

STUDIUM ANODICKÉ OXIDACE 2,4,6-TRIBROMFENOLU

EVA MARKOVÁ*, PETRA SMYSLOVÁ,
PAVLA MACÍKOVÁ, JANA SKOPALOVÁ
a PETR BARTÁK

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc
Markova.E@email.cz

Došlo 1.7.11, přijato 9.12.11.

Klíčová slova: 2,4,6-tribromfenol, cyklická voltametrie, anodická oxidace, elektroda ze skelného uhlíku, platinová elektroda, GC-MS

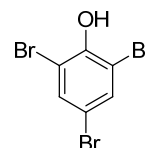
Úvod

Bromované fenoly jsou důležitými průmyslovými chemikáliemi. 2,4,6-Tribromfenol (TBP, obr. 1) se používá jako fungicid a meziproduct pro výrobu některých polymerních bromovaných zpomalovačů hoření na bázi tetrabrombisfenolu A (cit.^{1,2}). Z environmentálních studií vyplývá, že bromované deriváty fenolu jsou přítomné ve všech složkách životního prostředí³. Řada bromfenolů se v přírodě nachází jako polutanty z antropogenních zdrojů⁴, avšak mnohé, zvláště jednodušší deriváty včetně TBP, jsou přirozeně produkovány některými mořskými organismy^{2,5}. TBP byl detegován v ovzduší, ve vodách, říčních sedimentech a také v biologických vzorcích, např. krevní plasmě⁴. Bromované fenoly mohou mít negativní dopad na lidské zdraví. *In vitro* testy prokázaly vliv TBP na endokrinní a reprodukční systém².

Stanovení bromovaných fenolů se provádí obvykle plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí^{6–9}. TBP lze stanovit přímo nebo po derivatizaci⁶. Další metodou je kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí¹⁰. Uplatnění našly i elektromigrační techniky^{11,12}.

V důsledku stále rozsáhlejšího znečištění životního prostředí perzistentními organickými polutanty vzrůstá zájem o vývoj nových technologií, které vedou k jejich odbourání. V popředí zájmu jsou tzv. pokročilé oxidační procesy, k nimž se řadí např. chemická oxidace manganistanem draselným¹³ nebo oxidem manganitým¹⁴, fotochemické procesy¹⁵, oxidace hydroxylovým radikálem produkovaným Fentonovou reakcí¹⁶ nebo oxidace singletovým kyslíkem¹⁷. Byly sledovány také možnosti využití

elektrochemické oxidace pro odstranění chlorfenolů z odpadních vod¹⁸. Anodické odbourávání probíhá nejučinněji v alkalických roztocích, v nichž se na oxidaci významně podílí i hydroxylový radikál produkovaný při elektrolýze vody. Velkým problémem u anodické oxidace chlorovaných fenolů je pasivace povrchu elektrod oxidačními produkty polymerního charakteru, které výrazně snižují účinnost další oxidace^{19–24}.



Obr. 1. Strukturální vzorec 2,4,6-tribromfenolu (TBP)

Zatímco proces anodické oxidace chlorderivátů fenolu byl intenzivně studován a je popsán v dostupné literatuře, o elektrochemické oxidaci bromfenolů existuje pouze velmi málo informací. Vzhledem k podobným chemickým vlastnostem chlor- a bromfenolů lze očekávat, že jejich elektrochemické chování bude podobné. Cílem této práce bylo studovat proces anodické oxidace 2,4,6-tribromfenolu pomocí cyklické a diferenčně pulsní voltametrie na elektrodě ze skelného uhlíku a elektrolýzy za konstantního potenciálu na platinové síťkové elektrodě s GC-MS analýzou oxidačních produktů. Z literatury je známo, že oxidace chlorfenolů sledovaná cyklickou voltametrií má na elektrodách ze skelného uhlíku a zlata podobný průběh a vede k tvorbě filmů pasivujících povrch anody v závislosti na pH, koncentraci chlorfenolu, počtu a poloze atomů chloru v molekule a rychlosti polarizace elektrody^{19,23}. Proto i u oxidace TBP lze očekávat, že za stejných experimentálních podmínek budou na uhlíkové a platinové elektrodě vznikat obdobné produkty. Rozdílná může být u obou materiálů rychlost tvorby pasivujícího filmu produktů. Čerstvě vyleštěný povrch elektrody ze skelného uhlíku je velmi reaktivní a tedy velmi náchylný k pasivaci²⁵, kdežto povrch platiny, zvláště je-li pokrytý jejími oxidy, je k pasivaci méně náchylný²⁶.

