

BARBARA LASKOWSKA, STEFAN S. KUREK, ANDRZEJ STOKŁOSA*

WPŁYW STĘŻENIA TLENU I KWASU NA PROTONOWANIE ANIONORODNIKA PONADTLENKOWEGO

THE EFFECT OF DIOXYGEN AND ACID CONCENTRATION ON SUPEROXIDE ANION RADICAL PROTONATION

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań katodowej redukcji tlenu w obecności kwasów Brønsteda z zastosowaniem metody woltamperometrycznej. Badania przeprowadzono w środowisku niewodnym, o różnym stopniu natlenienia. W celu określenia wpływu stężenia dodawanego kwasu i stężenia tlenu na proces protonowania ponadtlenku wykonano badania w mieszaninach gazowych o zróżnicowanym stosunku zawartości argonu do tlenu i różnych stężeniach dodawanego kwasu.

Słowa kluczowe: anionorodnik ponadtlenkowy, woltamperometria cykliczna, kwasy Brønsteda

Abstract

The work presents results of cyclovoltammetric studies on cathodic reduction of dioxygen in the presence of Brønsted acids. The studies were performed in the non-aqueous environment of various dioxygen concentration. In order to determine the effect of concentration of the added acid and the concentration of dioxygen on superoxide protonation, investigations were carried out in gas mixtures of various argon to dioxygen ratio and various concentrations of the added acid.

Keywords: superoxide, cyclic voltammetry, Brønsted acids

* Dr Barbara Laskowska, dr inż. Stefan S. Kurek, prof. dr hab. Andrzej Stokłosa, Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

W wyniku elektrochemicznej jednoelektronowej redukcji tlenu powstaje anionorodnik ponadtlenkowy, który jest produktem wielu procesów chemicznych i biochemicznych [1–5]. Ponadtlenek łatwo reaguje z kwasami. Do związków o charakterze kwasów Brønsteda można zaliczyć wiele aktywnych antyutleniaczy występujących w przyrodzie, a także chlorofenole, używane dawniej do produkcji herbicydów (np. pentachlorofenol). Chlorofenole stanowią grupę związków szkodliwych oraz trudnych do usunięcia [7]. Istnieje zatem konieczność ich analizy i degradacji. W wielu badaniach biologicznych i biochemicznych jako rozpuszczalnik niewodny stosowany jest N,N-dimetyloformamid (DMF), który ze względu na budowę (przypominającą wiązanie peptydowe–amidowe) można porównać do białek [8].

Protonowanie ponadtlenku z użyciem różnego rodzaju kwasów było tematem wielu prac badawczych [1, 3, 9–13]. Dodatek kwasu wywołuje protonowanie, skutkiem czego proces redukcji tlenu do ponadtlenku O_2/O_2^- staje się nieodwracalny, a końcowym produktem jest nadtlenek wodoru. W metodach elektrochemicznych, takich jak np. polarografia i woltamperometria, efekt protonowania ponadtlenku uwidacznia się poprzez anodowe przesunięcie potencjału fali [14, 15]. Przesunięcie to jest ściśle związane z rodzajem kwasu i jest zależne od jego mocy [w druku]. Ilość ponadtlenku, który można wytworzyć, jest ściśle związana ze stopniem natlenienia środowiska, w którym dochodzi do procesu protonowania.

Celem wykonanych badań było określenie wpływu stężenia kwasu i tlenu na proces protonowania i sprawdzenie możliwości wykorzystania obserwowanego efektu do identyfikacji i analizy ilościowej związków o charakterze kwasowym.

2. Metody badań i aparatura

Badania elektrochemiczne wykonano z zastosowaniem analizatora elektrochemicznego BAS 100B/W firmy Bioanalytical Systems (USA).

