egy elektronos redukciót követő dimerizációval 2,3-difenil-2,3-butándiol keletkezhet. Az elektrolízis termékei mind tartalmaznak kiralitáscentrumot, az alkohol termék enantiomer párt alkot, a pinakol pedig diasztereomerek elegyeként képződik.



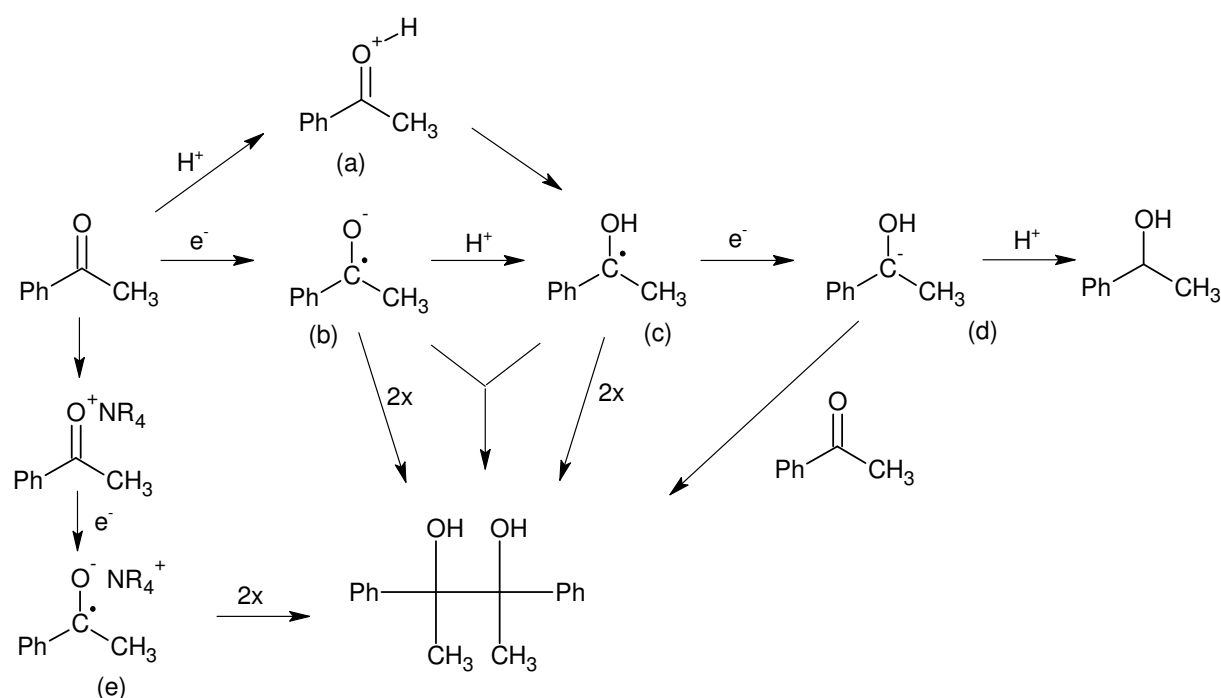
6. ábra: Az acetofenon redukciós termékeinek keletkezése

A melléktermékek mennyisége szobahőmérsékleten alacsony, egyedül a bisz- α -metilbenziléért sikerült azonosítani, 75°C-on végzett elektroszintézis termékei között. A lehetséges termékek és izoméria viszonyaik lehetővé teszik az elektrolízis szelektivitását (kemo-, diasztereo- és enantioszelektivitás) befolyásoló tényezők hatásának részletes vizsgálatát. A szintéziseket általában víz és valamilyen szerves oldószer elegyében végzik, az acetofenon és redukciós termékeinek tiszta vízben való alacsony oldhatósága miatt. A segédelektrolit oldószereként jelenlévő víz protonforrásként részt vesz a reakcióban. A

folyamat a reakciókörülményektől függően többféle úton mehet végbe. A redukciós mechanizmust az elektród anyaga és felületének morfológiája, az elektródpotenciál, és az alkalmazott elektrolit tulajdonságai (vezető só, pH, protikus/aprotikus körülmények, hőmérséklet) befolyásolják.

2.2.2. Ketonok elektroredukciója EP mechanizmus szerint

A ketonok elektroredukciója nagy hidrogéntúlfeszültséggel jellemezhető elektródokon, melyek nem mutatnak elektrokatalitikus aktivitást (higany, ólom, grafit), EP mechanizmus szerint megy végbe, ami konszekutív elektron- és proton felvételt jelent. Az acetofenon 1-feniletanolá történő redukciója során első lépésben gyökanion keletkezik (b), amely negatív töltése miatt eltávolodik az elektródtól, de a belőle protonfelvétellel kialakuló gyök (c) már jól adszorbeálódik a felületen. Ahogy a gyök felvesz egy elektront (d), ismét taszítás lép fel, azonban a karbanion rövid élettartama miatt nem jut messzire, mielőtt alkohollá alakulna a jelenlévő vízmolekulákkal való reakcióban.



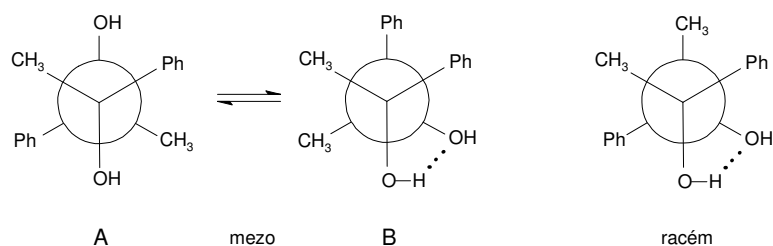
7. ábra: Az acetofenon redukciójának lehetséges reakcióútjai

Elving és Leone a gyökképződés egy alternatív útját feltételezik savas közegben, ahol az acetofenon redukcióját protonálódás (a) vagy hidrogénkötés képződése előzi meg [32].

Az acetofenon koncentrációjának növekedésével a köztermék gyökök dimerizációja kerül előtérbe, és a termékelegyben megnő a pinakol aránya [32]. Az elektrolit keverése is befolyásolja a reakció kemoszelektivitását azzal, hogy az elektródon keletkező gyökök felülettől való eltávolodását segíti, és ezáltal meggátolja további elektronfelvételüket, így azok az oldat belsejében dimerizálnak. Az elektrolit kevertetése a hagyományos módszerek mellett ultrahang segítségével is elérhető, melynek hatását Cognet és munkatársai vizsgálták részletesen [33, 34].

Az acetofenon koncentrációjának állandó kis értéken tartásával az elektrolízis szelektivitása az 1-feniletanol felé eltolható. Ezt víz/toluol/acetofenon terner elegy elektrolizáló cellán kívüli ultrahangos emulzifikálásával érték el folyamatosan keringtetett áramlásos rendszerben [35].

A kemoszelektivitás mellett az elektrolízis diasztereoselektivitása is függ a reakciókörülményektől. Savas-, illetve lúgos pH-n eltérő diasztereomer arányokat kapunk [36]. Magas hidrogénion koncentráció esetén semleges gyökök dimerizációja (7. ábra, (c)) megy végbe, amit alátámaszt, hogy a reakció diasztereoselektivitása (0,9-1,4 DL/mezo arány) megegyezik az acetofenon fotopinakolizációjáéval, melynek köztermékei szintén semleges gyökök [37]. A pinakolizációs folyamat átmeneti állapotának szerkezetét és energiáját az aromás gyűrűk és a metil csoportok között fellépő szterikus kölcsönhatások és a hidroxilcsoportok között kialakuló hidrogénkötés határozza meg. A mezo termékhez vezető átmeneti állapot energiája mindenképpen magasabb. A lehetséges konformációk közül „A” esetben (8. ábra) az aromás gyűrűk közötti szterikus taszítás minimális, azonban nincs lehetőség hidrogénkötés kialakulására. Ahhoz, hogy hidrogénkötés alakulhasson ki, az aromás gyűrűknek fedő helyzetbe kell kerülni (B). Ezzel szemben a racém termékhez vezető átmeneti állapotban a taszításkevésbé növeli az energiát, ugyanakkor a hidroxilcsoportok közelsége miatt hidrogénkötés alakulhat ki.



8. ábra: A pinakolizáció átmeneti állapotának konformációs viszonyai

Lúgos közegben, a kisebb protonkoncentráció miatt a gyökök nagyobb része gyökanionként van jelen, azonban mivel ezek reakciója az elektrosztatikus tasztítás miatt valószínűtlen [36], a kis mennyiségben jelenlévő semleges gyökökkel reagálva dimerizálnak. Ezesetben megnő a DL-pinakol mennyisége (2,5-3,2 DL/mezo arány), mert a gyökanion negatív töltésű oxigénje és a semleges gyök hidroxilcsoportja között erősebb hidrogén kötés alakul ki, mint semleges hidroxilcsoportok között, így a racém termékhez vezető átmeneti állapot energiája még alacsonyabbá válik.

Tilborg és Smit kvaterner ammónium sók adszorpciójának szerepét vizsgálták az acetofenon elektroredukciójának mechanizmusában vizes- [38] és nemvizes közegen [39]. Megállapították, hogy vizes közegben egy tetraalkilammónium-ionokból álló adszorbeált réteg felett zajlik az acetofenon redukciója. Ugyanakkor nemvizes közegben csak tetraalkilammónium-ionok jelenlétében megy végbe az átalakulás. Katalitikus hatásuk annak tulajdonítható, hogy az ammónium-ionok koordinációja a ketonhoz a karbonilcsoport polarizációjának növekedését váltja ki. Száraz aprotikus oldószerekben a gyökanionok ionpárt képeznek a jelenlévő kationokkal. Ha a kation egyszerre két gyökanionnal lép kölcsönhatásba, hasonlóképpen stabilizálja az átmeneti állapotot, mint a hidrogénkötés, így a DL-pinakol válik a főtermékké.

Stocker és Jenevein [40] különböző víztartalmú elektrolitokban vizsgálta az acetofenon elektrokémiai redukcióját. Háttélelektrolitként tetraetilammónium-bromidot használtak, a redukciót higanykatódon végezték. A víztartalom csökkentésével egyre erősebben érvényesül a jelenlévő kvaterner só hatása, megnövelve a racém termék arányát.

2. táblázat: 2,3-difenil-2,3-butándiol diasztereomerjeinek aránya különböző víztartalmú elektrolitokban

Oldószer	DL/mezo arány
0,05% víztartalmú DMF	7,8
0,2% víztartalmú ACN	7,0-7,2
5% víztartalmú ACN	5,3
80%-os etanol	1,2

Thomas és Littman oldódó magnéziumanód alkalmazása során szintén a DL-pinakol arányának növekedését tapasztalta a magnéziumionok jelenlétének hatására [41].

Az ionpárképződés alkalmas lehet a reakció enantioszelektivitásának megváltoztatására is. Horner és munkatársai [42] az acetofenon elektroredukcióját (-)-efedrin alkilezésével előállított királis vezetősók jelenlétében végezve 7-20% közötti aszimmetrikus

indukciót tapasztaltak az alkohol terméknél, azonban a pinakol minden esetben optikailag inaktív volt. Quinidin alkaloid alkalmazásával hasonló hatást értek el (16%-os optikai hozam 1-feniletanolra, inaktív pinakol) [43].

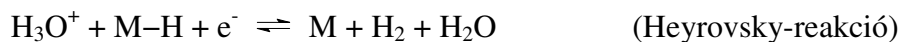
Az acetofenon elektroredukciójának kemo- és diasztereoselektivitása az elektródfelület módosításával is befolyásolható. Ishifune és munkatársai [44] anódosan oxidált grafit szövet felületéhez β -ciklodextrint kapcsoltak, és az így kapott elektródon végezték az acetofenon redukcióját. Az elektródfelületen lévő hidroxilcsoportok és az intermedierek hidroxilcsoportjai közötti hidrogénkötések kialakulásával magyarázták a DL-pinakol termék arányának növekedését.

2.2.3. Elektrokatalitikus hidrogénezés

Az acetofenon grafit-, higany- vagy ólom elektródon redukálva a reakciókörülményektől függően eltérő arányban pinakol és 1-feniletanol terméket ad, míg nikkal elektródon szelektíven 1-feniletanol keletkezik [45]. A jelentős különbség oka, hogy a nikkal elektrokatalitikus hatású fém, melyen eltérő mechanizmus szerint megy végbe a redukció. Az elektrokatalitikus hidrogénezés lényege, hogy az elektród felületén a vízbontásból származó hidrogén atomok reagálnak a szubsztrát molekulákkal, a heterogén katalitikus hidrogénezés folyamatához hasonlóan [46]. A hagyományos heterogén katalízistól elsősorban az atomos hidrogén keletkezésének módja különbözteti meg. A katalitikus hidrogénezéshez képest számos előnye van, például nincs hidrogénhasítás, azaz megkerülhető a hidrogénmolekula hasítása során fellépő kinetikus gát, mely a hidrogén oldódásából és katalizátor felülethez való transzportjából adódik. Hidrogénforrásként leggyakrabban az elektrolitban nagy koncentrációban jelenlévő víz szolgál. Továbbá elkerülhető a magas hőmérséklet és nyomás alkalmazása, illetve a katód feszültség változtatásával csökkenthető vagy megszüntethető a katalizátor mérgezés [47]. Az elektrokatalitikus hidrogénezés során nem jelennek meg gyökös köztitermékek, ezért nem képződnek dimerizációs termékek. A kemisorbeált hidrogén keletkezéséhez alacsonyabb elektródpotenciál kell, mint a legtöbb szubsztrát közvetlen redukciójához, így nehezebben redukálható kötések is telíthetők. A katalitikus hatású elektródokon (Pd, Pt, Rh stb.) tapasztalható kis hidrogéntúlfeszültség miatt adott elektródpotenciálon nagyobb áramsűrűség mérhető, ami gyorsabb elektródfolyamatnak felel meg.

A hidrogénfejlődés kétféle mechanizmus szerint mehet végbe.

Volmer-Heyrovsky-mechanizmus:



Tafel-Volmer-mechanizmus:



Az elektrokatalitikus hidrogénezés első lépése a fémelektród felszínén lejátszódó elektrokémiai vízredukció, melyet az 1. számú egyenlet mutat. Ezután a szerves szubsztrát megkötődik a fém felületén (2), és reagál a kemisorbeált hidrogénnel (3), majd deszorpció útján távozik a felületről (4). A szubsztrát redukációjával verseng a molekuláris hidrogén fejlődése (5-6).

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{M(H)} + \text{OH}^-$
2. $\text{Y=Z} + \text{M} \rightarrow \text{M(Y=Z)}$
3. $2 \text{M(H)} + \text{M(Y=Z)} \rightarrow \text{M(YH-ZH)}$
4. $\text{M(YH-ZH)} \rightarrow \text{YH-ZH} + \text{M}$
5. $\text{M(H)} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M} + \text{OH}^-$
6. $2 \text{M(H)} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$

Az elektrokatalitikus hidrogénezés hatékonysága a fenti reakciók sebességviszonyaitól függ, melyet a szubsztrát, az elektród anyaga és felszíne befolyásol, illetve egy adott szubsztrátra és elektródra nézve az elektrolízis körülményeitől is függ. A szubsztrát adszorpciós energiája erősen függ az adszorbenstől, általában érdes és porózus felületeken nagyobb. Például piridin adagolása az elektrolithoz sima felszínű nikkel elektród esetén nem befolyásolja jelentősen a hidrogénfejlődés sebességét, azonban a Raney-nikkelre történő erős adszorpciója miatt ilyen anyagú elektródon a hidrogénfejlődést akár tizedére is lassíthatja [48, 49].

A platina az egyik legaktívabb katalizátor, például platinázott platina elektródon az acetofenon redukciója etilbenzolgig megy [50], továbbá fahéjsavat sima platinán nem lehet redukálni, de platinázott platinán igen [51]. A palládium elektrokatalitikus hidrogénezésben kevésbé aktív katalizátor, mint a platina. Az acetofenon redukciója palládium-szén elektródon kénsavban 80-100% közötti hozammal difenil-butándiolt ad [52]. A palládium aktivitását a

leválasztásakor alkalmazott katódpotenciál befolyásolja, legaktívabbnak a $-0,6\text{V}$ -on leválasztott fémet találták [53].

A katalizátor hatékonysága szempontjából fontos szerepe van a hordozónak is. A hordozó és a katalizátor fém közötti kölcsönhatás befolyásolhatja az elektród szelektivitását [54]. Szénre leválasztott platinán az elektronsűrűség magasabb, mint a tiszta fémen [55]. Ez azt eredményezi, hogy a platina és a kemisorbeált hidrogén közötti kötés energiája csökken, ami felgyorsítja a hidrogénfejlődést és az elektroredukciót. A platinázott platina és a platinázott szén elektródokat összehasonlítva fenol ciklohexanollá történő elektroredukciója során, az utóbbi bizonyult hatékonyabbnak [56, 57]. Amouzegar és Savadogo platinát tartalmazó grafitkompozit elektródok vizsgálatával igazolta, hogy az elektród hatékonysága nem nő az elektrokatalizátor mennyiségének - vagyis felületének - növelésével. A platinatartalom 60% fölé növelése jelentősen lecsökkentette a fenol redukciójának áramhatásfokát [58], valószínűleg a vízbontás előtérbe kerülése miatt.

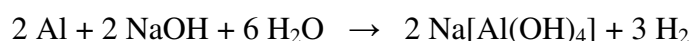
Számos példát találunk az irodalomban vezető polimer mátrixú katalizátorok felhasználására is [59]. A polimer mátrix alkalmazásának a szelektivitás befolyásolása mellett a fémszemcsék rögzítésében is szerepe van, mely meggátolja összetapadásukat, ami a heterogén katalizátorok dezaktiválódásának egyik leggyakoribb oka. Számos nemesfémeket rögzítettek polipirrol mátrixban ioncserét követő redukció segítségével. A pozitív töltésű oldalláncot tartalmazó pirrol monomer platina elektródon történő elektropolimerizációja után PtCl_2^{2-} , PdCl_4^{2-} , RhCl_6^{3-} és RuCl_6^{3-} komplex anionokat kötöttek meg a bevonaton, majd elektroredukció segítségével a polimer réteg fémtartalmát elemi állapotúvá redukálták [60, 61].

2.2.4. Elektródanyagként alkalmazható heterogén katalizátorok

A katalizátorok olyan anyagok, amelyek megnövelik egy kémiai reakció sebességét azáltal, hogy alacsonyabb energiájú reakcióutat biztosítanak. Elektrokatalizátorok esetén ez azt jelenti, hogy adott elektródoptenciál alkalmazása mellett egy katalitikus hatású elektródon nagyobb áramsűrűséggel megy végbe az adott elektrokémiai reakció, mint egy katalitikusan inaktív elektród felületén. Másképpen fogalmazva: az adott reakció túlfeszültsége kisebb, az elektrokatalizátor felületén. A katalitikus hidrogénezést nagyfelületű katalizátorokon végzik, melyek általában Raney-típusú fémek, vagy átmeneti-, illetve nemesfémek finomeloszlású porai.

Raney-nikkel

A Raney-nikkel egy nagy felületű, szivacsos szerkezetű katalizátor, melyet széles körben alkalmaznak, mivel olcsó és sokféle reakcióban mutat katalitikus aktivitást. Számos funkciós csoport, például alkinek, alkének, diének, aromások, nitrilek, karbonilvegyületek és nitrovegyületek redukcióját katalizálja. Előállításakor nikkelt és alumínium-olvadékot hirtelen lehűtve törekeny fémötvözetet kapnak, melyet elporítanak, majd tömény nátrium-hidroxid oldattal maratják:



Az eljárás eredményeként az alumínium nagy része kioldódik, és nagy felületű, porózus nikkelt marad vissza. Az alumínium kioldódásából származó nátrium-aluminátot desztilláltvízes mosással távolítják el, és a katalizátort alkoholos mosást követően szárítják. A különböző elkészítési módoknak köszönhetően a Raney-nikkelnek nyolc típusát ismerjük. Ezek a kezelés hőmérséklete, időtartama és az alkalmazott nátrium-hidroxid koncentrációjában különböznek. A különféle előállítási módszerek eltérő aktivitású katalizátorokat eredményeznek. Ha túlságosan nagymértékű az alumínium kioldása, akkor a kapott katalizátor aktivitása lecsökken, mert törekenyebbé válik a visszamaradó fém, és a szemcsék összeesése csökkenti a felületet. Az előállítás során fejlődő hidrogénből jelentős mennyiség megkötődik a nikkelt felületén, és ez növeli a katalitikus aktivitást. Ez tovább növelhető, ha a mosási eljárás során hidrogéngázt buborékoltatnak keresztül a rendszeren [62].

3. táblázat: különböző aktivitású Raney-nikkelt katalizátorok előállítási körülményei

Típus	Hőmérséklet (°C)	NaOH-ötvözet arány (w/w)	Kezelés ideje	Mosási eljárás	Relatív aktivitás
W1	0	1:1	4 h	H ₂ O/EtOH	alacsony
W2	25	4:3	8-12 h	H ₂ O/EtOH	közepes
W3	-20	4:3	50 min	H ₂ O/EtOH	magas
W4	50	4:3	50 min	H ₂ O/EtOH,H ₂	magas
W5	50	4:3	50 min	EtOH	magas
W6	50	4:3	50 min	H ₂ O,H ₂ /EtOH	magas
W7	50	4:3	50 min	H ₂ O/EtOH	magas
W8	0	1:1	4 h	H ₂ O/dioxán	alacsony

Az első Raney katódok a katalizátor fémlemezre való szétterítésével készültek [63, 64]. Chiba és munkatársai [65] számos ketont, aldehidet, oximot, nitrilt, olefint, acetilént és nitrovegyületet redukáltak nemvizes közegben. Az áramhatásfok növekedését tapasztalták, amikor az általuk alkalmazott nikkel lemez elektródot Raney-nikkel porral fedték be, és magasabb hozamokat kaptak, mint heterogén katalitikus hidrogénezéssel. A termék kinyerését és a katalizátor regenerálását a finomszemcséjű por jelenléte nehezkesé tette, és az elektródok alkalmazása során az eredetileg fekete por szürkülését, és a katalitikus hatás csökkenését tapasztalták, amit a szemcsék összetapadása okozott. Ez a heterogén katalizátorok jól ismert dezaktiválódási folyamata. Lessard és munkatársai [66] dolgozták ki a Raney-elektrodok készítésének praktikusabb módját. Nikkelt tartalmazó oldatban végzett elektrolízis során fém nikkelt választottak le acélháló felületére, mely az elektrolitban szuszpendált nikkel-alumínium ötvözet szemcséit az elektród felületére tapasztotta. Az elektródbevonat alumíniumtartalmát ezután lúggal kioldották. A katalizátorszemcsék felülethez rögzítése javította az elektromos kontaktust, és meggátolta a részecskék agglomerációját. Bár az így készült elektródok katalitikus aktivitása idővel valamelyest csökkent, élettartamuk jóval hosszabb lett, mint a por alakú elektródoké.

Számos karbonil vegyület, például ketonok, aromás aldehidek, acetoacetátok és ketosavak redukcióját végezték el Raney-típusú elektródok segítségével [67]. Sakurai Raney-nikkel elektróddal acetofenont redukálva 1-feniletanolt kapott termékként, pinakolizációt nem tapasztalt [68]. Senda és munkatársai 4-t-butil-ciklohexanon-t redukáltak Raney-kobalt és -nikkel, valamint platina-szén és palládium-szén elektródokon, és magasabb konverziót tapasztaltak a Raney-típusú, mint a szén hordozós katalizátoroknál [69]. Chen és Lasia préssel előállított nikkel-alumínium ötvözetek elektrokatalitikus aktivitását vizsgálva kereste a Raney katalizátorok aktivitásának okát [70]. A vízbontás során azok az elektródok bizonyultak hatékony katalizátornak, melyeket az alumínium olvadáspontja fölé melegítettek. Ez lehetővé tette új fémes fázis kialakulását, melyből az alumíniumot kioldva nagy felületi érdességű anyagot kaptak.

Palládium-szén

A palládium egy széles körben alkalmazott hidrogénező katalizátor, melyet szén-szén kötés kialakítására is előszeretettel alkalmaznak. Különleges tulajdonsága, hogy nemcsak adszorbeálja, hanem oldja is a hidrogént. Heterogén katalízis során aktív-szén, vagy fémsó hordozóra leválasztott finomszemcsés fémporként alkalmazzák [71]. Előállítása sóiból hidrogénnel- vagy formaldehiddel végzett redukcióval történik. Elektrokatalizátorként

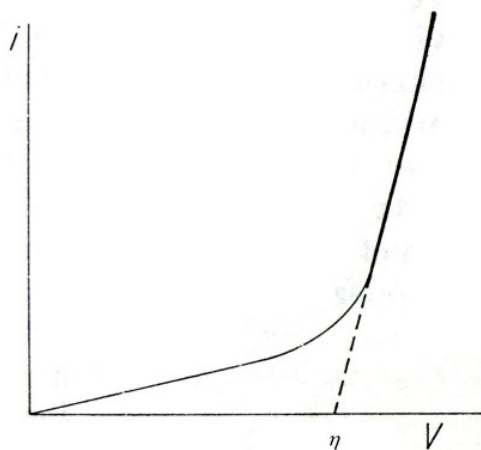
alkalmazva számos anyag, például nitrilek, alkének, alkinek, aromás aldehidek és antracén redukcióját katalizálja, de ketonokét, cikohexénét, egyes alifás aldehidekét és naftalinét nem [72]. A palládium kevésbé aktív elektrokatalizátor mint a platina, acetofenon kénsavban végzett elektroredukciója során Pd/C esetén 1-feniletanol a főtermék [73], míg platinán etilbenzol keletkezik [50]. Az elektród aktivitása nagyban függ az előállítás módjától. Az alacsony feszültségen leválasztott palládium egyenletes bevonatot képez, és benzaldehid redukciója során főtermékként benzil-alkoholt eredményez, míg magasabb feszültségen szabálytalan halmazokban válik le, melyek toluolig redukálják a benzaldehidet [53].

2.2.5. A hidrogén túlfeszültsége és meghatározása

Az elektródanyagok elektrokatalitikus aktivitása jól jellemezhető az elektródon mérhető hidrogén túlfeszültséggel. A túlfeszültség (η) az elektródpotenciál és az egyensúlyi elektródpotenciál különbsége. Annak az energiatöbbletnek felel meg, amennyivel többet kell befektetnünk az elektródreakció megindításához, mint ami termodinamikailag várható. Az anódpotenciál emiatt pozitívabb, a katódpotenciál pedig negatívabb lesz, mint az egyensúlyi elektródpotenciál. A túlfeszültség a Tafel-egyenlet szerint nő a növekvő áramerősséggel:

$$\eta = a + b \cdot \lg i$$

Meghatározását háromelektrodos rendszerben végezzük, úgy, hogy a munka- és a segédelektrodra feszültséget kapcsolunk, és a cellán átfolyó áram erősségét a segédelektrodon, a munkaelektrod potenciálját pedig a referenciaelektroddal szemben mérjük. Mérés közben a referenciaelektrodon nem folyik át áram, így nem polarizálódik. A cellára kapcsolt feszültséget fokozatosan növelve időközönként leolvassuk az adott feszültséghez tartozó áramerősség értékeket. Az így nyert adatokból megszerkesztjük az áramerősség — feszültség görbét, melyre egyenest illesztve a tengelymetszet értéke adja a hidrogén túlfeszültségét [74].



9. ábra: A túlfeszültség meghatározása áramsűrűség-feszültség görbéről

2.2.6. Enantioszelektív elektroredukció

Enantioszelektív elektronátmeneti folyamatok nem lehetségesek, mert az elektron nem rendelkezik kiralitással. Ha az enantiomerek között differenciálódás valósul meg, az mindig az elektronátmenet előtti-, vagy az azt követő kémiai lépések során történik. Az enantioszelektivitás eléréséhez királis környezetet kell biztosítani a redoxifolyamat intermedierjeinek közvetlen közelében. Elektrokémiai aszimmetrikus indukciót királis oldószerek, királis segédelektrolitok vagy királis elektródok segítségével érhetünk el [75]. Az első két módszer nagymennyiségű anyagot igényel, így preparatív jelentőségük nincs. Ezzel szemben, ha az aszimmetrikus induktort csak az elektród felületén alkalmazzuk, katalitikus mennyiség elegendő.

Királis elektródok készítése monomolekuláris vagy multimolekuláris rétegekkel való bevonással lehetséges, ami irreverzibilis adszorpcióval vagy kovalens kötésekkel történhet. Az elektrokémiai aszimmetrikus szintézisben Grimshaw és munkatársai [76] végeztek úttörő munkát. Az elektródfelületen adszorbeált optikailag aktív alkaloidok felhasználásával 4-metilkumarin redukciója során 17%-os optikai hozamot értek el a képződő 3,4-dihidro-4-metilkumarinra.

A legmagasabb optikai hozamokat Komori és Nonaka érte el poli-L-valinnal bevont platina elektródon (93% e.e. t-buti-fenil-szulfidból a megfelelő szulfoxid (S)-enantiomerjének képződésére) [77], illetve királis monomerből készült vezető polimer (polipirrol) film bevonatokkal. Ezek használata során jelentős szelektivitás és jó reprodukálhatóság

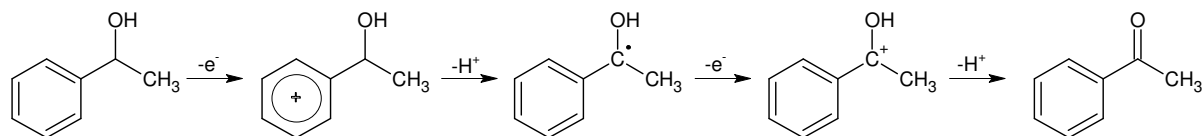
tapasztalható, azonban preparatív célra nem igazán alkalmasak, mivel a filmbevonatok a felülethez csak adszorpcióval kötődnek, így idővel elhasználódhatnak [75].

Az elektroszintézisek szelektivitását befolyásoló sztereokémiai faktorok között a szubsztrátmolekula elektródfelülethez viszonyított orientációja, az elektród miatt fellépő árnyékolás és az elektromos kettősréteg miatt kialakuló közeghatás játszanak döntő szerepet. Az elektronátmenetben részt vevő elektroaktív anyag orientációja alapvetően befolyásolja az elektrokémiai reaktivitást. Mivel az elektrontranszfer az elektród és a rajta adszorbeált szubsztrátmolekula között lejátszódó heterogén folyamat, a molekula azon részén történhet elektronfelvétel- vagy leadás, mely az elektród felületével közvetlenül érintkezik. Ha az adszorbeált molekula poláris, az elektród töltésétől függően változtathatja orientációját. Szintetikus szempontból érdekes következménye az orientációs effektusnak, hogy nagymértékben regioszelektív átalakításokat tesz lehetővé. Diketoszteroidok redukciójának vizsgálatából kiderült, hogy a sztérikusan kevésbé gátolt karbonilcsoport könnyebben redukálódik, és minden esetben ekvatoriális elhelyezkedésű hidroxilcsoport alakul ki a termékben [78]. Bizonyos esetekben az elektródfelületen kialakuló intermedierek tovább reagálnak, még mielőtt távoznának az elektród közeléből. Ha ez történik, az elektród árnyékoló hatása érvényesül és a reakciópartnerek csak szabad oldaláról közelíthetik meg a köztiterméket. Ez a jelenség katódfolyamatoknál kevésbé fontos, mint oxidációk során, mivel a katód és a rajta kialakuló anion vagy gyökanion között elektrosztatikus taszítás van, így csak akkor befolyásolja a köztitermék reakcióját, ha az nagyon gyors. Az elektromos kettősréteg, amelyben az elektródreakciók lejátszódnak, összetételében és tulajdonságaiban jelentősen különbözik az elektrolit többi részétől, ezért az elektródon képződő intermedierek reakciói mások. Ez főleg nagy reaktivitású köztitermékek esetén tapasztalható, melyeknek nincs akkora élettartamuk, hogy kijuthassanak a kettősrétegből. Ha szerves oldószerek elegyében történik az elektrolízis, melyek eltérő mértékben szolvatálják a háttérelektrolitot, az oldószer elegy komponenseinek aránya az elektródfelület közelében teljesen más lesz, mint az oldat belsejében. Ez teljesen megváltoztathatja a köztitermék reakciójának irányát.

2.2.7. Alkoholok elektrooxidációja

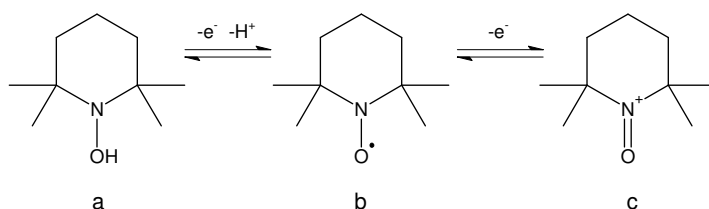
Az alifás alkoholok elektrooxidációja általában nehezen valósítható meg magas oxidációs potenciáljuk miatt (2,5-2,7 V vs. Fc/Fc^+), ezzel szemben a benzil helyzetű hidroxilcsoport könnyen oxidálható. Az 1-feniletanol oxidációja során felváltva elektron, ill.

proton leadása történik (ECEC mechanizmus), ezáltal keletkezik az acetofenon. Melléktermék képződése csak hosszabb alkiláncú alkoholok esetén várható, ahol előfordulhat az alkilcsoport lehasadása [79].



10. ábra.: Az 1-feniletanol oxidációs mechanizmusa

A primer alkoholok aldehiddé történő szelektív oxidációjára jól használható stabil gyök a 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxil (TEMPO) [80], melynek elektrokatalitikus hatását Semmelhack és munkatársai [81] vizsgálták először.



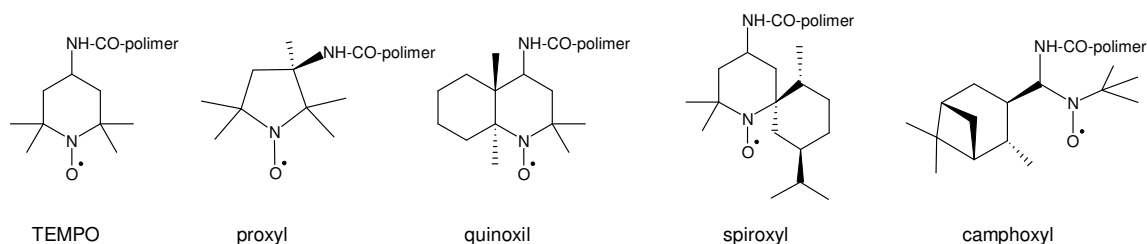
11. ábra: A 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxil gyök redoxi egyensúlyai

A tetrametil-piperidinből oxidációval előállítható hidroxil-amin származék (a) tovább oxidálva nitroxil gyöké (b) és egy további elektron leadásával a nitrozónium-ionná alakul (c). Ez alkohollal, vagy aminnal reagálva visszaalakul hidroxil-aminná (a), miközben a reakciópartner oxidálódik.

2.3.8. Enantioszelektív oxidáció felületmódosított elektródokon

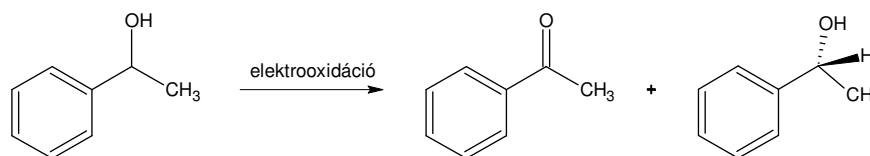
Az alkoholok enantioszelektív elektrokatalitikus oxidációjára kidolgozott eljárások közül az egyik leghatékonyabb a TEMPO gyök alkalmazásához kapcsolódik. A nitroxil-gyök centrumot tartalmazó vegyületek az alkoholok és aminok oxidációja során hatásos homogén katalizátoroknak bizonyultak, ezért elektrokatalitikus oxidációs folyamatok során is több kutatócsoport vizsgálta alkalmazhatóságukat [82]. A TEMPO kationos formája hidrid absztrakcióval oxidálja a szubsztrátot, redukált formáját az elektród gyorsan visszaoxidálja, így hatékony katalitikus rendszerként működik.

Kashiwagi és munkatársai [82] vékony poliakrilsav réteget hoztak létre grafit szöveten és az elektródbevonathoz TEMPO származékokat kapcsoltak. A felületmódosított elektródokkal racém 1-feniletanol oxidáltak, és azt találták, hogy a királis TEMPO származékok az alkohol egyik enantiomerjét gyorsabban oxidálják, így a másik enantiomer visszamarad a reakcióelegyben, vagyis kinetikus rezolválás lép föl. A vizsgált TEMPO származékok közül a spiroxyl bizonyult a leghatásosabbnak.



12. ábra: TEMPO származékok

A felületén spiroxyl gyököt tartalmazó elektróddal racém 1-feniletanol oxidálva acetofenont kaptak, miközben az alkohol R enantiomerje 99%-os tisztaságban visszamaradt.



13. ábra: A racém 1-feniletanol oxidációja

További vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy hasonló szerkezetű alkoholokat oxidálva mindig az R-izomer maradt meg szinte teljes tisztaságban a reakcióelegyben [82, 83]. Ezenkívül ugyanez a katalizátor alkalmasnak bizonyult diolok enantioszelektív laktonizációjára is [84].

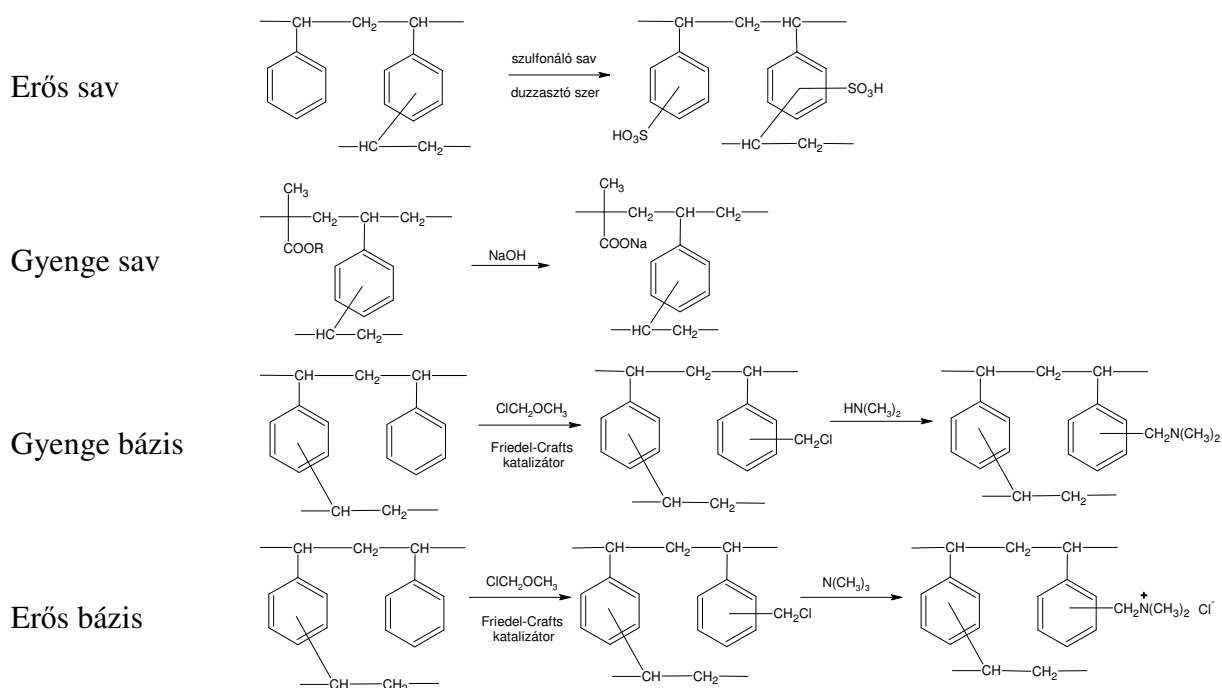
2.3. Funkciós polimerek előállítása és felhasználása

A funkciós polimerek felhasználásának két nagy területe az ioncserélő gyanták és a szilárdfázisú peptidszintézis gyanták alkalmazása. Mindkét területen fontos szempont, hogy a termék minél több funkciós csoportot tartalmazzon, és azok hozzáférhetőek legyenek, ezért különböző mértékben duzzadásra képes gyantákat alkalmaznak alapanyagként. A csoportok

kialakítása kétféle úton történhet: vagy a monomerelegyhez kevernek olyan adalékot, mely tartalmazza a kívánt csoportot, vagy a kész polimer kémiai- vagy fizikai kezelésével viszik be azt.