Experimentální část

Chemikálie

2,4,6-Tribromfenol (99%), pyrokatechol ($\geq 99\%$), hydrochinon ($\geq 99\%$, vše Sigma-Aldrich) byly rozpuštěny v methanolu (p.a., Penta, Chrudim) na výslednou koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} . K přípravě série Brittonových

* Eva Marková tuto práci úspěšně prezentovala na soutěži O cenu firmy Merck 2011 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie.

Robinsonových (BR) pufrů byly použity kyseliny boritá, fosforečná a octová (vše p.a., Lachema, Brno), hydroxid sodný (p.a., Lach-Ner, Neratovice) a chloristan sodný (p.a., Sigma-Aldrich) pro úpravu iontové síly na hodnotu 0,15. Extrakce elektrolyzovaných roztoků bromfenolů byly provedeny ethylacetátem (p.a., Penta). Na přípravu elektrolytů byla použita deionizovaná voda ze systému Direct Q3UV (Millipore, Billerica, USA).

Přístroje

Voltametrická měření byla provedena na přístroji Eco-Tribo-Polarograf (Polaro-Sensors, Praha) v tříelektrodovém zapojení s pracovní elektrodou ze skelného uhlíku (průměr disku 3 mm, Bioanalytical Systems, West Lafayette, USA), nasycenou kalomelovou referenční elektrodou (Monokrystaly, Turnov) a pomocnou platinovou elektrodou (Elektrochemické Detektory, Ohrázenice). Povrch pracovní elektrody byl před každým měřením vyleštěn vodnou suspenzí oxidu hlinitého (velikost částic < 50 nm, Sigma-Aldrich) na mikrovláknové textilii (Buehler, Lake Bluff, USA). Acidita vodně-methanolických roztoků TBP byla měřena na pH metru InoLab pH 720 s kombinovanou skleněnou elektrodou SenTix 41 (vše WTW, Weilheim, Německo). pH metr byl kalibrován na vodné kalibrační roztoky Duracal (Hamilton, Bonaduz, Švýcarsko). K elektrolyze za konstantního potenciálu byl použit potenciostat OH-404 (Radelkis, Budapešť, Maďarsko) v tříelektrodovém zapojení s pracovní platinovou síťkovou a referenční nasycenou kalomelovou elektrodou, pomocná platinová spirálová elektroda byla umístěna v katodovém prostoru odděleném od pracovního anodového prostoru keramickou fritou. Analýza produktů elektrolyzy byla realizována na plynovém chromatografu HP 6890 Series s hmotnostním detektorem Agilent 5973 N (Agilent, Palo Alto, USA) s křemennou kapilární kolonou ZB-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) a heliem jako nosným plynem (He 5.0. Siad, Itálie). Teplotní program byl nastaven na 50 °C – 2 min – 10 °C/min – 300 °C – 15 min.

Pracovní postupy

Voltametrická měření byla provedena v nádobce o objemu 50 ml. Objem měřeného roztoku byl 10 ml. Základním elektrolytem byl Brittonův-Robinsonův pufr o pH 2,5–12,0 s přidavkem methanolu (50 %, v/v). Koncentrace TBP v měřeném roztoku byla $1 \cdot 10^{-3}$ resp. $1 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹. Měření bylo provedeno metodou cyklické voltametrie s různými rychlostmi polarizace (10, 20, 50, 75, 100, 200, 300, 400 a 500 mV s⁻¹). Kalibrační závislosti byly měřeny v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹ metodami CV i DPV. Při DPV byla použita rychlost nárůstu potenciálu 20 mV s⁻¹, výška pulsu 50 mV a šířka pulsu 100 ms.