Procesy elektrochemiczne prowadzono w naczynku elektrolitycznym trójelektrodowym. Elektroda pracująca – elektroda z węgla szklanego (GC) – firmy BAS (USA) lub Mineral (Polska). Elektroda pomocnicza – elektroda platynowa w postaci drutu. Elektroda odniesienia – elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl wypełniona 3 M NaCl oddzielona od roztworu badanego kluczem elektrolitycznym wypełnionym roztworem elektrolitu podstawowego w DMF. Badania wykonano w środowisku 0,1 M tetrafluoroboranu tetra-n-butyloamoniowego (TBABF₄) w dimetyloformamidzie (DMF) w atmosferze czystego argonu (firmy Linde lub BOC GAZY; Ar–N 5,0), powietrza oraz mieszanek tlenowo-argonowych o zawartości tlenu 5, 10 i 15% (firma AGA Tech).

Elektrodę GC przed każdym pomiarem oczyszczano przez polerowanie wodną zawiesiną tlenku glinu (Al₂O₃ 0,05 μm – firmy Buehler, USA) na mikrowłóknach, a następnie płukano, stosując myjkę ultradźwiękową i suszono.

Stosowany do badań rozpuszczalnik DMF (cz.d.a., firmy POCH) przed użyciem oczyszczano dwuetapowo. Wstępnie oddestylowywano zanieczyszczenia z mieszaniny azeotropowej DMF–toluen–woda, a następnie oddestylowywano czysty DMF, prowadząc destylację frakcyjną pod próżnią.

Jako elektrolit podstawowy zastosowano TBABF₄ (cz.d.a firmy Fluka). Przed użyciem do pomiarów był on dodatkowo rekrytalizowany z etanolu i wody, a następnie suszony pod próżnią i zaargonowany. Przed każdym pomiarem roztwór elektrolitu w DMF odwadniano za pomocą sit molekularnych 4A wyprażonych pod próżnią w 180°C.

Badania przeprowadzono w zakresie potencjałów od 0,4 V do -1,2 V, przy szybkościach polaryzacji 0,1 V/s. Przed pomiarem roztwór elektrolitu podstawowego argonowano w naczynku elektrolitycznym w celu rejestracji tła. Tak otrzymany voltamogram „odejmowano” od voltamogramu uzyskanego w atmosferze tlenu. W ten sposób likwidowano prąd tła, czyli prąd ładowania warstwy podwójnej oraz, ewentualnie, prąd rozkładu rozpuszczalnika lub jego zanieczyszczeń. Po pomiarze w atmosferze argonu układ był natleniany mieszkanką o odpowiednim stężeniu tlenu. Następnie dodawano porcjami roztwór kwasu w DMF, zwiększając jego stężenie o 0,25 lub 0,5 mM (w zależności od stężenia tlenu). Pomiary prowadzono do osiągnięcia takich stężeń, by kształt krzywej voltamperometrycznej przy dalszym wzroście stężenia kwasu nie ulegał zmianie. W zależności od kwasu było to stężenie od 5 do 7 mM/l.

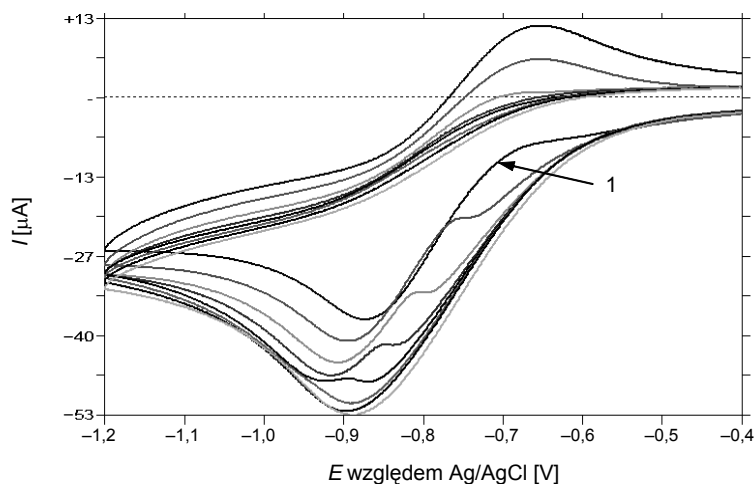
Do badań użyto związków o czystości analitycznej (cz.d.a.). Chlorofenole: pentachlorofenol (PCP); 2,3,4,6-tetrachlorofenol (2,3,4,6-TeCP); trichlorofenole: (2,3,6-TCP; 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP); dichlorofenol (2,6-DCP) – firmy Fluka; kwasy: cynamonowy, kofeinyowy, trifluorooctowy – firmy Aldrich; kwasy: octowy, benzoesowy, ftalowy, szczawinyowy, salicylowy, mlekowy – firmy POCh, kwasy: malonowy, bursztynowy – firmy Reakhim.