2.3.1. Ioncserélő gyanták

Az ioncsere során az oldatban lévő ionok a vele érintkező szilárd hordozó felületén lévő ionokkal helyettesítődnek [85]. Ioncsere tulajdonsága számos természetes szervetlen- és szerves anyagnak van, mesterséges ioncserélőket az 1930-as évektől gyártanak. Ezek kezdetben fenol-formaldehid gyanták voltak, melyeket tömbpolimerizációval készítettek és őrléssel alakítottak szemcsés anyaggá. Ezeket az 1940-es évektől az emulziós polimerizációval előállítható sztírol – divinilbenzol alapú gyanták szinte teljesen kiszorították. Ugyanezzel az eljárással készíthetők divinilbenzollal térhálósított akrilát gyanták is. Kationok lecserélésére alkalmas gyanták felületén anionos csoportok találhatók, melyek töltését a hozzájuk koordinálódó pozitív töltésű ellenionok semlegesítik, anioncserélőkön pedig kationos csoportok vannak, a hozzájuk koordinálódó anionnal. Az ioncserélő gyantákat a felületükön kialakított funkciós csoportok típusa szerint lehet csoportosítani. A legfontosabb funkciós csoportokat, és kialakításuk menetét az alábbi táblázat foglalja össze.



14. ábra: Ioncserélő gyanták típusai és előállításuk

Az ioncserélők előállítására mindkét polimerfunkcionalizálási módszert alkalmazzák: a funkciós csoport bevitelét megfelelő monomer adalékolásával (lásd gyengén savas gyanták) és a térhálós polimer kémiai kezelésével (erősen savas és bázisos gyanták). Az ioncserélő gyanták felhasználása széleskörű, legnagyobb mennyiségben a vízkeménység csökkentésére és ionmentesítésre használják őket, ezen kívül katalizátorként önmagukban, illetve hordozóként is alkalmazhatók.

2.3.2. Szilárdfázisú szintézis gyanták és alkalmazásuk

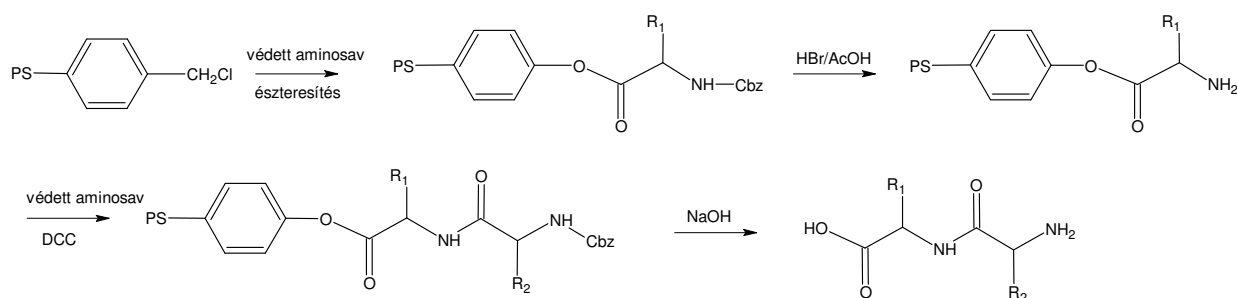
A szilárdfázisú peptidszintézis kidolgozásának elsődleges hajtóereje a hosszabb peptid láncok szintéziséhez szükséges sok egymást követő kapcsolási és tisztítási lépés leegyszerűsítése volt. A peptidszintézis egy soklépéses folyamat, ami részlegesen védett aminosavak aktiválásából és egyenkénti összekapcsolásából áll. Az oldatfázisú szintézisek során minden kapcsolási lépés után kromatográfiás elválasztással, vagy kristályosítással kell megtisztítani a terméket. Ez a szilárdfázisú szintézisek során leegyszerűsödik, mivel a hordozó felületén megkötött peptid egyszerű mosással tisztítható.

A szintézishez használt gyanták rendkívüli sokszínűséget mutatnak, a gyártók változatos kémiai szerkezetű, térhálósági fokú, szemcseméretű és méreteloszlású gyantákat forgalmaznak [86]. Kapacitásuk általában néhány tized mmol-tól néhány mmol-ig terjed, 1g gyantára vonatkoztatva. Ez a kapacitás igen nagynak mondható, ha például 8-10 aminosav egységből álló peptidet szintetizálunk egy ilyen gyantán, a peptid össztömege meghaladhatja a hordozó tömegét. Ez csak úgy lehetséges, ha a gyanták porózusak, és jól duzzadnak az alkalmazott oldószerekben, mert így aktív felületük jóval nagyobb a geometriai felületnél. Ezt a térhálósítószerek arányának kis (1-2%) értéken tartásával érik el. Legelterjedtebbek a polisztirol alapú gyanták, melyeknél divinilbenzolt adalékolnak térhálósítószerként. A gyantáknak számos követelménynek kell megfelelniük. Olyan reaktív funkciós csoportokat kell tartalmazniuk, melyekhez peptidlánc kapcsolható, és a szintézis végén eltávolítható, olyan számban, ami biztosítja a szintézis megfelelő hozamát. Ki kell bírniuk a kapcsolási és tisztítási lépések fizikai és kémiai körülményeit. Biztosítaniuk kell a szabad érintkezést a növekvő peptid láncvég és a reagens között, és elválaszthatónak kell lenniük az alkalmazott oldószerektől [87].

Legelterjedtebben az 1% divinilbenzollal térhálósított polisztirolt, és az 5% N,N'-akriloil-etiléndiaminnal térhálósított N,N-dimetil-akrilamid gyantát alkalmazzák

alapanyagként [88]. Emellett népszerű még a TentaGel, ami polietilén-glikollal graftolt polisztirol gyanta, ami jobb duzzadási tulajdonságai miatt magasabb hozamot biztosít [89].

A hordozó felületéhez az első aminosavat sokféleképpen lehet kapcsolni, a legelső és legismertebb eljárás, amely a többi módszer kifejlesztésének is alapul szolgált, a Merrifield-gyanta kialakítása és alkalmazása [90]. Ennek előállítása a térhálós polisztirol fenilcsoportjainak klórmetilezésével történik, melyet klórmetil-metiléterrel hajtanak végre SnCl_4 jelenlétében. Az eljárás eredményeképpen körülbelül minden ötödik fenilcsoporton alakul ki para-helyzetű klórmetil csoport. A gyantához az első N-védett aminosavat bázis jelenlétében történő melegítés során viszik föl, melyről a védőcsoportot eltávolítva a második aminosav az első aminocsoportjához kapcsolható, például DCC segítségével.

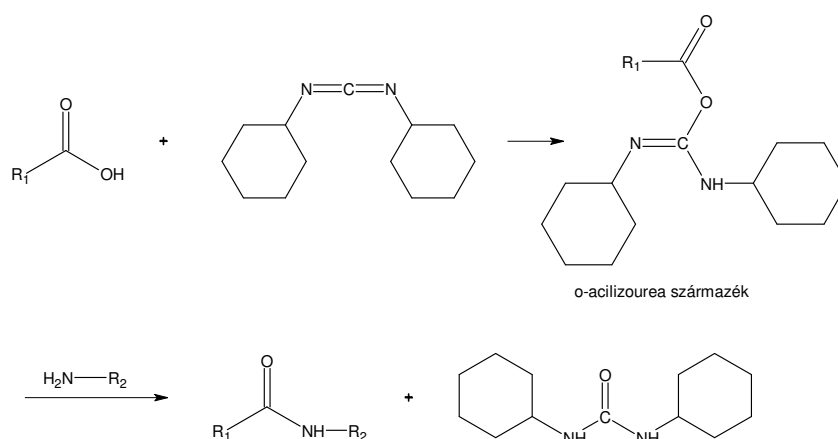


15. ábra: Szilárdfázisú peptidszintézis Merrifield-gyantán

A hagyományos gyanták alkalmazása során problémát jelent, hogy a polisztirol váz és az első aminosav közötti észterkötés a védőcsoport eltávolítás során alkalmazott savas körülmények között elhidrolizálhat, és az addig felépített peptid mindenestül lehasad a gyantáról. Ez egy 124 aminosavból álló peptid esetén a láncok 80 %-ának elvesztését okozza [91]. Ennek elkerülésére különféle linkereket dolgoztak ki, melyek stabilabb, speciális reakcióval hasítható molekularészletek a gyanta és a felépülő peptid között. Megfelelő linker alkalmazásával jobban szabályozható az első aminosav kapcsolása, és tetszőleges polimer hordozó használható, ezen kívül a melléktermékek (például diketopiperazinok, és racemizációs termékek) keletkezése visszaszorítható.

2.3.3. Peptidkötések kialakítása kapcsolóreagensekkel

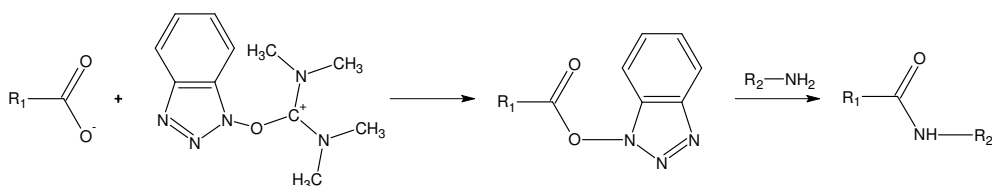
A peptidszintézisek célja amidkötések kialakítása szelektív módon. Ehhez az egyik aminosav karboxilcsoportját aktiválni kell. Ezt kapcsolószerekkel lehet elérni, melyeknek gyorsan és magas hozammal kell az acilezést elősegíteni, és ennek során mellékreakciók, illetve racemizáció nem mehet végbe. Peptidkötés kialakítására számos reagenst alkalmaznak oldatfázisban, azonban ezek közül nem mind alkalmas az aminosavak szilárd felülethez kapcsolására. Erre a célra in situ előállított acilezőszereket (karbodiimidek, aktív észterek, foszfónium- vagy urónium sók), vagy izolált és tisztított reagenseket (aktív észterek, és előzetesen előállított szimmetrikus anhidridek, ún. „PSA”-k) használnak. A legnépszerűbb in situ kondenzálószer a karbodiimidek, ezek közül is leggyakrabban a diciklohexil-karbodiimidet (DCC) használják. A karbonsavval o-acilizourea származék keletkezése közben reagál, amely aminosavakkal vagy alkoholokkal amid- vagy észterkötést alakít ki, diciklohexil-karbamid melléktermék keletkezése közben.



16. ábra: Kapcsolási reakció N,N'-diciklohexil-karbodiimiddel

A reakciót erős bázisok, például 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) katalizálja. Oldószerként leggyakrabban diklórmétánt alkalmaznak, esetenként DMF-el elegyítve a peptid oldhatóságának növelésére [92]. A reakcióelegyből szilárd anyagként kiváló diciklohexil-karbamid problémát okozhat áramlásos rendszerekben, ilyenkor diizopropil-karbodiimidet használnak, ami jobb oldhatóságú mellékterméket ad [93].

Az utóbbi években egyre szélesebb körben kezdik alkalmazni az O-aril-uróniumsókat és O-aril-foszfóniumsókat aktív észterek in situ előállítására [94]. Egyszerű kezelhetőségük és a rövid kapcsolási idő megkönnyíti a szintézis automatizálását.



17. ábra: Aktív észter előállítása *o*-(benzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetrametilurónium só segítségével

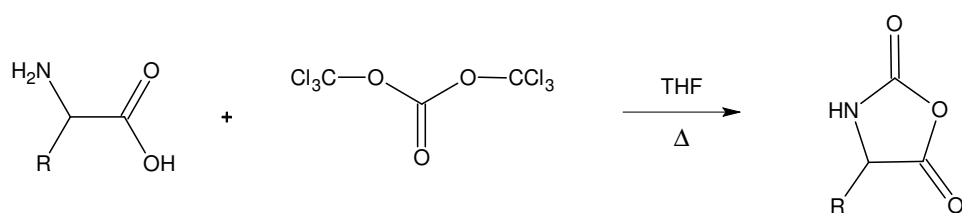
Elektronszívót tartalmazó aril alkoholal stabil, izolálható aktív észterek is előállíthatók, melyek alkalmazásával az aktiválás melléktermékeinek jelenléte nélkül végezhető el a kapcsolás. A leggyakrabban alkalmazott aktív észterek a pentafluorofenol [95] vagy 1-oxo-2-hidroxi-dihidrobenzotriazin [96] és az aminosav DCC-vel végzett észteresítésével állíthatók elő.

Két ekvivalens védett aminosav és egy ekvivalens DCC reakciójával szimmetrikus aminosav anhidrid állítható elő, mely igen reaktív acilezőszer, azonban alkalmazása során minden aminosav molekula beépülésével egy másik elvész [97].

2.3.4. Poliaminosavak előállítása

A proteinmodellként is alkalmazható poliaminosavak szintézismódszereinek kifejlesztésével az ötvenes években foglalkoztak intenzíven [98]. Mivel a meghatározott aminosav-szekvenciával rendelkező, nagy molekulatömegű peptidek szintézise költséges és hosszadalmas, tulajdonságaik vizsgálatához modellvegyületeként aminosav homopolimerek, illetve néhány aminosav ismétlődésével felépülő blokk-kopolimerek állíthatók elő. Erre számos lehetőség kínálkozik, azonban ezek többsége racemizációval jár, vagy a termék polimerizációfoka alacsony (5–20 aminosav). Nagyobb móltömegű (akár 10^6 g/mol), optikailag tiszta poliaminosavak előállítására a leghatékonyabb eljárás az aminosavból képzett α ,N-karboxi aminosav-anhidrid (NCA) monomer oldatfázisban történő polimerizációja, melyet leggyakrabban amin vagy alkohol iniciátorral indítanak.

A többszáz aminosav egységből álló polimerek szintéziséhez a monomert régebben foszgénnel állították elő (Fuchs – Farthing eljárás, [99]) az α ,N-karbobenzoxi aminosavból. A foszgén veszélyessége megnehezíti a vele való munkát, ezért nagy előrelépés volt a trifoszgént felhasználó szintézisek [100] kidolgozása, melynek segítségével az NCA-k előállítása néhány óra alatt veszélytelenül elvégezhető.

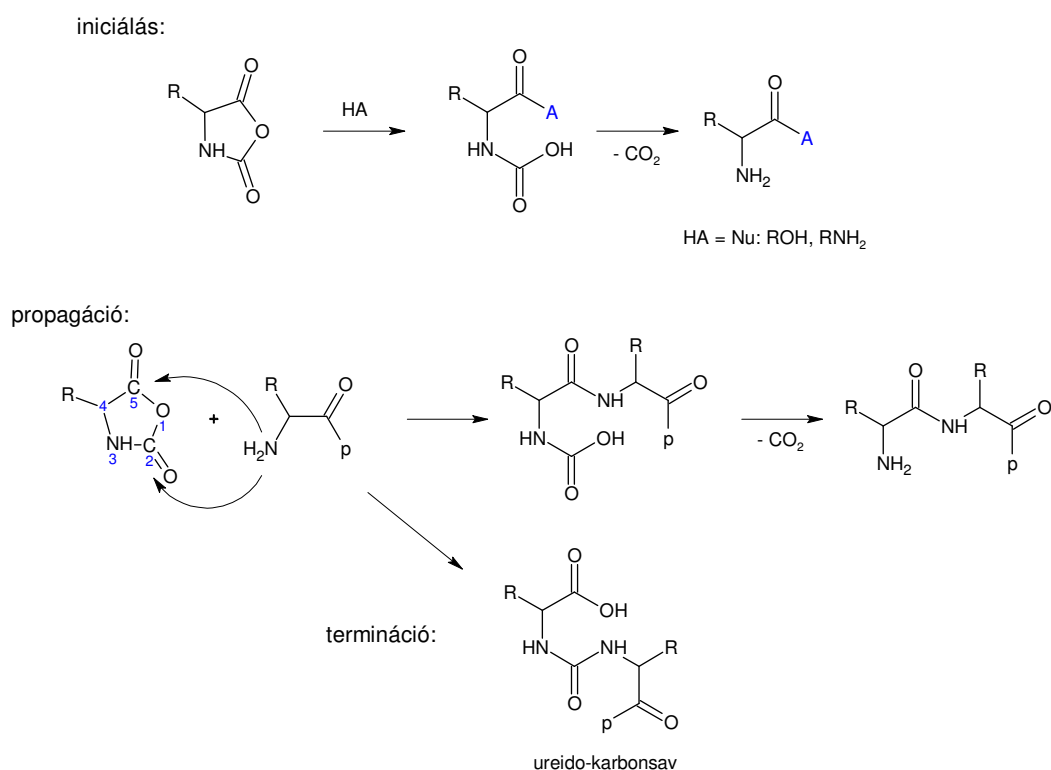


18. ábra: Aminosav N-karboxi anhidridek előállítása trifoszgénnel

Az aminosav NCA-k polimerizációja az aminosavtól, az alkalmazott iniciátortól és a reakciókörülményektől függően háromféle mechanizmus szerint mehet végbe [101].

„Normál”, vagy aminolitikus mechanizmus

Nem ionos, protikus iniciátorok, mint például a víz, alkoholok, primer- és szekunder aminok hatására játszódik le [102]. Az iniciátorok nukleofil reakciópartnerként reagálnak az NCA-val, így beépülnek a láncba.



19. ábra: Aminosav NCA-k „normál” polimerizációs mechanizmusa

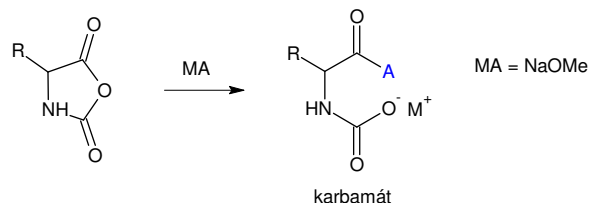
A reakció első lépése az iniciátor nukleofil támadása az NCA 5-ös helyzetű karbonilcsoportjára. A keletkező karbaminsav dekarboxileződik, és a láncvégen aminocsoport alakul ki. Ez további NCA molekulával reagálva biztosítja a lánc további növekedését. Termináció akkor történik, ha a szabad aminocsoport a 2-es helyzetű karbonillal reagál, mert így ureido-karbonsav alakul ki, ami megakadályozza a lánc további növekedését. Ha láncletörési folyamatok végbemenetele nem elhanyagolható a polimerizáció során, akkor nem kaphatunk szűk molekulatömeg eloszlású polimert.

Goodman és munkatársai [103] különféle szerkezetű amin iniciátorok polimer láncba való beépülését tanulmányozva azt találták, hogy az izopropil-amin teljesen beépül, míg hexil-amin csak 50%-ban. Ennek egyik oka az, hogy az iniciálás során mellékreakciók is végbemennek, melyek az iniciátor dezaktiválódásával járnak, illetve az amin bázicitásától függően más mechanizmus szerint is lejátszódhat a polimerizáció. Az alkalmazott primer aminok erősebb nukleofilek, mint a növekvő láncvégen lévő végcsoport, így az iniciálás sebessége nagyobb, mint a láncnövekedése, és az iniciátor nukleofilicitása és bázicitása nincs semmilyen hatással a polimerizáció lejátszódására, ezért az elsőrendű kinetikát követ. Ennek érvényességét több szerző is igazolta, azonban Idelson és Blout [104] γ -benzil-L-glutamát NCA hexilamin iniciált polimerizációja során két szakasz megjelenését tapasztalta. A folyamat első 20-40%-ában lassú, elsőrendű kinetika szerint ment a reakció, majd ezt követte egy, az előzőnél 5-ször gyorsabb, szintén elsőrendű kinetikával jellemezhető szakasz. Eredményeiket azzal magyarázták, hogy a polimerizáció során keletkező széndioxid a láncvégen lévő aminocsoportokkal reagálva karbaminsav keletkezik, mely katalitikus hatása révén felgyorsítja a láncnövekedést.

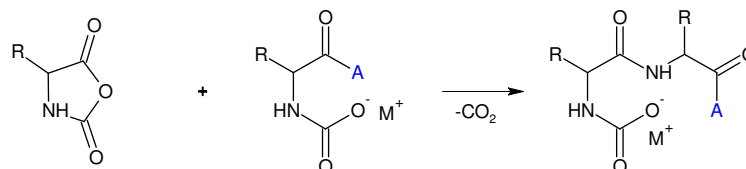
Blout-mechanizmus

Anionos iniciátor (például metilát ion) jelenlétében megy végbe [105]. A növekvő láncvégen karbamát ion található, melyet az iniciátor ellenionjának jelenléte stabilizál, ezért az nem dekarboxileződik. A láncvégi karbamát NCA-molekulákkal szemben reakcióképesebb, mint az aminocsoport, mert bár nukleofilicitása alacsonyabb, de az NCA-val való reakciójában dekarboxileződhet, ami energetikailag kedvezőbbé teszi ezt az utat. Az iniciátor ezesetben is beépül a polimer láncba. Az iniciálás lassabb, mint a propagáció, így az iniciátor befolyásolja a polimerizáció végbemenetelét. Minél nagyobb a disszociációs állandója, annál nagyobb a reakció sebessége. A hosszú indukciós periódust gyors elsőrendű reakció követi.

iniciálás:



propagáció:

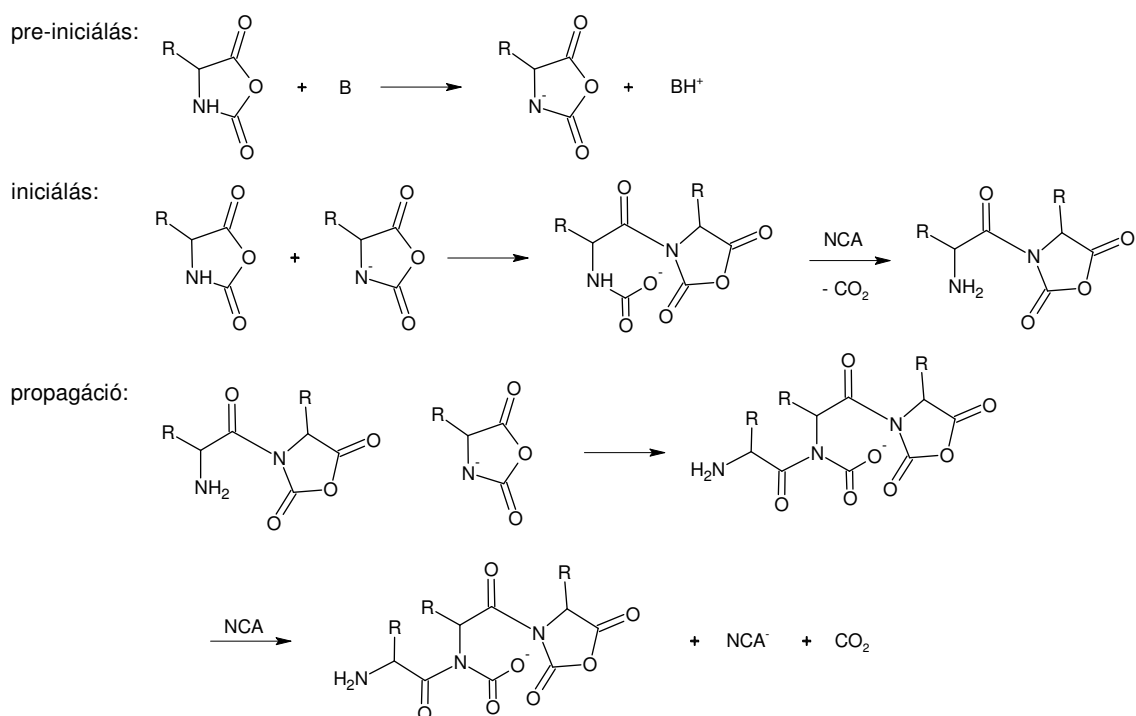


20. ábra: Az NCA polimerizáció mechanizmusa Blout-szerint

Aktivált monomer mechanizmus

Tercier amin katalizált polimerizációra írta le Ballard és Bamford [106]. A reakció első lépésében a jelenlévő bázis nem nukleofil reakciópartnerként szerepel, hanem az NCA-t deprotonálja, és ezzel hozza létre az anionos iniciátort. Emiatt ez a mechanizmus N-szubsztituált NCA-k esetén nem megy végbe. Az NCA anion nukleofil támadást intéz egy semleges NCA molekula 5-ös helyzetű karbonilcsoportja ellen, és karbamát ion keletkezik. Ez egy semleges NCA molekulát deprotonálva dekarboxileződik semleges dimert eredményezve, melynek egyik láncvégén aminocsoport van, míg a másikon NCA gyűrű. A lánc növekedése újabb NCA anion és a láncvégen lévő NCA gyűrű reakciójával történik, vagyis a lánc karbonil vége növekszik. Mivel a jelenlévő bázis katalizátorként, és nem iniciátorként van jelen, így nem épül be a polimerbe.

A láncnövekedés folyamata gyorsabb, mint a „normál” mechanizmus esetén, így az iniciálásnál is gyorsabb. A tercier amin jelenlétében végzett polimerizáció során széles molttömeg eloszlású terméket kapunk, melynek oka a terminációs mellékreakciók jelenléte és a növekvő polimer bifunkciós jellege. A reakció folyamán bármikor lehetőség van a két polimerlánc intermolekuláris kapcsolódására az egyik molekula NCA láncvégének és a másik molekula szabad aminocsoportjának reakciójával, illetve intramolekuláris ciklizációra is, ha ezt a lánc hossz szterikusan lehetővé teszi.



21. ábra: NCA polimerizáció aktivált monomer mechanizmus szerint

A fent ismertetett polimerizációs mechanizmusok végbemenetele az alkalmazott bázis tulajdonságaitól függ, de az irodalomban közölt kísérleti eredmények többségét nem lehet csak az egyik, vagy csak a másik mechanizmussal magyarázni. Mindhárom mechanizmus jelen van, és arányukat az iniciátor- és konjugált sava, valamint az NCA- és anionja közötti sav-bázis egyensúlyok, illetve a növekvő láncvégen lévő karbamát-ion stabilitása határozzák meg.

2.3.5. Poliaminosavak szilárd felülethez kapcsolása

A merev, rúdszerű polimerek szilárd felülethez kapcsolásával több kutatócsoport foglalkozik, mivel érdekes tulajdonságok (például igen nagy dipólusmomentum) jellemzik az ilyen bevonatokat, ami miatt többek között újfajta orientáló rétegek kialakítására is alkalmasak lehetnek folyadékkristályos kijelzőkben való felhasználásra. Poliaminosavak szilárd felülethez kapcsolása kétféle módon lehetséges: a poliaminosav-lánc és a felület közötti kötés kialakításával, vagy a polimerizáció felületről történő elindításával. Például Hamann és munkatársai [107] aminopropil-trimetoxiszilánnal felületmódosított Aeroszil (szilícium-dioxid) felületén polimerizáltak aminosav NCA-t. Enriques és munkatársai pedig

az N-terminálison diszulfid csoportot tartalmazó poli-benzil-L-glutamátot kapcsoltak arany felületéhez [108]. Ezekkel az eljárásokkal rendezetlen felületi bevonat alakul ki. Rendezett szerkezetű réteg kialakításával Heise és munkatársai foglalkoztak, akik szilícium hordozó felületén 10 szénatomos lánc hosszúságú szililezőszerek segítségével önszerveződő monomolekuláris réteget alakítottak ki [109]. Felületmódosító reagensként funkcionizált $(\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3)$ és nem funkcionizált $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3)$ alkil-triklórszilánt alkalmaztak. A felülethez kötött halogénezett láncvégeken aminocsoportokat alakítottak ki, melyek segítségével benzil-L-glutamát NCA polimerizációját iniciálták. Az aminosav NCA-k polimerizációja során a primer amin iniciátor csak akkor épül be a láncba, vagyis a lánc akkor kapcsolódik a felülethez, ha a folyamat nem az aktivált monomer mechanizmus szerint megy végbe. Minnél inkább szterikusan gátolt az aminocsoport, annál valószínűbb, hogy az NCA molekulával szemben bázisként, és nem nukleofil reagensként reagál, ezért a kutatócsoport megvizsgálta az aminocsoportok felületi koncentrációjának hatását a kialakuló poliaminosav bevonatra, és azt találták, hogy a bevonat vastagsága maximumgörbe szerint függ az aminocsoport koncentrációtól, és akkor a legnagyobb, ha a monomolekuláris réteget alkotó láncok 40%-ának végén van aminocsoport. Infravörös spektroszkópiás mérés alapján a kialakult polimert α -hélix konformációjának találták.

2.3.6. Poliaminosavak alkalmazása aszimmetrikus szintézisben

Az irodalomban több példa is található a poliaminosavak aszimmetrikus induktorként való alkalmazásáról. Elsőként poli-alanint használtak *transz*-kalkon enantioszelektív epoxidálására, lúgos hidrogénperoxid – toluolos kalkon oldat – szilárd poliaminosav háromfázisú rendszerben [110]. A reakció csak a *transz*-kalkonnal ment végbe megfelelően, azonban a kísérleti körülmények optimalizálásával szélesíteni lehetett az alkalmazható szubsztrátok körét.

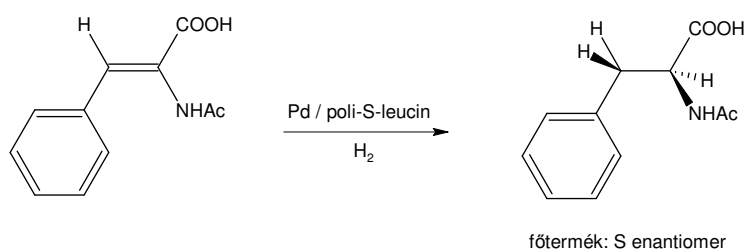
Térhálós aminometil-polisztírol hordozóhoz kötött poli-D-leucin katalizátor jelenlétében epoxidálva a *transz*-kalkont 90% fölötti kémiai- és 99%-os optikai hozammal kaphatjuk meg a (2S,3R)-epoxi kalkon terméket [111]. Ezt az eljárást számos α,β -telítetlen keton epoxidjának előállítására alkalmazták 62-99% közötti optikai hozamokat elérve a kiindulási anyag szerekeztétől függően. A gyanta hordozóhoz kötött poliaminosav a reakció után visszanyerhető, és többször is használható az aktivitás csökkenése nélkül.

Berkhessel és munkatársai [112] TentaGel gyantán szintetizált különböző hosszúságú poli-L-leucin láncok katalitikus hatását megvizsgálva azt tapasztalták, hogy az

enantioszelektivitás 5 aminosavegység esetén már eléri a maximális értékét, ami megfelel az alfa-hélix szerkezet egy spiráljának. Ezzel szemben a konverzió tovább nő a lánchosszal, egészen 14 aminosav egységig. A katalitikus hatást a poliaminosav láncvégnak tulajdonították, amit alátámaszt az is, hogy ha a poliaminosav lánc az N-terminálison keresztül kapcsolódik a gyantához, akkor nem katalizálja az epoxidálást. Modellszámítások segítségével igazolták, hogy a láncvégi aminocsoport és a kalcin karbonylcsoportja között hidrogénkötés alakul ki, és a szubsztrát elhelyezkedését a láncvégen a leucin oldalláncával kialakuló szterikus kölcsönhatások rögzítik, így az utolsó előtti aminosav amidkötéséhez kapcsolódó hidropoxid-anion csak az egyik oldalról támadhatja a kettős kötést.

Poli-L-fenilalaninnal módosított aminopropil-szilikagél eredményesen alkalmazható fordított fázisú királis HPLC-s állófázisként, például warfarin elválasztására [113]. A felbontás a lánchossz növekedésével maximumgörbe szerint változik, 8 aminosav egységnél érve el maximumát. A lánchossz mellett a végcsoport minősége is befolyásolja az elválasztást, az aminosavak szilikagélhez kapcsolása során alkalmazott védőcsoport eltávolítása lerontja azt. Ebből arra lehet következtetni, hogy az enantiomerek közötti differenciálódást okozó kölcsönhatások ez esetben is a láncvégen jönnek létre.

Palládiumszemcsék királis mátrixba ágyazásával elérhető, hogy a szubsztrátmolekulák katalizátorfelülethez jutását a királis környezet befolyásolja, így a prokirális alkén szubsztrát egyik enantiomerje gyorsabban hidrogéneződhet, mint a másik [114].

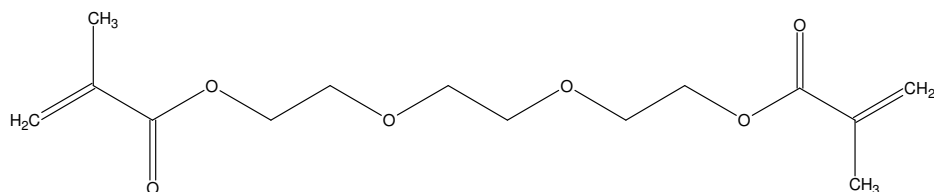


22. ábra: Aszimmetrikus hidrogénezés poli-S-leucinba ágyazott palládium katalizátoron

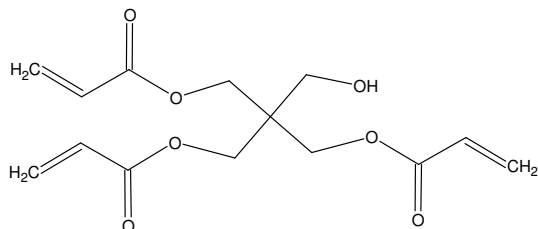
3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Kompozitok előállításához használt monomerek, adalékanyagok

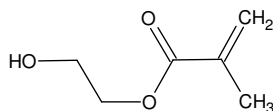
Trietilénglikol-dimetakrilát (TGDM): Aldrich, 95%



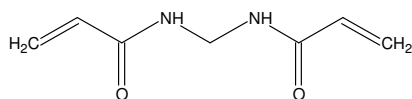
Pentaeritrit-triakrilát (PENTA): Aldrich, technikai minőség



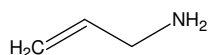
2-hidroxietil-metakrilát (HEMA): Aldrich, 98%



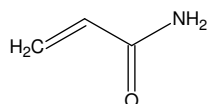
N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAA): Aldrich, 99%



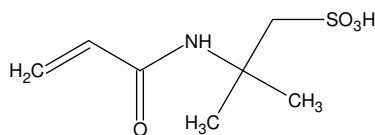
Allilamin: Aldrich, 98%



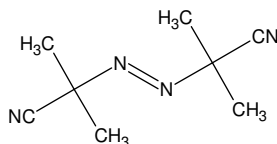
Akrlamid (AA): Reanal, purum, golyós malomban liszt finomságúra őrlve



2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav (AAPS): Aldrich, 99%



α - α' -azoizobutironitril (AIBN): Fluka, purum



Grafít por: Merck, < 50 μm 99,5%

Szén-nanocső: Aldrich, 95%, 10-30 nm x 0,5-50 μm

Szénszál: Zoltek

Nikkel por: Reanal, <100 μm

Raney-nikkel

Az 1:1 összetételű nikkel-alumínium ötvözetet (Aldrich) kis részletekben, jeges hűtés mellett a 25%-os NaOH-oldathoz adagoltam. A gázfejlődés lelassulása után a reakcióelegyet addig melegítettem, amíg a hidrogéngáz fejlődése ismét csökkenni nem kezdett. Végül desztillált vízzel semlegesre mostam, majd 96%-os etanollal mostam, és abszolút etanollal szárítottam. Az így kapott W2 típusú Raney-nikkel pirofóros, ezért a kompozithoz való felhasználása argon atmoszféra alatt történt.

Fém-akrilátok $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ előállítása

Tömény nikkel- illetve kobalt-klorid (Reanal, purum) oldat és nátrium-karbonát oldat elegyítésével leválasztott bázisos nikkel- és kobalt-karbonát csapadékot akrilsavban (Aldrich) feloldva és az oldatot bepárolva olajos anyagot kaptam, melyet exsikkátorban, majd szárítószekrényben 100°C-on szárítottam. A szárítás több napot igényelt, mert az olajos anyag felületén száraz kéreg alakult ki, ami lelassította a további száradást.

Fém-formiátok $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ és $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ előállítása

Bázisos fém-karbonátok hangyasavban való oldásával és az oldat bepárlásával a kobalt- illetve nikkel-formiát porszerű sóként vált le. A kapott sókat 100°C-on szárítottam.

3.2. Felületmódosításhoz használt anyagok

N,N'-diciklohexil-karbodiimid (DCC): Aldrich, 99%

4-(dimetilamino)piridin (DMAP): Fluka, puriss.

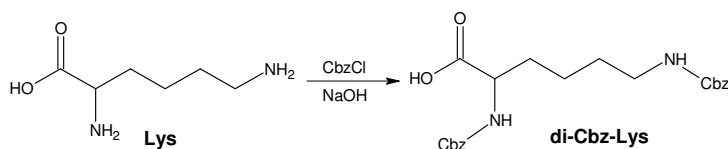
2,4,6-trinitrofenol: Fluka, puriss.

N,N-diizopropil-etilamin (DIEA) : Aldrich, 99%

4,4'-dimetoxi-tritilklorid: Alfa, 99%

A felhasznált oldószerek reagens tisztaságúak voltak (Scharlau, Merck), szárításuk az irodalomból ismert eljárásokkal [115], tárolásuk pedig száraz argon alatt történt.

N,N'-dikarbobenzoxi-L-lizin előállítása [116]



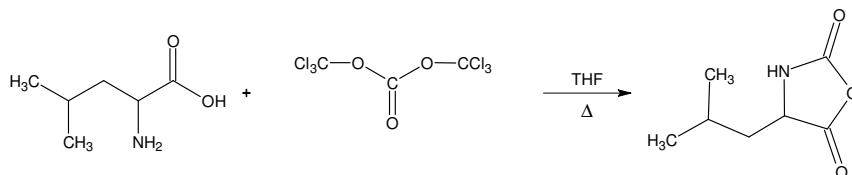
23. ábra: N,N'-dikarbobenzoxi-L-lizin előállítása

75 mmol L-lizin-monohidrokloridot (Agroferm) 100 ml 2 M NaOH oldatban oldottam fel egy 500 ml-es háromnyakú lombikban, mely KPG-keverővel és két adagolótölcsérrel volt felszerelve. Jeges hűtés közben, párhuzamosan 32,5 ml benzil-kloroformátot és 95 ml 4 M -os NaOH-t adtam az oldathoz kb. 20 perc alatt. További 20 percig kevertettem az oldatot, majd sósavval átsavanyítva a termék olajos anyagként kivált. Az elegyet éterrel extraháltam, az étert KHCO_3 oldattal összeráztam. Az olajként kiváló dikarbobenzoxi-L-lizin káliumsóját elválasztottam, és jéggel hűtve tömény sósavval megsavanyítottam. A szilárd anyagot 100 ml etil-acetátban oldottam, majd az oldatot vizes mosás és szárítás után bepárolva kaptam a tiszta terméket (op.: 55-57°C).

Leucin N-karboxianhidrid előállítása [117]

7 g L-leucint 250 ml-es, kiizzított gömblombikban 85 ml abs. THF-ben szuszpendáltam, és argon áramban forrásig melegítettem. Kis részletekben 5,81 g trifoszgént adagoltam a szuszpenzióhoz, és egy órán át forraltam, miközben a szilárd anyag feloldódott. Szobahőmérsékletre hűtve a reakcióelegyet 400 ml abs. hexánba öntöttem, és az oldatot 0,2

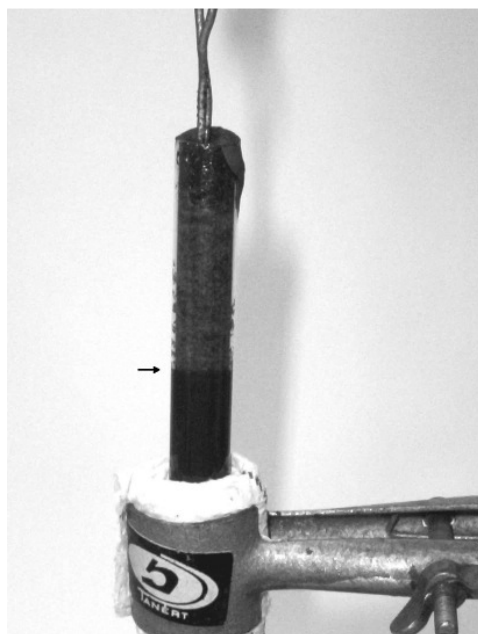
μm -es membránszűrőn átszűrtem. A szűrletet bepároltam, kevés THF-ben oldottam, és a terméket 400 ml hexánnal kicsaptam. Fenilalanin NCA előállítása is a fenti receptnek megfelelően történt.