Základním elektrolytem pro potenciostatickou elektrolyzu roztoku TBP ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹) byl Brittonův-Robinsonův pufr s 50 % (v/v) methanolu a 0,2 mol l⁻¹ NaClO₄ s výslednou hodnotou pH 7,0 a pH 9,5. Elektrolyza probíhala při potenciálu $E = +1,0$ V po dobu 60 min. Po

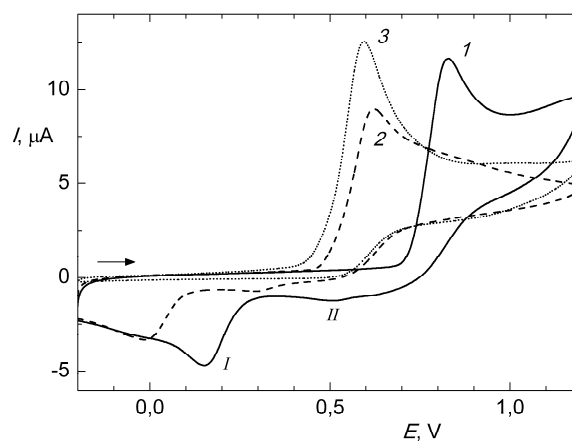
ukončení elektrolyzy byly produkty elektrolyzy TBP adsorbované na povrchu platinové síťkové elektrody rozpuštěny v ethylacetátu, odpařeny proudem dusíku za laboratorní teploty, rozpuštěny v 1 ml ethylacetátu a analyzovány technikou GC-MS.

Výsledky a diskuse

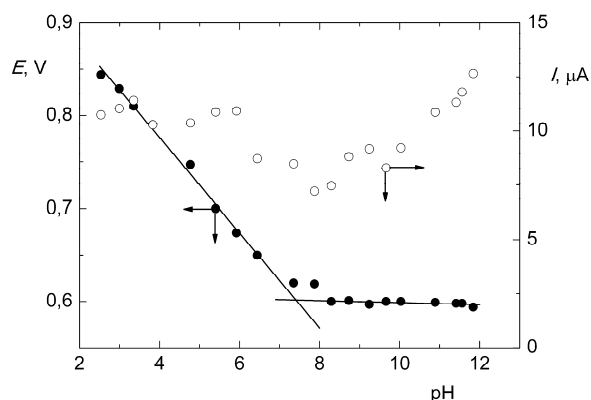
Cyklická a diferenčně pulzní voltametrie TBP

Voltametrické chování TBP na elektrodě ze skelného uhlíku bylo studováno v prostředí BR pufrů s přidavkem methanolu (50 %, v/v) s koncentrací TBP $1 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹. V celé sledované oblasti pH 2,5–12 se na cyklických voltamogramech projevovat jeden anodický pík (obr. 2), který se s rostoucím pH posouval k nižším hodnotám potenciálu a v alkalickém prostředí se ustálil na hodnotě kolem 0,6 V. Závislost potenciálu na pH (obr. 3) lze proložit dvěma regresními přímkami. Hodnota směrnice přímkového úseku v kyselé oblasti $-0,052$ V/pH se blíží teoretické hodnotě $-0,059$ V/pH charakteristické pro elektrodový děj, jehož se účastní stejný počet protonů a elektronů. Téměř nulová hodnota směrnice druhého lineárního úseku závislosti E_p na pH dokazuje, že v alkalické oblasti se protony neúčastní oxidace TBP. Průsečík regresních přímek odpovídá zdánlivé disociační konstantě TBP ($pK = 7,3$) v prostředí s 50 % (v/v) methanolu a iontovou silou 0,075. V literatuře uváděná disociační konstanta TBP má hodnotu 6,2 (cit.²⁷) resp. 6,08 (cit.⁴). Výška anodického píku dosahuje maxima v silně alkalických roztocích (obr. 3), kdy je v roztoku přítomen fenolátový anion TBP.