3. Wyniki badań, dyskusja

3.1. Katodowa redukcja tlenu w obecności kwasów

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy voltamogram obrazujący redukcję tlenu bez dodatku kwasu (krzywa 1). Pozostałe krzywe rejestrowano w procesie redukcji tlenu już w obecności kwasu (2,4,5-trichlorofenolu – 2,4,5-TCP), zwiększając jego stężenie o 0,5 mM, aż do momentu, w którym kolejne zwiększenie ilości kwasu nie spowodowało zmiany rejestrowanego voltamogramu.

Jak widać, dodatek niewielkiej ilości kwasu powoduje pojawienie się na voltamogramie przedfali przy potencjale wyższym w stosunku do pików redukcji tlenu. Przedfala ta jest związana ze zużywaniem się produktu w reakcji następczej, protonowaniu, w wyniku którego tworzy się rodnik HO₂. Konieczność utrzymania stosunku stężeń form utlenionej (O₂) i zredukowanej (O₂⁻) na poziomie wynikającym z równania Nernsta przy danym potencjale powoduje przyspieszenie redukcji, a więc zwiększenie prądu, co objawia się wystąpieniem przedfali. W związku z ubytkiem ponadtlenu z otoczenia elektrody ulega też zmniejszeniu fala anodowa (w cyklu powrotnym utlenianie O₂⁻ do O₂), co wskazuje, że proces redukcji tlenu przestaje być procesem odwracalnym. Wraz ze wzrostem stężenia kwasu następuje wzrost prądu pików przedfali. Początkowy przebieg (górną część przedfali) zachodzi po wspólnej linii. W miarę zwiększania się stężenia kwasu w roztworze wzrasta prąd pików przedfali i potencjał maksimum pików przesuwają się w kierunku potencjałów bardziej katodowych.



Rys. 1. Woltamogram redukcji tlenu w obecności 2,4,5-TCP; krzywa 1 – krzywa redukcji tlenu bez kwasu. CV zarejestrowano na elektrodzie GC względem elektrody Ag/AgCl przy szybkości polaryzacji 0,1 V/s. Roztwór DMF+TBABF₄ (powietrze)

Fig. 1. Cyclic voltammogram (CV) of dioxygen reduction in the presence of 2,4,5-TCP; curve 1 – dioxygen reduction prior to adding the acid. CV recorded on glassy carbon electrode (GCE) vs. Ag/AgCl reference at 0,1 V s⁻¹ scan rate. Solution in dimethylformamide (DMF) + tetra-*n*-butylammonium tetrafluorborate (TBABF₄) (air)

Po całkowitym sprotonowaniu ponadtlenku przez kwas następuje dalsze tworzenie się ponadtlenku, przy czym potencjał maksimum pików przesuwa się w kierunku niższych potencjałów (bardziej katodowych). Powyżej maksymalnego stężenia kwasu prąd pików przedfali już nie wzrasta. Przy tym stężeniu cała ilość ponadtlenku tworzącego się na elektrodzie zostaje sprotonowana. Jak widać, potencjał przedfali dla maksymalnego stężenia przypada przy wartościach niższych w stosunku do potencjału redukcji tlenu bez obecności kwasu.