24. ábra: leucin-*N*-karboxi anhidrid előállítása

3.3. Kompozitok előállítása frontális polimerizációval

A kompozitok előállításához a dörzsmozsárban homogenizált iniciátort, monomereket és adalékanyagokat tartalmazó elegyet 9 mm belső átmérőjű kémcsőbe töltöttem, és a reakciót a kémcső szájánál, forrasztópákával indítottam. Az általa átadott hő hatására az iniciátormolekulák gyökökre hasadnak, és a monomerekkel reagálva polimerizációs reakciót indítanak el. A fenti kísérleti elrendezés mellett az erősen exoterm reakció által termelt hő nem tud egészében átadódni a környezetnek, hanem a reakciózóna előtt található monomerelegyen okoz gyökképződést. Ennek hatására mozgó reakciófront jön létre, mely a reakcióelegyen végighalad, és néhány perc alatt kapjuk a kész kompozitot. A hő hatására a kémcső szájánál a polimer kismértékben kiterjed, erősen ledugaszolva ezzel a kémcsövet, így a polimerizáció a reakcióhő által meghatározott nyomás alatt zajlik. A folyamat során kismértékű fázisszeparáció megy végbe, a grafitot tartalmazó elektromosan vezető kompozitok felületén vékony, főleg TGDMA-ból álló, szigetelő tulajdonságú polimer réteg képződik, mely csiszolással eltávolítható. A képződő kompozit nagy szilárdságú, darabolása fűrészeléssel történik.



25. ábra: polimerizációs front terjedése kémcsőben

Bizonyos adalékanyagok csökkentik a monomerelegy reaktivitását, vagy párolgásukkal jelentős mennyiségű hőt vonnak el a rendszertől, ilyenkor a kémcsövet kívülről előmelegített levegő segítségével fűtjük. Hőközlő közegként víz nem felel meg, mert bár a monomerelegy előmelegítésére ugyanúgy alkalmas, mint a levegő, de a 200-250 °C-os polimerizációs frontot nagy hőkapacitása miatt gyorsan lehűtve a reakciót megállítaná.

Az oxigénérzékeny adalékanyagot (Raney-nikkel, nanoporok) tartalmazó kompozitok előállítása során a monomereleggyel való homogenizálást argon atmoszférában, drybag segítségével végeztem el.

3.4. A kompozitok fajlagos ellenállásának meghatározása

Ellenállásméréshez a kompozitokból körülbelül 1 cm hosszúságú darabokat vágtam, szemközti lapjaikat párhuzamosra csiszoltam. A mintákat csavaros szorító segítségével két vörösréz korong közé szorítottam, melyek egy SMA instruments MAS 830 típusú digitális multiméterhez voltak csatlakoztatva. Az ellenállás értékét akkor olvastam le, amikor az a nyomóerő további növelésének hatására már nem csökkent. A mért ellenállásokból (R) a minták hosszúságát (l) és keresztmetszetét (A) tizedmilliméter pontossággal figyelembe véve az alábbi képlettel számítottam a fajlagos ellenállásokat (R_f):

$$R_f = \frac{R \cdot A}{l}$$

3.5. Kompozitok és adalékanyagok hőkezelése

A kompozit minták és az adalékanyagként alkalmazott fémsók hőkezelését gázkromatográfból átalakított 500°C-ig használható légtermosztátban végeztem. A fémsókat gömblombikba helyezve argon áramban hevítettem. A hőbomlás követésére az állandó sebességgel kiáramló argonból időnként mintát vettem, és a gázminták összetételét tömegspektrométerrel határoztam meg. A fémsók hőkezelésével kapott porminták szemcseméretét és elemösszetételét ESCA mérésekkel határoztam meg.

3.6. Kompozitok kémiai felületmódosítása, és a felületi reakció követésének módszerei

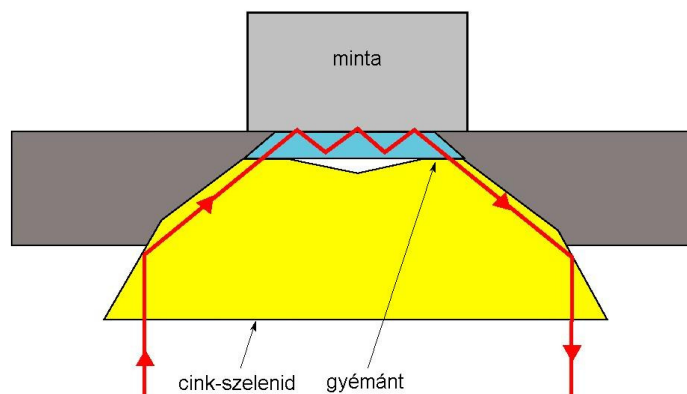
3.6.1. Kompozitok kémiai felületmódosítása

A kompozit rudakból 0,5 cm vastagságú korongokat vágtam, és csiszolatos kémcsövekben a felületmódosító reagensek oldataiba helyeztem. A kémcsöveket ferdén befogatott KPG keverőre rögzített kémcsőállványban forgattam. Így a minták egyenletes kevertetése érhető el, szemben a mágneses keverőbot alkalmazásával, amely állandó ütéseivel a kompozit lassú szétporladását okozhatja. A felületmódosítás végeztével a mintákat a reakció során alkalmazott oldószerrel 3-4-szer alaposan leöblítettem és levegőn szárítottam, ezután felületükről IR spektrumot vettem föl ATR feltét segítségével.

3.6.2. Kémiai felületmódosítás követése infravörös spektroszkópiával

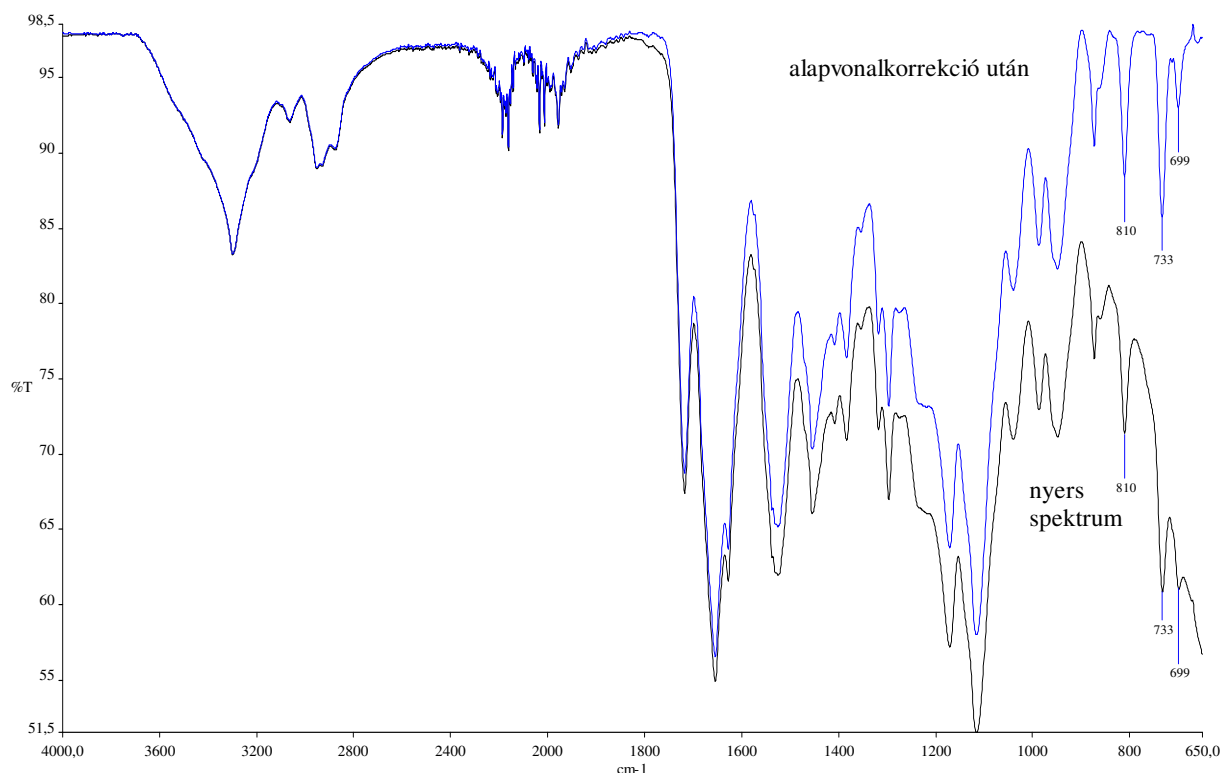
A különböző anyagok kompozitokhoz kötődését IR-spektroszkópiával vizsgáltam (Perkin Elmer Spectrum One készüléken), ATR (Attenuated Total Reflectance) feltét segítségével. Ez a módszer felületvizsgálatra különösen alkalmas, mivel a vizsgálandó mintáról visszavert infravörös sugárzás mérésén alapul. Az anyagra egy speciális gyémánt-

cinkszelenid kompozit prizmán át IR-nyalábot bocsájtunk. A minta a rá jellemző hullámszámú komponenseket elnyeli, így a visszavert fény intenzitását a hullámszám függvényében mérve reflektancia spektrumot kapunk, melyből megfelelő függvénytranszformációval előállítható a szokásosan használt transzmittancia spektrum. A mérésekhez használt háromszoros visszaverődésű gyémántprizmánál az IR-nyaláb anyagba való behatolásának mélysége körülbelül 6 μm . Az infravörös spektroszkópiával történő követéshez grafitmentes kompozitokat alkalmaztam, mivel a grafitnak folytonos elnyelése van az infravörös tartományban, és lehetetlenné teszi a felületen megkötődő anyagok meghatározását. Az ATR technikával történő mérés során a minta és a gyémánt minél jobb illeszkedése szükséges, ezért a kompozitok felületét csiszolókorongon rögzített P600-as finomságú csiszolópapírral políroztam a felületmódosítás előtt.



26. ábra: Fényút a háromszoros visszaverődésű gyémánt ATR-ben

A spektrumokat a Spectrum ES 5.0 program segítségével értékeltem ki. A nyers spektrumokon automatikus alapvonalkorrekciót végeztem, majd a program segítségével megmértem a felületen megkötött anyagra jellemző sávok és a polimerre jellemző sávok magasságát.



27. ábra: Automatikus alapvonalkorrekción az 5% allilamin tartalmú felületmódosított kompozitminta spektrumán

A spektrumok intenzitását – vagyis a csúcsok magasságát – befolyásolja a minta és az ATR gyémánt illeszkedése, ezért reprodukálható eredményeket csak belső standard módszerrel lehet elérni. Belső standardként a polimer jellemző sávjait használtam (például a 733 cm^{-1} -es aromás sáv mérésénél a hozzá közeli 810 cm^{-1} -es polimer sávot választottam). A reagensre jellemző és a polimerre jellemző sávok arányát számítva a megkötött anyag mennyiségével arányos relatív csúcsmagasságot kapunk.

3.6.3. Szulfonsav csoport meghatározás

Sav-bázis titrálás

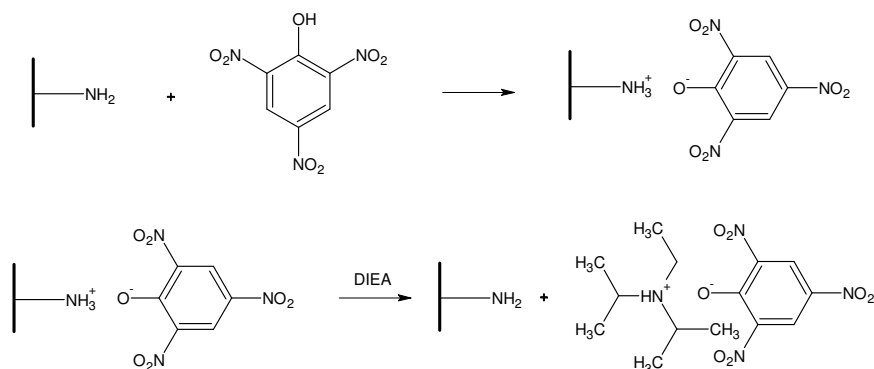
A felületen lévő szulfonsav csoportok számát pH-metriás titrálással határoztam meg. A kompozit darabokat $0,1\text{ M NaOH}$ oldatba helyeztem, majd állandó keverés közben $0,1\text{ M HCl}$ oldattal titráltam. A felületen lévő szulfonsavcsoportok számát az ekvivalenciapontok különbségéből határoztam meg. A kompozitot is tartalmazó oldatok esetén a sósavfogyás kevesebb volt, mint a kompozitmentes oldatra kapott érték. A különbség a kompoziton lévő szulfonsav csoportok számának felel meg, amelyből a geometriai felület ismeretében kiszámíthatjuk az egységyi felületre vonatkoztatott szulfonsav koncentrációt.

Nikkel-ionok megkötése

A feldarabolt és lecsiszolt minták geometriai méreteit meghatároztam, majd különböző ideig 0,1 M-os NiCl_2 oldatban áztattam. A mintákat desztillált vízzel alaposan leöblítettem, majd 1 M sósavval leszorítottam a megkötött nikkel ionokat a felületről. A kapott nikkel oldatok koncentrációját lángatomabszorpcióval határoztam meg.

3.6.4. Aminocsoport meghatározás

A kompozitok felületén lévő aminocsoportok mennyiségi meghatározását pikrinsav megkötésével végeztem. A módszert elterjedten alkalmazzák szilárdfázisú peptidszintézis gyanták jellemzésére és a szintézisek követésére [118]. A pikrinsav a jelenlévő aminocsoportokkal só képez, így megkötődik a polimer felületén, de diizopropil-etilaminnal leszorítható onnan. A leszorított pikrát mennyiségének fotometriás meghatározása után az aminocsoportok felületi koncentrációja számítható.

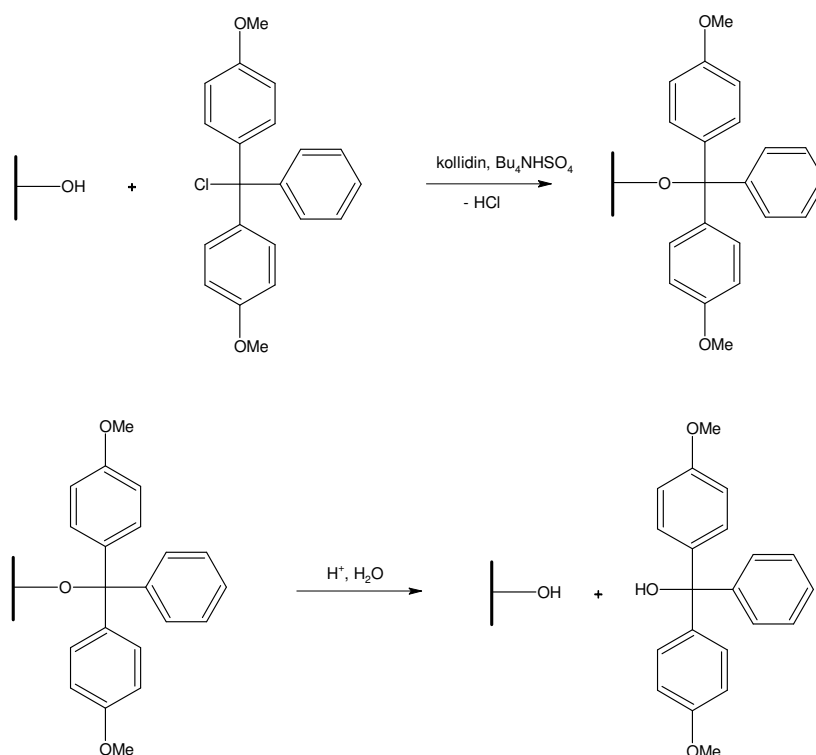


28. ábra: Pikrinsav megkötése a polimer felületén, és a pikrát só leszorítása erős bázissal

A felületmódosított kompozitokat 5 %-os diizopropil-etilamin (DIEA) oldatban áztattam az esetlegesen protonált aminocsoportok semlegesítése céljából (2 x 1 percig). Ezután a bázis maradékainak eltávolítására a mintákat diklórmetánnal alaposan leöblítettem (5x). Mosás után pikrinsav diklórmetános oldatában áztattam (2 x 1 percig), ahol sóképződés játszódott le. Újabb alapos diklórmetános mosás (5x) után DIEA oldatban (3 x 1 ml) való áztatással leszorítottam a felületen megkötött pikrátot. Az oldat részleteit mérőlombikban összegyűjtöttem, és 96 %-os etanollal jelre állítottam. Végül az oldatokat fotometriásan mértem 358 nm-en, ahol a pikrát só moláris abszorbanciája $14500 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.6.5. Hidroxilcsoport meghatározás

A kompozitok felületén lévő hidroxilcsoportok mennyiségét dimetoxi-tritilklorid segítségével határoztam meg, mely alkohollal reagálva éterkötést alakít ki. Az éterkötés kialakítása teljessé tehető a felszabaduló sósav erős bázissal történő megkötésével, és a reakció kvaternersó alkalmazásával felgyorsítható [119]. A felületről a tritilcsoportok savval lehasíthatók. A hasítás eredményeképpen keletkező tritil-alkohol intenzív sárga színe miatt fotometriásan jól mérhető.

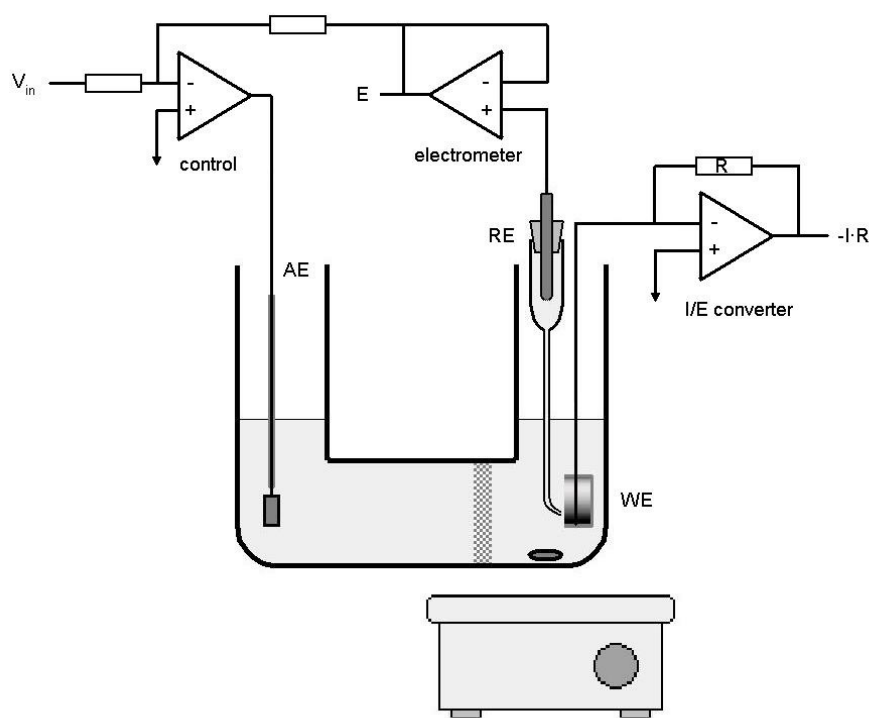


29. ábra: tritil-éter kialakulása a polimer felületén, és az éterkötés savkatalizált hasítása

A kompozit darabokat 0,1M dimetoxi-tritilkloridot, 0,1M Bu_4NHSO_4 -ot és 0,15M kollidint tartalmazó diklórmétános oldatba áztattam (2 x 1 percig). A reagens feleslegének alapos eltávolítását diklórmétánnal végeztem el (mosás 5x), majd acetonitriles toluol-szulfonsav-oldattal (3 x 2 ml) lehasítottam a felületen megkötött tritilcsoportokat és az oldat részleteit mérőlombikokban összegyűjtöttem. A tritil-alkohol koncentrációját fotometriásan mértem 498 nm-en, ahol moláris abszorbanciája $76000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.7. Elektroszintézisek

A kompozitelektrodok szelektivitását acetofenon elektroredukciója és 1-feniletanol elektrooxidációja során vizsgáltam. Az elektroszintéziseket üvegfrített kettéválasztott, U alakú cellákban végeztem, három elektródos elrendezés mellett, állandó feszültség alkalmazásával. A feszültség állandó értéken tartására 8 db egyforma potenciosztátot építettem.



30. ábra: Elektroszintézisekhez használt kísérleti elrendezés

WE: munkaelektrod (kompozit), RE: telített kalomel elektród Luggin-kapillárisban,
AE: segédelektrod (platina), V_{in} : vezérlő feszültség, E: munkaelektrod – referenciaelektrod közötti
feszültség, $-IR$: áramerősség és a mérőellenállás szorzata, R: mérőellenállás

A potenciosztatikus elektrolízisek lényege, hogy a munkaelektrod potenciálját állandó értéken tartjuk. Ennek megvalósítása úgy történhet, hogy a munkaelektrod és a referenciaelektrod közötti feszültséget szabályozzuk. A „control” erősítő az ellenelektrodon keresztül olyan erősségű áramot enged át, hogy a munkaelektrod és a referenciaelektrod közötti feszültség megegyezzen az invertáló bemenetre adott feszültség nagyságával (V_{in} bemenet). A valós elektródpotenciál mérése a feszültségkövetőként bekötött „electrometer” erősítő segítségével történik (E kimenet). A cellán átfolyó áramerősség mérése az áramkövető

kapcsolásban lévő „I/E converter”-rel lehetséges, melynek kimenetén az áramerősség és a mérőellenállás szorzatával megegyező feszültség mérhető (-I·R kimenet). Ennek az áramerősség mérési módszernek az az előnye, hogy az alkalmazott műveleti erősítő nagy bemeneti ellenállása miatt kis áramerősségek pontos mérésére alkalmas. A potenciosztátok V_{in} bemenetére adott feszültségeket egymástól független stabilizált tápegységekkel állítottam elő, a kimenő jeleket számítógéphez kötött Cole Parmer 18200-10 típusú USB mérőkártyával regisztráltam. A potenciosztátok feszültségskálájának ellenőrzésére para-benzokinon és kálium-hexaciano-ferrát(II) redoxpotenciáljait hasonlítottam össze irodalmi adatokkal, és jó egyezést kaptam. Az áramerősség mérést réz-coulométer sorbakötésével hitelesítettem.

Az elektrolíziseket vizes közegben végeztem, azonban a szubsztrát és a termékek alacsony vízzoldhatósága miatt minden esetben segédoldószert is alkalmaztam, mely dimetil-formamid vagy metanol volt. Háttélelektrolitként lítium-bromidot, nátrium-bromidot, hidrogén-bromidot vagy tetraetilammónium-bromidot alkalmaztam. A vezető sók koncentrációja általában 0,1 M volt, de a kompozit nagy ellenállása esetén ezt egyes esetekben 0,3 M-ig növeltem.

A dolgozatban megadott elektródpotenciálok minden esetben telített kalomel elektródra (0,2412 V vs. NHE) vonatkoztatott értékek. A termékösszetétel- és áramhatásfok ábrák minden pontja két párhuzamos elektroszintézis eredményének átlaga. A pontokat összekötő görbék nem illesztettek, csak a könnyebb eligazodást segítik. A jobb áttekinthetőség kedvéért minden termékösszetétel ábrán csak az 1-feniletanol százalékos aránya szerepel, a másik termék minden esetben a 2,3-difenil-2,3-butándiol volt.

Elektrolízisek jellemzésére használt mennyiségek számítása

1-feniletanol százalékos aránya: az elektroredukció során keletkező 1-feniletanol és 2,3-difenil-2,3-butándiol termékek figyelembevételével számított százalékos összetétel, a szintézis kemoszelektivitását adja meg.

Konverzió: megadja, hogy a bemért szubsztrát hány százaléka alakult át termékekké.

Áramhatásfok: megadja, hogy az elektrolizáló cellán áthaladt elektromos töltésnek hány százaléka hasznosult az elektroszintézis során

3.8. Elektroszintézisek termékelegyenek vizsgálata HPLC-vel

Az elektroszintézisek befejeztével az elektrolitokból mintát vettem, és a termékelegy komponenseit fordított fázisú kolonnán választottam el. Ha az elektród királis anyaggal volt felületmódosítva, az elektrolit másik részletét szilárfázisú extrakció után királis kolonnán is megmértem.

3.8.1. Konverzió és kemoszelektivitás vizsgálata

Kolonna: Waters Symmetry C18, 4,6x150 mm, 3,5 μ m

Eluens: 35% acetonitril, 65% víz

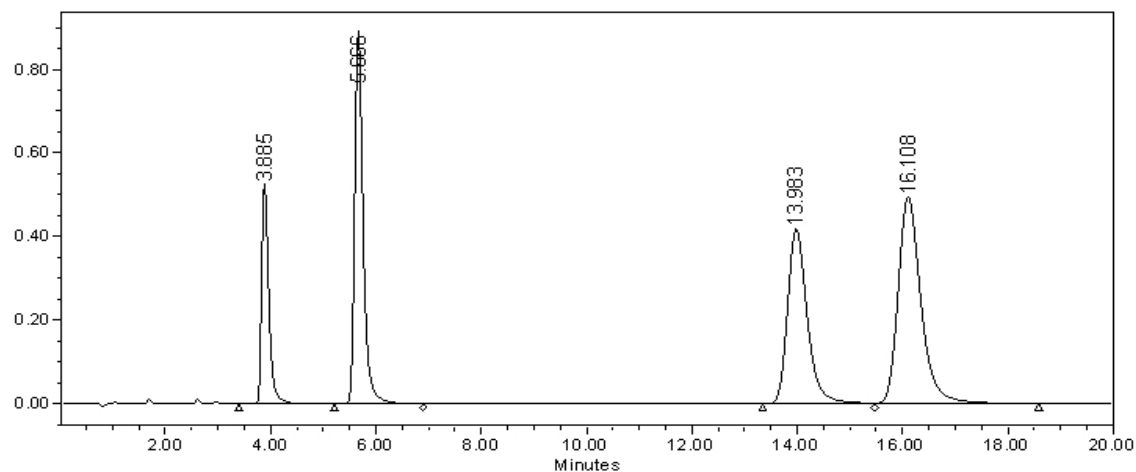
Áramlási sebesség: 1 ml/perc

Kolonna hőmérséklete: 25 °C

Injektált térfogat: 10 μ l

Detektálási hullámhossz: 220 nm

Mintaelőkészítés: az elektrolitból kivett minta szűrése 0,45 μ m fecskendőszűrőn



31. ábra: Waters Symmetry kolonnán mért standard elegy kromatogramja, 1-feniletanol (3,885 min.), acetofenon (5,666 min.), mezo-2,3-difenil-2,3-butándiol (13,983 min.), DL-2,3-difenil-2,3-butándiol (16,108 min.)

3.8.2. 1-feniletanol enantiomer arányának meghatározása

Kolonna: Daicel Chemical Industries Chiralcel OD-R királis kolonna

Eluens: 35% acetonitril, 65% víz

Áramlási sebesség: 0,6 ml/perc

Kolonna hőmérséklete: 40 °C

Injektált térfogat: 10 µl

Detektálási hullámhossz: 220 nm

Mintaelőkészítés: szilárdfázisú extrakció Waters Oasis HLB cartridge-on

Az extrakció lépései:

kondicionálás: 1 ml metanol

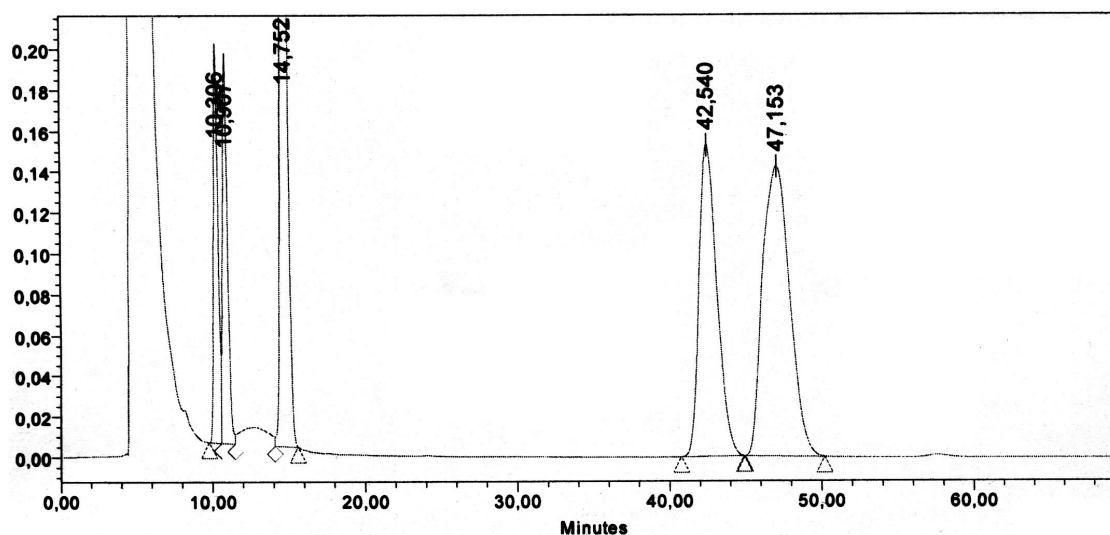
mosás: 1ml víz

minta oldat felvitele: 1ml víz-metanol 1:1 elektrolit minta, vagy 2 ml vízzel hígított 1 ml víz-DMF 1:1 elektrolit

mosás: 1 ml víz, majd 1 ml 5%-os metanol

elúció: 1ml metanol

A szilárdfázisú extrakció visszanyerése 94-102% közötti volt.



32. ábra: Chiralcell OD-R kolonnán mért standard elegy kromatogramja, (S)-1-feniletanol (10,306 min.), (R)-1-feniletanol (10,907 min.), acetofenon (14,752 min.), mezo-difenil-butándiol (42,540 min.), DL-difenil-butándiol (47,153 min.)

3.8.3. 2,3-difenil-2,3-butándiol enantiomerek arányának meghatározása

Kolonna: Merck (R,R) Whelk-O1, 5 μ m királis kolonna

Eluens: 99,75% hexán, 0,25% izopropanol

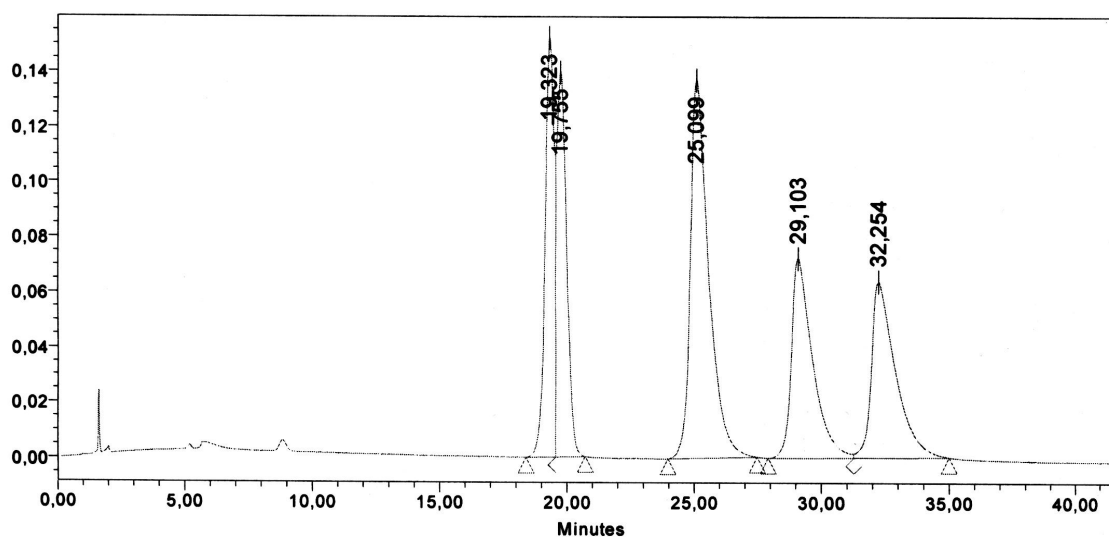
Áramlási sebesség: 1 ml/perc

Kolonna hőmérséklete: 25 °C

Injektált térfogat: 10 μ l

Detektálási hullámhossz: 220 nm

Mintaelőkészítés: szilárdfázisú extrakció Waters Oasis HLB cartridge-on, mint fent.



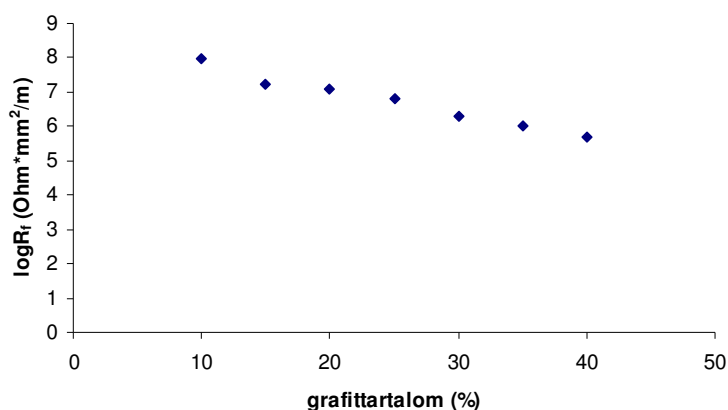
33. ábra: Whelk-O1 kolonnán mért standard elegy kromatogramja, acetofenon (8,90 min.), (S)- és (R)-1-feniletanol (19,323 min. és 19,735 min.), mezo-2,3-difenil-2,3-butándiol (25,099 min.), (R,R)- és (S,S)-2,3-difenil-2,3-butándiol (29,103 min. és 32,254 min.)

4. Eredmények

4.1. Grafittartalmú kompozitok

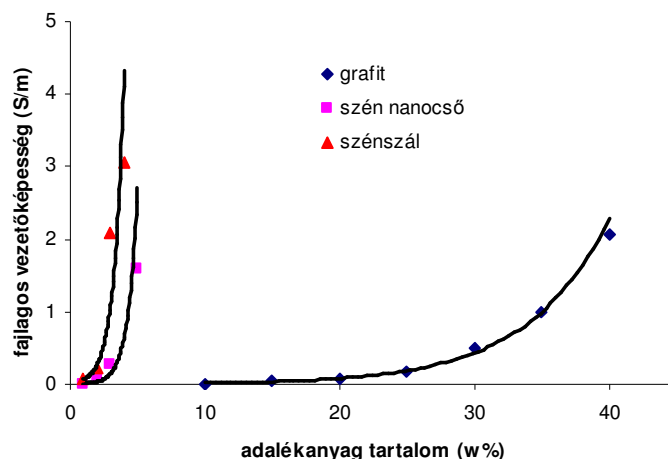
4.1.1. Grafittartalmú kompozitok előállítása és vizsgálata

Akrilamid és trietilenglikol-dimetakrilát 1:1 molarányú, 10-40% közötti grafittartalmú kompozitjait állítottam elő frontális polimerizációval. Ennél magasabb grafittartalmú monomerelegy kémcsőbe töltése nem végezhető el reprodukálhatóan és buborékmentesen, alacsonyabb grafittartalmú kompozitok ellenállása viszont túl magas az elektrokémiai vizsgálatokban való alkalmazáshoz. A kompozitokból vágott darabok ellenállását és geometriai méreteit megmérve kiszámoltam fajlagos ellenállásukat, ami a grafittartalom növekedésével csökken.



34. ábra: grafittartalmú kompozitok fajlagos ellenállásának változása a grafittartalom függvényében

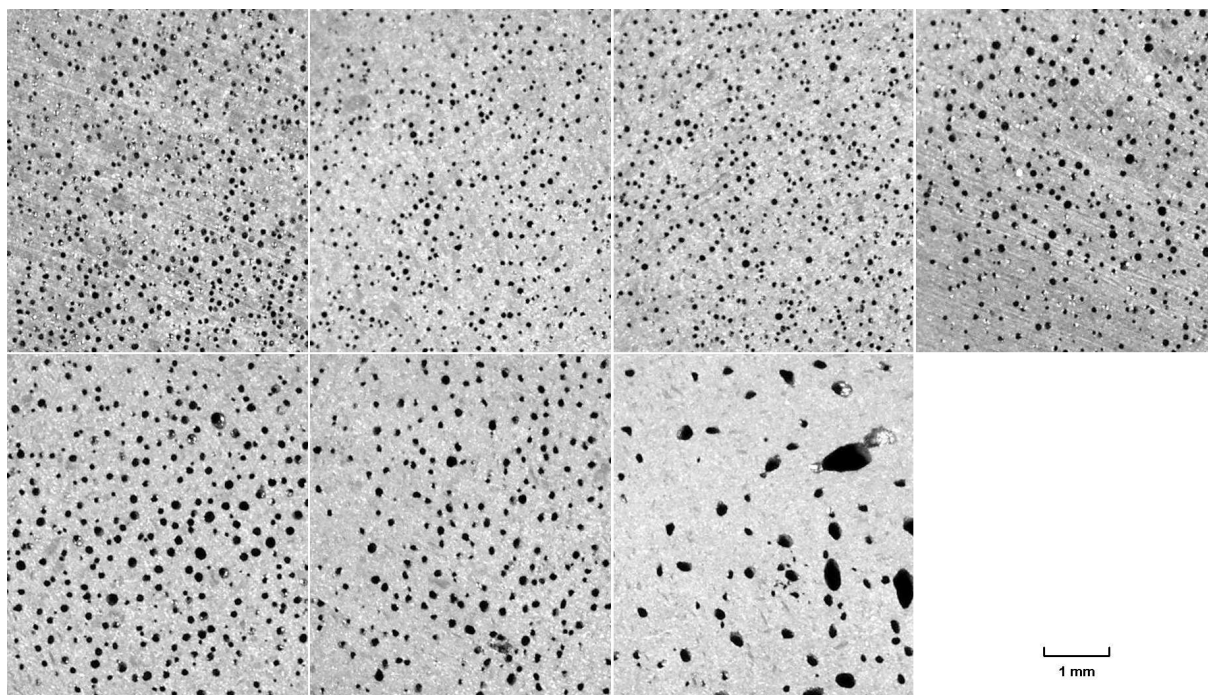
Ezek az ellenállás értékek a szokásosan használt elektródanyagokéval összehasonlítva azokénál 6-7 nagyságrenddel magasabbak. A vezető töltőanyagból és szigetelő kötőanyagból álló kompozitok akkor válnak elektromosan vezetővé, ha bennük a vezető anyag részecskéi egymással érintkezve perkolációs utakat alakítanak ki, melyeken az áram átfolyhat. Véletlenszerűen elhelyezkedő rúd-, vagy szál alakú vezető részecskék nagyobb valószínűséggel érintkeznek egymással, ezért belőlük jóval kevesebb elegendő egy perkolációs vezetési út kialakításához. A grafit arányának további növelése nem lehetséges, ezért olyan töltőanyagokat vizsgáltam meg, amelyek kisebb mennyiségben is magasabb vezetőképeséget eredményeznek.