Lineární závislosti výšky píku na odmocnině z rychlosti polarizace a na koncentraci TBP v roztoku prokazují, že anodická oxidace je v celé studované aciditní oblasti



Obr. 2. Cyklické voltamogramy 2,4,6-tribromofenolu ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹) ve vodně-methanolických roztocích BR pufrů (50 %, v/v) o různém pH: 3,0 (1); 7,4 (2) a 11,6 (3). Rychlost polarizace elektrody ze skelného uhlíku 50 mV s⁻¹



Obr. 3. Závislosti potenciálu a proudu CV píků TBP ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) na pH vodně-methanolicých roztoků BR pufrů (50 %, v/v). Měřeno na elektrodě ze skelného uhlíku při rychlosti polarizace 50 mV s^{-1}

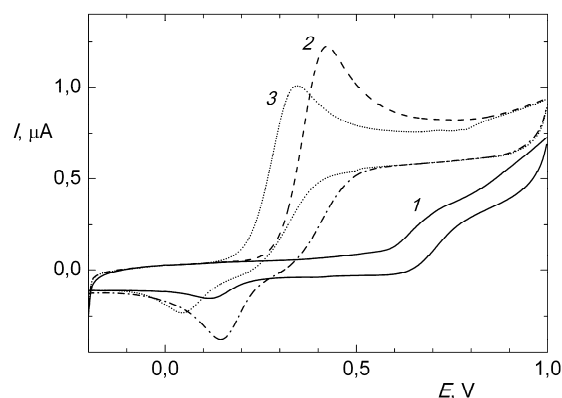
řízena difúzí. Z porovnání cyklických voltamogramů (obr. 2) však vyplývá, že mechanismy oxidace TBP v kyselém a alkalickém prostředí jsou různé. V kyselých roztocích byly po přepnutí potenciálu při $+1,2 \text{ V}$ pozorovány v katodickém směru polarizace dva píky (*I* a *II* na obr. 2) odpovídající redukci produktů oxidace TBP vzniklých na povrchu elektrody při potenciálech hlavního anodického píku a vyšších. V opakovaném anodickém skenu se na voltamogramech objevily odpovídající anodické píky redukováných produktů, které nebyly pozorovány v prvním anodickém skenu (zde nejsou ukázány). Podobný záznam poskytují např. pyrokatechol a hydrochinon (obr. 4). Lze proto předpokládat, že v kyselém prostředí se oxiduje tribromfenoxoniový kation²⁸ za vzniku dibromchinonů (pík *I* odpovídá jejich redukci), příp. jejich dimerů (pík *II*), které jsou elektrochemicky aktivní a projevují se dvojicí reverzibilních píků ve stejné potenciálové oblasti jako benzendioly.

V alkalických roztocích nebyly na cyklických voltamogramech TBP v katodickém směru polarizace pozorovány žádné proudové signály oxidačních produktů (obr. 2, křivka 3). Počet elektronů vyměňovaných v elektrodové reakci byl určen z diferenčně pulzních voltamogramů zaznamenaných v roztocích TBP s hodnotami pH v rozmezí 9,5 až 12 podle vztahu²⁹:

$$w_{1/2} = 3,52 \cdot RT/zF \quad (1)$$

kde $w_{1/2}$ je šířka DPV-píku v polovině jeho výšky. Získaná hodnota $z = 0,8$ odpovídá ireverzibilní jednoelektronové reakci. V alkalickém prostředí převažuje TBP ve formě aniontu. Jeho jednoelektronovou oxidací vzniká fenoxidový radikál, který snadno podléhá dimeraci za vzniku *p*-fenoxy-fenolů²⁸, které se mohou dále oxidovat. Tento radikálový mechanismus vede k tvorbě polymerních struktur na povrchu pracovní elektrody³⁰.