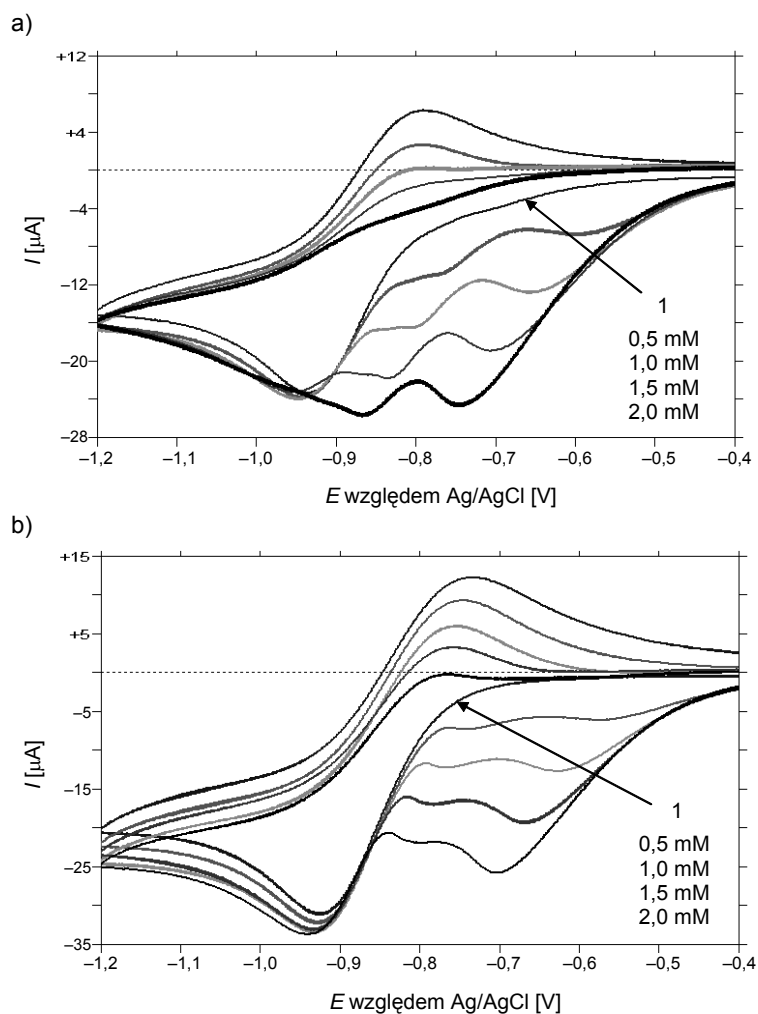
3.2. Zależność prądu pików przedfali od stężenia tlenu

W celu określenia wpływu stężenia tlenu na kształt woltamogramu redukcji tlenu i protonowania ponadtlenku przeprowadzono badania dla kilku wybranych kwasów w atmosferze mieszanek gazowych o różnym stężeniu tlenu. Przebadano następujące związki: chlorofenole: pentachlorofenol (PCP); 2,3,4,6-tetrachlorofenol (2,3,4,6-TeCP); 2,4,5-trichlorofenol (2,4,5-TCP); 2,4,6-trichlorofenol (2,4,6-TCP) oraz kwas octowy, malonowy, kwas p-toluenosulfonowy (p-TSA).

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe woltamogramy dla dwóch różnych stężeń tlenu (10% tlenu – rys. 2a); 15% tlenu – rys. 2b)), obrazujące proces protonowania ponadtlenku przez stosunkowo mocny kwas p-toluenosulfonowy.

Jak wynika z rys. 2, przedfala składa się z dwóch pików. Wraz ze wzrastającym stężeniem kwasu w roztworze następuje proporcjonalne zwiększenie pierwszego pików przedfali (obserwowanego przy potencjałach bardziej anodowych). Natomiast mimo zwiększania stężenia kwasu wielkość drugiego pików przedfali pozostaje niezmienną.

Najprawdopodobniej jest to związane z procesem adsorpcji, choć nietypowej, ponieważ wielkość prądu pikowego nie zmienia się z szybkością przemiatania. Prawdopodobnie dochodzi do protonowania produktów powstających na powierzchni elektrody w trakcie redukcji tlenu.