35. ábra: Különféle vezető adalékanyagot tartalmazó kompozitok fajlagos vezetőképességének függése az adalékanyag tartalomtól

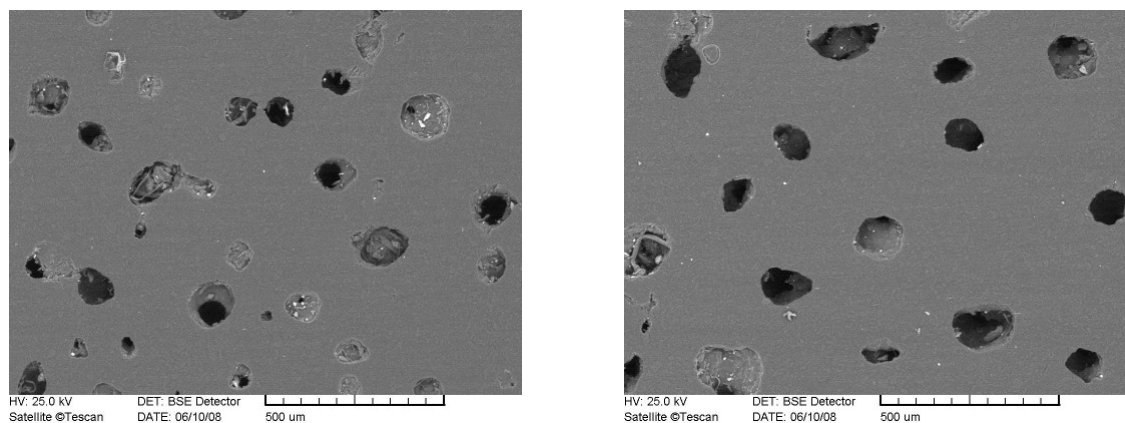
Növekvő mennyiségben szén nanocsövet adalékolva, már 3% nanocső tartalomnál elérhető a 25% grafitot tartalmazó kompozitok vezetőképessége, míg szénszálból 2% is elegendő ehhez. Ezek az adalékanyagok alkalmasak lehetnek kiemelkedő mechanikai tulajdonságú, és a fémekével összemérhető vezetőképességű kompozit elektródok előállítására, azonban az összetétel optimalizáláshoz szükséges nagyszámú kísérleti minta előállításánál gondot okoz viszonylag magas árak, ezért a további kísérletek során grafitot alkalmaztam vezető adalékként.

A frontális polimerizációval előállított kompozitok porózus szerkezetűek, elsősorban az iniciátor hőbomlásából származó nitrogéngáz-buborékok miatt. A minták vágási felszínén szabad szemmel látható pórusok száma és nagysága változik a grafit tartalommal.



36. ábra: kompozitok vágási felületéről készült fényképek
balról jobbra: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 % grafittartalom

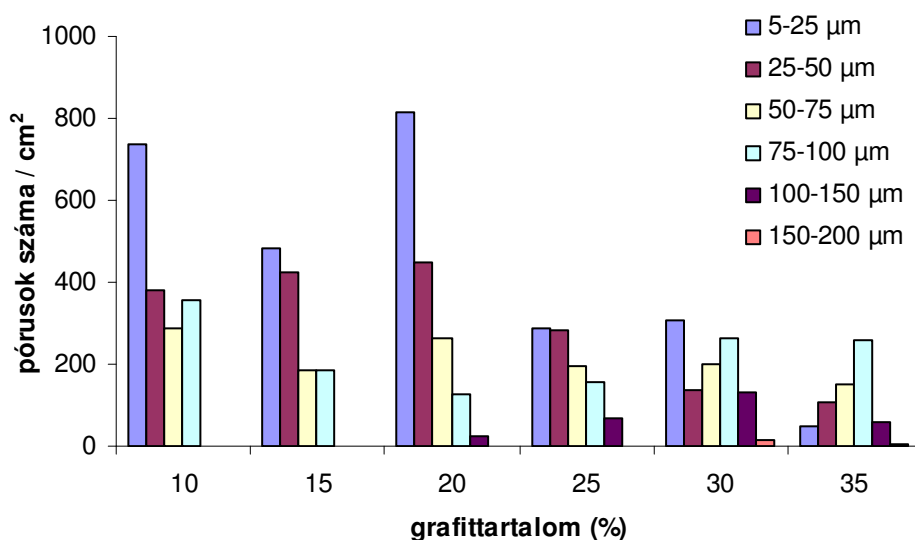
A minták felületéről digitális fényképezőgéppel készített felvételeken megfigyelhető, hogy az alacsony grafittartalmú kompozitok felületén sok kis átmérőjű pórus van. A grafittartalom növekedésével a pórusok száma csökken, átmérőjük pedig nő.



37. ábra: 30 és 35 % grafittartalmú kompozitok felületéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

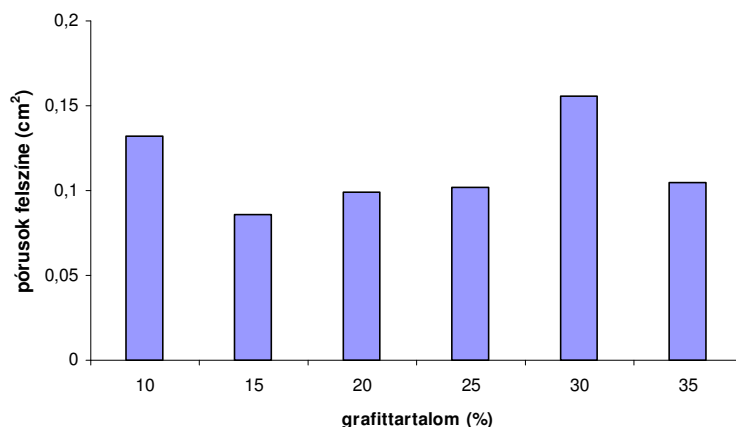
A kompozitok felszínéről készült elektronmikroszkópos felvételeken megfigyelhető, hogy a szabad szemmel is látható pórusoktól eltekintve a kompozitok felszíne sima, mikropórusok nincsenek rajta.

A minták valós felületének meghatározását adszorpciós mérések elvégzésével kíséreltem meg. Azonban ez sem metilénkék-, sem nitrogén adszorpcióval nem sikerült. A nitrogén adszorpciós módszer alsó méréshatára $0,05 \text{ m}^2$, a minták felülete ennél kisebbnek bizonyult. Megbízható valós felület értékek hiányában számítógépes képfeldolgozási eljárás alkalmazásával próbáltam meg következtetni a kompozitok felületének eltéréseire. A kompozitok vágási felületét lefényképezve meghatároztam az egy négyzetcentiméterre eső pórusok számát és a pórusok méretét C-probe program segítségével [120] (38. ábra).



38. ábra: Grafittartalmú kompozitok pórusméret eloszlása

A pórusméret eloszlás megváltozását a front terjedésének különbségei okozhatják. A grafittartalom növelése a monomerelegy állagát hígán folyósról krémszerűvé változtatja. A szilárd részecskék már kis koncentrációban is elősegítik a buborékképződést, azonban a grafittartalom növelésével megnő a monomerelegy hővezetőképessége, ami a polimerizációs front kiszélesedéséhez vezet, több időt biztosítva a képződött gázbuborékok összeolvadására. Így ugyanakkora gázmennyiség kisebb számú, de nagyobb méretű buborékokban oszlik el. A kompozitok felszínén lévő nyitott pórusok falából adódó járulék megbecslésére a pórusokat gömbfelülettel közelítve kiszámoltam a pórusok méretének megfelelő félgömbök felszínét, és pórusméretenként összegezve az alábbi ábrán látható eredményeket kaptam.

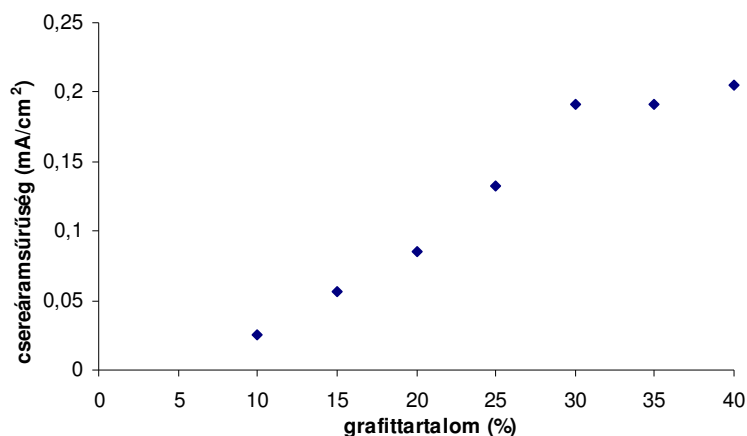


39. ábra: A pórusok felszínének hozzájárulása a kompozit felszínéhez

A kapott pórusfelszín csak kb. 15-25 %-a a kompozitok geometriai felületének (9 mm átmérőjű kompozit keresztmetszete 0,64 cm²). Nem mutat tendenciát a grafittartalom függvényében, ezért nem magyarázható vele az elektrokémiai tulajdonságok kompozitösszetételétől való függése.

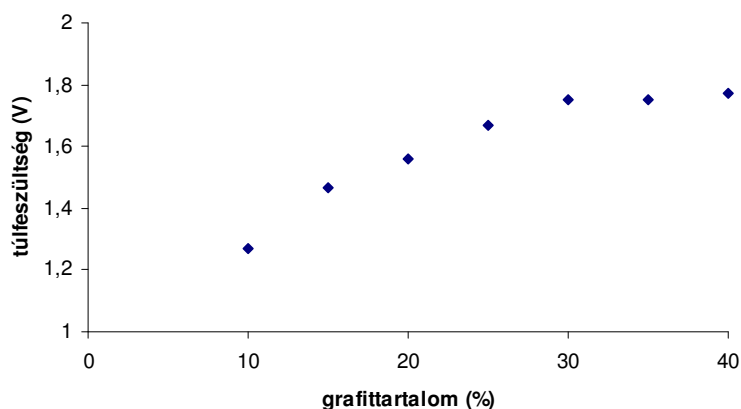
4.1.2. A grafittartalom hatása a hidrogén túlfeszültségére és a vízbontás csereáramsűrűségére

Az elektroszintézis kísérletek során eltérő mértékű hidrogénfejlődést tapasztaltam az egyes kompozitösszetételek esetén, ezért voltammetriás méréseket végeztem el az alkalmazott elektrolitban (0,3 M LiBr víz-DMF 1:1-ben) 100 mV/s pásztázási sebesség mellett. A különböző elektródokkal kapott feszültség-áramerősség görbékből meghatároztam a vízbontás csereáramsűrűségét és a hidrogén túlfeszültségét.



40. ábra: A víz redukciójának csereáramsűrűsége kompozit elektródokon 0,3 M lítium-bromidot tartalmazó víz-DMF 1:1 elegyben

A grafittartalom növekedésével a csereáramsűrűség növekszik, mivel a kompozitok fajlagos ellenállása csökken, ami az Ohm-törvény értelmében magasabb áramerősség áthaladását engedi meg, gyorsabb elektródreakciót eredményezve.

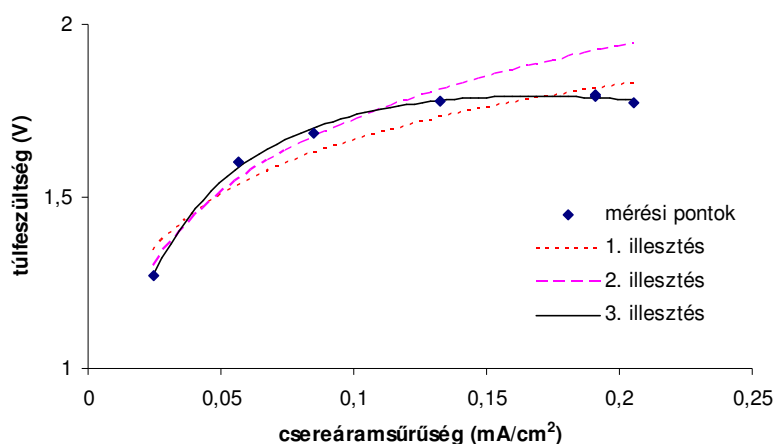


41. ábra: A hidrogén túlfeszültsége különböző grafittartalmú kompozit elektródokon 0,3 M lítium-bromidot tartalmazó víz-DMF elegyben

A hidrogén túlfeszültségét 0-6,25 mA/cm² áramsűrűség tartományban felvett feszültség – áramerősség görbékből határoztam meg. Az értékek a grafittartalom függvényében telítési görbe szerint változnak. A csereáramsűrűség és a túlfeszültség kapcsolatát a Tafel-egyenlet adja meg:

$$\eta = a + b \cdot \lg i$$

Az „a” konstans az elektródanyag elektrokatalitikus aktivitására jellemző, míg a „b” az elektródreakció mechanizmusára [121]. A kísérleti adatokra a Tafel-egyenletnek megfelelő görbét illesztve (1. illesztés, paraméterek: $a = 2,196$, $b = 0,231$) látható, hogy az illeszkedés nem megfelelő.



42. ábra: Mérési eredmények illesztése a Tafel-egyenlettel

Ha csak az első négy mérési pontot vesszük figyelembe, a görbe a többi mérési pont fölött fut (2. illesztés, paraméterek: $a = 2,429$, $b = 0,307$), ami azt jelenti, hogy magasabb grafit tartalomnál olyan hatás érvényesül, ami csökkenti a hidrogén túlfeszültségét. A mérési pontokat az alábbi alakú egyenlettel illesztve jó egyezést kapunk:

$$y = a + b \cdot \lg(x) - cx$$

A 3. illesztés paraméterei: $a = 3,159$, $b = 0,491$, $c = 2,926$

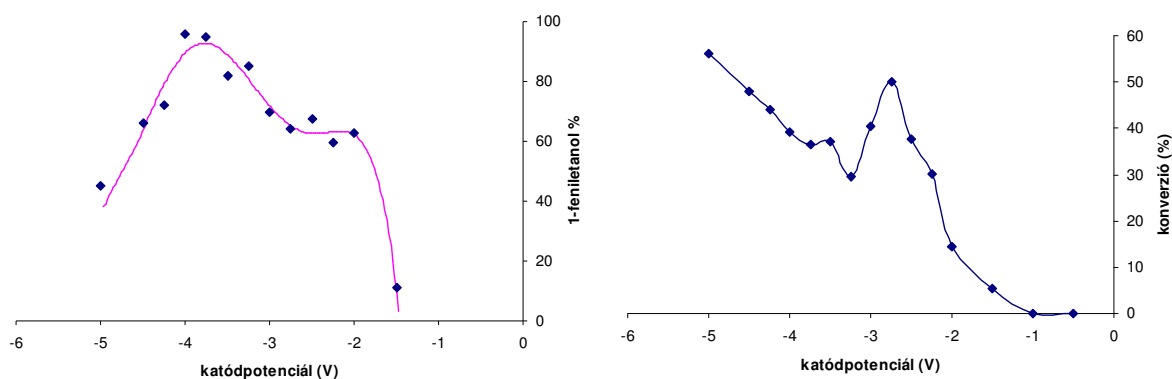
A „c” paraméter bevezetése az eltérő grafit tartalmú kompozitok felületi tulajdonságaival magyarázható. A felület érdessége befolyásolja a hidrogén túlfeszültségét az adott elektródon, melyre közismert példa a platina- és a platinázott platina elektródok eltérő viselkedése. Az elektród érdességét a valós- és a geometriai felület hányadosaként definiálhatjuk, szokásos jelölése „r” [121]. Az érdességi faktorral kibővített Tafel-egyenlet az alábbi:

$$\eta = a + b \cdot \lg i - \lg r$$

Tehát a 3. illesztéshez használt egyenletben a cx tag az érdességi faktor logaritmusának felel meg. Mivel a „c” konstansra pozitív eredményt ad az illesztés, ez a tag a csereáramsűrűséggel (és egyben a grafittartalommal) nő, ami az elektródok valós felületének növekedését jelenti. Az illesztett paraméterek felhasználásával meghatározott érdességi faktor fizikai jelentése nem valós, mivel mindhárom paraméter illesztése egyszerre történt. Ezzel a módszerrel csak az „a” és „b” konstansok valós értékének ismeretében lehetne meghatározni az elektródok valós felületét. Azonban a tendencia egyértelmű: a grafittartalom növekedésével nő az elektródok felülete. A porozitás vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a pórusok felülete nem növeli jelentősen az elektródfelületet, tehát valószínűleg a grafit szemcsék számának növekedése felelős a felületnövekedésért.

4.1.3. Elektroszintézisek grafittartalmú kompozit elektródokkal

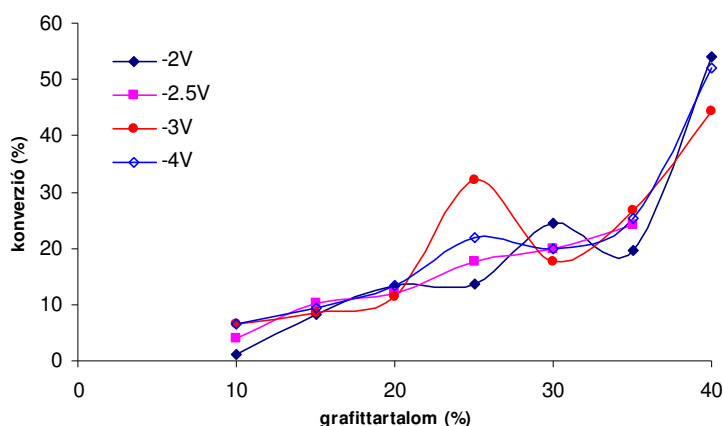
Grafit elektródon végzett vizes közegű elektrolízis során a ketonok redukcióját elfedi a vízbontás, ezért a grafittartalmú kompozitok ciklikus voltammetriával nem vizsgálhatók. Az elektródpotenciál hatását az elektroszintézis konverziójára és szelektivitására potenciosztatikus elektrolízisek elvégzésével tanulmányoztam. Grafit elektródon, 0,1M lítium-bromidot tartalmazó víz - dimetil-formamid elegyben az acetofenon elektroredukciójának feszültségfüggése a 43. ábrán látható.



43. ábra: Acetofenon elektroredukciójának kemoselektivitása és konverziója grafit elektródon, 0,1 M lítium-bromid tartalmú víz-DMF 1:1 elegyben

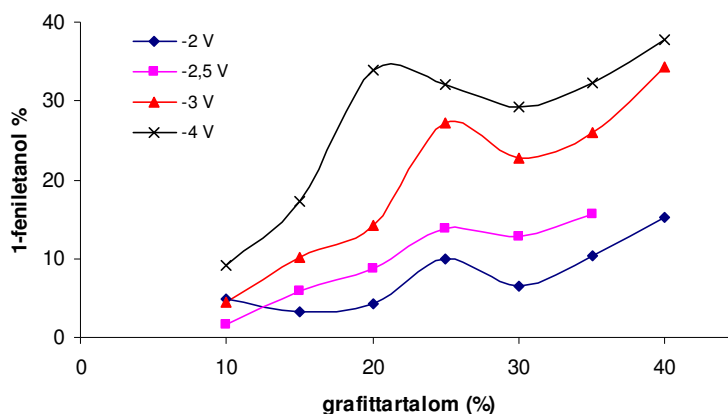
2 – 3 V tartományban az alkohol és a pinakol termék összemérhető mennyiségben keletkezik. A feszültség növekedésével a feniletanol aránya nő, maximumát 4 V-on éri el, majd a feszültség további növekedésével lecsökken. A termékösszetételből következtetni

lehet az egyes mechanizmuslépések sebességére. 3 V-ig a köztitermék gyökök elektródon történő további redukciója, illetve eltávolodása az elektródfelületről és az oldat belsejében való pinakolizációja azonos sebességgel megy végbe. A feszültség növelésével gyorsul a redukció, így a köztitermékeknek nincs idejük az oldat belsejébe távozni, ezért keletkezik 4 V-on főleg 1-feniletanol. Nagyobb feszültségen a vízbontásból származó hidrogénfejlődés olyan mértékűvé válik, hogy keverő hatásával elősegíti a köztitermékek eltávolódását az elektródról. A kísérletek során a pinakol termék DL/mezo aránya állandó, 0,3 volt. Ennek az oka, hogy a gyökök dimerizációja nem az elektród felületén történik, hanem az oldat belsejében, így az elektródpotenciál nincs rá hatással [122]. Az acetofenon elektrok redukciójának sebességét az áramhatásfok és a cellán áthaladó töltés mennyisége határozza meg. Az alacsony grafit tartalmú kompozitok jelentősen megnövelik a cellaellenállást, ami lecsökkenti a konverziót. A konverzió növelésére a grafit tartalmú kompozitokkal végzett elektrolízisek során az elektrolit koncentrációját 0,3 M-ra növeltem.



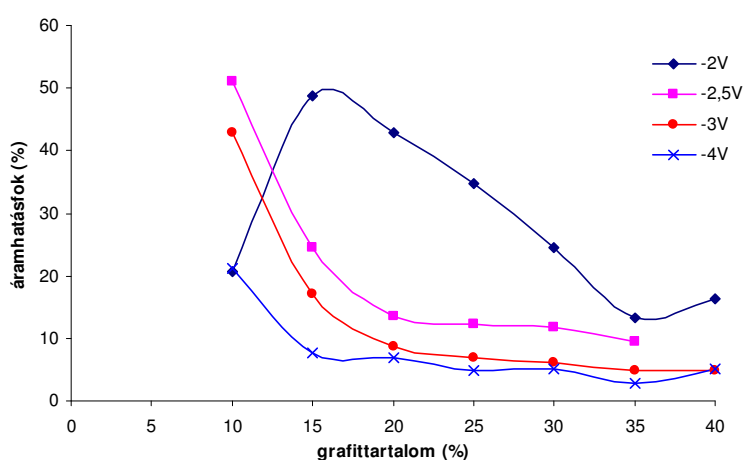
44. ábra: Acetofenon fogyása egy órás elektrok redukció után különböző feszültségeken, a grafit tartalom függvényében

A grafit tartalom növekedésével nő a kompozitok vezetőképessége, így nő a redukció sebessége is.



45. ábra: Az elektroredukció kemoselektivitása a kompozit grafittartalmának függvényében, különböző feszültségeken

A termékelegy 1-feniletanol tartalma minden kompozit elektródon nő a feszültség növekedésével, ami a redukció felgyorsulására utal. A feniletanol aránya nő a grafittartalommal is, de lokális maximuma van 20-25% grafittartalomnál. A diasztereoselektivitás megegyezik a grafit elektróddal történő elektrolízisekével.



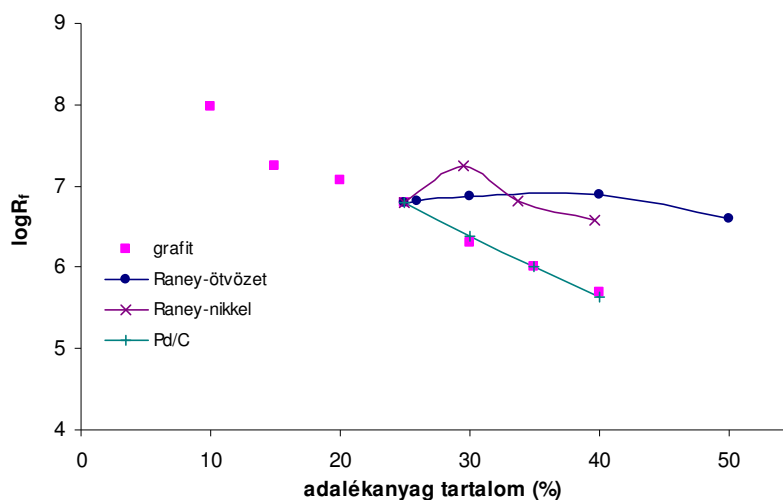
46. ábra: Az elektrolízisek áramhatásfoka a grafittartalom függvényében

Az elektrolízis áramhatásfoka megadja, hogy a cellán áthaladó töltésnek mekkora hányada hasznosul a szubsztrát átalakulása során. Az elektródpotenciál és a kompozit összetétele is befolyásolja. Az elektród ellenállása csökken a grafittartalom növekedésével, ami magasabb konverzióhoz vezet, de alacsonyabb áramhatásfokot eredményez a vízbontás felgyorsulása miatt. A katódpotenciál növelésének hasonló hatása van. 2 V-on jelentősen eltérő az áramhatásfok kompozitösszetételtől való függése. A magasabb áramhatásfok azzal

magyarázható, hogy az acetofenon redukciós potenciálja 2V körüli, így itt a reakció sebessége nagyobb, illetve, hogy a nagy túlfeszültség miatt a hidrogénfejlődés sebessége még kicsi.

4.2. Fémtartalmú kompozitok előállítása és vizsgálata

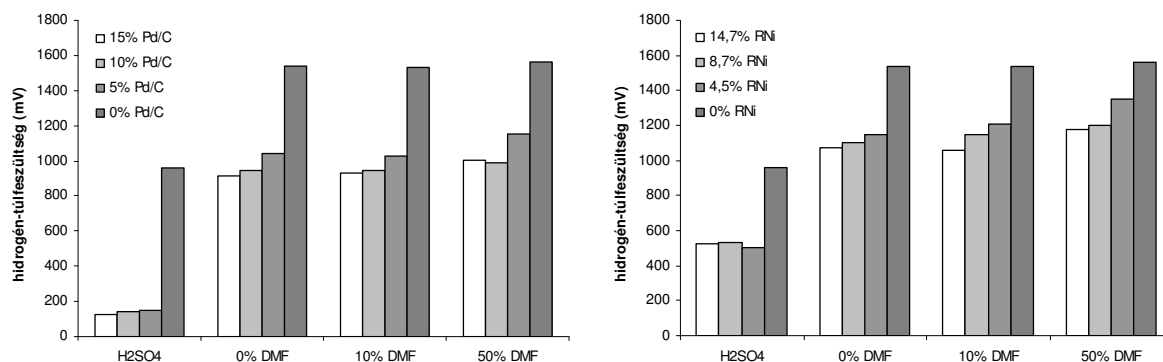
A fémek nagy sűrűsége miatt a csak fémpor adalékot tartalmazó kompozitoknál a perkolációs vezetési határ magas fémtartalomnál van, így a megfelelő elektromos vezetés eléréséhez szükséges összetételű elegy viszkozitása túl magas, ami megnehezíti a monomerelegy homogenizálását és polimerizációját, ezért grafitot és fémadalékot együttesen tartalmazó kompozitokat állítottam elő. 25% grafitot tartalmazó AA-TGDMA 1:1 molarányú elegyéhez növekvő mennyiségben nikkel port, Raney-ötvözetet, Raney-nikkelt és palládium-szenet adalékoltam. A Raney-ötvözet és Raney-nikkel tartalmú kompozitok fajlagos ellenállása magasabb volt, mint az azonos mennyiségű grafitot tartalmazó kompozitoké. Ezt a fémek grafiténál alacsonyabb fajlagos térfogata okozza, ami miatt kevesebb perkolációs vezetési út kialakulására van lehetőség a kompozitban. A palládium-szenet tartalmazó kompozitok fajlagos ellenállása megegyezik a széntartalmúakéval, mivel sűrűsége a grafitéhoz közeli.



47. ábra: Az adalékanyagtartalom hatása a grafittartalmú kompozitok fajlagos ellenállására

A kompozit elektródok grafittartalma hatással van az elektródon mérhető hidrogén túlfeszültségre, de a fémadalékok hatása még ennél is jelentősebb. A hidrogén túlfeszültséget

különböző összetételű víz-DMF elegyekben azonos elektrolit tartalom (0,3 M LiBr) mellett mérve a kompozitösszetételtől függő értékeket kaptam.



48. ábra: A hidrogén túlfeszültség értéke különböző összetételű kompozit elektródokon 0,5 M kénsavban, illetve 0-10-50 % DMF tartalmú 0,3 M LiBr oldatokban

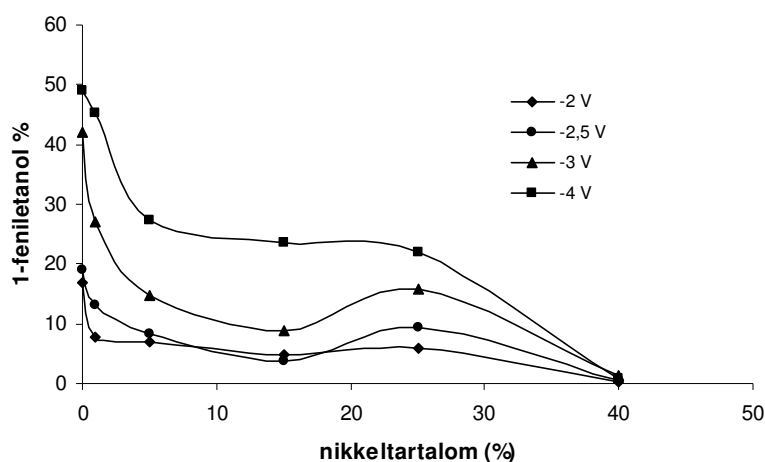
Viszonylag magas túlfeszültség értékeket mértem a fémmentes elektródokon, ami nem szokatlan a kompozitanyagok esetén. Éppen emiatt alkalmazhatók voltammetriás elektródként a tiszta grafiténál szélesebb potenciáltartományban [123, 124]. Az elektród anyaga mellett az elektrolit összetételétől is függ az elektródon mérhető túlfeszültség. [125]. Az eredmények alapján látható, hogy az elektrolit kémhatása (víz-DMF 1:1 elegyben pH = 6-7) jelentős mértékben befolyásolja a túlfeszültséget, magasabb hidrogénion koncentrációnál gyorsabb a gázfejlődés.

Az alkalmazott fémadalékok jelentősen csökkentik a kompoziton mérhető túlfeszültséget, vagyis katalizálják a vízbontást. Az elektrolitok DMF tartalmának viszonylag kis hatása van, ez pedig annak tudható be, hogy a DMF-ben szennyezőként jelenlévő aminok az elektrokatalizátor felületére adszorbeálódva a katalitikusan aktív helyeket részben blokkolják [126], illetve, hogy a víz koncentrációjának változtatásával az elektródreakció sebessége is változik. Nikkel lemez katódon 600 mV túlfeszültséget mértem lítium-bromid oldatban, míg kénsavban 150 mV-ot. Ezek jól egyeznek az irodalmi értékekkel [127].

4.2.1. Nikkelpor tartalmú kompozitok

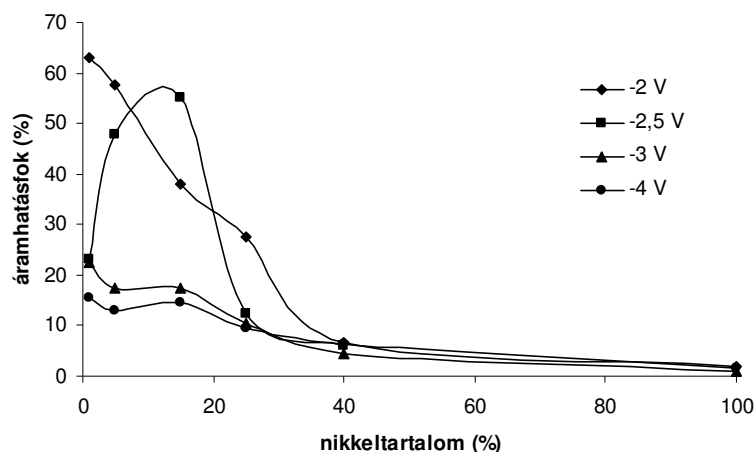
A különféle kompozitelektródok elektroredukcióra gyakorolt hatását különböző feszültségeken végzett preparatív elektroszintézisek termékösszetételének vizsgálatával

tanulmányoztam. A nikkeltartalom növelésével az 1-feniletanol aránya- és az acetofenon redukciójára jellemző áramhatásfok is csökken (lásd 49. és 50. ábra). Ennek az az oka, hogy a fémtartalom növekedésével nő a hidrogéngáz fejlődésének sebessége, mely elősegíti a közti termék eltávolodását az elektród felületéről, ami ezáltal az oldat belsejében dimerizál, s így nem tud tovább redukálódni.



49.ábra: Acetofenon elektoredukciójának kemoszelektivitása az elektród nikkeltartalmának függvényében

A feniletanol arány csökkenésének értelmezése céljából további elektrolíziseket végeztem tiszta- és oxidált felületű nikkellal, illetve nikkellal-oxidot tartalmazó kompozittal. Azt tapasztaltam, hogy tiszta nikkellal lemezen 95% fölötti az 1-feniletanol aránya, míg az oxidált felületűn, és a nikkellal-oxidot tartalmazó kompoziton a 2,3-difenil-2,3-butándiol a főtermék. Mindebből arra a következtetésre jutottam, hogy a kompozitok készítéséhez használt nikkelpor felületén oxidréteg volt. A nikkellal-oxid katalizálja ugyan a vízbontást, azonban a szubsztrát megkötődése és redukciója kevésbé megy végbe a felületén, és ez vezet az 1-feniletanol arányának lecsökkenéséhez.

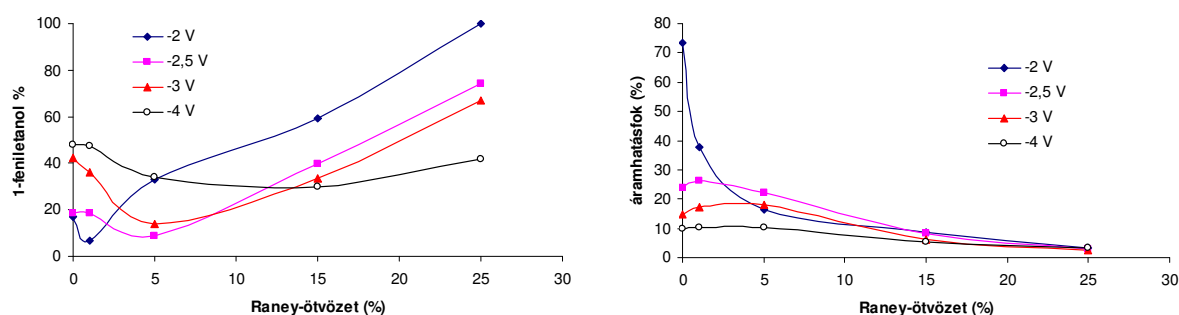


50. ábra: Az áramhatásfok függése a nikeltartalomtól

Az 50. ábrán látható, hogy az áramhatásfok csökken a fémtartalom növekedésével. A hidrogén túlfeszültségének csökkenése miatt előtérbe kerül a vízbontás, és erre fordítódik az áram nagyrésze. A nikeltartalmú elektródok esetében a mezo/racém arány feszültségtől függetlenül állandó, 0,3 körüli értéket ad.

4.2.2. Raney-ötvözet tartalmú kompozitok

Raney-ötvözet tartalmú kompozit elektródoknál az adalékanyag hatására az 1-feniletanol aránya jelentősen megnő, az áramhatásfok pedig lecsökken.



51. ábra: A termékelegy 1-feniletanol-tartalma, és az acetofenon redukciójának áramhatásfoka a Raney-ötvözet tartalom függvényében, különböző katódpotenciálokon

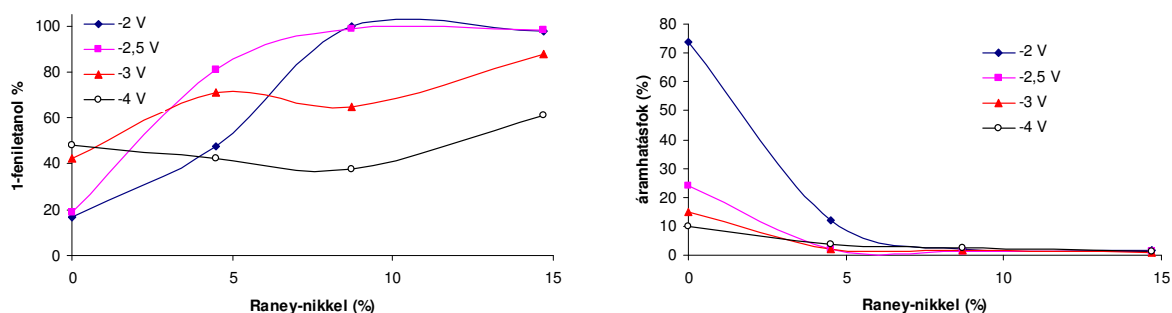
25% Raney-ötvözet tartalomnál -2V-os katódpotenciálon 100%-os kemoszелеktivással 1-feniletanol keletkezik, azonban az áramhatásfok csak 1% körüli. Az 1-feniletanol hozam a fémtartalom növekedésével nő, az elektrokatalitikus hidrogénezési

mechanizmus előtérbe kerülése miatt. -2V-os elektródpotenciálon van a fémtartalomnak a legjelentősebb hatása, ahol 10%-ról 100%-ra nő a termékelegy 1-feniletanol tartalma. Magasabb katódpotenciálon az alkohol/pinakol arány alacsonyabb, ami az EP mechanizmus felé való eltolódásra utal. A hidrogén túlfeszültség csökken a fémtartalom növekedésével, ami adott elektródpotenciálon nagyobb áramsűrűséget okoz, vagyis gyorsabb hidrogén fejlődést. Az elektródról leszakadó gázbuborékok keverő hatása elősegíti az acetofenonból keletkező gyökök eltávolodását az elektródfelülettől, és megnehezíti az acetofenon adszorpcióját a katalizátor felületén. Ezt a jelenséget már Cognet és munkatársai is leírták [33, 34]. Ennek eredménye a pinakol arányának növekedése a termékelegyben.

A kompozitba kevert Raney-ötvözet aktiválását 5%-os NaOH oldatban való áztatással kíséreltem meg. Ennek során intenzív hidrogénfejlődést tapasztaltam, ami egy óra alatt lelassult. Alapos mosás után az elektródokkal elektroszintézis kísérleteket végeztem, melyek során az 1-feniletanol aránya nem nőtt meg jelentősen, azonban az áramhatásfok felére csökkent, ami a vízbontás felgyorsulására utal.

4.2.3. Raney-nikkel tartalmú kompozitok

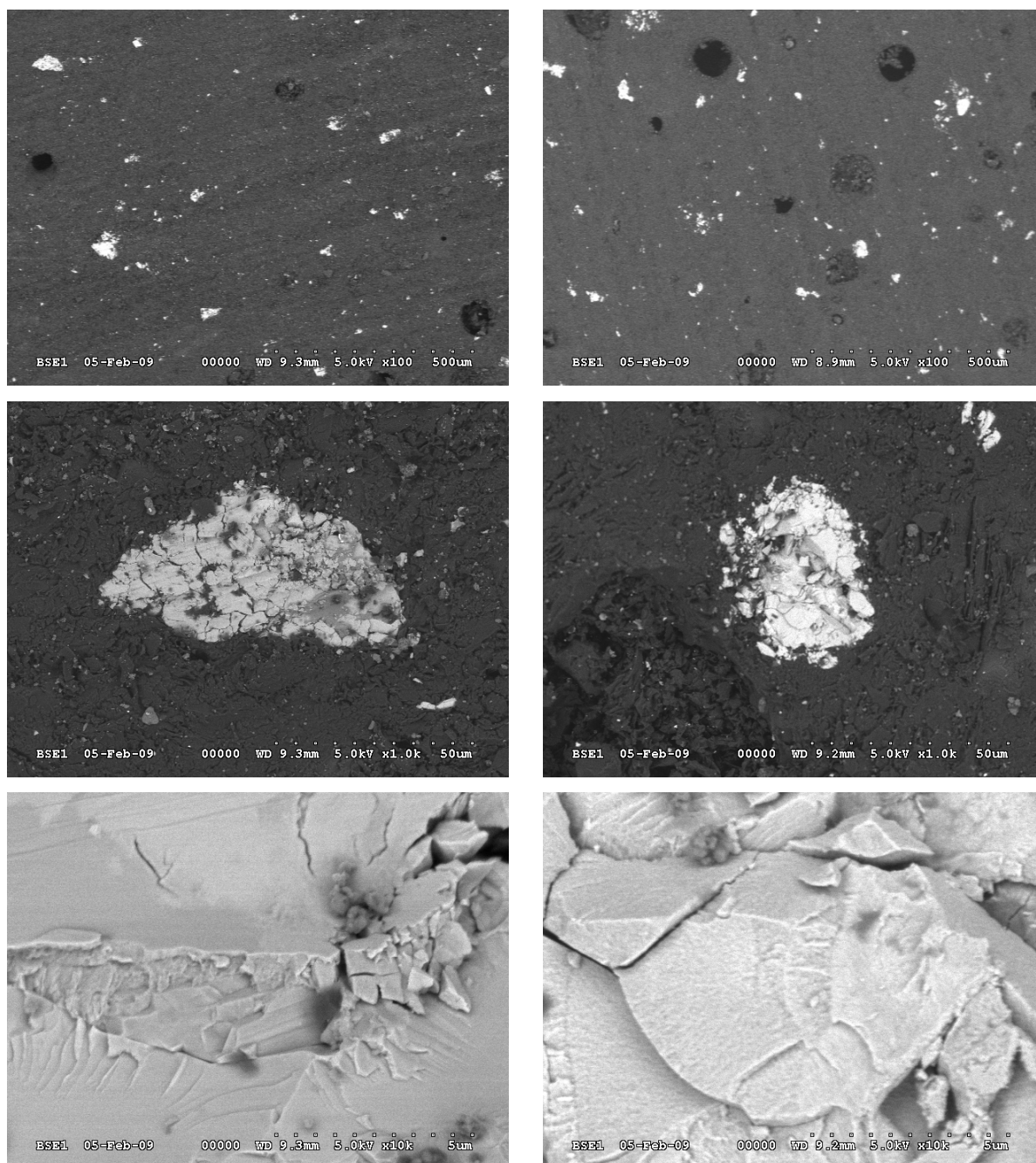
A Raney-nikkel katalizátor a Raney-ötvözet tömény nátrium-hidroxidban való több órás áztatásával állítható elő [128]. Ez az agresszív kezelés az akrilát alapú polimer észterkötéseit elhidrolizálja, ami a kompozit széteséséhez vezet. Ennek elkerülésére előzetesen aktivált, és argon alatt szárított Raney-nikkel adalékolásával állítottam elő kompozit elektródokat. Ezek a katódok magasabb elektrokatalitikus aktivitással jellemezhetőek. Kevesebb fém jelenlétében, illetve magasabb feszültségen is szelektíven 1-feniletanol keletkezett.