Mechanismus oxidace závisí také na koncentraci TBP a rychlosti polarizace. Při koncentraci TBP $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

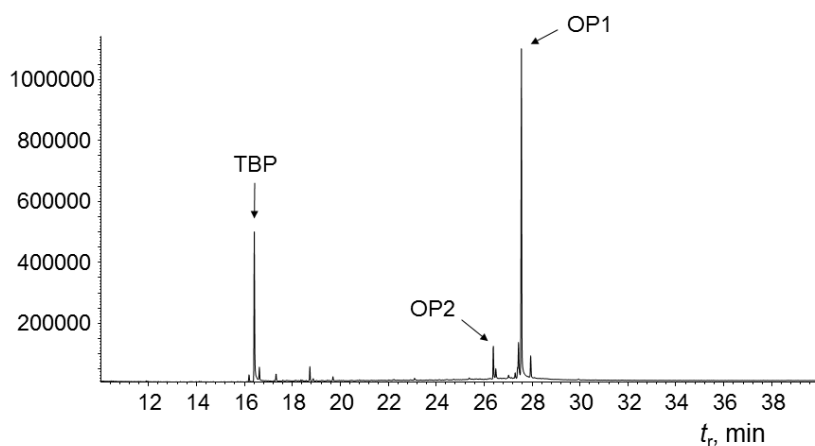


Obr. 4. Cyklické voltamogramy TBP (1), pyrokatecholu (2) a hydrochinonu (3) ve vodně-methanolicém roztoku BR pufru (50 %, v/v), pH 4,0. Koncentrace fenolů $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, elektroda ze skelného uhlíku, rychlost polarizace 10 mV s^{-1}

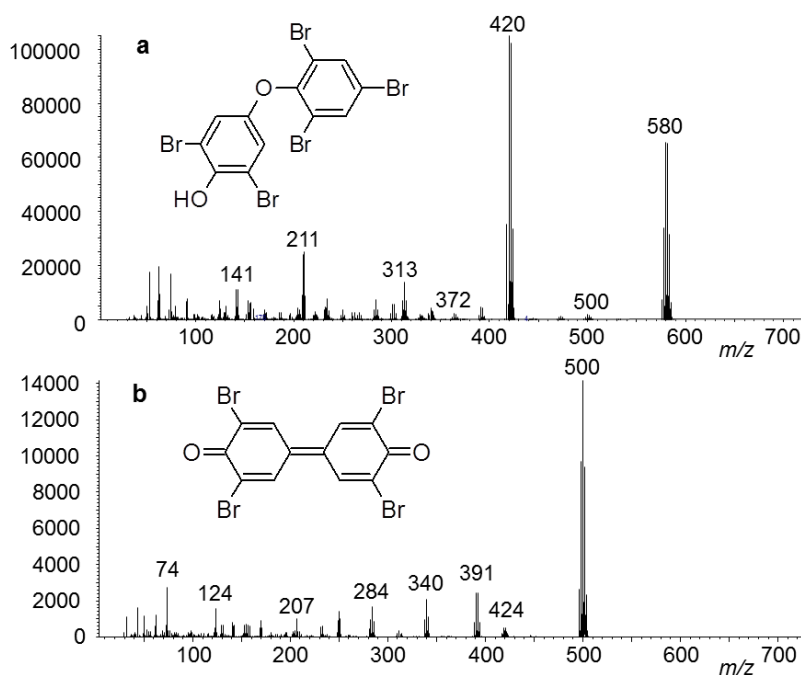
a rychlosti menší než 20 mV s^{-1} se ani v kyselém prostředí na voltamogramech neprojeví žádné píky v oblasti redoxní aktivity benzendiolů/chinonů. Navíc hlavní anodický pík byl na opakovaných voltamogramech téměř nezřetelný. Podobné chování pozorované u derivátů chlorfenolu bylo vysvětleno tvorbou polymerního filmu, který pasivuje elektrodu a znemožňuje oxidaci halogenfenolu z roztoku při opakovaných cyklech¹⁹. S rostoucí koncentrací halogenfenolu a se zmenšující se rychlostí polarizace narůstá hustota a tloušťka polymerního filmu a s tím se zmenšuje jeho propustnost.