Rys. 2. Voltamogram redukcji tlenu przed dodaniem (krzywa 1) oraz voltamogramy po dodaniu kwasu *p*-toluenosulfonowego o stężeniu odpowiednio: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mM kwasu dla dwóch stężeń tlenu w DMF+TBABF₄: a) $c_{O_2} = 0,5$ mM, b) $c_{O_2} = 0,75$ mM; CV zarejestrowano na elektrodzie GC względem elektrody Ag/AgCl, przy szybkości polaryzacji 0,1 V/s

Fig. 2. Cyclic voltammogram of dioxygen reduction prior to (curve 1) and after adding *p*-toluenesulfonic acid of concentrations 0.5; 1.0; 1.5 and 2.0 mM of the acid, respectively, for two concentrations of dioxygen in DMF+TBABF₄: a) $c_{O_2} = 0.5$ mM, b) $c_{O_2} = 0.75$ mM; CV recorded on GCE, vs. Ag/AgCl reference at scan rate 0.1 V s⁻¹

Dla kwasów słabych krzywe woltamperometryczne mają podobny kształt jak na rys. 1 z przedfala o jednym pikie. Niezależnie od ilości tlenu rozpuszczonego w roztworze kształt woltamogramu dla poszczególnych kwasów pozostaje taki sam. Zmianie ulegają wielkość prądu charakteryzująca proces redukcji i utlenienia oraz maksymalna ilość kwasu, która jest potrzebna do całkowitego sprotonowania ponadtlenu.

Jak pokazano na rys. 2, w wypadku stosowania mieszanki O_2/Ar dającej stężenie tlenu w roztworze $c_{O_2} = 0,5$ mM przy dodaniu 2 mM kwasu praktycznie cały ponadtlenek został sprotonowany, natomiast przy stężeniu tlenu w roztworze $c_{O_2} = 0,75$ mM istnieje jeszcze pewna ilość wolnego tlenu, który dalej ulega redukcji do ponadtlenu.

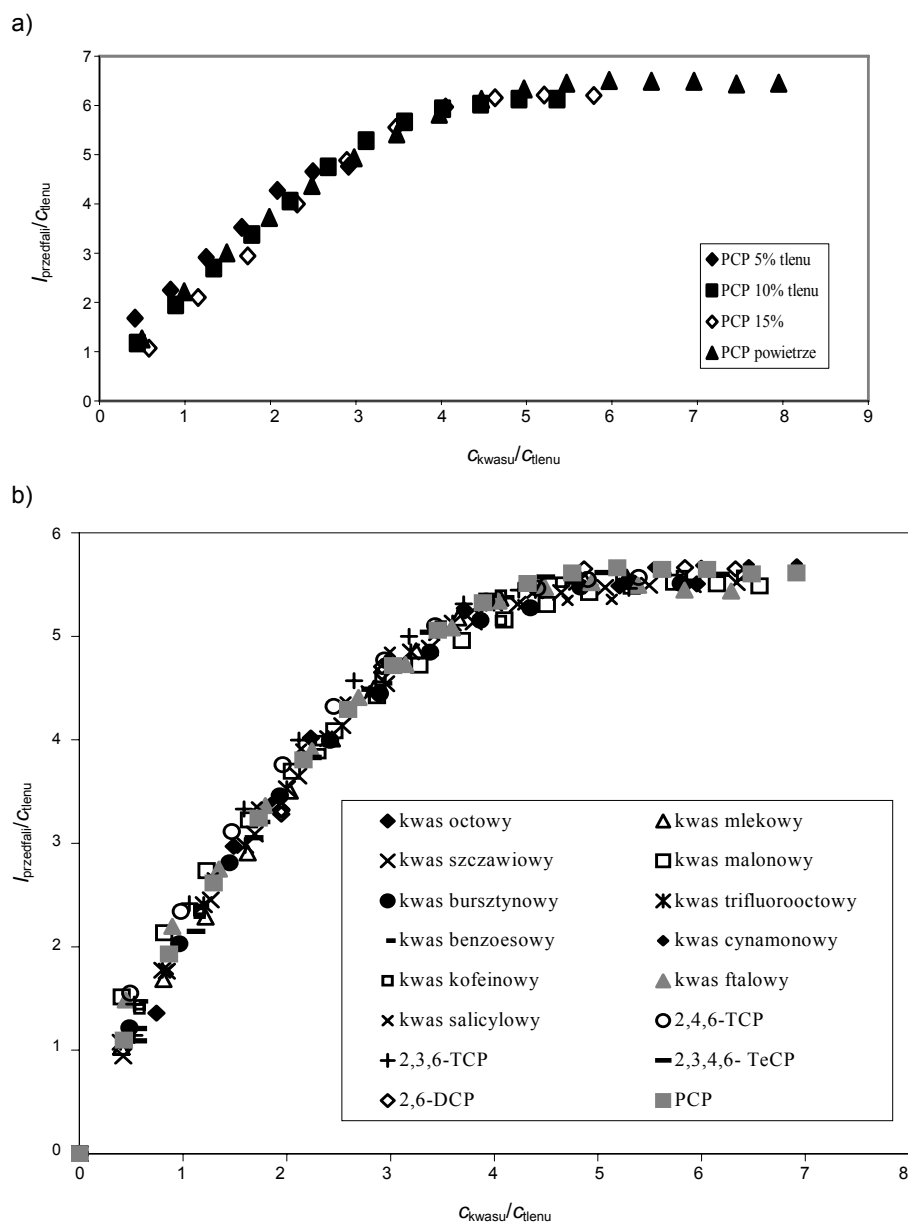
W celu określenia wpływu stężenia tlenu w elektrolicie postanowiono znormalizować zarówno wielkość prądu, jak i stężenia kwasu, dzieląc te parametry przez stężenie tlenu w elektrolicie.