52. ábra: A termékelegy 1-feniletanol-tartalma, és az acetofenon redukciójának áramhatásfoka a Raney-nikkel tartalom függvényében, különböző katódpotenciálokon

-2 és -2,5V katódpotenciálon közel 100%-os kemoszelektivitás érhető el. Ezen esetben a redukció tisztán elektrokatalitikus mechanizmus szerint megy végbe. A fémtartalom növekedésével az áramhatásfok nagyon lecsökken, a vízbontás háttérbe szorítja a keton redukcióját.

A lúggal aktivált, és a kezeletlen Raney-ötvözetet tartalmazó kompozitok felületének összehasonlítására pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk.

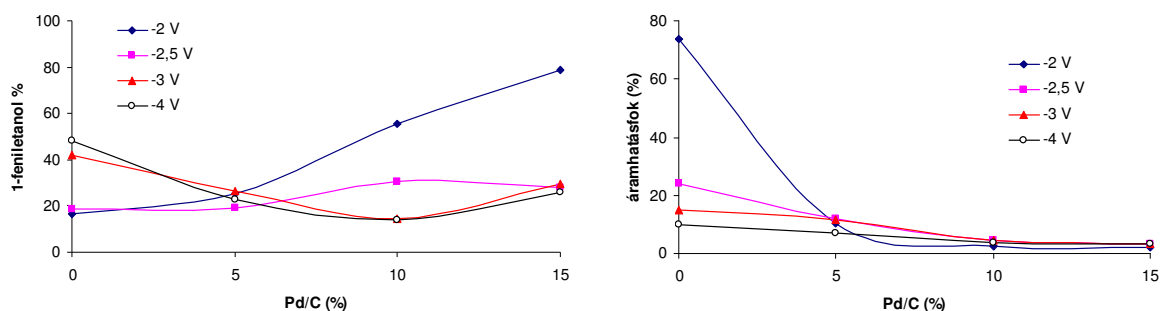


53. ábra: Raney-ötvözet (balra) és Raney-nikkel (jobbra) tartalmú kompozitok felületéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

Az elektronmikroszkópos felvételek a felületről visszaszórt elektronok detektálásával készülnek, így a világosabb árnyalatok a magasabb rendszámú elemeknek felelnek meg. A 100-szoros nagyítású felvételeken megfigyelhető a szemcsék széles méreteloszlása, mely a néhány mikrométerestől a néhány tíz mikrométeres méretig terjed. Közepes nagyításnál egy fémszemcséből keletkezett törmelék látható, melyet valószínűleg a darabolásra használt gyémántkorong tört szét. A Raney-ötvözet és a Raney-nikkel szemcse felületét összehasonlítva látható, ahogy a lúgos áztatás hatására a fém érdeessé vált. Ennek az érdes felületnek köszönhető a Raney-nikkel megnövekedett katalitikus aktivitása. Ami nem csak a felület nagyságának-, hanem az aktív helyek számának növekedésével függ össze.

4.2.4. Palládium-szén tartalmú kompozitok

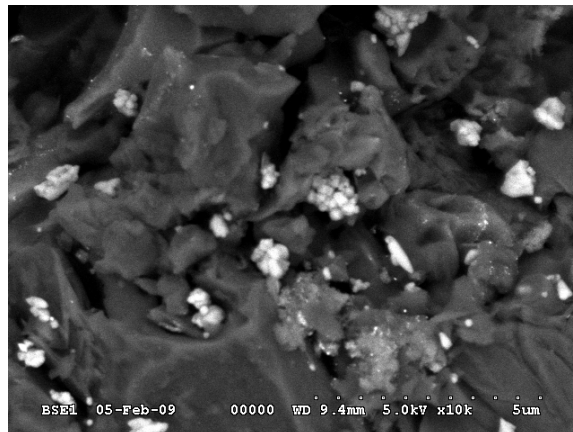
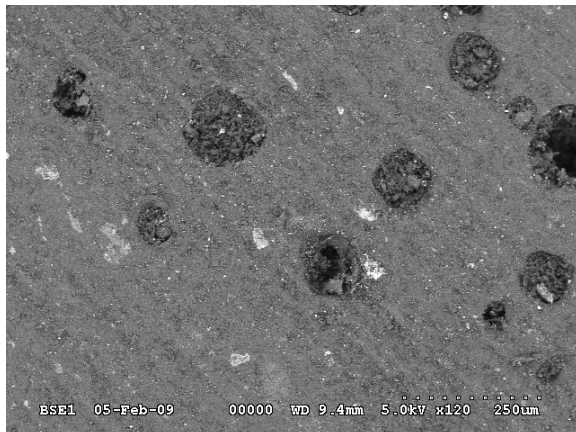
Az aktív szén felületére leválasztott palládiumot elterjedten használják a heterogén- és az elektrokatalízisben egyaránt. Nagyon előnyös formája a finomeloszlású fémnek, mert a hordozó meggátolja a szemcsék összetapadását, és megkönnyíti a monomereleggyel való homogenizálását is. 10% palládiumot tartalmazó palládium-szén katalizátor bekeverésével készítettem kompozit elektródokat.



54. ábra: Acetofenon redukciójának 1-feniletanol hozama és áramhatásfoka az elektród Pd/C tartalma függvényében különböző katódpotenciálokon

A palládiumtartalmú elektródokra alacsonyabb kemoszelektivitás, ugyanakkor magasabb áramhatásfok jellemző, mely a Raney-nikkelhez képest alacsonyabb elektrokatalitikus aktivitással magyarázható. Ennek az oka nem csak az alacsonyabb fémtartalomban keresendő, hanem az eltérő elektrokémiai- és adszorpciós tulajdonságokban is. A Pd/C elektródok alacsonyabb elektrokatalitikus aktivitásáról ketonok redukciója során

Senda és munkatársai is beszámoltak [69]. -2 V-os katódpotenciálon a kemoszelektivitás monoton nő. -2,5 V-on csak enyhe növekedés tapasztalható, magasabb elektródpotenciálokon pedig az 1-feniletanol hozam csökkenő tendenciát követ a feszültség függvényében.



55. ábra: 5% palládium-szenet tartalmazó kompozitok felületéről készült SEM felvételek

A kompozit felületéről készült képen megfigyelhető a palládium jelenlétére utaló világos pontok viszonylag egyenletes eloszlása, illetve helyenként feldúsulása. A tízezerszeres nagyítású elektronmikroszkópos felvételen a palládium részecskék egymáshoz tapadó kis gömbökként láthatóak, melyek szemcsemérete 100 nm körüli.

4.3. Fém-polimer nanokompozitok előállítása és alkalmazása elektroredukció során

A kis szemcseméretű fémek nagy felület/térfogat aránya miatt igen hatékony katalizátorok lehetnek, ezért megvizsgáltam a fém nanorészecskéket tartalmazó kompozitok előállításának lehetőségeit. Kobalt és nikkel nanorészecskéket állítottam elő a kompozitban polimerizáció után, illetve előzetes hőkezeléssel is.

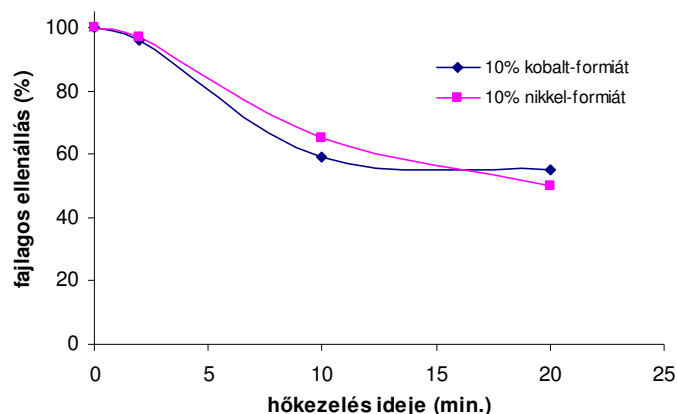
4.3.1. Fém-formiát és fém-akrilát tartalmú kompozitok vizsgálata

Megvizsgáltam fém nanorészecskék kompozitban történő előállításának lehetőségeit. A kompozitok készítése során átmenetifém-formiát- és akrilát sókat alkalmaztam adalékanyagként, melyekből viszonylag alacsony hőmérsékleten nanorészecske képződnek. A frontális polimerizáció a monomerek mólarányától függően kb. 200-250 °C-os hőmérsékleten megy végbe, de a front terjedésének gyorsasága miatt a formiátok hőbomlása sem játszódik le

számottevő mértékben, ezért a polimerek utólagos hőkezelésével próbáltam meg az adalékanyagok hőbomlását előidézni.

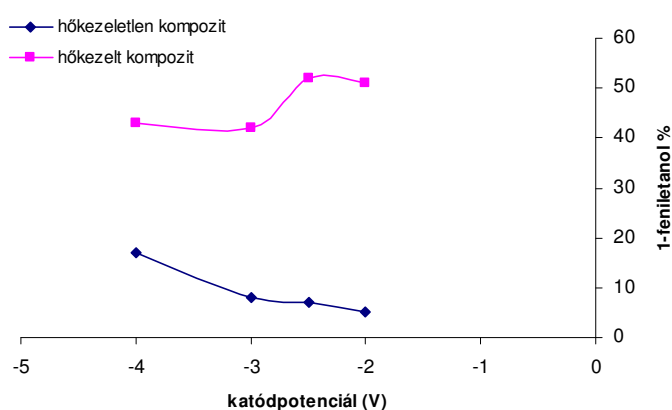
4.3.1.1. Kobalt- és nikkel-formiátot tartalmazó kompozitok hőkezelése

A kobalt- és nikkel-formiát hőbomlása 220 °C-on kezdődik meg, ezért a formiát sókkal adalékolt kompozitokat ezen a hőmérsékleten hőkezelttem. A hőkezelés hatására a kompozitok színe mélyült, és fajlagos ellenállásuk lecsökkent.



56. ábra: Kobalt- és nikkel-formiátot-, illetve 25 % grafitot tartalmazó kompozitok fajlagos ellenállásának százalékos változása 220 °C-os hőkezelés hatására

A formiát sókat tartalmazó kompozitokkal acetofenon elektrodredukcióját végeztem el.



57. ábra: 1-feniletanol hozam 20 percen át 220°C-on hőkezelt és hőkezelés nélküli 10 % nikkel-formiát tartalmú kompozit elektródok esetén

A hőkezelés nélkül felhasznált kompozitok esetén a kemoszelektivitás megegyezik a formiát adalékot nem tartalmazó kompozitokéval, azonban a hőkezelés hatására keletkező elemi fém miatt a feniletanol aránya megnő.

4.3.1.2. Kobalt- és nikkel-akrilát tartalmú kompozitok hőkezelése

Az átmenetifém akrilátok hőbomlása a formiát sóknál magasabb hőmérsékleten megy végbe, ezért az akrilát tartalmú kompozit mintákat 300 °C-ra hevítettem. A hőkezelés után az eredeti szín jelentős sötétedését tapasztaltam, 10 perc alatt a kompozitok teljesen megbarnultak. A színváltozás azonos körülmények között hevített adalékanyag mentes kompozitoknál is megfigyelhető volt.

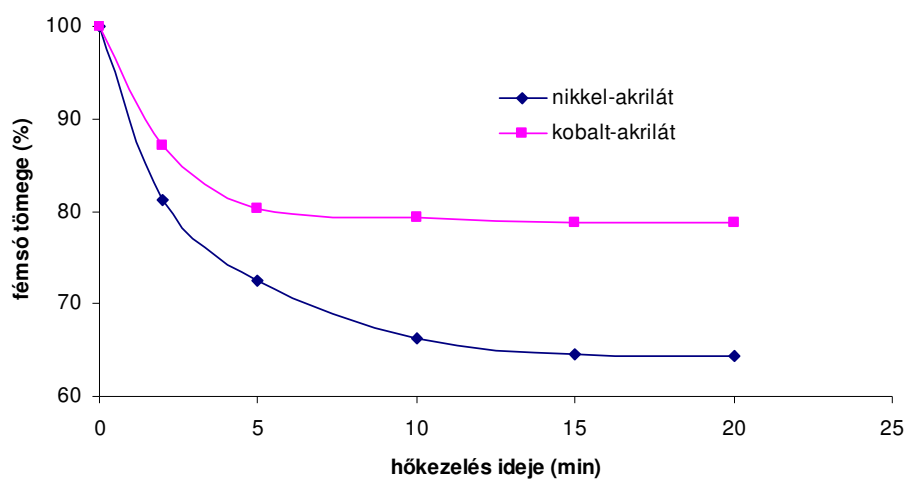


58. ábra: Kompozitok hőkezelése 300 °C-on, balról jobbra: 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 perc hőkezelés
felső sor: AA-TDGMA 1:1 kopolimer
középső sor: 20 % nikkel-akrilát tartalmú kompozit
alsó sor: 20 % kobalt-akrilát tartalmú kompozit

Az adalékanyag mentes kompozitok barnulása a polimer hőbomlására és részleges elszénesedésére utal. Ezt alátámasztja az is, hogy a hőkezelés után a minták infravörös spektruma nem mérhető, ugyanis a keletkezett elemi szén a teljes spektrumtartományban erősen elnyeli az infravörös sugárzást. Az adalékanyagokat is alávettem a fenti hőkezelésnek, és azt tapasztaltam, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között csak a fémsó színe mélyül, szenesedésre utaló színváltozás nem történik.

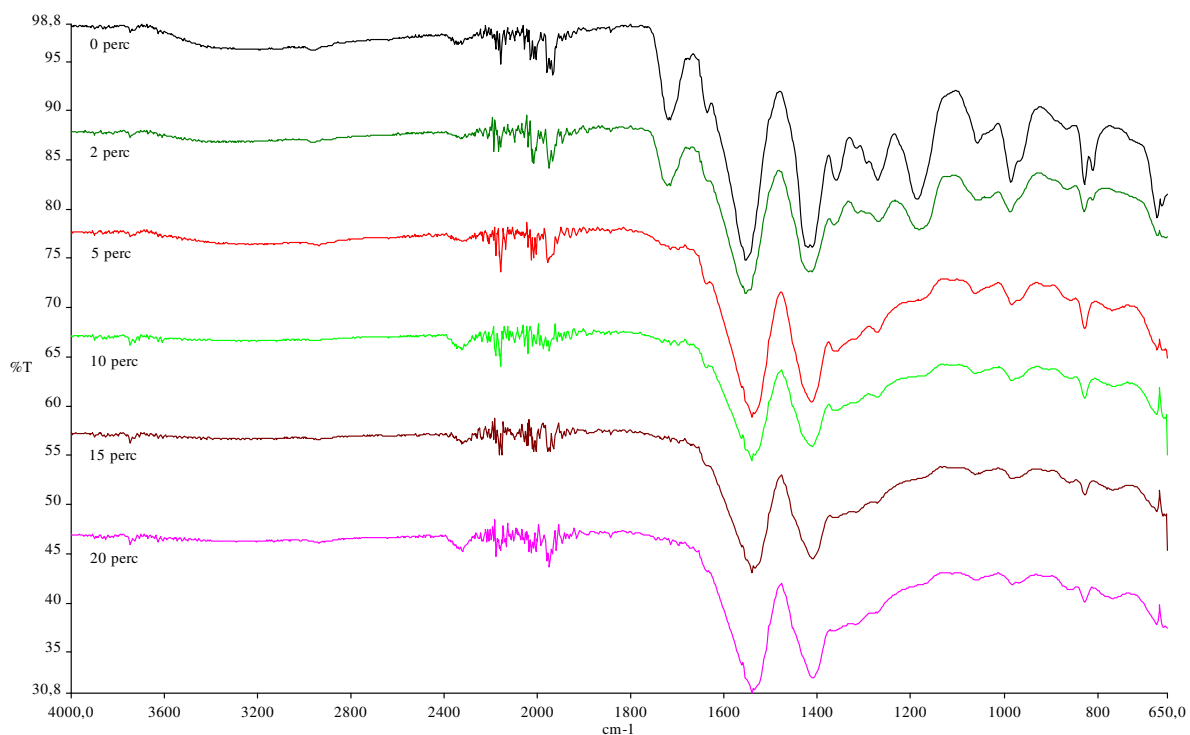


59. ábra: Nikkel-akrilát hőkezelése 300 °C-on, balról jobbra: 0, 2, 5, 10, 15, 20 perc hőkezelés



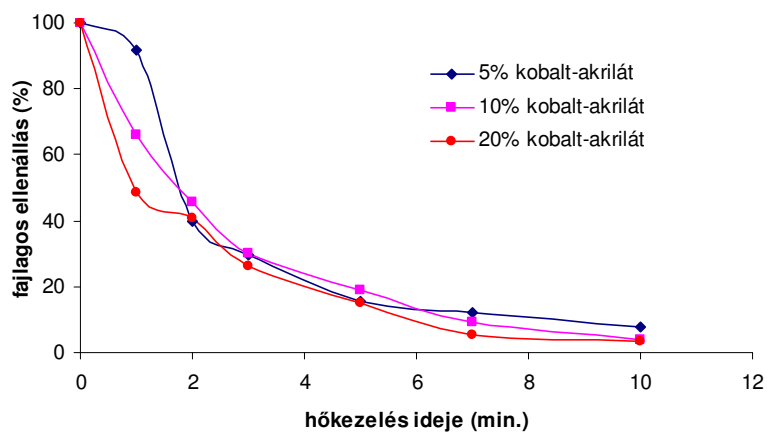
60. ábra: Fémsók százalékos tömegváltozása 300 °C-os hőkezelés hatására

Nikkel- és kobalt-akrilát 300 °C-os hőkezelése során a tömegcsökkenésből látható, hogy 5 perc után már kicsi az akrilátok tömegváltozása, vagyis a tömegcsökkenést okozó anyag már ekkorra eltávozik az anyagból. Ez a só IR-spektrumának megváltozása alapján elsősorban víz és akrilsav lehet, melyet a 3200 cm^{-1} -nél lévő hidroxil-sáv és az 1700 cm^{-1} -es karbonil-sáv fokozatos eltűnése jelez. Ezen kívül jól megfigyelhető az ujjlenyomat tartományban lévő sávok kiszélesedése, mely a szabályos kristályszerkezet felbomlására és a polimerizáció megindulására utal.



61. ábra: Kobalt-akrilát hőkezelésének hatása az anyag IR spektrumára

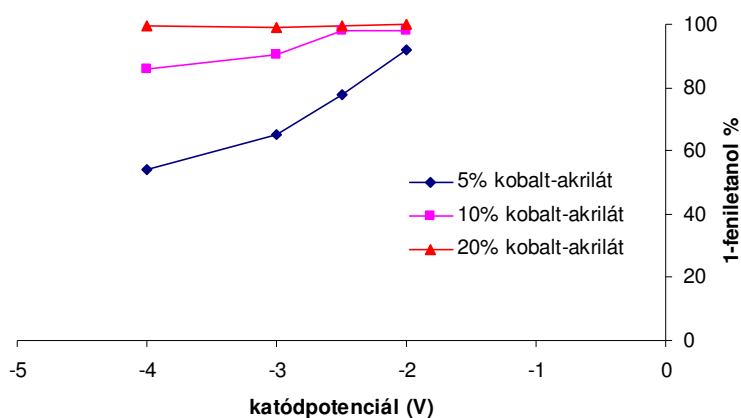
Megvizsgáltam a hőkezelés hatását a fémakrilát tartalmú kompozitok fajlagos ellenállására, és jelentős mértékű ellenállás csökkenést tapasztaltam.



62. ábra: Változó mennyiségű kobalt-akrilátot és 25 % grafitot tartalmazó kompozitok fajlagos ellenállásának változása 300 °C-os hőkezelés hatására

A különböző kobalt-akrilát tartalmú kompozitok ellenállása három perc hőkezelés után mintegy harmadára, tíz perc után kevesebb mint tizedére csökken. A görbék mindhárom kobalt-akrilát tartalom esetén nagyjából együtt futnak, ami arra utal, hogy az ellenállás csökkenése nem függ a jelenlévő fémsó mennyiségétől, így annak valószínűleg katalitikus

hatása van az ellenálláscsökkenést kiváltó folyamatokra. Ezt az is megerősíti, hogy az adalékanyag mentes kompozitok fajlagos ellenállása csak 10%-al csökken a fenti körülmények között. Ugyanezt a mérést különböző nikkel-akrilát tartalmú kompozitokkal is elvégezve azt tapasztaltam, hogy a minták ellenállása ebben az esetben is csökken, de csak az eredeti érték 20%-ára. A hőkezelés hatására történő fajlagos ellenállás csökkenést a polimer láncok hőbomlása, majd a polimer részleges elszenesedése okozhatja. A láncok degradálódását a jelenlévő fémionok katalitikus hatása felgyorsítja. Az ellenállás csökkenése a szintéziselektrodként való alkalmazhatóságot javítja, azonban a kompozit mechanikai tulajdonságai és oldószerekkel szembeni ellenállóképessége leromolhat, ha az anyagot összetartó láncok töredezése megy végbe.

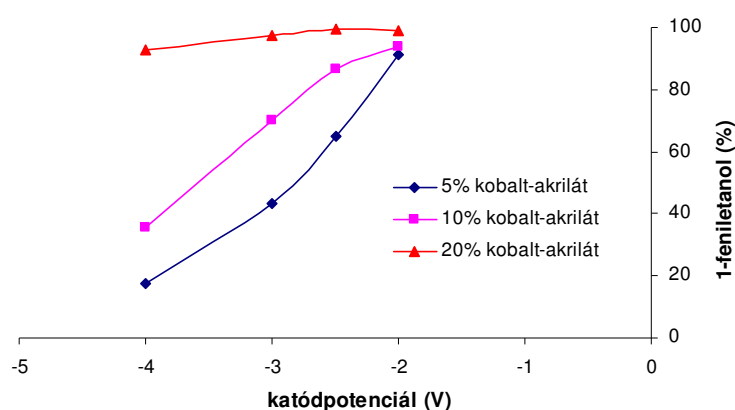


63. ábra: 10 percig 300 °C-on hőkezelt, kobalt-akrilát tartalmú kompozitokkal végzett elektrolízisek kemoszelektivitása

Az akrilát tartalmú kompozitoknál megvizsgáltam a hőkezelés hatását az acetofenon elektroredukciójának termékösszetételére. Az azonos módon hőkezelt, de különböző kobalt-akrilát tartalmú kompozitok kemoszelektivitása függ az adalékanyag mennyiségétől. A kobalttartalom növekedésével növekszik a feniletanol aránya. Több kobaltsóból több nanorészecske keletkezhet, így nagyobb számú katalitikusan aktív hely alakul ki az elektródfelületen. Alacsonyabb kobalt-akrilát tartalomnál a feszültség növekedésével csökken a keletkező 1-feniletanol aránya, mert a vízbontás felgyorsulásával a fejlődő hidrogéngáz megnehezíti az acetofenon adszorpcióját, illetve elősegíti a gyökös köztitermékek eltávolodását az elektródfelülettől, melyek így az oldat belsejében dimerizálva pinakol terméket adnak.

4.3.2. AAPS-t és kobalt-akrilátot tartalmazó kompozitok

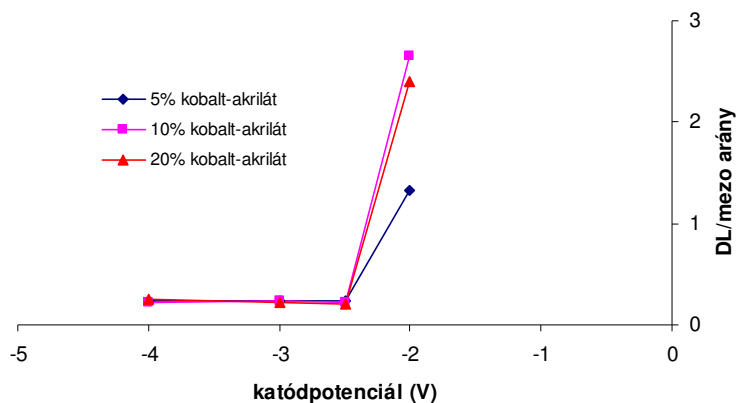
Hőkezelés nélkül, illetve 300°C alatti hőmérsékletű hőkezelés hatására az akrilát sókat tartalmazó kompozitok kemoszelektivitása nem tér el jelentősen az adalékanyag mentes kompozitokétól. 5% AAPS mellett 5-20% kobalt akrilátot is tartalmazó kompozitokkal végezve elektroszintézis kísérleteket, azt tapasztaltam, hogy a kobalt só arányának növelésével nő a feniletanol aránya a termékelegyben a kompozit hőkezelése nélkül is.



64. ábra: Acetofenon redukciójának kemoszelektivitása 5% AAPS-t tartalmazó, változó kobalt-akrilát tartalmú kompozitok esetén

Ebből arra következtethetünk, hogy a kompozitban lévő szulfonsav elősegíti a kobalt-ionok redukcióját az elektrolízis közben, így alakítva ki az elektródban elemi állapotú kobaltot. A fémsó redukciójának elősegítése azzal magyarázható, hogy a szulfonsavak savi erőssége jóval nagyobb, mint a karbonsavaké, így a jelenlévő fém-akrilát és a szulfonsav között cserefolyamat mehet végbe. A keletkező szulfonát sóban a fémion valószínűleg könnyebben redukálható, mivel a szulfonát ionban több atomra delokalizálódhat a negatív töltés, ezáltal ennek kedvezőbb a keletkezése. A jelenlévő szulfonsav miatt a kompozit az ioncserélő membránokhoz (pl: Nafion) hasonló viselkedést is mutathat, vagyis elképzelhető a polimeren keresztüli protontranszport a szulfonsav csoportok közötti protonátmenet segítségével. Ez lehetővé teszi a fémsó redukciója során keletkező ellenionok semlegesítődését. Ezen elektródok előnye a hőkezelt kompozitokhoz képest a jobb mechanikai és oldószerekkel szembeni ellenállóképesség. Mivel nem voltak kitéve magas hőmérsékletnek, nem zajlott le a polimer láncok részleges töredezése. Továbbá működésükben a bifunkciós katalizátorokra hasonlítanak, ugyanis az elemi fém katalitikus hatása mellett a jelenlévő szulfonsav csoportok is befolyásolják az elektroredukciós

folyamatot. Az elektródok diasztereoselektivitásának feszültségfüggése a sav jelenlétében végzett elektrolízisekhez hasonló lefutású görbét ad.

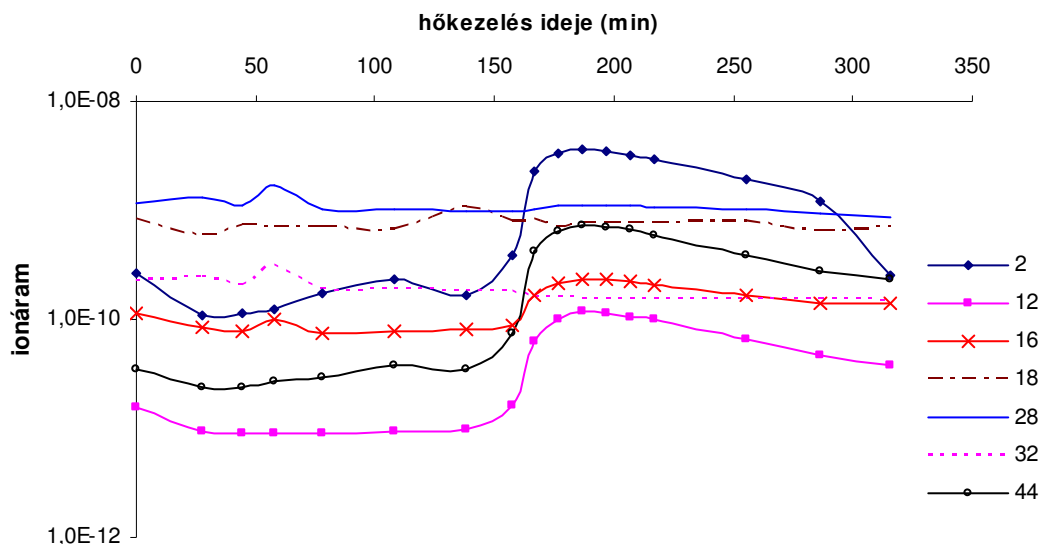


65. ábra: Diasztereoselektivitás feszültségfüggése 5 % AAPS-t és változó mennyiségű kobalt-akrilátot tartalmazó kompozitelektrodokon

A DL-termék arányának megnövekedése a sav jelenlétében végbemenő előzetes protonálódással magyarázható, mely megváltoztatja a dimerizáció során föllépő kölcsönhatásokat.

4.3.3. Fém-polimer nanokompozitok előállítása nanoporok monomerelegyhez keverésével

A kompozitban történő in situ fémelőállítás korlátai miatt megvizsgáltam az előzetesen előállított nanoporok monomerelegyhez keverésével készített kompozitok tulajdonságait. Átmenetifém-formiátok hevítésével nanométeres szemcseméretű fémporokat állítottam elő. A hőbomlást a gázhalmazállapotú melléktermékek mennyiségének tömegspektrometriás mérésével követtem.



66. ábra: Nikkel-formiát hőkezelése során fejlődő gázok tömegspektrometriás követése ($m/z = 2: H_2$; $12: CO_2/CO/CH_4$; $16: CH_4/O_2$; $18: H_2O$; $28: CO$; $32: O_2$; $44: CO_2$)

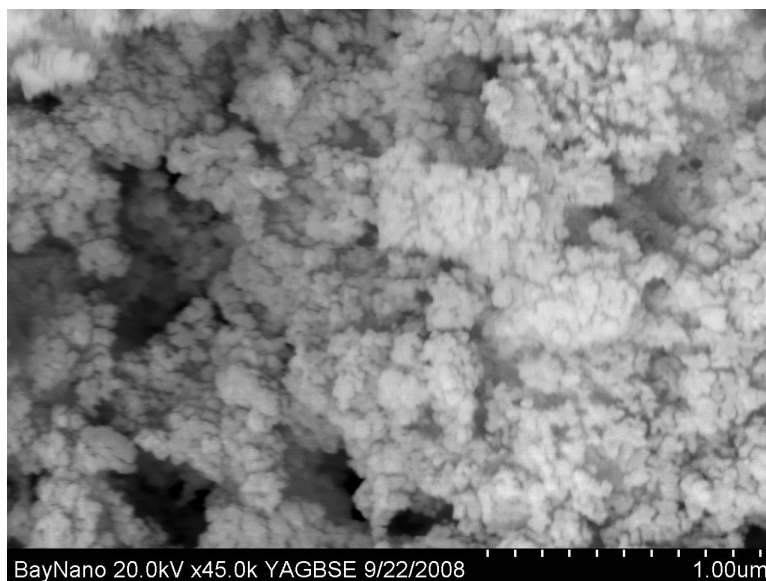
A hőkezelés során alkalmazott hőmérsékletprofil:

0-33 min: 140 °C

35-47 min: 190 °C

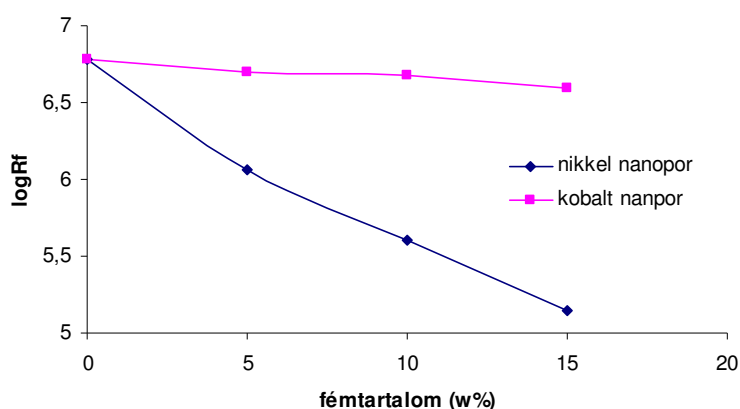
49-316 min: 220 °C

A hőmérséklet már az 50. percre elérte a 220 °C-ot, azonban a nagyobb mennyiségű gázfejlődéssel járó hőbomlás csak a 150. perc után indult meg. Ekkor a formiát só közepéből kiinduló, az egész anyagon néhány másodperc alatt végigterjedő barnulást és heves gázfejlődést tapasztaltam. A fejlődő gázelegy főleg hidrogénből, szén-monoxidból, szén-dioxidból és vízgőzből állt. A gázfejlődés befejeződéséig végzett hőkezelés során kapott fémpor szemcsemérete pásztázó elektronmikroszkópos felvétel alapján 10-20 nm közötti, és ferromágneses tulajdonságú.



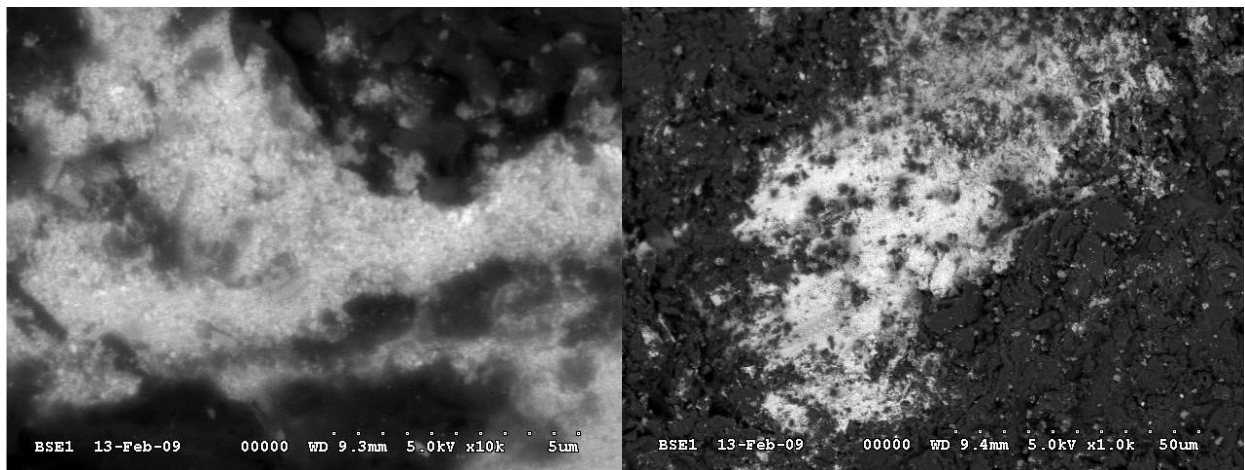
67. ábra: Kobalt nanopor elektronmikroszkópos képe

Az elektronmikroszkópos felvételen megfigyelhető, a nanorészecskék összetapadása. A kapott anyag nagy felülete miatt igen reaktív, piroforos tulajdonságú, ezért előállítását és monomerelegyhez adalékolását oxigénmentes körülmények között hajtottam végre. A nanopor adalékok eltérő mértékben csökkentették a kompozitok fajlagos ellenállását.



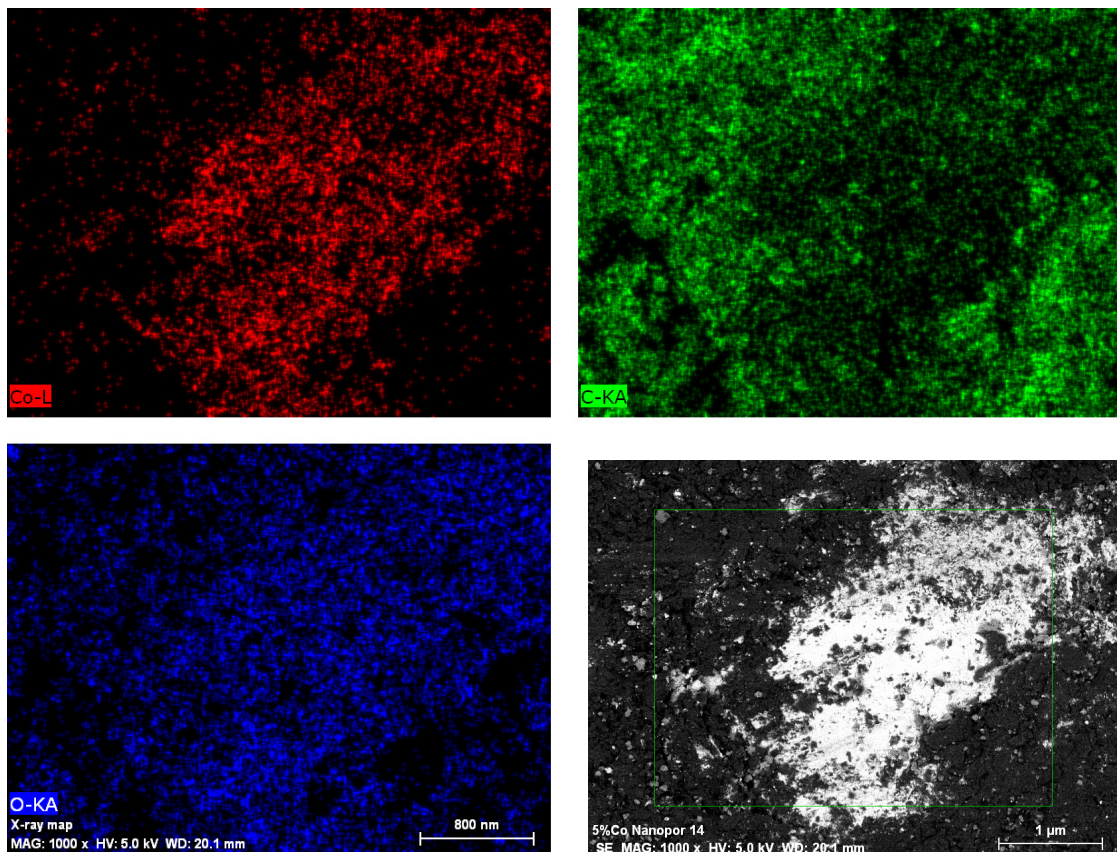
68. ábra: 25 % grafitot és változó mennyiségű nanoport tartalmazó kompozitok fajlagos ellenállásának függése az összetételtől

Ennek legvalószínűbb magyarázata a részecskék eltérő mértékű összetapadása lehet a polimermátrixban, ugyanis a kompozitok vezetőképességét a bennük kialakuló perkolációs utak száma határozza meg, ami jelentősen megnő, ha a vezető részecskék nem véletlenszerűen helyezkednek el a mátrixban, hanem bizonyos részeken nagyobb koncentrációban vannak jelen.



69. ábra: 5 % kobalt nanoport tartalmazó kompozit felületéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

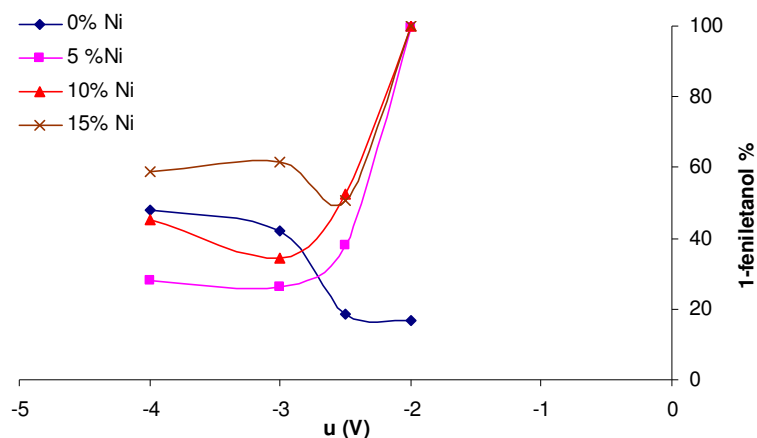
A maximális nagyítással felvett elektronmikroszkópos felvételen megfigyelhető a nanorészecskék 10-20 nm-es szemcsemérete, és a kompozit heterogén szerkezete. A nanorészecskék halmazokban összetapadva helyezkednek el a kompozitban.