Elektrolýza TBP a GC-MS analýza oxidačních produktů

Neutrální a alkalický vodně-methanolický roztok TBP byl elektrolyzován při potenciálu $+1,0 \text{ V}$ po dobu 60 min v článku s pracovní platinovou síťkovou elektrodou. V průběhu elektrolýzy byla pozorována změna zbarvení roztoku a tvorba nažloutlého povlaku na pracovní elektrodě. Po ukončení elektrolýzy byla pracovní elektroda důkladně opláchnuta vodou, osušena proudem dusíku a povlak byl extrahován za pomoci ultrazvuku ethylacetátem. Ethylacetátový extrakt byl následně analyzován metodou GC-MS. Na chromatogramu (obr. 5) byly vedle píku nezreagovaného TBP ($t_r = 16,4 \text{ min}$) pozorovány další dva píky, které se neobjevily na chromatogramu kontrolního, neelektrolyzovaného vzorku TBP. První, nejvyšší pík s retenčním časem 27,55 min patřil hlavnímu oxidačnímu produktu (OP1), druhý pík v čase 26,39 min, který měl oproti prvnímu asi desetinou intenzitu, náležel produktu OP2. Na hmotnostních spektrech zaznamenaných v příslušných retenčních časech jsou patrné pásy molekulových iontů produktů OP1 (580 m/z , monoizotopický ion 576 m/z) a OP2 (500 m/z , monoizotopický ion 496 m/z), jejichž izotopický profil odpovídá iontům s pěti resp. čtyřmi atomy bromu, a linie fragmentových iontů vzniklých odštěpe-



Obr. 5. Chromatogram ethylacetátového extraktu povlaku z platínové síťkové elektrody po anodické oxidaci TBP ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) při +1,0 V ve vodně-methanolicím roztoku BR pufru (50 %, v/v), pH 9,5. Doba elektrolýzy 60 min



Obr. 6. Hmotnostní spektra a možné struktury oxidačních produktů OP1 s $t_r = 27,55 \text{ min}$ (a) a OP2 s $t_r = 26,39 \text{ min}$ (b) získaných z ethylacetátového extraktu povlaku z Pt síťkové elektrody po anodické oxidaci TBP ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) při +1,0 V ve vodně-methanolicím roztoku BR pufru (50 %, v/v), pH 9,5. Doba elektrolýzy 60 min

ním těchto atomů. Na základě MS spekter byly hlavní produkty identifikovány jako 2,6-dibrom-4-(2,4,6-tribromofenoxy)fenol (OP1) a 3,3',5,5'-tetrabrom-1,1'-bi(cyklohexa-2,5-dien-1-yliden)-4,4'-dion (OP2). Jejich strukturální vzorce jsou uvedeny u příslušných spekter (obr. 6). Na

chromatogramu byly v sousedství hlavních píků OP1 a OP2 produktů pozorovány i velmi malé píky s retenčními časy 27,44 min a 26,50 min (obr. 5), jejichž hmotnostní spektra jsou velmi podobná spektrům produktů OP1 a OP2. Jedná se pravděpodobně o píky polohových isome-

rů, které vznikly dimerací v *ortho* poloze vzhledem k fenolické hydroxyskupině.

Oxidační produkty OP1 a OP2 byly identifikovány i v povlaku z elektrody vyloučeného v neutrálním roztoku TBP. Plocha chromatografických píků produktů OP1 a OP2 byla v porovnání s alkalickým prostředím nižší, zatímco plocha píku TBP byla vyšší. Toto pozorování ukazuje, že alkalické prostředí podporuje radikálovou reakci, při níž vznikají dimerní produkty.

Z výsledků GC-MS analýz vyplývá, že anodickou oxidací TBP vznikají dimerní produkty, které zůstávají adsorbovány na povrchu elektrody. V ethylacetátových extraktech roztoků TBP po elektrolýze nebyly GC-MS analýzou zjištěny oxidační produkty v množství, které by umožnilo jejich identifikaci. Proto bude oxidačním produktům rozpustným ve vodě věnována pozornost v dalším výzkumu.