Na rysunku 3a) i b) przedstawiono prąd pikowy przedfali podzielony przez stężenie tlenu w zależności od stosunku stężenia kwasu do stężenia tlenu. Jak widać, zależność prądu przedfali przypadająca na mol tlenu od stosunku stężenia kwasu do tlenu tworzy krzywą monotoniczną praktycznie niezależną od rodzaju kwasu. Dla stosunku $c_{kwasu}/c_{O_2} = 0,5$ krzywa osiąga plateau. Na rysunku 3a) zestawiono wyniki uzyskane dla pentachlorofenolu. Pomiary były wykonywane przy różnych stężeniach tlenu. Jak można zaobserwować, ilość rozpuszczonego tlenu nie ma wpływu na charakter otrzymanej zależności. Natomiast na rysunku 3b) przedstawiono analogiczną zależność dla 16 przebadanych kwasów. Zależność ta dotyczy zarówno kwasów jedno-, jak i dwuprotonowych i w obu wypadkach jest taka sama. Można to najprawdopodobniej powiązać z wartościami pK_a poszczególnych kwasów. W odniesieniu do kwasów dwuprotonowych druga wartość pK_a jest dużo większa i trudniej jest zauważyć falę odpowiadającą protonowaniu przez anion kwasowy. Z drugiej strony, chodzi tutaj o protonowanie anionu ponadtlenkowego, a reakcja między dwoma anionami jest utrudniona. Dodatkowo trzeba pamiętać, że w przeciwieństwie do roztworów wodnych w DMF (przynajmniej wśród kwasów słabych) mamy do czynienia z protonowaniem bezpośrednio przez kwasy.

Podobne zmiany kształtu woltamogramu w zależności od stężenia tlenu w elektrolicie uzyskano dla wszystkich badanych kwasów.

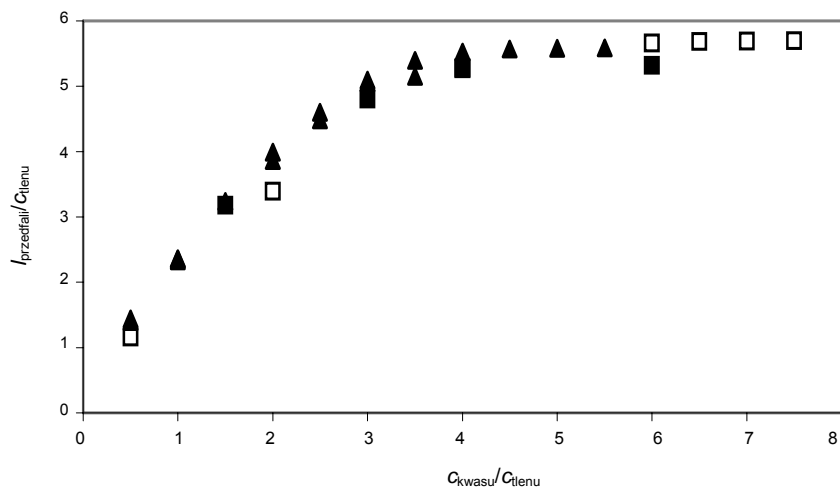
Na rysunku 4 przedstawiono przykładową zależność pomiędzy natężeniem prądu przedfali a stężeniem kwasu cynamonowego dla próbek uzyskanych przez dodawanie kolejnych porcji kwasu o stężeniu 0,5 mM (punkty ▲) oraz wykonując pomiar w próbkach o określonym stężeniu kwasu (punkty ■, □). Jak widać, występuje bardzo dobra zgodność pomiędzy powyższymi pomiarami.