70. ábra: 5 % kobalt nanoport tartalmazó kompozit felületéről készült elem térképek, és pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

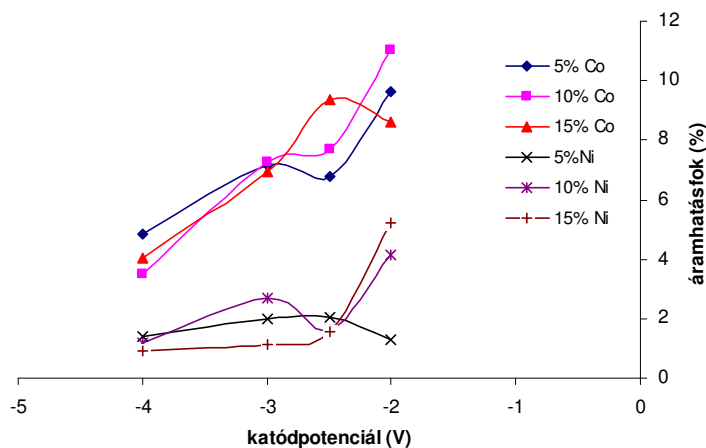
Az elemtérképek a minta felületéről visszaszórt elektronok energiája alapján készültek. Megfigyelhető rajtuk, hogy a szén előfordulása alacsonyabb a kobaltot tartalmazó helyeken, az oxigén pedig kismértékben dúsul, amit a felületen lévő fém oxidációja okozhat.

A nanorészecskéket tartalmazó kompozitokkal végzett elektrolízisek során a kemoszelektivitás lényeges megváltozását tapasztaltam. 2 V-os katódpotenciálon a pinakol termék nem volt kimutatható az elektrolitban. A feszültség növekedésével csökkent a feniletanol aránya, azonban a magasabb nanorészecske tartalmú kompozitok esetén kisebb mértékben.



71. ábra: 1-feniletanol hozam 25 % grafit és különböző nano méretű nikkeltartalmú elektródok esetén, elektrolit: víz-DMF 1:1, 0,3 M LiBr

A kobalt nanoport tartalmazó kompozitok esetén az adalékanyag mennyiségétől és az alkalmazott feszültségtől függetlenül a kemoszelektivitás feniletanolra nézve minden esetben 99 % fölötti volt.



72. ábra: Kobalt- vagy nikkeltartalmazó kompozitok áramhatásfokának változása a feszültség függvényében

A nikkeltartalmú kompozitok alkalmazása során tapasztalt áramhatásfok 2-5 %, míg a kobalt nanoport tartalmazóké 5-10 % közötti. A fentiek alapján a kobalt nanopor tartalmú kompozitok alkalmasabbak 1-feniletanol előállítására, mint a nikkeltartalmúak.

4.4. Reaktív funkciós csoportokat tartalmazó kompozitok vizsgálata és kémiai felületmódosítása

Funkciós polimerek kétféle úton állíthatók elő: a polimer funkcionálizálásával vagy a kívánt csoportot tartalmazó monomer polimerizációjával. A frontális polimerizációval előállítható akrilát alapú kompozitok nem alkalmasak agresszív reagensekkel végzett funkcionálizálásra - például szulfonálásra - mivel a polimerláncokban lévő észtercsoportok ellenállóképessége alacsony, és fölhasadásuk a térhálós szerkezet fölbomlásával jár. Felületi funkciós csoportok kialakítása céljából a frontális polimerizációnál alkalmazott monomerelegyhez olyan adalékanyagokat kevertem, melyek amellet, hogy tartalmazzák a kívánt csoportokat, részt vesznek a polimerizációs reakcióban is. A kompozitok jellemzésére ioncserén- illetve kovalens kötés kialakulásán és hasításán alapuló kémiai módszerekkel határoztam meg a geometriai felületre vonatkoztatott funkciós csoport koncentrációt, majd aminosav származékokat és poliaminosavakat kapcsoltam a felülethez. Az aminosavak megkötődését infravörös spektroszkópiával, és az elreagálatlan funkciós csoportok kémiai úton történő meghatározásával követtem. Ezután megvizsgáltam a felületen megkötött anyagok hatását az elektródon végbemenő elektrokémiai folyamatokra.

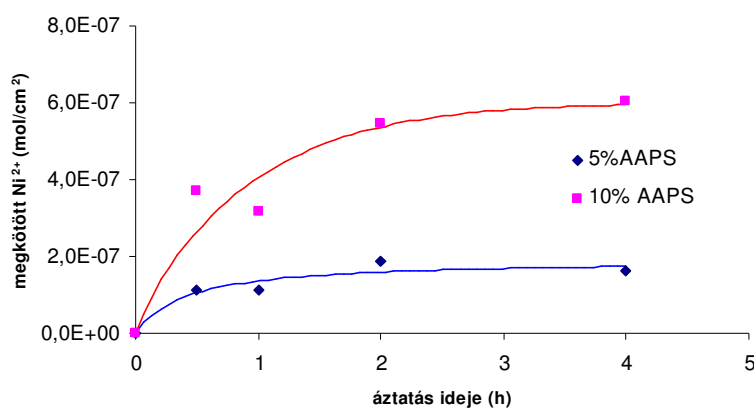
4.4.1. Szulfonsav csoportot tartalmazó kompozitok

4.4.1.1. AAPS tartalmú kompozitok előállítása és ioncserélő tulajdonságainak vizsgálata

2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav (AAPS) monomerelegyhez keverésével szulfonsav csoportokat tartalmazó kompozitokat állítottam elő. A képződő kompozitok kiemelkedően keménynek és szilárdnak bizonyultak, ami a térhálós szerkezetbe beépülő AAPS monomeregységek szulfonsav oldalláncai közötti ionos kölcsönhatásoknak tulajdonítható. Ugyanakkor a készített kompozitok duzzadási tulajdonságai sem romlottak le, jól ellenálltak a vízben való áztatásnak. A felületen található funkciós csoportok erős savként viselkednek, illetve ioncsere folyamatokban vehetnek részt, így lehetővé teszik fémionok

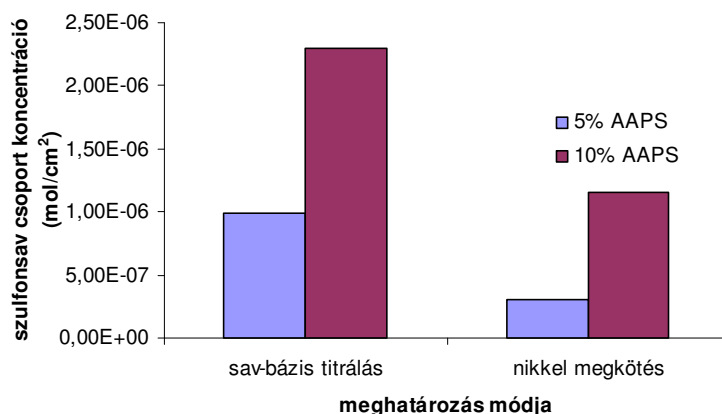
megkötését az elektródfelületen. A kompozitok felületén található funkciós csoport koncentrációt pH-metriás titrálás segítségével határoztam meg. A lassú egyensúlybeállásból adódó mérési hiba elkerülésére visszamérési technikát alkalmaztam. A kompozit mintákat nátrium-hidroxid oldatba áztattam, melynek feleslegét sósavval visszatitráltam. Az 5% AAPS-tartalmú kompozit felületén $9,91 \cdot 10^{-7}$ mol/cm²-nek, a 10% AAPS-t tartalmazón $2,30 \cdot 10^{-6}$ mol/cm² -nek találtam a szulfonsav csoport koncentrációt.

A kompozitok ioncserélő tulajdonságát nikkel-ionok megkötődése során vizsgáltam. Az ioncsere kapacitás meghatározásához Ni²⁺-ionokat tartalmazó oldatban való áztatás után nátrium-klorid oldattal szorítottam le a felületen megkötött nikkel-ionokat. Az így kapott oldatok nikkeltartalmát láng-atomszorpciós módszerrel határoztam meg.



73. ábra: Nikkel- ionok megkötődése AAPS tartalmú kompozitokon

Az ábrán látható, hogy az áztatási idő függvényében telítési görbe szerint változik a megkötött fémion egységnyi geometriai felületre vonatkoztatott mennyisége az 5- és 10% AAPS tartalmú minták esetében.

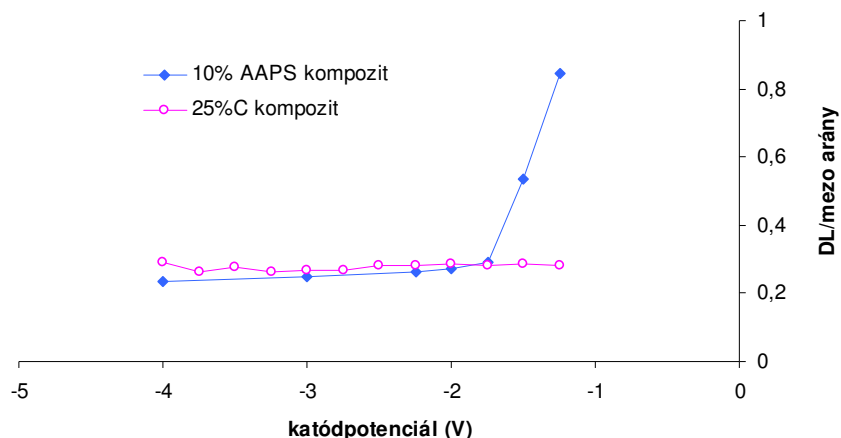


74. ábra: A kétféle módszerrel meghatározott szulfonsav csoport koncentráció összehasonlítása

A nikkel-ionok megkötésével meghatározott szulfonsav csoport koncentráció 30- illetve 50%-a a sav bázis titrálással meghatározott értéknek az 5- illetve 10% AAPS-t tartalmazó kompozitok esetén. A nikkel ionok kétszeres pozitív töltése miatt valószínűleg csak ott tudnak stabilan megkötődni a felületen, ahol két szulfonsav csoporthoz egyszerre kapcsolódhatnak. Számos olyan csoport lehet, melynek közvetlen közelében nincs másik szabad funkciós csoport, vagy a nikkel ion megkötése sztérikusan gátolt.

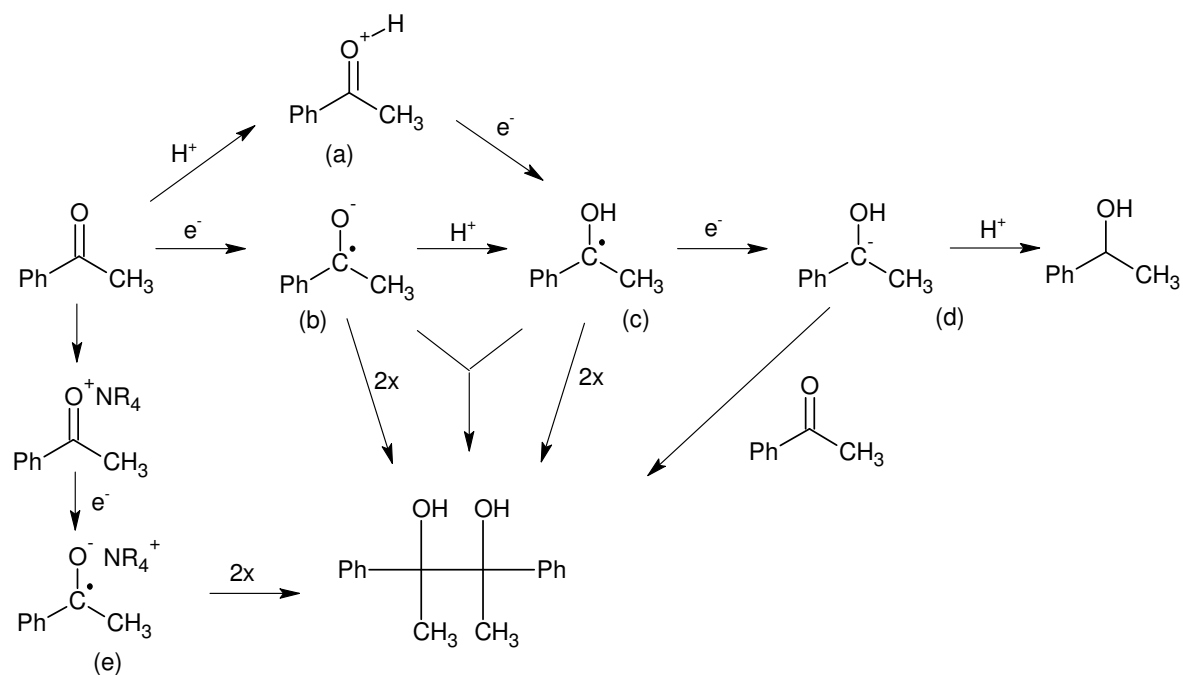
4.4.1.2. AAPS tartalmú kompozit elektródok hatása az acetofenon elektroredukciójának termékösszetételére

Az AAPS tartalmú kompozitok elektrokémiai jellemzésére acetofenon vizes közegű elektroredukcióját végeztem el különböző katódpotenciálokon. Az elektroszintézisek termékösszetételét megvizsgálva azt találtam, hogy az adalékanyag-mentes kompozit elektródoknál tapasztalt – feszültségtől függetlenül – 0,3-as DL/mezo aránnyal szemben ezesetben a diasztereomerek aránya 0,85-ig nő a feszültség csökkenésével.



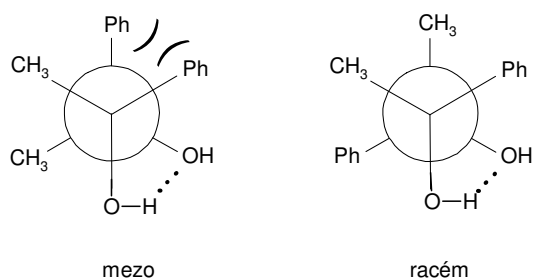
75. ábra: AAPS tartalmú elektródok diasztereoselektivitásának összehasonlítása az adalékanyagmentes kompozit elektróddal a feszültség függvényében

Az adalékanyag-mentes kompozitoknál tapasztalható állandó diasztereoselektivitás oka az, hogy a köztitermékek dimerizációja az elektrolit belsejében játszódik le, és az elektródfelület nincs rá hatással. A diasztereomerek arányát a köztitermékek közötti kölcsönhatások határozzák meg, melyet csak az oldószer és az elektrolit befolyásolhat. A karbonilcsoport redukciója során képződő gyökanion vizes közegben protonálódik, hidroxilcsoportot eredményezve. A hidroxilcsoportok között kialakuló hidrogénkötés csökkenti a dimerizációhoz vezető átmeneti állapot energiáját, így befolyásolja a diasztereomerek arányát. A gyökanion protonfelvétele vizes közegben gyorsan végbemegy, erre a sav jelenléte valószínűleg nincs jelentős hatással. Ennél valószínűbb, hogy a jelenlévő szulfonsav az acetofenont előzetesen protonálja (a), és a redukció ezután megy végbe. Ehhez hasonlóan kvaterner só jelenlétében végzett elektrolíziseknél is megnő a racém/mezo arány – a tetraetil-ammónium kation is koordinálódni képes a karbonilcsoportra (e). A feszültség növelésével az acetofenon redukciója felgyorsul, a redukciót megelőző protonálódás háttérbe szorul, és így kapjuk a savmentes elektrolízisekre jellemző 0,3-as racém/mezo arányt.



76. ábra: acetofenon elektrodredukciójának köztitermékei

A reakció diasztereoselektivitását a dimerizáció lehetséges átmeneti állapotainak energiaviszonya határozza meg. Az előzetes protonálódás miatt megnő az intramolekuláris hidrogénkötés kialakulásának valószínűsége, ezért a racém termék válik kedvezményezetté.

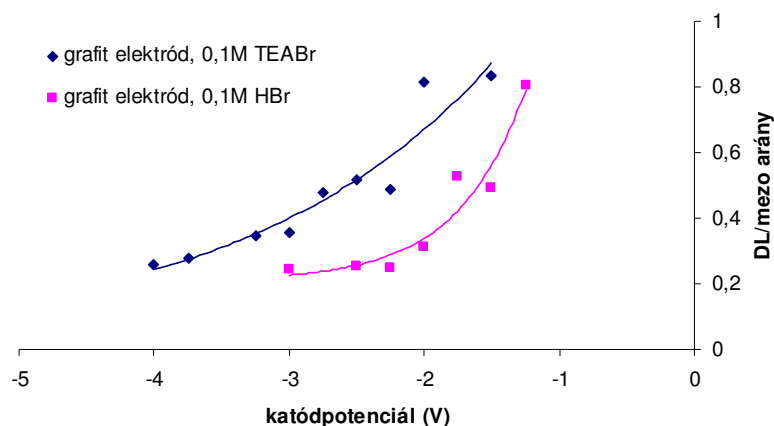


77. ábra: acetofenon dimerizációjának lehetséges átmeneti állapotai

A mezo-termékhez vezető átmeneti állapotban a hidroxilcsoportok közötti intramolekuláris hidrogénkötés kialakulásához a két aromás gyűrűnek fedő állásba kell kerülni, mely magasabb energiájú állapot, mint a DL izomerhez vezető konformáció, ahol a fenilcsoportok távol vannak egymástól. Minnél erősebb a kialakuló hidrogénkötés, annál jelentősebb lehet az energiakülönbség a két átmeneti állapot között.

A fenti elméletet alátámasztja a grafit elektróddal sav-, illetve kvaterner só jelenlétében végzett elektroszintézisek diasztereoselektivitásának feszültségfüggése, mely

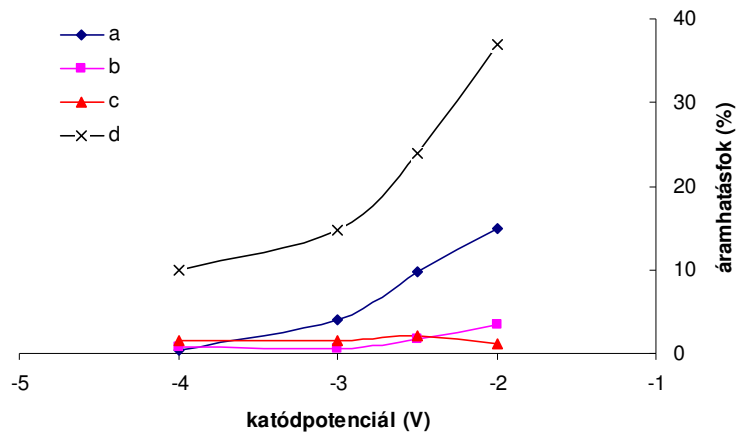
hasonlóan alakul, mint az AAPS tartalmú elektród esetén. Itt szintén megjelenik a protonálódási folyamat hatása a diasztereomerek arányában.



78. ábra: HBr és TEABr hatása a diasztereoselektivitásra grafit elektródon

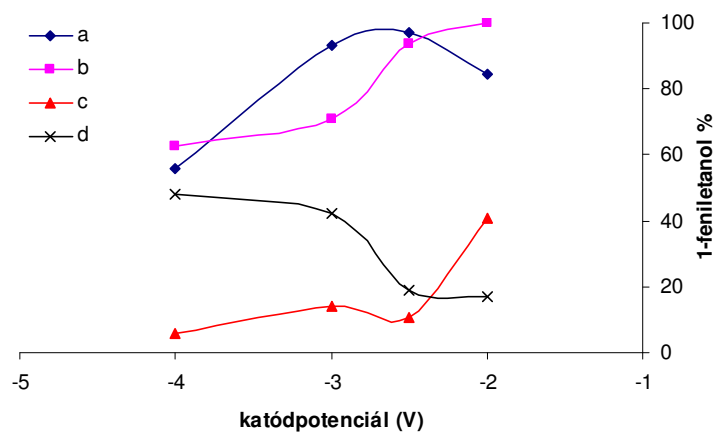
4.4.1.3. Elektroszintézisek nikkelt bevonatú kompozit elektródokkal

Az elektrokatalizátorok alkalmazása során is végbemennek a katalizátor dezaktiválódásához vezető folyamatok. Ezek közül a legjelentősebb az aktív helyek adszorpció által történő blokkolása. Ennek elkerülésére bizonyos esetekben a katalizátor felhasználás közbeni folyamatos regenerálása lehetséges az elektroszintézis alatt végbemenő fémleválasztással. Lain és Pletcher [45] az elektrolitból folyamatosan leválasztott nikkelt elektródbevonatot alkalmazott elektrokatalizátorként az acetofenon redukciója során. Ennek előnye, hogy nem dezaktiválódik, mivel felülete folyamatosan frissül. A kompozitok felületére leválasztott nikkelt bevonatok acetofenon redukciójára gyakorolt hatását különféle elektrolíziskörülmények között vizsgáltam. Az acetofenon elektrolithoz adagolása előtt rövid ideig -1,4 V-os katódpotenciál alkalmazása mellett kevés nikkelt választottam le az elektrolitból, mert a jelenlévő szubsztát adszorpciója miatt gátolja a kristálygócok keletkezését, ezzel megnehezítve a fémleválást. Az elektrolitok pH-ját 2-re állítottam be tömény hidrogén-bromid adalékolásával, a nikkelt-hidroxid csapadék elektrolízis közbeni leválásának elkerülésére.



79. 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 áramhatásfok a különböző kompozitok esetében általában 2 V-on a legmagasabb és a feszültség növekedésével csökken. Ez a jelenség általános jellemzője a vizes közegben lejátszódó elektrolíziseknek, mivel 2 V fölött a vízbontás kerül előtérbe, és a felhasznált töltés jelentős része erre a folyamatra fordítódik.



80. 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

A 25% grafitot tartalmazó AA-TGDMA kompozittal víz-DMF elegyében végzett elektrolízis során az acetofenon redukciója 10-40 % közötti áramhatásfokkal ment végbe, és a termékelegyben a feniletanol aránya 10-60 % közötti volt. Az elektrolithoz 0,01 M koncentrációban nikkel-kloridot adva az áramhatásfok 1-2 %-ra csökkent, de a kemoszелеktivitás értéke nem változott. Abban az esetben, ha az acetofenon hozzáadása előtt a nikkel tartalmú elektrolitból 10 percig -1,4 V-os katódpotenciálón az elektród felületre nikkel választottam le, az áramhatásfok ugyancsak alacsony maradt, de a kemoszелеktivitás 40-100 %-ra növekedett. 5 % AAPS-t tartalmazó kompozitot elektrolízis előtt 1 órán át 0,1 M NiCl_2 oldatba áztatva, majd utána a megkötött nikkel-ionokat redukálva, az elektroredukció áramhatásfoka 1-20 %-ra és a kemoszелеktivitás 60-100 %-ra növekedett. Feltételezhetően a felületen ioncserével megkötődött fémionok elősegítik a gócképződést, és ennek hatására eltérő szerkezetű fémréteg alakul ki a kompozit felületén, mint az AAPS mentes kompoziton. A magasabb áramhatásfok arra utal, hogy az így leválasztott nikkel hatékonyabban katalizálja a feniletanol képződését, mint az AAPS mentes kompozit felületére leválasztott fémbevonat.

4.4.2. Amino- és hidroxilfunkciós kompozitok előállítása

Az elektródokon végbemenő reakciók szelektivitása nem csak az elektród anyagának megváltoztatásával befolyásolható, hanem különféle elektródbevonatok kialakításával is. Ezek elsősorban fém elektród felületén adszorpció segítségével megkötött filmbevonatok, például vezető polimerek vagy poliaminosavak. Az adszorpciós rögzítéssel szemben a kovalensen kötött bevonatok jóval stabilabbak lehetnek, ezért a frontális polimerizáció lehetőségeit kihasználva olyan kompozitokat állítottam elő, melyek felületén reaktív funkciós csoportok helyezkednek el, lehetővé téve különféle anyagok kompozitfelülethez kapcsolását. Felületi funkciós csoportként a hidroxil- és az aminocsoportot választottam, melyekhez a peptidszintézisben alkalmazott reagensek segítségével különféle aminosavak kapcsolhatók, illetve alkalmasak az aminosav anhidridek polimerizációjának kompozitfelületről történő elindítására.

Az adalékolt kompozitok előállítása során első lépésben mindig a referencianyagként is alkalmazott, 25 % grafitot tartalmazó, AA-TGDMA 1:1 összetételű kompozitból indultam ki. Az adott adalékanyagot 5-10 %-os mennyiségben a monomerelegyhez keverve megvizsgálható hatása a polimerizáció kinetikájára és a képződött termék fizikai tulajdonságaira. Az adalékanyagok esetenként megváltoztatják a polimerizációs front

terjedését. Ha a front terjedési sebessége 0,5-1 cm/min alá csökken, a polimerizáció instabillá válik, ami a kompozit szerkezetének inhomogenitásához vezet. Ez leggyakrabban a kompozit felületén kialakuló gyűrűk formájában látható, melyek periodikusan felhalmozódó gázzárványok miatt jelennek meg. Bizonyos esetekben ez odáig fokozódhat, hogy egy-egy ilyen gázzárványnál a kompozit már kis erő hatására is eltörik. Ez a polimerizáció felgyorsításával kerülhető el, amit az iniciátor koncentrációjának növelésével, a reakcióedény falán át történő hőveszteség csökkentésével, illetve erősen exoterm polimerizációhőjű monomer adalékolásával érhetünk el. Az iniciátorkoncentráció növelése azáltal gyorsítja a reakciót, hogy több gyök keletkezésével több polimerlánc növekedését indítja meg, azonban a láncok nagyobb száma miatt hosszúságuk kisebb lesz, így a kompozit mechanikai tulajdonságai leromlanak. Ezen túl a sok láncindításnak az a veszélye is megvan, hogy gyorsabban hőfelszabaduláshoz vezet, ami miatt hőtorlódás alakul ki a reakcióelegyen. A magasabb hőmérsékleten végbemenő mellékreakciók során gáz halmazállapotú melléktermékek is keletkeznek, melyek az iniciátorból keletkező gázzal együtt a reakcióedény felrobbanásához vezetnek. Ez akár az AIBN mennyiségének a szokásos 1%-ról 3-4%-ra növelésekor is megtörténhet, ezért az optimálások során 2%-nál több iniciátort nem alkalmaztam. A polimerizációs front stabilizálására jól használható módszer az edény falán át történő hőveszteség csökkentése, melyet a monomerelegyet tartalmazó kémcső légtermosztátba helyezésével érhetünk el. A levegővel néhány percig előmelegített monomerelegyen az egyébként megszakadó polimerizációs front is végigvezethető a kémcső teljes hosszán. Ha a polimerizáció légtermosztátban sem megy végbe, a monomerelegy polimerizációs hőjének növelésével lehet a frontot stabilizálni. Ezt az AA/TGDMa mólarány növelésével és N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAA) adalékolásával végeztem.

4.4.2.1. Allilamin tartalmú kompozitok előállítása frontális polimerizációval

1% AIBN tartalmú AA-TGDMa 1:1 monomerelegyhez 5% allilamint adalékolva megkísértem a monomerelegy frontális polimerizációját. Az allilamin alacsony forráspontja (53 °C) miatt a polimerizáció 200-250 °C-os hőmérsékletén erősen párolog, gőzei nagy buborékok képződését okozzák, melyek a hígán folyós reakciózónában felszállva összegyűlnek a szilárd polimer alatt, ezáltal elválasztják azt a reakciózónától, megszakítva a front terjedését. Mivel a tapasztalt jelenség általában a polimerizációt elindító hőforrástól 1-2 centiméteren belül történt meg, amellett, hogy a hőközlésre alkalmazott forrasztópákán szilárd, kis méretű buborékokat tartalmazó térhálós polimer keletkezett, arra lehet

következtetni, hogy magát a polimerizációs reakciót nem gátolja az allilamin adalék, és magasabb hőmérsékleten, gyorsabb frontterjedés mellett allilamin jelenlétében is készíthető egységes termék. A monomerelegy reaktivitásának növelésére megnöveltem az AA/TGDMA mólarányt, majd MBAA-ot is adalékoltam a keverékhez. Időnként még így is előfordult a frontterjedés megszakadása, ezért a kompozitok előállítását 40 °C-os légtermosztátban végeztem. Ezzel a módszerrel többféle összetételű allilamin tartalmú kompozitot állítottam elő, melyek oldószerekkel szembeni ellenállóképességét szobahőmérsékleten végzett duzzadásvizsgálatok segítségével hasonlítottam össze. Az allilamin tartalmú kompozitok polimerizációs- és duzzadási tulajdonságok alapján optimalizált összetétele:

- AA:TGDMA:MBAA 1:1:2 mólarányban
- 5 % allilamin
- 1 % AIBN iniciátor

Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatához grafitmentes mintákat készítettem, míg az elektródként használt kompozitok 25% grafitot is tartalmaztak.

4.4.2.2. Hidroxilfunkciós kompozitok előállítása frontális polimerizációval

Hidroxilfunkciós kompozitok összetételének optimalizációját is a fent ismertetett séma alkalmazásával kezdtem meg. Elsőként 2-hidroxietyl-metakrilátot (HEMA), majd pentaeritrit-triakrilátot (PENTA) adalékoltam az AA-TGDMA monomerelegyhez, azonban az így kapott kompozitok oldószerekkel szemben mutatott ellenállóképessége nem volt megfelelő. A vizsgált oldószerekben (aceton, tetrahidrofurán, diklórmétán, dimetil-formamid) néhány óra alatt szétestek. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a hidroxilfunkciós polimerek inkompatibilisek az akrilamidból és TGDMA-ból képződő polimerrel. Nem alakult ki egységes térhálós szerkezet, így az oldószerfelvétel hatására a kompozitok egyes részei megduzzadtak, és szétrepesztették a ridegebb részeket. Ennek elkerülésére HEMA és PENTA elegyét polimerizáltam, mely megfelelő ellenállóképességű, (az alkalmazott oldószereknek több mint 1 hónapig ellenálló) térhálós polimert eredményezett.

Az alkohollal adalékolt kompozitok optimalizált összetétele:

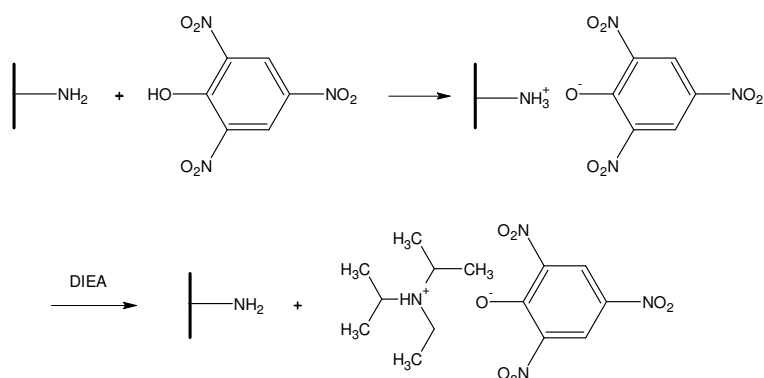
- HEMA-PENTA 1:1 mólarányban
- 1 % AIBN iniciátor

Az alkalmazott monomerek folyékony halmazállapotúak, ezért a keletkezett polimer buborékosabb, mint a szilárd monomert is tartalmazó kompozitok, azonban ezt a vezető

kompozitok készítése során adalékolt grafit jelentősen lecsökkentette, így a kompozitok alkalmassá váltak elektródként való felhasználásra.

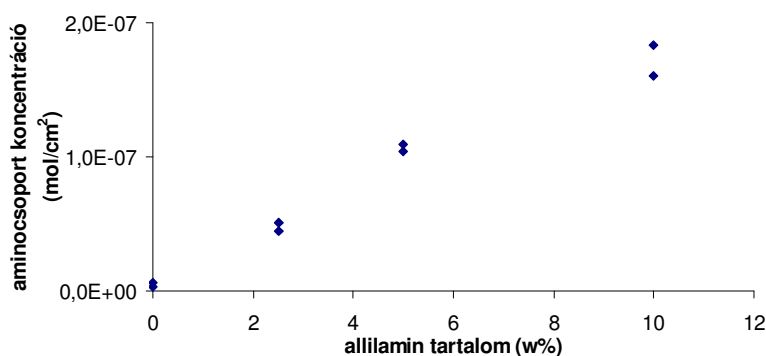
4.4.2.3. Aminocsoportok meghatározása pikrinsav megkötésével

A felületmódosítási kísérletek során használt allilamin tartalmú kompozitok felületi aminocsoport koncentrációjának meghatározását pikrinsav megkötésével végeztem el.



80. ábra: Pikrát só kialakítása a kompozit felületén, és hasítása DIEA segítségével

Az eljárás során a kompozitokat tömény pikrinsav oldatba áztattam, melyek felületén pikrát só alakult ki. Ezt diizopropil-etilamin oldattal leSORÍTVÁ, fotometriásan meghatároztam a kompozit aminocsoportjai által megkötött pikrinsav mennyiségét. Ebből, a geometriai felület ismeretében számítottam az egységnyi felületre vonatkoztatott aminocsoport koncentrációt.

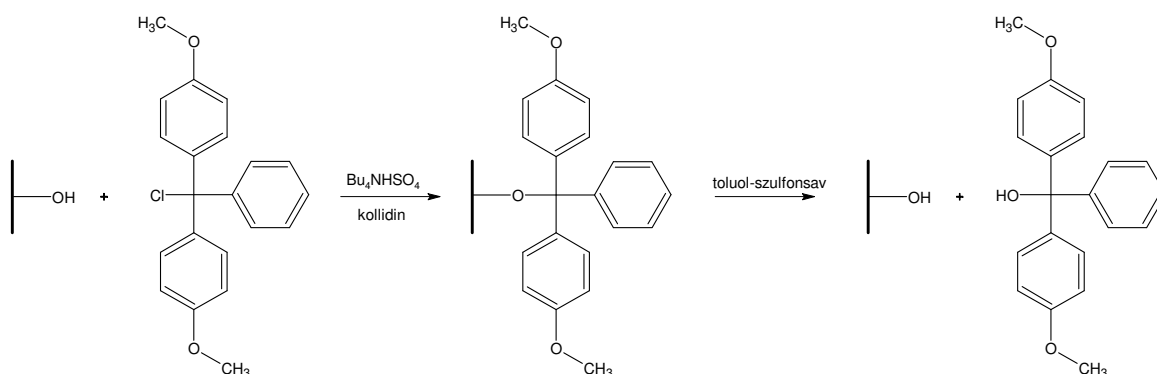


81. ábra: Pikrát megkötéssel meghatározott aminocsoport koncentráció az allilamin tartalom függvényében

A pikrinsavas aminocsoport meghatározás alapján az 5% allilamin tartalmú kompozit $1,07 \cdot 10^{-7}$ mol/cm² aminocsoportot tartalmaz. A további kísérletek során ezt a kompozitot használtam.

4.4.2.4. Hidroxilcsoportok meghatározása 4,4'-dimetoxi-tritilkloriddal

A kompozitok felületén lévő hidroxilcsoportok mennyiségét 4,4'-dimetoxi-tritilklorid segítségével határoztam meg, amely alkohollal reagálva éterkötést alakít ki. A reakció teljessé tételére az oldathoz bázisként kollidint, felgyorsítására pedig kvaterner sót adtam. A felületen kialakuló tritil-étert savval hasítottam, és fotometriásan mértem. A PENTA-HEMA 1:1 összetételű kompozitokon a felületi hidroxilcsoport koncentráció $4,71 \cdot 10^{-8}$ mol/cm²-nek adódott.



82. ábra: Tritil-éter kialakítása a kompozit felületén, és hasítása savval

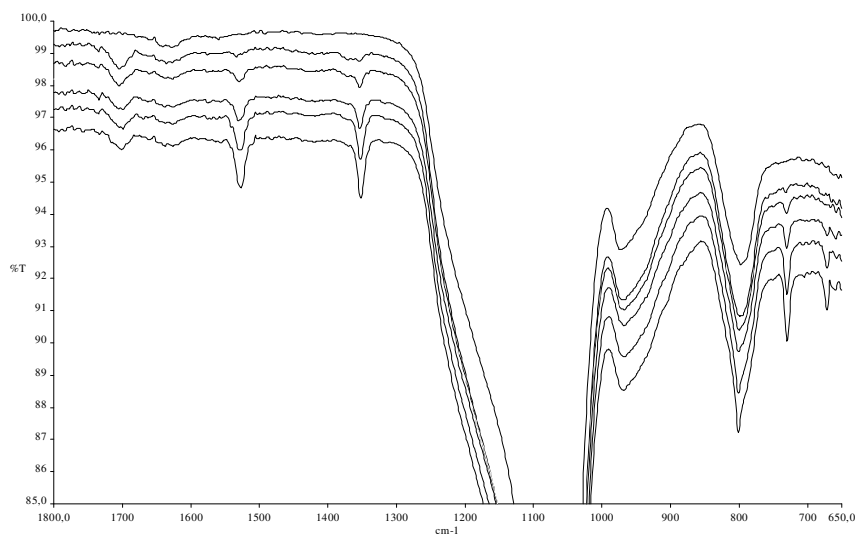
4.4.3. Szerves anyagok azonosítása és mennyiségi meghatározása szilárd hordozó felületén

Az infravörös spektroszkópia jól alkalmazható szerves anyagok azonosítására, megfelelő mérés technika alkalmazásával akár szilárd hordozó felületén is. Az ATR technika szilárd és folyadék halmazállapotú minták infravörös spektrumának felvételére alkalmas. A spektrum a minta felületének néhány mikrométeres rétegében történő fényelnyelés során keletkezik, ezért elsősorban felületvizsgálati módszer. A fényút - a minta optikai tulajdonságaitól függően, adott hullámszám tartományban - állandó, ezért a spektrum intenzitása függ a jelenlévő infraaktív anyag mennyiségétől, azonban mennyiségi meghatározásra viszonylag ritkán használják a kalibráció nehézsége miatt. Különbö-

anyagok és hordozók felhasználásával megvizsgáltam a az azonosíthatóság kritériumait és a külső kalibráció alkalmazhatóságát.

Harminchét szilikagélre és alumínium-oxidra felvitt aromás aldehidet és karbonsavat vizsgáltam meg IR spektrum alapján való azonosíthatóságuk szempontjából. Azt tapasztaltam, hogy a spektrum használhatósága nagymértékben függ az anyag IR aktivitásától. Alacsony IR aktivitású anyagok esetén csak 100 mikrogramm fölötti mintamennyiségnél azonosíthatóak a jellemző sávok. A legtöbb spektrumon 5-6 jellemző sáv általában megjelenik, és helyzetükkevössé tér el a tiszta anyag spektrumán találhatóktól. Erősen elnyelő anyagoknál 8-12 karakterisztikus sáv is megfigyelehető. Azok a vegyületek azonosíthatók vékonyrétegről felvett spektrumuk alapján, melyek tiszta állapotban rögzített spektrumán a legintenzívebb sávok magassága 0,7-0,8-as abszorbancia érték fölötti.

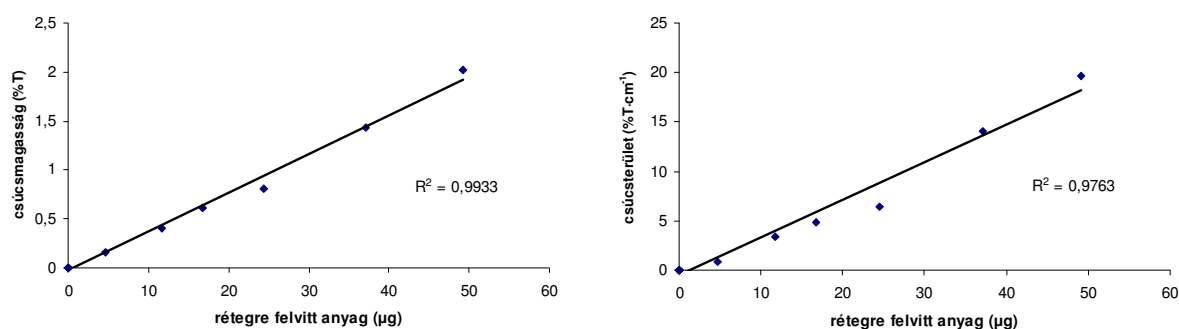
Egyes anyagokat növekvő mennyiségben fölcsoportosítva meghatároztam a kimutatási és azonosítási határokat. Nitrotoluol izomerekre a kimutatási határ 10 µg-nak adódott, azonban az egyes izomereket csak 25 µg fölötti mintamennyiségnél lehetett megbízhatóan megkülönböztetni.



83. ábra: növekvő mennyiségben szilikagél rétegre felvitt 3-nitrotoluol ATR spektruma (háttér, 12, 17, 25, 37 és 49 µg anyag)

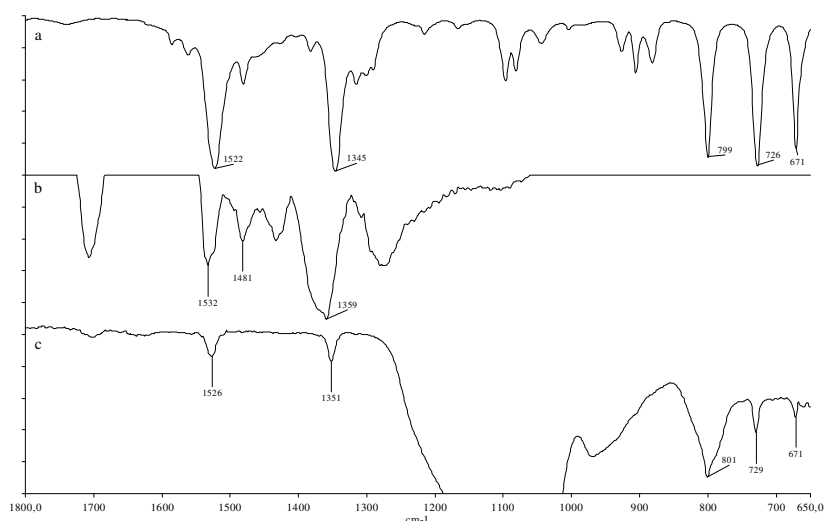
A magas kimutatási- és azonosítási határ oka, hogy a rétegre felvitt anyag jelentős része detektálatlan marad, mivel az infravörös sugárzás behatolása az anyagba mindössze 6 µm, míg a szokásosan használt szilikagél rétegek vastagsága 150 µm. Szilárd halmazállapotú szerves anyagok esetén általában gyengébb minőségű spektrumokat kaptam, mint a hasonló IR aktivitású folyadékoknál. Ennek valószínűleg az lehet az oka, hogy a folyadékok az eluens elpárolgása után a hordozó szemcséit egyenletesen befedik, és így jól érintkeznek az ATR

kristállyal, szemben a szilárd anyagokkal, melyek kristályai a szilikagél szemcsék között alakulnak ki. Ez a hatás akár egy nagyságrenddel is megnövelheti a szilárd anyagok kimutatási határát. Az általam vizsgált anyagok közül például a 3-nitrotoluol esetén a 729 cm^{-1} -es aromás vázrezgési sáv területe és csúcsmagassága is egyenesen arányos a rétegre felvitt minta mennyiségével.



84. ábra: 729 cm^{-1} -es aromás vázrezgési sáv magasságának és területének függése a szilikagél rétegre felvitt 3-nitrotoluol mennyiségétől

Ezek alapján az ATR spektrum nem csak az anyagok azonosítására, hanem mennyiségi meghatározására is alkalmazható külső kalibráció segítségével. A vizsgálataim során talált magas kimutatási határok miatt az ATR módszer nem válthatja ki a diffúz reflexiós (DRIFT) méréstechnikát vékonyrétegen elválasztott anyagok rutinszerű analízise során, azonban bizonyos esetekben előnyös lehet, hogy rétegről felvett ATR spektrumok kevésbé térnek el a tiszta anyagok spektrumaitól (85. ábra), így a vegyületek azonosítása könnyebb, nincs szükség saját spektrumkönyvtár készítésére.

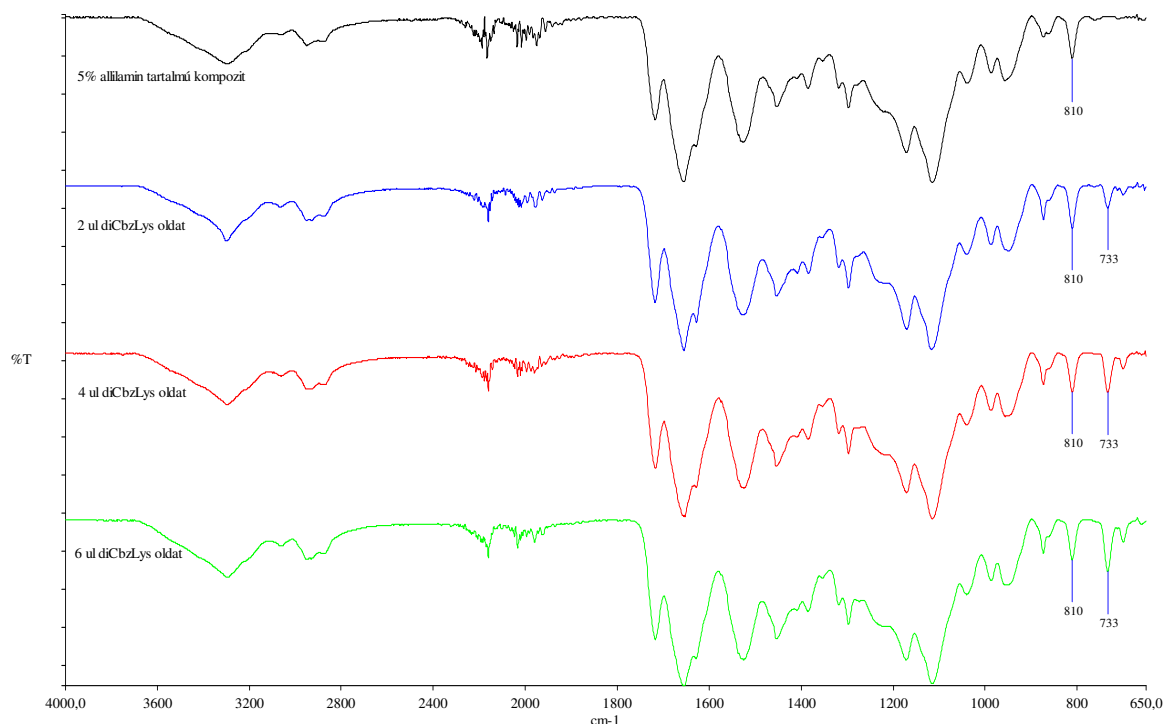


85. ábra: 3-nitrotoluol IR spektruma különböző felvételi körülmények között, a: tiszta folyadék ATR spektruma, b: diffúz reflexiós spektrum szilikagél rétegen, c: ATR spektrum szilikagél rétegen

4.4.4. Funkciós kompozitok kémiai felületmódosítása N,N'-dikarbobenzoxi-L-lizin-nel

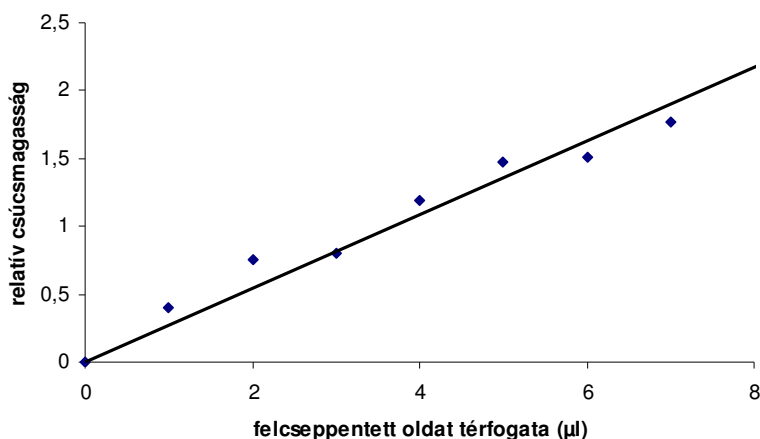
N,N'-dikarbobenzoxi-L-lizin (diCbzLys) kompozitfelületen való megkötésére az amid- és észterkötések kialakítása során széles körben alkalmazott diciklohexil-karbodiimidet (DCC) használtam 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) katalizátor jelenlétében, száraz diklór-metánban. A kapcsolás követését infravörös spektroszkópiával, ATR módszer segítségével végeztem. Az elektródként felhasznált kompozitok 25% grafitot tartalmaznak, azonban a felületmódosítási körülmények optimalizálására grafitmentes kompozit mintákat használtam.

A felületen megkötött diCbzLys mennyiségi meghatározásához ismert mennyiségű aminosav oldatának kompozitfelületre juttatásával, és az oldat bepárlásával készítettem kalibrációs egyenest. diCbzLys 0,22 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ koncentrációjú diklórmetános oldatát allilamin tartalmú kompozit lecsiszolt felületére cseppentettem fel gázkromatográfiás fecskendővel. A felvitt oldatot levegőn bepároltam, és felvettem az aminosav filmmel beborított felület IR spektrumát. A spektrumokon megfigyelhető, hogy a 810 cm^{-1} -es polimer sáv intenzitása nem változik, a 733 cm^{-1} -nél megjelenő aromás sáv intenzitása pedig nő a felvitt oldattérfogat növelésével.



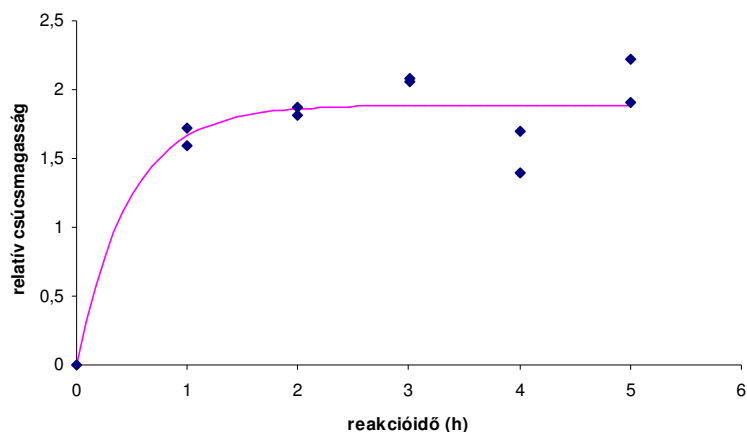
86. ábra: 5 % allilamin tartalmú kompozit felületére felvitt N,N'-dikarbobenzoxi-L-lizin hatása a polimer IR-spektrumára

A kompozit minta és az ATR gyémánt illeszkedése nagymértékben befolyásolja a spektrum intenzitását, ezért összehasonlítható eredményeket csak belső standard módszerrel kaphatunk. Belső standardként a polimerre jellemző 810 cm^{-1} -es sávot választottam, és az egyes spektrumok esetén a 733 cm^{-1} -es aromás sáv magasságát a 810 cm^{-1} -es sáv magasságával osztva relatív sávintenzitásokat számítottam. Ezek az aminosav mennyiségének függvényében ábrázolva egyenest adnak.



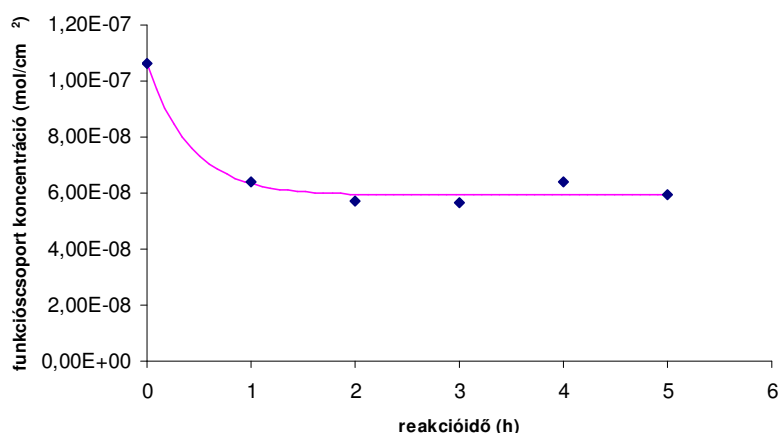
87. ábra: Kalibrációs egyenes a kompozit felületen lévő diCbzLys mennyiségének meghatározására, $733/810\text{ cm}^{-1}$ -es sávok aránya a kompozitra felcseppentett aminosav oldat térfogatának függvényében

Az 5 % allilamin tartalmú kompozitok felületmódosítását 10 mg/ml koncentrációjú diCbzLys-t és ezzel ekvimoláris mennyiségben jelenlévő DCC-t és DMAP-t tartalmazó diklórmetános oldatban való kevertetéssel végeztem el. Az oldatból óránként kivett mintákat alapos diklórmetános öblítés után ATR-el mértem. A kompozitok IR-spektrumain található 733 cm^{-1} -es aromás vázrezgési sáv relatív intenzitását az idő függvényében ábrázolva telítési görbét kaptam.



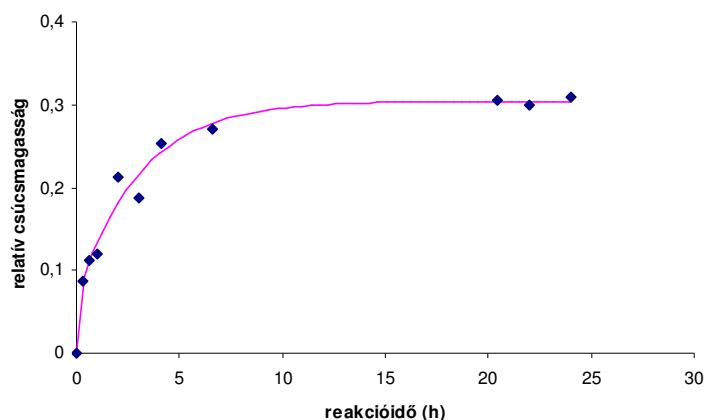
88. ábra: 733/810 cm^{-1} -es csúcsok aránya 5% allilamin tartalmú kompozit diCbzLys-el való kezelése során

A kalibrációs egyenesről visszakeresve a kompozit felületén maximálisan megkötött diCbzLys koncentrációja $5,64 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ -nek adódott. Az infravörös spektroszkópiás mérést követően meghatároztam a kompozitok felületi aminos csoport koncentrációját is, mely csökkenő tendenciát mutatott.



89. ábra: 5 % allilamin tartalmú kompozit felületi aminos csoport koncentrációjának csökkenése diCbzLys oldattal való kezelés hatására fotometriás mérés alapján

A felületmódosítás hatására a kezdeti $1,07 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ -es aminos csoport koncentráció $5,92 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ -re csökkent. A két érték különbsége adja az elreagált aminos csoport koncentrációt, $4,78 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ -t. Ez körülbelül a funkciós csoportok felének felel meg, és jó egyezést mutat az IR mérések $5,64 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ -es diCbzLys koncentráció eredményével. Hidroxilfunkciós kompozitokkal elvégezve a fenti felületmódosítási kísérletet, az aminosav lassabb megkötődését tapasztaltam.



90. ábra: 733/1715 cm^{-1} -es csúcsok aránya PENTA-HEMA 1:1 összetételű kompozit diCbzLys-el való kezelése során

A kompozit infravörös spektrumán nem található a lizin aromás védőcsoportjának vázrezgési sávjához közel elhelyezkedő polimer sáv, melyet belső standardként használhattam volna, ezért a 733 cm^{-1} -es sáv intenzitását az 1715 cm^{-1} -es észter karbonil sávra vonatkoztatva ábrázoltam. A karbonil sáv nagy intenzitása miatt a relatív csúcsmagasság értékek jóval kisebbek, mint az aminosavak esetén, azonban valójában közel azonos mennyiségű aminosav jelenlétének felelnek meg. Az aminosavak kompozitoknál végzett külső kalibrációhoz hasonlóan elkészített kalibrációs egyenes segítségével itt is meghatároztam a maximálisan megkötött aminosav koncentrációját, mely $3,02 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ diCbzLys-nek adódott. A felületi hidroxilcsoport koncentráció PENTA-HEMA 1:1 összetételű kompozitminta esetén 3 óra reakcióidő alatt $4,71 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ -ről $1,54 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ -re csökkent. Ez a funkciók csoportok kétharmadának elreagálását jelenti.

4. táblázat: a különféle módszerekkel meghatározott funkciók csoport koncentrációk összehasonlítása

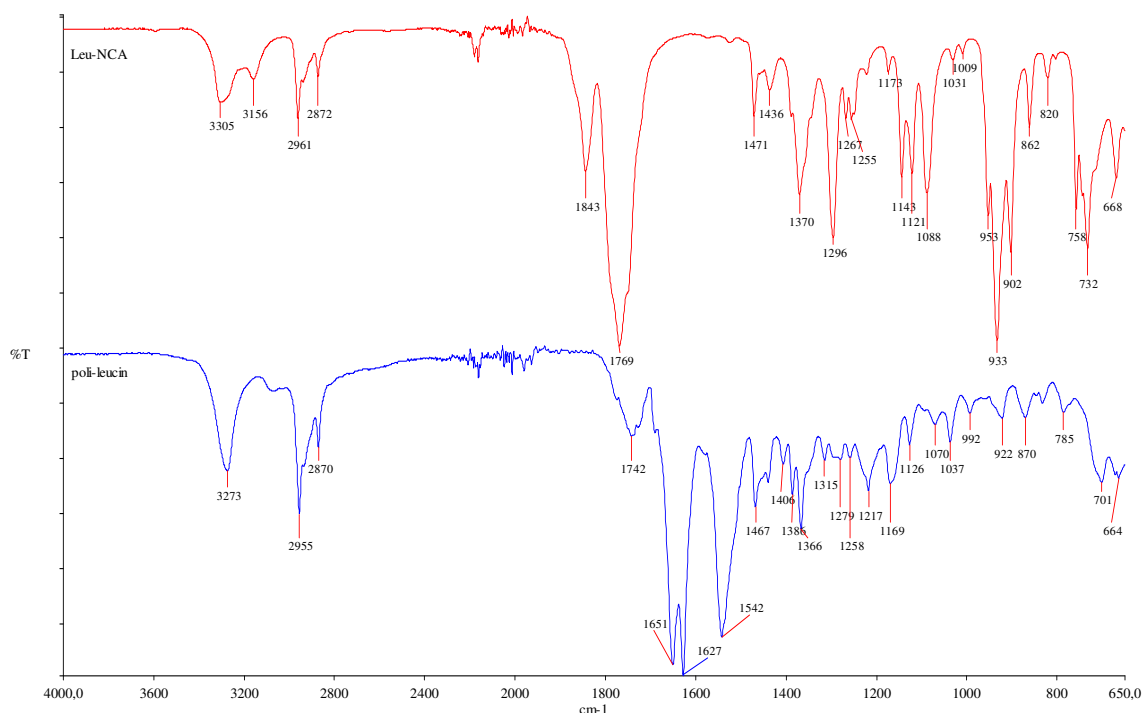
Kompozit	funkciók csoport koncentráció (fotometriás mérés) (mol/cm^2)			megkötött aminosav koncentráció (IR mérés) (mol/cm^2)
	módosítás előtt	módosítás után	elreagált	
5 % allilamin, AA-TGDMA 1:1	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$	$4,78 \cdot 10^{-8}$	$5,64 \cdot 10^{-8}$
PENTA-HEMA 1:1	$4,71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

4.4.2.7. Acetofenon elektroredukciója diCbzLys-el felületmódosított kompozit elektródokon

A hidroxil- illetve aminofunkciós kompozitok felületéhez kötött diCbzLys nem befolyásolta az elektródokkal végzett elektroszintézisek termékösszetételét, és nem okozott differenciálódást a képződő enantiomerek között. Ennek valószínűleg a kompozitok heterogén szerkezete lehet az oka, mivel az a reaktív funkciós csoportokat tartalmazó polimer felületekből, és szabad grafitfelületekből áll. A funkciós csoportokhoz kötődő aminosavak csak ott befolyásolhatják az elektrokémiai folyamatot, ahol a felülethez kapcsolódnak, vagyis ha a szubsztrát adszorpciója és a töltésátmenet a közelükben megy végbe. Azonban az elektródfelszín jelentős részét módosítatlan grafit szemcsék alkotják, melyek felületén végbemenő folyamatokra a kis molekuláknak nem lehet hatása.

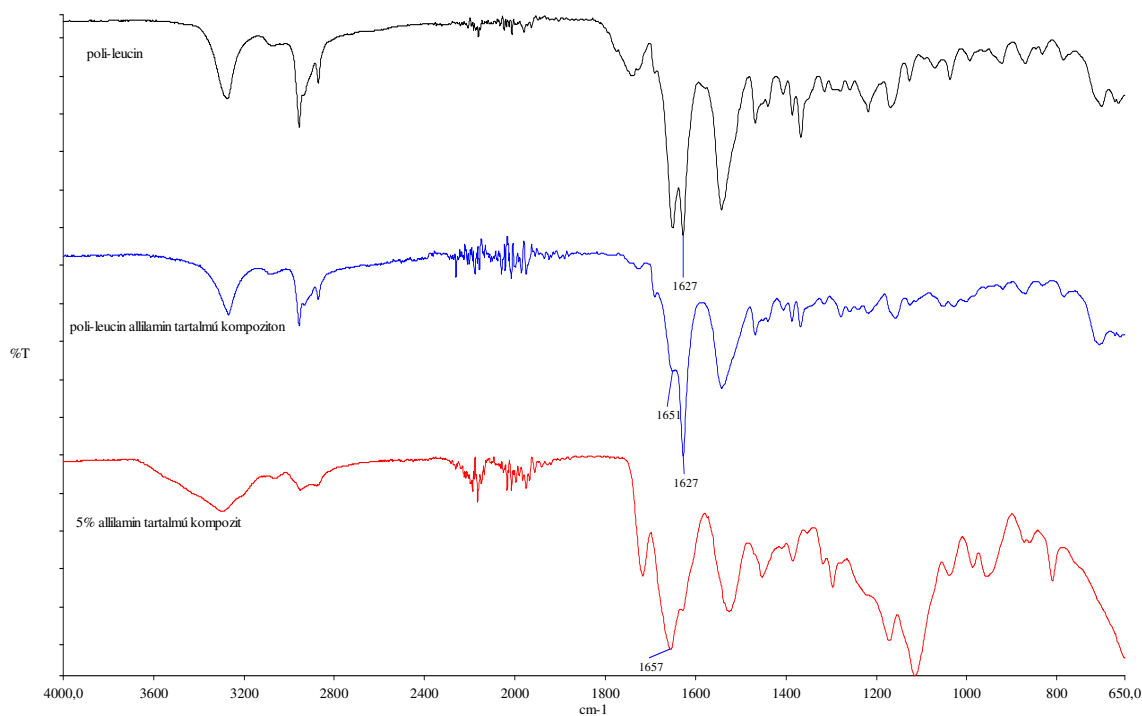
4.4.5. Kompozitok felületmódosítása poliaminosavakkal

L-leucin-N-karboxi-anhidridet (Leu-NCA) oldatfázisban polimerizálva állítottam elő poli-L-leucint. Az aminosav anhidrid száraz tetrahidrofurános oldatához nedves tetrahidrofuránt adva két nap alatt szilárd poliaminosav vált ki az oldatból. Az anhidrid spektrumát a termékével összehasonlítva látható, hogy poliamid keletkezett. Az N-karboxi-anhidrid-re jellemző 1769 cm^{-1} -es sáv a polimerizáció során eltűnik, és két új sáv jelenik meg 1651 cm^{-1} - illetve 1627 cm^{-1} -nél. Az 1651 cm^{-1} -es sáv az α -hélix konformációhoz tartozó amid-I sáv, az 1627 cm^{-1} -es pedig a β -redő konformációhoz tartozó amid-I sávként azonosítható [109].



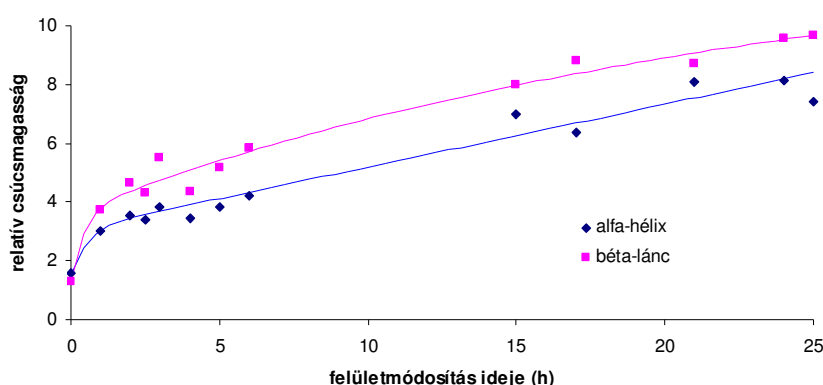
91. ábra: LeuNCA és a belőle képződött poli-Leu IR-spektrumának összehasonlítása

Az aminosavak kompozitokat leucin-N-karboxi-anhidrid száraz tetrahidrofuránnal készült 50 mg/ml-es oldatában keverttem, majd időnként 1-1 mintát kivettem és alaposan leöblítettem. A felületmódosításra használt oldatok felhasználás közben fokozatosan egyre opálósabbá váltak, ami az oldatfázisban végbemenő polimerizációra utal.



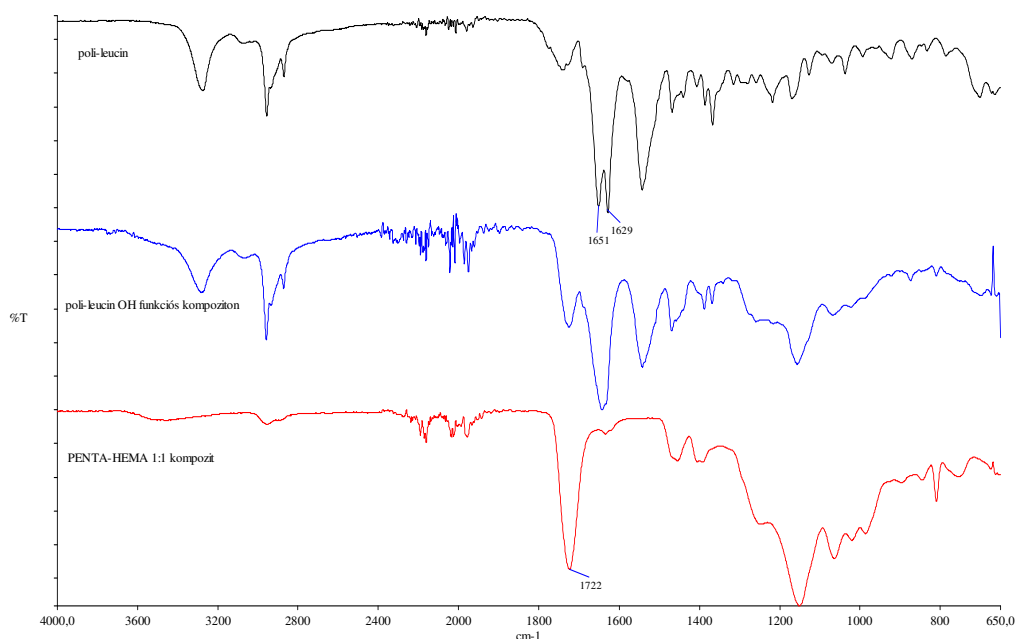
92. ábra: Allilamin tartalmú kompozit és a poli-leucin bevonatú kompozit spektrumának összehasonlítása

A LeuNCA oldatban áztatott kompozitok IR spektrumán megfigyelhetjük, hogy az aminofunkciós kompoziton nagyobb arányban keletkezik β -redő szerkezetű poliaminosav, mint az oldatfázisú polimerizáció során. Megmértem az egyes kompozit mintákon az alfa-hélixre jellemző 1657 cm^{-1} -es, és a béta-láncre jellemző 1627 cm^{-1} -es amidsáv 1720 -as karbonil sávra vonatkoztatott relatív intenzitását. Ezeket a reakcióidő függvényében ábrázolva egymás alatt futó görbéket kaptam, melyek nem érnek el telítési értéket a vizsgált időtartam alatt.



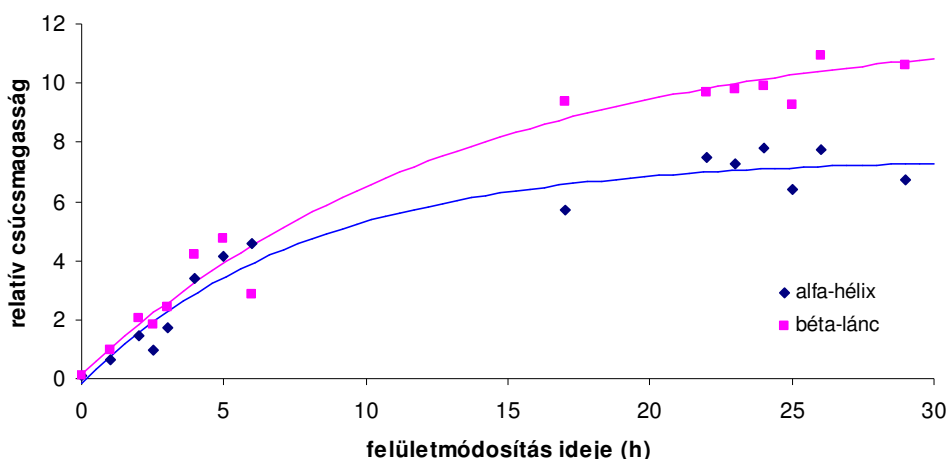
93. ábra: Alfa-hélixre és béta láncra jellemző sávok relatív intenzitásának változása LeuNCA oldattal való kezelés hatására aminofunkciós kompozit esetén

Hidroxilfunkciós kompozitok felületén is megfigyelhető a poliaminosav amidsávjainak növekedése, azonban az α - és β -amidsávok intenzitása kezdetben kevésbé tér el.



94. ábra: Hidroxilfunkciós kompozit és a poli-leucinnal bevont kompozit spektrumának összehasonlítása

Ezesetben az 1722 cm^{-1} -es észter karbonil sáv és az 1630 cm^{-1} -es, illetve az 1650 cm^{-1} -es poliaminosav sávok magasságából számoltam relatív csúcsmagasságot, és az idő függvényében telítési görbét kaptam. A görbék alakja jelentősen eltér az aminosavak kompozitokétól, kezdeti szakasza kevésbé meredek.



95. ábra: $1629/1722\text{ cm}^{-1}$ -es sávok arányának változása LeuNCA oldattal való kezelés hatására hidroxilfunkciós kompozit esetén

A reakció eltérő lefutása a kétféle kompozitnál a funkciós csoportok eltérő reaktivitásával magyarázható. Az aminosav NCA-k polymerizációjára három lehetséges mechanizmust írtak le, azonban az esetek többségében ezen mechanizmusok párhuzamosan mennek végbe. Az aminocsoport erősebb bázis, mint a hidroxil-, ezért az amin-iniciált polymerizáció során nagyobb esélye van az aktivált monomer mechanizmus szerint végbemenő reakciónak. Ennek valószínűségét tovább növeli a szterikusan gátolt helyzetű funkciós csoportok jelenléte, melyek nukleofil partnerként nem képesek reagálni az NCA molekulával, azonban deprotonálhatják azt. Ennek következményeként a felülethez kovelensen nem kapcsolódó polymer láncok is képződnek, ami a felületmódosításra használt oldat opálósodását okozza. Tovább fokozza a végbemenő reakciók körülményeinek változatosságát az is, hogy a kompozit felületén lévő funkciós csoportok valószínűleg random szerkezetű polymer oldalláncain helyezkednek el, így reaktivitásuk is eltérő.

A kompozitok felületén egy nap elteltével olyan vastagságú bevonat képződött, hogy az ATR-es mérés során felvett spektrumokon a kompozitok jellemző sávjait a poliaminosav sávjai teljesen elfedik, így nem lehet intenzitás arányokat meghatározni. Az ATR gyémántnál az IR-nyaláb mintába való behatolásának mélysége körülbelül $6\text{ }\mu\text{m}$, ezek alapján megállapítható, hogy az egy napig áztatott kompozit felületén létrejövő poliaminosav bevonat

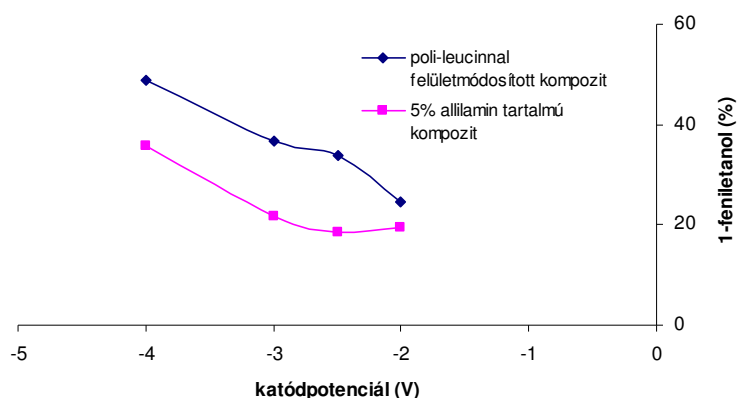
rétegvastagsága meghaladja a 6 μm -t. A felületen megkötött poliaminosav mennyiségi meghatározása a diCbzLys esetén alkalmazott külső kalibrációs módszerrel nem végezhető el a poliaminosav illékony oldószerekben való oldhatatlansága miatt. poliaminosav bevonat elektrokémiai hatásának vizsgálatára grafit tartalmú kompozitdarabok felületmódosítását is elvégeztem. Az hidroxil- és az aminosav funkciók kompozitoknál egyaránt megfigyelhető, hogy szerves oldószerekkel lemoshatatlan fehér bevonat alakul ki a minták felületén.



96. ábra: LeuNCA oldatban áztatott aminosav funkciók kompozitok felülete 2-, 6- és 24 óra után

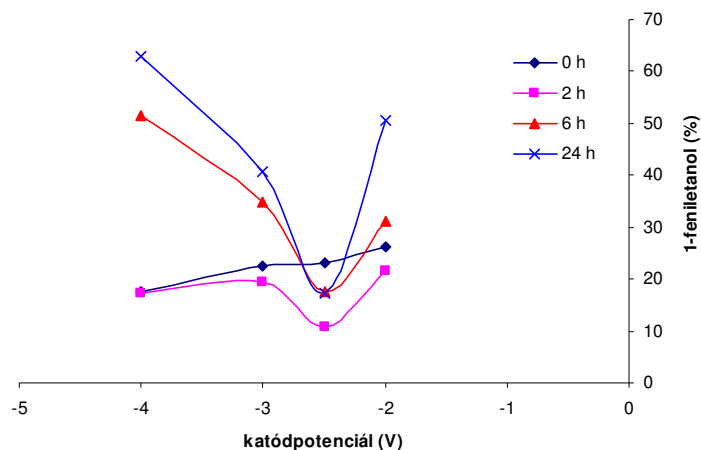
4.4.3.1. Acetofenon elektrodok redukciója poliaminosav bevonatú kompozit elektródokon

LeuNCA 50 mg/ml-es töménységű tetrahydrofurános oldatával egy éjszakán át kezelt aminosav funkciók kompozit elektródokkal acetofenont redukálva a kemoselektivitás megváltozását tapasztaltam. Az aminosav funkciók kompozit az adalékanyagmentes kompozitokhoz hasonlóan viselkedett az elektroszintézisek során, de felületmódosítása hatására, az 1-feniletanol aránya minden feszültségen megnőtt az 0,1 M NaBr-ot tartalmazó víz-MeOH 1:1 elegyben végzett elektrolízisek során.



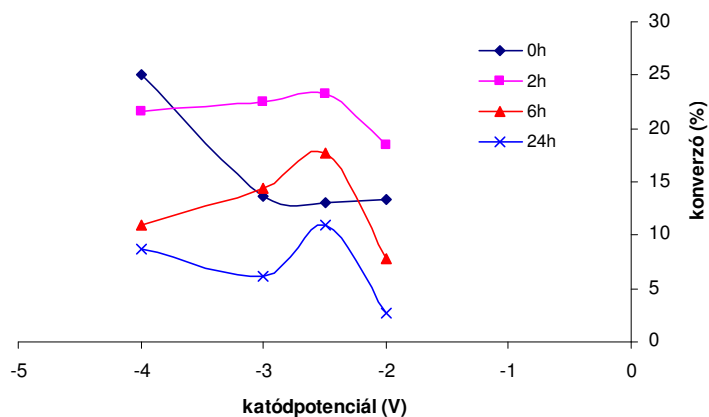
97. ábra: Acetofenon elektrodok redukciójának kemoselektivitása az 5% amin tartalmú-, illetve leucinnal felületmódosított kompozittal 0,1M NaBr tartalmú víz-MeOH elektrolitban végzett elektrolízisek során

0,1 M kénsavat tartalmazó víz-MeOH 1:1 összetételű elektrolitban az aminofunkciós kompozit kemoselektivitásának feszültségfüggése eltérő, a feniletanol aránya csökken a feszültség növekedésével (98. ábra).



98. ábra: A termékelegy 1-feniletanol-tartalma a feszültség függvényében különböző időtartamig PheNCA-val felületmódosított 5 % allil-amin tartalmú kompozitokkal 0,1M H₂SO₄ tartalmú víz-MeOH elektrolitban végzett elektrolízisek során

A felületmódosítás hatására ez a tendencia megváltozik, a feszültségfüggés minimumgörbévé alakul. A görbék 2,5 V-nál található minimális értéke közel állandó, de a többi része jelentősen nő a felületmódosítás időtartamával. A poli(fenil-alanin)-nal bevont kompozit elektród felületén található aromás gyűrűk feltehetően kölcsönhatásba kerülnek az acetofenonból kialakuló köztitermék gyökkel, így megnehezítik eltávolodását az elektródfelületről, ezért a köztiterméknek több ideje van redukálódni, így több feniletanol keletkezik.

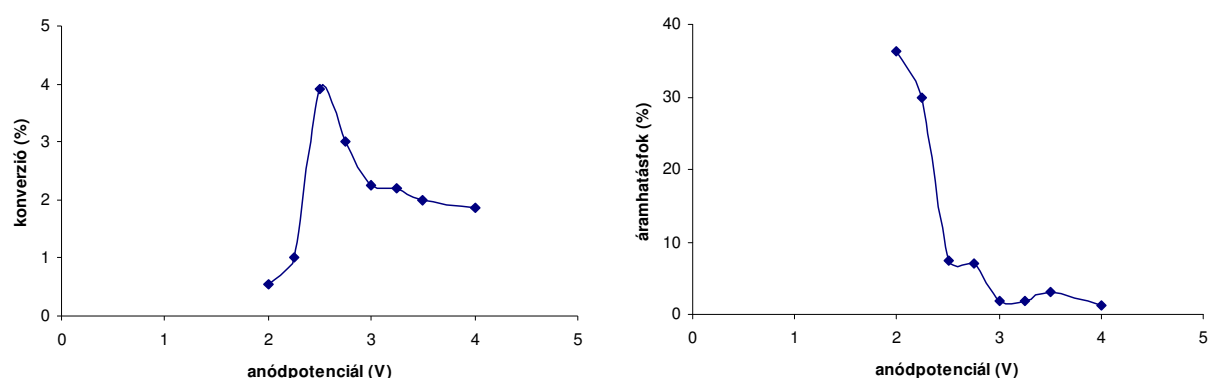


99. ábra: A különböző ideig fenil-alanin-NCA-val felületmódosított 5% allil-amin tartalmú kompozitokkal végzett elektrolízis során meghatározott konverzió a feszültség függvényében

A konverziót, vagyis az acetofenon mennyiségének csökkenését ábrázolva a feszültség függvényében a felületmódosított kompozitok és a módosítatlan aminosavak kompozitok esetén eltérő tendencia figyelhető meg. A bevonat hatására a vizsgált feszültségtartományban maximumgörbe szerint változik a konverzió a feszültség változásával, illetve az elektródbevonat vastagodásával csökken. Ez azzal magyarázható, hogy a poli(fenilalanin) réteg felületén az acetofenon adszorbeálódik és redukciója verseng a vízbontással. Valószínű, hogy a poliaminosav bevonat elősegíti a keton adszorpcióját az elektródfelületen, ezzel megnövelve redukciójának sebességét. A szigetelő elektródbevonat vastagodásával azonban nő az elektród ellenállása, így az áramsűrűség lecsökken, ami lelassítja mindkét elektrokémiai folyamatot.