Uzyskane wyniki wskazują, że metodę woltamperometryczną protonowania ponadtlenu w DMF można wykorzystać do określenia typu i mocy kwasowej związku protonującego oraz jego stężenia w zakresie od 0,1 do ok. 3–4 mM. Zakres i dokładność pomiaru można zwiększyć przez dobór określonego stężenia tlenu w mieszance gazowej.



Rys. 3. Zależność pomiędzy natężeniem prądu pikowego przedfali podzielonego przez stężenie tlenu i stosunkiem stężenia kwasu do tlenu: a) dla PCP, b) dla 16 kwasów (zob. legenda)

Fig. 3. Relationship between the prewave peak current divided by dioxygen concentration and the acid to dioxygen concentration ratio: a) for PCP, b) for 16 acids (see the legend)



Rys. 4. Zależność pomiędzy natężeniem prądu przedfali a stężeniem dodawanego kwasu cynamonowego (symbole – zob. tekst)

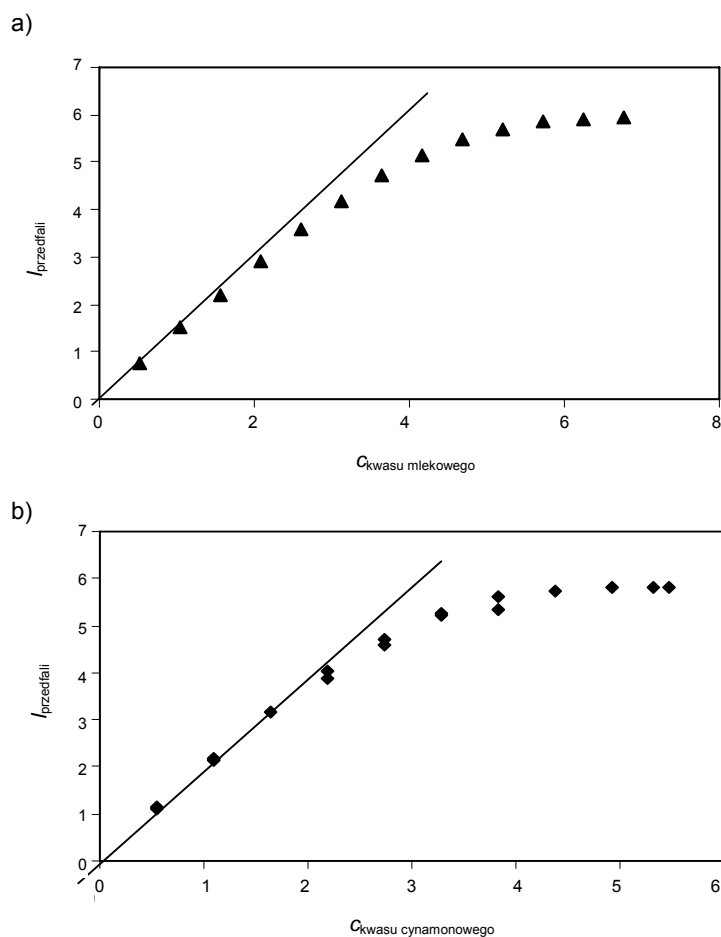
Fig. 4. Relationship between the prewave peak current and the concentration of the cinnamic acid concentration (symbols – see the text)

3.3. Zależność prądu pikowego przedfali od stężenia kwasu

Omawiając voltamogramy procesu tworzenia się ponadtlenu i jego protonowania w zależności od rodzaju kwasu, uwagę zwracano głównie na kształt voltamogramu i tworzenie się charakterystycznej przedfali wskazującej na zachodzenie procesu protonowania ponadtlenu. Podstawowym parametrem był potencjał pikowy przedfali charakterystyczny dla danego kwasu. Drugim parametrem, który zależy również od typu kwasu, a równocześnie wskazuje na jego stężenie, jest prąd pikowy przedfali.