4.4.3.2. 1-feniletanol elektrokémiai oxidációja poliaminosav bevonatú kompozit elektródokon

Az elektrooxidációs kísérletek során racém 1-feniletanol oxidációját vizsgáltam meg, különböző felületmódosított elektródokon. A redukciós kísérletekben alkalmazott nátrium-bromid tartalmú elektrolit oxidáció során nem alkalmazható, mert a keletkező bróm reagálhat a szubsztráttal, ezért ezesetben 0,1 M kénsavat tartalmazó víz-MeOH 1:1 elegyet használtam. Az 1-feniletanol elektrooxidációja során kizárólag acetofenon keletkezett, melléktermékek megjelenését nem tapasztaltam.

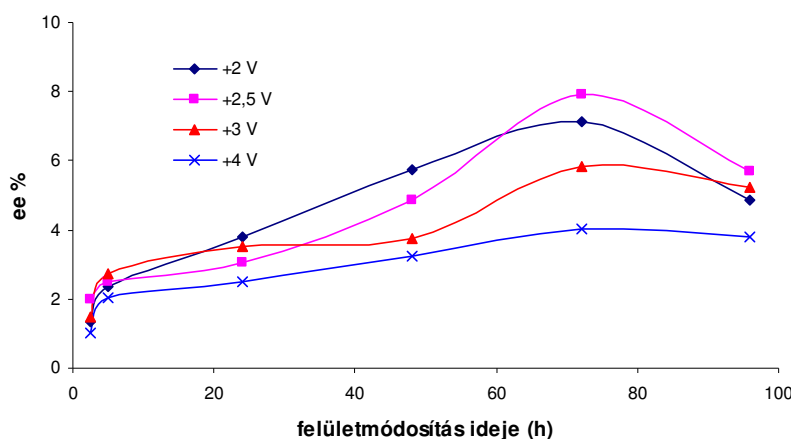


100. ábra: 1-feniletanol oxidációjának konverziója és az elektrolízis áramhatásfoka hidroxilfunkciós kompoziton, 1 óra elektrooxidációt követően

A aminosavakkal felületmódosított kompozit elektródokon elvégezve az 1-feniletanol elektrooxidációját nem találtam eltérést a módosítatlan elektródokhoz képest sem a

konverzióban, sem az elektródok szelektivitásában. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a felületen megkötött anyagok nem borítják be teljesen az elektród felszínét, így annak jelentős része szabadon marad.

Hidroxilfunkciós kompozitokat 50 mg/ml-es töménységű PheNCA oldatban különböző ideig kevertetve, felületükön poli(L-fenilalanin) bevonatot alakítottam ki, majd az így kapott kompozit elektródokkal racém 1-feniletanol oxidáltam. Az 1 órás elektrooxidáció során tapasztalt alacsony konverziók miatt az elektrolíziseket három órán át végeztem. Az elektrolízisek termékösszetételét királis HPLC segítségével megvizsgálva az S-1-feniletanol feldúsulását tapasztaltam, vagyis az elektrooxidáció során kinetikus rezolválás ment végbe.



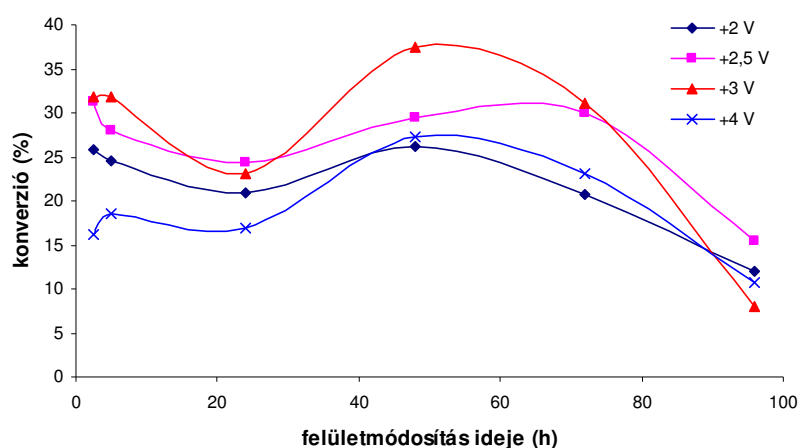
101. ábra: PheNCA-val felületmódosított hidroxilfunkciós kompozit elektródokon végzett elektrooxidációs kísérletek során tapasztalt S-1-feniletanol enantiomerfeleslege a felületmódosítás idejének függvényében

Az elektroszintézisek enantioszelektivitását az elektródpotenciál és a felületmódosítás ideje határozza meg. A polimerizáció előrehaladásával az enantioszelektivitás nő, 72 órás felületmódosítási időnél éri el maximumát, majd csökken. Feltételezhető, hogy az aszimmetrikus indukció a poliaminosav láncok végéhez köthető, és az enantioszelektivitás csökkenése valószínűleg az aminosav NCA polimerizációja során előtérbe kerülő láncletörési folyamatokkal magyarázható, melyek eredményeképpen a növekvő poliaminosavláncok végén lévő szabad aminos csoportok eltűnnek. Az elektródbevonat stabilitásának vizsgálatára a legmagasabb enantioszelektivitást adó kompozit elektróddal további elektrolíziseket végeztem.

5. táblázat: az elektrolitban visszamaradó S-1-feniletanol enantiomerfeleslegének reprodukálhatósága 72 órán át Phe NCA-val kezelt kompozit elektróddal végzett egymást követő elektrolízisek során

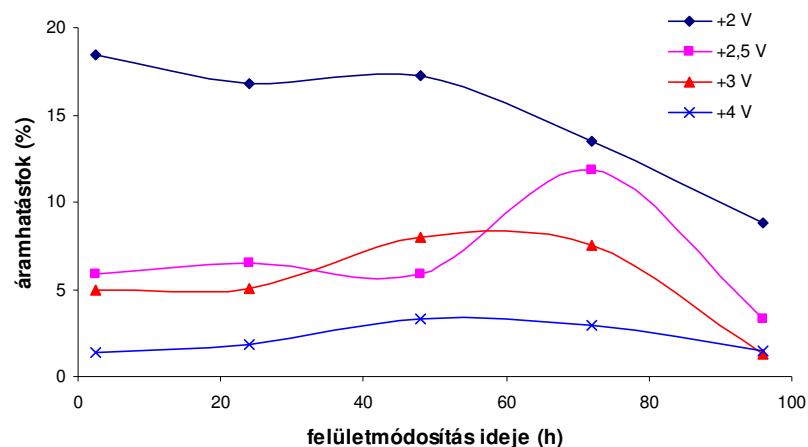
elektrolízis sorszáma	ee%
1	7,90
2	8,17
3	7,61
4	7,82
5	7,54

A különböző feszültségeken végzett elektrolízisek során tapasztalt konverzió maximumgörbe szerint változik, és minden esetben magasabb, mint a felületmódosítatlan kompozitok esetén kapott érték, tehát a bevonat elősegíti az oxidációt.



102. ábra: poli-(fenilalanin)-nal különböző ideig felületmódosított kompozit elektróddal végzett elektrolízis során a poliaminosav bevonat konverzióra gyakorolt hatása

A legmagasabb konverziót 48 órán át felületmódosított kompozittal kaptam, +3 V-os anódpotenciálón. Az előző ábrával összevetve megfigyelhetjük, hogy a konverzió maximumát két napos, míg az enantioszelektivitás maximumát 3 napos felületmódosításnál érjük el. Ebből arra következtethetünk, hogy nem csak a felületen megkötött aminosav mennyisége befolyásolja az enantioszelektivitást, hanem a bevonat szerkezete- illetve összetétele.



103. ábra: Poli(L-Phe) bevonat hatása az áramhatásfokra

A poli(L-fenilalanin) bevonatú elektródokkal végzett elektrooxidációs kísérletek során a cellán áthaladó áram nagyobb része a vízbontásra fordítódik, és a felületi bevonat vastagodásával az áramhatásfok tovább csökken. 2,5 V-on 72 órás felületmódosítási időnél maximumot ér el, mely egybe esik az enantioszelektivitás maximumával.

5. Összefoglalás

Munkám során frontális polimerizációval előállított kompozitok elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálatával és módosításával foglalkoztam. Különbféle adalékanyagok és monomerek alkalmazásával olyan kompozitokat állítottam elő, amelyek alkalmasak szintéziselektrodként való felhasználásra, és elektrokémiai tulajdonságaik befolyásolhatóak a kompozitösszetétellel.

Az AA-TGDMA monomerelegyhez grafitot adalékolva a képződő kompozit elektromosan vezetővé válik. A grafit tartalom 10-40% közötti változtatásával nem csak az elektromos, hanem az elektrokémiai tulajdonságok is változnak. A grafit tartalom növelésével nő a hidrogén túlfeszültsége és a vízbontás csereáramsűrűsége a kompozitokon, azonban a változás csak úgy értelmezhető a Tafel-egyenlettel, ha feltételezzük a kompozitok felületi érdességének változását a grafit tartalommal. A kompozit elektródokkal acetofenon elektroredukcióját elvégezve a kemoszelektivitás és az áramhatásfok kompozitösszetételtől való függését tapasztaltam.

Nikkel por, Raney-ötvözet, Raney-nikkel és palládium-szén katalizátor monomerelegyhez adalékolásával fémtartalmú kompozitokat állítottam elő, és megvizsgáltam a fémadalékok hatását az acetofenon elektroredukciójának szelektivitására. A nikkel por kivételével minden esetben az 1-feniletanol redukciós termék arányának növekedését tapasztaltam. A vizsgált katalizátorok közül a Raney-nikkel bizonyult a legaktívabbnak, ugyanakkor a szelektivitás megváltoztatása mellett ez csökkentette le legjobban az elektrolízisek áramhatásfokát.

Kobalt- és nikkel -akrilátok és -formiátok monomerelegyhez adalékolásával, és a polimerizációt követő hőkezeléssel elemi állapotú fémet tartalmazó kompozitokat állítottam elő. Kobalt- és nikkel formiátot tartalmazó kompozitokat 220 °C-on 20 percig hőkezelve a kompozitok fajlagos ellenállása körülbelül felére csökkent, és a kompoziton az acetofenon elektroredukciója során keletkező 1-feniletanol aránya elektródpotenciáltól függően 10-20%-ról 50-60%-ra nőtt. Kobalt- és nikkel-akrilátot tartalmazó kompozitokat 300 °C-on 10 percen át hevítve a fémsók hőbomlása mellett a polimer részleges hőbomlása is végbement. A kompozitok fajlagos ellenállása körülbelül a tizedére csökkent az adalékanyag mennyiségétől függetlenül. Ez a jelenlévő fémionok hőbomlást katalizáló hatásának tudható be. A hőkezelt kompozitokkal végzett elektrolízisek során az adalékanyag tartalomtól függően magas

kemoszelektivitással 1-feniletanol keletkezett. 20% kobalt-akrilát tartalomnál más termék nem is volt kimutatható.

AAPS-t és kobalt-akrilátot együttesen tartalmazó kompozitok hőkezelés nélkül is mutatják az elemi állapotú fém jelenlétére utaló elektrokatalitikus hatást, mely az elektrolízis közben, az akrilát só redukciójával keletkezhet. A kompozitban lévő szulfonsav csoportok ioncsere folyamatokon keresztül teszik lehetővé a fémionok redukcióját a polimer belsejében. Ezen kívül savassá teszik a kompozit elektród felületét, melyen így az acetofenon redukciójának mechanizmusa megváltozik. A szulfonsav csoportok protonálják az acetofenont, ami így eltérő módon dimerizál, ezért alacsony elektródpotenciálon a redukció diasztereoselektivitása megváltozik.

Kobalt- és nikkel-formiát hőbontásával előállított 10-20 nm-es szemcseméretű fémporok adalékolásával nanokompozitokat készítettem. A nikkel nanoport tartalmazó elektródok kemoszelektivitása 1-feniletanolra 20-100% közötti, az elektródpotenciáltól és a fémtartalomtól függően. A kobalt nanoport tartalmazó elektródokon minden esetben 99% fölötti az 1-feniletanol aránya, illetve ezesetben az áramhatásfok is duplája a nikkel tartalmú kompozitoknál találtnak.

AAPS adalékolásával szulfonsav funkciós kompozitokat állítottam elő, melyek az elektród felületén az acetofenont az elektronátmenet előtt protonálva megváltoztatják a redukció mechanizmusát, és ennek eredményeként a dimerizáció diasztereoselektivitását is. Az ioncserélő tulajdonságú szulfonsav csoportok alkalmasak fémionok, például nikkel-ionok megkötésére, melyek elektrokémiai redukcióval elemi állapotú nikkellé alakíthatóak. Az elektrolízis közben leválasztott nikkel bevonatok a ketonok elektroredukciójának hatékony katalizátorai, azonban aktivitásuk függ a fémbevonat szerkezetétől. Az ioncserélő kompoziton kialakított fémbevonat eltérő katalitikus tulajdonságú, magasabb áramhatásfokkal jellemezhető, vagyis hatékonyabban katalizálja az acetofenon elektroredukcióját, mint az adalékanyag mentes kompozitokra leválasztott nikkel.

Amino- és hidroxilfunkciós monomerek adalékolásával a megfelelő funkciós csoportokat tartalmazó kompozitokat állítottam elő. Meghatároztam a kompozitok egységnyi geometriai felületére jutó funkciós csoportok számát, ami 10^{-7} - 10^{-8} mol/cm² nagyságrendűnek adódott, az összetételtől függően. A kompozitok felületéhez diciklohexil-karbodiimid segítségével N,N'-dikarbobenzoxi-L-lizint kapcsoltam, a kapcsolás folyamatát infravörös spektroszkópiával követtem. A kompozitok spektrumán az aminosav védőcsoportok aromás vázrezgési sávjainak megjelenése volt megfigyelhető. Az aminocsoportok körülbelül feléhez kapcsolódott aminosav, míg a hidroxilcsoportoknak kétharmada reagált el. A felületen

megkötött aminosav nem befolyásolta az elektródok szelektivitását acetofenon elektroredukciója során. Az amino- és hidroxilfunkciós kompozitokat aminosav N-karboxi anhidridek oldatával kezelve kovalensen kötött poliaminosav bevonatot alakítottam ki rajtuk. A poli-L-fenilalanin bevonat hatására a racém 1-feniletanol elektrooxidációja során kinetikus rezolválás ment végbe, az R-enantiomer gyorsabb fogyása miatt az S-1-feniletanol 1-8% közötti feleslegben maradt vissza az elektrolitban. Az elektroszintézisek enantioszelektivitása a 72 órás felületmódosítási idő esetén maximális.

Munkám során számos módot találtam a frontális polimerizációval előállított kompozit elektródok tulajdonságainak szabályozására, illetve a felületükön végbemenő elektrokémiai folyamatok szelektivitásának megváltoztatására. A kompozitösszetétel változtatossága, és előállításuk egyszerűsége miatt a frontális polimerizáció hasznos módszer lehet új elektródanyagok kifejlesztésére.

6. Summary

During my work, I have examined and modified the electrochemical properties of composites prepared via frontal polymerization. I have synthesized composites by using various monomers and additives, that are applicable as synthesis electrodes, and their electrochemical properties can be influenced through their composition.

The composite, formed from acrylamide - triethylene glycol dimethacrylate monomer mixture becomes electrical conductor with the addition of graphite. Variation of the graphite content from 10 to 40% changes not only the electrical, but also the electrochemical properties. With increasing graphite content the hydrogen overvoltage and the exchange current density of water decomposition increases. This change can be rationalized with the Tafel-equation, only by assuming the change of surface roughness of the composites with their graphite content. I have found dependence of chemoselectivity and current efficiency on composition of the composites during the electroreduction of acetophenone.

I have prepared metal containing composites with the addition of nickel powder, Raney-alloy, Raney-nickel and palladium-carbon powders and examined the influence of metal additives on the selectivity of the electroreduction of acetophenone. I have observed the increase of 1-phenylethanol reduction product in every case except in that of nickel powder. Raney-nickel was found to be the most effective catalyst, however it decreased the current efficiency to the greatest extent besides changing selectivity.

Metal containing composites were prepared by the polymerization of cobalt- or nickel acrylate- or formate containing monomer mixture, followed by heat treatment. Heating of cobalt- and nickel formate containing composites at 220°C for 20 minutes decreased the resistivity to the halve, and changed the ratio of 1-phenylethanol, formed in the electroreduction of acetophenone, from 10-20% to 50-60% depending on electrode potential. Cobalt- and nickel acrylate containing composites were heated at 300°C for 10 minutes, which resulted in the degradation and partial carbonization of the polymer besides the decomposition of the metal salts. Resistivity of the composites decreased to the tenth of its original value regardless the additive content. This can be attributed to the catalytic effect of the metal ions present. 1-phenylethanol was formed with high chemoselectivity, depending on the additive content, in the electrosynthesis experiments performed with the heat treated composites. At 20% cobalt acrylate content no other reduction product could be detected.

Composites, containing cobalt acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AAPS) together showed electrocatalytic effect without heat treatment, pointing to the presence of elemental state metal, formed during electrolysis by the reduction of acrylate salt. Sulphonic acid groups in the composite enables the reduction of metal salts in the polymer through ion exchange processes. Moreover they change the electrode surface to acidic, thus changing the electroreduction mechanism of acetophenone. Acetophenone is protonated by the sulphonic acid groups, and it's dimerization proceeds through an alternative path, which alters the diastereoselectivity of the reduction.

I have prepared metal powders with particle diameter of 10-20 nm by the heat decomposition of cobalt and nickel formate. Chemoselectivity of composites containing nickel nanopowder is between 20-100% to 1-phenylethanol, depending on the electrode potential and metal content. Ratio of 1-phenylethanol is always over 99% on cobalt nanopowder containing composites, and the current efficiency is the double of that of nickel containing composites.

Sulphonic acid functional composites were prepared by the addition of AAPS to the monomer mixture, which changes the mechanism of the electroreduction of acetophenone, and the diastereoselectivity of the dimerization, by protonating it before the electron uptake. The sulphonic acid groups act as ion-exchangers, and are capable of bonding metal ions, for example nickel ions, which can be turned to metallic nickel by electrochemical reduction. Nickel coatings, deposited during the electrolysis, are effective catalysts of the electroreduction of ketones, but their activity depends on the structure of the coating. Metal coating, formed on the ion-exchanger composite, has different catalytic activity and shows higher current efficiency, than that, deposited onto additive-free composite.

I have prepared functional composites by the application of amino- and hydroxyl functional monomers. I have determined the surface concentration of functional groups, which was found to be in the order of 10^{-7} - 10^{-8} mol/cm², depending on the composition. I have attached N,N'-dicarbobenzoxy-L-lysine to the surface of the composites by the aid of dicyclohexyl-carbodiimide. The course of the attachment was followed with infrared spectroscopy. Appearance of aromatic vibration bands of the protecting group of the amino acids was observed on the spectra of the composites. Amino acid was attached to approximately the half of the amino groups, while the two-third of the hydroxyl groups were transformed. The selectivity of the electrodes during the electroreduction of acetophenone was not altered by the amino acid, bonded on the surface. Amino and hydroxyl functional composites were treated with the solution of amino acid N-carboxy anhydrides, which formed

a covalently bonded polyamino acid layer on them. The poly-L-phenylalanine coating caused kinetic resolution during the electrooxidation of rac. 1-phenylethanol. The faster consumption of the R-enantiomer resulted in an 1-8% enantiomeric excess of the S-1-phenylethanol, remaining in the electrolyte. The enantioselectivity of the electrosynthesis is maximal at 72 hours surface modification time.

During my work, I have found several ways for controlling the properties of composite electrodes prepared via frontal polymerization, and for changing the selectivity of electrochemical processes, taking place on their surface. Because of the variability of the composite materials, and the simplicity of their production, frontal polymerization can be a useful method for developing new electrode materials.

Irodalomjegyzék

1. S. K. Bhattacharya, Metal-filled polymers, Marcel Dekker, New York, 1986
2. A. D. Pomogailo, V. S. Savostyanov, J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem. Phys. C25, 375 (1985)
3. A. D. Pomogailo, A. S. Rozenberg, G. I. Dzhardimalieva, M. Leonowicz, Polymer nanocomposites on the base of metal carboxylates, Adv. Mater. Sci. 1, 19-27 (2001)
4. A. S. Rozenberg, A. D. Pomogailo, The solid state thermal transformation of the metal carboxylates as a source of formation of nanosized stabilized particles, Nanostructured Materials 12, 1145-1148 (1999)
5. G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo, V. A. Volpert, Frontal polymerization of metal-containing monomers: a topical review, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers 12, 1-21 (2002)
6. H. Scher, R. Zallen, Critical Density in Percolation Processes, J. Chem. Phys. 53, 3759-3761 (1970)
7. P. J. S. Ewen, J. M. Robertson, A percolation model of conduction in segregated systems of metallic and insulating materials: Application to thick film resistors, J. Phys. D., Appl. Phys. 14, 2253-2268 (1981)
8. F. F. T. de Araujo, H. M. Rosenberg, Switching behaviour and DC electrical conductivity of epoxy-resin/metal- powder composites, J. Phys. D. Appl. Phys. 9, 1025-1030 (1976)
9. I. Krupa, I. Chodák, Physical properties of thermoplastic/graphite composites, European Polymer Journal 37, 2159-2168 (2001)
10. G. E. Pike, C. H. Seager, Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors, J. Appl. Phys. 48, 5152-5169 (1977)
11. A. Celzard, E. McRae, G. Furdin, J. F. Mareché, Conduction mechanisms in some graphite-polymer composites: The effect of a direct-current electric field, J. Phys. Condens. Matter. 9 2225-2237 (1997)
12. D. E. Tallman, S. L. Petersen, Electroanalysis, 2, 499 (1990)
13. R. N. Adams, Analytical Chemistry, 30, 1576 (1958)
14. M. K. Halbert, R. P. Baldwin, Anal. Chem. 57, 591 (1985)
15. S. V. Prabhu, R. P. Baldwin, L. Kryger, Chemical preconcentration and determination of copper at a chemically modified carbon-paste electrode containing 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, Anal. Chem. 59, 1074-1078 (1987)
16. J. E. Anderson, D. E. Tallman, Graphite-epoxy mercury thin film working electrode for anodic stripping voltammetry. Anal. Chem. 48, 209-212 (1976)
17. J. E. Anderson, D. E. Tallman, D. J. Chesney, J. L. Anderson, Fabrication and characterization of a Kel-F-Graphite composition electrode for general voltammetric applications, Analytical Chemistry 50, 1051-1056 (1978)
18. A. Doménech, J. Alarcón, Determination of hydrogen peroxide using glassy carbon and graphite/polyester composite electrodes modified by vanadium-doped zirconias, Analytica Chimica Acta, 452, 11-22 (2002)
19. G. Nagy, Zs. Fehér, E. Pungor, Application of silicone rubber-based graphite electrodes for continuous flow measurements. Part II. Voltammetric study of active substances injected into electrolyte streams, Anal. Chim. Acta. 52, 47-54 (1970)
20. D. N. Armentrout, J. D. McLean, M. W. Long, Trace determination of phenolic compounds in water by reversed phase liquid chromatography with electrochemical detection using a carbon-polyethylene tubular anode, Anal. Chem. 51, 1039-1045 (1979)

21. M. S. Freund, A. Brajter-Toth, Ultramicroelectrode array behavior of one-dimensional organic conductor electrodes, *Anal. Chem.* **61**, 1048-1052 (1989)
22. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials, Edited by Anatoli A. Borisov, Luigi De Luca, and Alex Merzhanov, Taylor & Francis, 2002
23. N. M. Chechilo, N. S. Enikolopyan, *Dokl. Phys. Chem.* **214**, 174 (1974)
24. J. A. Pojman, Traveling fronts of methacrylic acid polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6284-6286 (1991)
25. J. A. Pojman, I. P. Nagy, C. Salter, Traveling fronts of addition polymerization with a solid monomer, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11044 (1993)
26. Szalay Judit: Térhálós és lineáris kopolímerek és kompozitanyagok előállítása frontális polimerizációval, Doktori értekezés, DE 2001
27. L. Ebersson, H. Schafer, *Topics in Current Chemistry* **21**, 1 (1971)
28. Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999
29. C. A. C. de Sequeira, D. M. F. dos Santos, Electrochemical routes for industrial synthesis, *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 387-406 (2009)
30. Pütter, H. In *Organic Electrochemistry*, 4th ed.; Lund, H.; Hammerich, O., eds.; Marcel Dekker: New York, 2001.
31. Steckhan, E.; *Organic Electrochemistry*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1998
32. P. J. Elving, J. T. Leone, Mechanism of the electrochemical reduction of phenyl ketones, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1021-1029 (1958)
33. P. Cognet, A. Ghanem-Lakhal, J. Berlan, A. -M. Wilhelm, H. Delmas, P. -L. Fabre, Application of ultrasound technology to electroorganic synthesis: Reduction of acetophenone, *Chemical Engineering Science* **55**, 2571-2578 (2000)
34. P. Cognet, A. -M. Wilhelm, H. Delmas, H. Ait Lyazidi, P. -L. Fabre, Ultrasound in organic electrosynthesis, *Ultrasonics Sonochemistry* **7**, 163-167 (2000)
35. C. Belmant, P. Cognet, J. Berlan, G. Lacoste, P. -L. Fabre, J. -M. Jud, Application of an electrochemical pulsed flow reactor to electroorganic synthesis: Part I: Reduction of acetophenone, *Journal of Applied Electrochemistry* **28**, 185-191 (1998)
36. J. H. Stocker, R. M. Jenevein, Quantitative studies in stereochemistry C. Electrochemistry. I. The ratio of diastereomeric pinacols formed in the electrolytic bimolecular reduction of acetophenone-7-C14, *J. Org. Chem.*, **33**, 294-297 (1968)
37. J. Stocker, D. N. Kern, R. M. Jenevein, Quantitative studies in stereochemistry. B. Photochemistry. III. The ratios of diastereomeric pinacols formed in the ultraviolet-promoted bimolecular reduction of selected para-substituted acetophenones, *J. Org. Chem.* **33**, 412-413 (1968)
38. W. J. M. van Tilborg, L. J. G. Dekker, C. J. Smit, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **97**, 321 (1978)
39. W. J. M. van Tilborg, C. J. Smit, R. A. van Santen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **98**, 526 (1979)
40. J. H. Stocker, R. M. Jenevein, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **36**, 925 (1971)
41. H. G. Thomas, K. Littmann, *Synlett.*, 757, (1990)
42. D. Brown, L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.*, 77 (1977)
43. L. Horner, D. Degner, Studien zum vorgang der wasserstoffübertragung-33. Zur kenntnis des aufbaus der elektrochemischen doppelschicht. Die asymmetrische elektrochemische reduktion einiger alkyl-phenyl-ketone in gegenwart optisch aktiver leitsalze, *Electrochim. Acta* **19**, 611-627 (1974)

44. M. Ishifune, R. Suzuki, Y. Mima, K. Uchida, N. Yamashita, S. Kashimura, Novel electrochemical surface modification method of carbon fiber and its utilization to the preparation of functional electrode, *Electrochimica Acta*, **51**, 14-22 (2005)
45. M. J. Lain, D. Pletcher, In situ electrodeposition of catalysts for the electrocatalytic hydrogenation of organic molecules-II. Hydrogenation of carbonyl compounds on nickel, *Electrochimica Acta*, **32**, 109-113 (1987)
46. J. Lipkowski, P. N. Ross, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, 1998
47. A. K. Cheong, Y. Bolduc, and J. Lessard, Electrocatalytic hydrogenation of ketones and of α - and β -diketones on Raney metal electrodes, *Can. J. Chem.*, **71** (1993) 1850-1856
48. L. Chen and A. Lasia, Influence of the adsorption of organic compounds on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni and Ni-Zn alloy electrodes *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1058-1064 (1992)
49. A. K. Cheong, A. Lasia, and J. Lessard, Study of the mechanism of the hydrogen evolution reaction at Raney nickel electrodes in the presence of organic compounds, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 975-982 (1994)
50. D. Pletcher and M. Razaq, The reduction of acetophenone to ethylbenzene at a platinised platinum electrode, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 819-824
51. S. Ono and T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26** (1953) 11
52. A. A. Vedeniapin, T. I. Kuznetsova, N. G. Georgadze, and M. D. Batyrova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **6** (1990) 1263
53. A. M. Polcaro, S. Palmas, and S. Dernini, Role of catalyst characteristics in electrocatalytic hydrogenation: Reduction of benzaldehyde and acetophenone on carbon Felt/Pd electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1315-1322 (1993)
54. K. Amouzegar and O. Savadogo, Electrocatalytic hydrogenation of phenol on dispersed Pt: Reaction mechanism and support effect, *Electrochimica Acta* **43**, 503-508 (1997)
55. N. H. Sagert and R. M. Pouteau, *Canadian J. Chem.* **50**, 3686 (1972)
56. K. Amouzegar and O. Savadogo, Electrocatalytic hydrogenation of phenol on highly dispersed Pt electrodes, *Electrochim. Acta.* **39**, 557-559 (1994)
57. L. L. Miller and L. Christensen, Electrocatalytic hydrogenation of aromatic compounds, *J. Org. Chem.* **43**, 2059-2061 (1978)
58. K. Amouzegar, O. Savadogo, Electrocatalytic hydrogenation of phenol on dispersed Pt: Effect of metal electrochemically active surface area and electrode material, *J. Appl. Electrochem.* **27**, 539-542 (1997)
59. J. Lipkowski, P. N. Ross, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, 1998, pp. 171
60. L. Coche, J.-C. Moutet, Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds on carbon electrodes modified by precious metal microparticles in redox active polymer films, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6887-6889 (1987)
61. L. Coche., B. Ehui, D. Limosin, J. -C. Moutet, Electrocatalytic hydrogenation using precious metal microparticles in redox-active polymer films, *J. Org. Chem.*, **55**, 5905-5910 (1990)
62. G. V. Smith, F. Notheisz: *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*, Academic press (1999)
63. P. B. Janardhanan, *J. Sci. Ind. Res.* 12B, 183 (1953)
64. B. Sakurai, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 28, 93 (1955)
65. T. Chiba, M. Okimoto, H. Nagai, Y. Takata, Electrocatalytic reduction using Raney nickel, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 719-723 (1983)

66. G. Belot, S. Desjardins, and J. Lessard, Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds on Devarda copper and Raney nickel electrodes in basic media, *Tetrahedron Lett.*, **25** (1984) 5347-5350
67. J. M. Chaupzet, A. Lasia, J. Lessard in J. Lipkowski and P. N. Ross *Electrocatalysis*, Wiley: New York, 1998, pp. 175-191
68. B. Sakurai, T. Arai, Reduction of Acetophenone by an Electrolytic Method Using Raney Nickel as Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 93-99 (1955)
69. Y. Senda, M. Tatekoa, H. Itoh, J. Ishiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3302 (1991)
70. L. Chen, A. Lasia, Ni-Al powder electrocatalyst for hydrogen evolution, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2464-2473 (1993)
71. R. Mozingo, *Organic Syntheses*, **3** (1955) 685; **26** (1946) 77
72. S. J. C. Cleghorn, D. Pletcher, The mechanism of electrocatalytic hydrogenation of organic molecules at palladium black cathodes, *Electrochim. Acta* **38**, 425-430 (1993)
73. A. A. Vedeniapin, T. I. Kuznetsova, N. G. Georgadze, M. D. Batyrova, Electrocatalysis on microdeposits of palladium on vitreous carbon, deposited at different potentials, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* **39**, 1133-1135 (1990)
74. Erdey-Grúz Tibor és Proszt János: *Fizikai-kémiai praktikum*, 1965, Tankönyvkiadó
75. M. Schwientek, S. Pleus, C. H. Hamann, Enantioselective electrodes: Stereoselective electroreduction of 4-methylbenzophenone and acetophenone, *J. Electroanal. Chem.* **461** 94-101 (1999)
76. R. N. Gourley, J. Grimshaw, P. G. Millar, *Electrochemical reactions. Part VIII. Asymmetric induction during the reduction of coumarins modified by the presence of tertiary amines*, *J. Chem. Soc.* (1970) 2318-2323
77. T. Komori, T. Nonaka, *Electroorganic reactions on organic electrodes. 6. Electrochemical asymmetric oxidation of unsymmetric sulfides to the corresponding chiral sulfoxides on poly(amino acid)-coated electrodes*, *J. Am. Chem. Soc.* **106** 2656-2659 (1984)
78. P. Kabasakalian, J. McGlotten, Polarographic reduction of nonconjugated steroidal ketones, *Anal. Chem.* **31** 1091-1094 (1959)
79. H. Lund, O. Hammerlich: *Organic electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1991, pp. 611
80. S. Barriga, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), *Synlett.* **4**, 563 (2001)
81. M. F. Semmelhack, C. S. Chou, D. A. Cordes, Nitroxyl-mediated electrooxidation of alcohols to aldehydes and ketones, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4492-4494 (1983)
82. Y. Kashiwagi, Construction of functional electrode interface for electroorganic synthesis, *Yakugaku Zasshi* **127**, 1047-1057 (2007)
83. Y. Kashiwagi, F. Kurashima, C. Kikuchi, J. Anzai, T. Osa, J. M. Bobbitt, Enantioselective electrocatalytic oxidation of racemic sec-alcohols using a chiral 1-azaspiro[5.5]undecane-N-oxyl radical, *Tetrahedron Letters* **40**, 6469-6472 (1999)
84. Y. Kashiwagi, F. Kurashima, S. Chiba, J. Anzai, T. Osaa, J. M. Bobbitt, Asymmetric electrochemical lactonization of diols on a chiral 1-azaspiro[5.5]undecane N-oxyl radical mediator-modified graphite felt electrode, *Chem. Commun.* **9**, 114-115 (2003)
85. Kirk-Othmer *Encyclopedia of chemical technology*, 4th edition
86. Sigma Aldrich, *Chem files Vol. 3 No. 4*
87. H. Neurath, R. L. Hill, *The proteins*, vol. 2, Academic Press, New York, 1976, pp 255
88. E. Atherton, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6584 (1975)
89. E. Bayer, Towards the chemical synthesis of proteins, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **30**, 113-129 (1991)

90. R. B. Merrifield, Solid phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetrapeptide, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2149-2154 (1963)
91. B. Gutte, R. B. Merrifield, The synthesis of ribonuclease A, *J. Biol Chem*, **246**, 1922-1941 (1971)
92. J. C. Sheehan, G. P. Hess, A new method of forming peptide bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1067-1068 (1955)
93. D. Sarantakis J. Teichman, E. L. Lien, R. L. Fenichel, A novel cyclic undecapeptide, WY-40,770, with prolonged growth hormone release inhibiting activity, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **73**, 336-342 (1976)
94. V. Dourtoglou, B. Gross, O-benzotriazolyl-N,N,N',N'-tetramethyluronium hexafluorophosphate as coupling reagent for the synthesis of peptides of biological interest, *Synthesis* **7**, 572-574 (1984)
95. L. Kisfaludy, I. Schön, Preparation and Applications of Pentafluorophenyl Esters of 9-Fluorenylmethoxycarbonyl Amino Acids for Peptide Synthesis, *Synthesis* **1983**, 325-327
96. W. König, R. Geiger, A new method for the synthesis of peptides: activation of the carboxy group with dicyclohexylcarbodiimide and 3-hydroxy-4-oxo-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazine, *Chem. Ber.* **103**, 2034-2040 (1970)
97. M. Beyermann, P. Henklein, A. Klose, R. Sohr, M. Bienert, Effect of tertiary amine on the carbodiimide-mediated peptide synthesis, *Int. J. Pept. Prot. Res.* **37**, 252-256 (1991)
98. E. Katchalski, M. Sela, Synthesis and chemical properties of poly-alpha-amino acids, *Advances in Protein Chemistry* **13**, 243-492 (1958)
99. A. C. Farthing, Synthetic polypeptides. Part I. Synthesis of oxazolid-2 : 5-diones and a new reaction of glycine, *J. Chem. Soc.* (1950) 3213-3217
100. W. H. Daly, D. Poché, The preparation of N-carboxyanhydrides of α -amino acids using bis(trichloromethyl)carbonate, *Tetrahedron Letters*, Vol. **29**, No. 46 5859-5862 (1988)
101. H. Sekiguchi, Mechanism of N-carboxy-alpha-amino acid anhydride (NCA) polymerization, *Pure and Appl. Chem.* **53**, 1689-1714 (1981)
102. E. Katchalski, M. Sela, Synthesis and chemical properties of poly-alpha-amino acids, *Adv. Protein. Chem.* **13**, 243-492 (1958)
103. M. Goodman, J. Hutchison, The mechanisms of polymerization of N-unsubstituted N-carboxyanhydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3627-3630 (1966)
104. M. Idelson, E. R. Blout, Polypeptides. IX. The kinetics of strong-base initiated polymerizations of amino acid-n-carboxyanhydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3857-3858 (1957)
105. M. Idelson, E. R. Blout, Polypeptides. XVIII. A kinetic study of the polymerization of amino acid N-carboxyanhydrides initiated by strong bases, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2387-2393 (1958)
106. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, Reactions of n-carboxy- α -amino-acid anhydrides catalysed by tertiary bases, *J. Chem. Soc.* 381-387 (1956)
107. E. Dietz, N. Fery, K. Hamann, Polyreaktionen an pigmentoberflächen, *Angew. Makromol. Chem.* **35**, 115-129 (1974)
108. E. P. Enriques, K. H. Gray, V. F. Guarisco, R. W. Linton, K. D. Mar, E. T. Samulski, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2775 (1992)
109. A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M. D. Foster, R. H. Wieringa, A. J. Schouten, V. Erb, M. Stamm, Grafting of Polypeptides on Solid Substrates by Initiation of N-Carboxyanhydride Polymerization by Amino-Terminated Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **13**, 723-728 (1997)

110. S. Julia, J. Masana, J. C. Vega, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 19, 929 (1980)
111. S. M. Roberts: *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Hydrolysis, Oxidation and Reduction*. vol. 1, pp. 57, 2002 John Wiley & Sons
112. A. Berkessel, N. Gasch, K. Glaubitz, C. Koch, *Org. Lett.* 3, 3839-3842 (2001)
113. K. Ohyama, K. Oyamada, N. Kishikawa, Y. Ohba, M. Wada, T. Maki, K. Nakashima, N. Kuroda, Preparation and characterization of poly(L-phenylalanine) chiral stationary phases with varying peptide length, *J. Chromatogr. A* 1208, 142-245 (2008)
114. Beamer, R. L., and Brown, W. D., *J. Pharm. Sci.* 60, 583 (1971)
115. W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, 2003
116. E. Katchalski: *Methods in Enzymology* vol. 3 pp. 540
117. S. M. Roberts: *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Hydrolysis, Oxidation and Reduction*. vol. 1, pp. 57, 2002 John Wiley & Sons
118. B. F. Gisin, The monitoring of reactions in solid-phase peptide synthesis with picric acid, *Anal. Chim. Acta.* 58, 248-249 (1972)
119. M. P. Reddy, J. B. Rampal, S. L. Beaucage, An efficient procedure for the solid phase tritylation of nucleosides and nucleotides, *Tetrahedron Letters* 28, 23-26 (1987)
120. Zita Lovrity, Zoltán Gácsi, István P. Nagy, Jenő Kovács, Péter Barkóczy, *Anyagvizsgálók lapja*, 2005, 93
121. N. J. Selley: *Experimental approach to electrochemistry*, Edward Arnold Publishers, London 1977, pp 177
122. W. J. M. van Tilborg, C. J. Smit, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3651
123. A. C. Oliveira, S. X. Santos and É. T. G. Cavaleiro, *Talanta*, **74**, 1043 (2008)
124. C. M. F. Calixto, R. K. Mendes, A. C. Oliveira, L. A. Ramos, P. Cervini, É. T. G. Cavaleiro, *Materials Research*, **10**, 109 (2007)
125. V. S. Bagotsky: *Fundamentals of electrochemistry*, John Wiley and Sons, 2006, pp 270
126. E. E. Abd El Aal, W. Zakria, A. Diab, S. M. Abd El Haleem, *Anti-Corrosion Methods and Materials* **48**, 181 (2001)
127. Clifford A. Hampel, *Encyclopedia of electrochemistry*, Reinhold Publishing Co., New York, 1964, pp. 871
128. R. Mozingo, *Organic Syntheses, Coll. Vol.* **3**, 181(1955)

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