Na rysunku 5 przedstawiono przykładową zależność pikowego prądu przedfali od stężenia kwasu. Można zaobserwować, że w miarę zwiększania stężenia kwasu wzrasta wielkość prądu i w dość szerokim zakresie jest to zależność liniowa. Przy większych stężeniach krzywe osiągają plateau. Po przekroczeniu maksymalnego stężenia kwasu, który całkowicie sprotonował powstały ponadtlenek, nie wzrasta już prąd pikowy.

Podobny typ zależności osiągnięto dla wszystkich badanych związków. Uzyskany charakter zależności, w znacznym zakresie praktycznie liniowy, można wykorzystać do analizy stężenia kwasów w DMF, a także w innych podobnych rozpuszczalnikach.



Rys. 5. Zależność prądu piku przedfali od stężenia dodawanego kwasu: a) dla kwasu mlekowego, b) dla kwasu cynamonowego

Fig. 5. Prewave peak current dependence on the concentration of the added acid: a) for lactic acid, b) for cinnamic acid

4. Podsumowanie

1. W czasie elektrochemicznej jednoelektronowej redukcji tlenu powstaje anionorodnik nadadtlenkowy. Ilość powstającego nadadtlenku jest ściśle związana z ilością tlenu obecnego w roztworze. Powstający nadadtlenek łatwo reaguje z kwasami zgodnie z reakcją $HA + O_2^- \rightarrow A^- + HO_2$.
2. Wykazano, że prąd piku przedfali jest funkcją stężenia kwasu. W szerokim zakresie stężeń (od 0,1 do 4 mM w zależności od mocy kwasu) zależność ta jest praktycznie liniowa.

3. Określono również zależność prądu pikowego przedfali protonowania ponadtlenku od stężenia tlenu (procentowej zawartości w mieszaninie natleniającej).
4. Uzyskane wyniki wskazują, że metoda voltamperometrii cyklicznej może być stosowana do identyfikacji związków organicznych o charakterze kwasowym.

Literatura

- [1] Peressini S., Tavagnacco C., Costa G., Amatore C., *J. Electroanal. Chem.* 532, 2002, 295.
- [2] Wei Y., Dang X., Hu Sh., *Elektrokhimiya* 40, 2004, 450.
- [3] Ortiz M.E., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A., *J. Electroanal. Chem.* 549, 2003, 157.
- [4] Nanni Jr E. J., Stallings M.D., Sawyer D.T., *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1980, 4481.
- [5] Guo Z., Lin X., *J. Electroanal. Chem.* 576, 2005, 95.
- [6] *Medicina Sportiva* 2, 1998, 203.
- [7] Andrieux C.P., Hapiot P., Savéant J.M., *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1987, 3768.
- [8] Lippard S.J., Berg J.M., *Podstawy chemii bioinorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [9] Barette Jr W.C., Johnson Jr H.W., Sawyer D.T., *Anal. Chem.* 56, 1984, 1890.
- [10] Triantis T., Stelakis A., Dimotikali D., Papadopoulos K., *Anal. Chim. Acta* 536, 2005, 101.
- [11] Ureta-Zanartu M.S., Bustos P., Berrios C., Diez M.C., Mora M.L., Gutierrez C., *Electrochim. Acta* 47, 2002, 2399.
- [12] Witt M., Grutzmacher H.F., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13, 2002, 1273.
- [13] Hossain M.S., Tryk D., Yeager E., *Electrochim. Acta* 34, 1989, 1733.
- [14] Jain P.S., Lal S., *Electrochim. Acta* 27, 1982, 759.
- [15] Vasudevan D., Wendt H., *J. Electroanal. Chem.* 392, 1995, 69.