Autoři děkují za finanční podporu tohoto výzkumu Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt MSM 6198959216) a Univerzitě Palackého (projekt PrF_2011_025).

LITERATURA

- Milne G. W. A.: *Gardner's Commercially Important Chemicals: Synonyms, Trade Names, and Properties*, str. 632. J. Wiley, Hoboken 2005.
- Haldén N. A., Nyholm R. J., Andersson L. P., Holbech H., Norrgren L.: *Aquat. Toxicol.* 100, 30 (2010).
- de Wit C. A.: *Chemosphere* 46, 583 (2002).
- Howe P. D., Dobson S., Malcolm H. M.: *2,4,6-Tribromophenol and Other Simple Brominated Phenols*. Concise International Chemical Assessment Document 66. World Health Organization, Geneva 2005. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/>, staženo 6. června 2011.
- Kicklighter C. E., Kubanek J., Hay M. E.: *Limnol. Oceanogr.* 49, 430 (2004).
- Mardones C., Palma J., Sepulveda C., Berg A., von Baer D.: *J. Sep. Sci.* 26, 923 (2003).
- Rosenfelder N., Vetter W.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23, 3807 (2009).
- Mardones C., Von Baer D., Silva J., Retamal M. J.: *J. Chromatogr., A* 1215, 1 (2008).
- Maggi L., Zalacain A., Mazzoleni V., Alonso G. L., Salinas M. R.: *Talanta* 75, 753 (2008).
- Mascolo G., Locaputo V., Mininni G.: *J. Chromatogr., A* 1217, 4601 (2010).
- Knob R., Marák J., Staňová A., Maier V., Kaniánský D., Ševčík J.: *J. Chromatogr., A* 1217, 3446 (2010).
- Mardones C., von Baer D., Hidalgo A., Contreras A., Sepulveda C.: *J. Sep. Sci.* 31, 1124 (2008).
- Bastos P. M., Ericsson J., Green N., Bergman A.: *Chemosphere* 70, 1196 (2008).
- Lin K., Liu W., Gan J.: *Environ. Sci. Technol.* 43, 4480 (2009).
- Rayne S., Forest K., Friesen K. J.: *Environ. Int.* 35, 425 (2009).
- Contreras D., Oviedo C., Valenzuela R., Freer J., Rojo K., Rodríguez J.: *J. Chil. Chem. Soc.* 54, 141 (2009).
- Han S. K., Bilski P., Karriker B., Sik R. H., Chignell C. F.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 166 (2008).
- Chu Y. Y., Wang W. J., Wang M.: *J. Hazard. Mater.* 180, 247 (2010).
- Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* 46, 2545 (2001).
- Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1453 (1999).
- Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* 31, 1117 (2001).
- Berriós C., Arce R., Rezende M. C., Ureta-Zañartu M. S., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* 53, 2768 (2008).
- Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Berriós C., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* 47, 2399 (2002).
- Ureta-Zañartu M. S., Mora M. L., Diez M. C., Berriós C., Ojeda J., Gutiérrez C.: *J. Appl. Electrochem.* 32, 1211 (2002).
- Wang J., Lin M. S.: *Anal. Chem.* 60, 499 (1988).
- Gattrell M., Kirk D. W.: *J. Electrochem. Soc.* 140, 1534 (1993).
- Villemin D., Héroux M., Blot V.: *Tetrahedron Lett.* 42, 3701 (2001).
- Gary W. Morrow G. W., v knize: *Organic Electrochemistry* (Lund H., Hammerich O., ed.), kap. 16. Marcel Dekker, New York 2001.
- Wang J.: *Analytical Electrochemistry*, str. 71, druhé vydání. Willey-VCH, New York 2000.
- Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* 32, 543 (2002).

E. Marková, P. Smyslová, P. Macíková, J. Skopalová, and P. Barták (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc*): **Study of Anodic Oxidation of 2,4,6-Tribromophenol**

Electrochemical oxidation of 2,4,6-tribromophenol (TBP) has been studied by cyclic and differential pulse voltammetries at a glassy carbon electrode in 50 % aqueous methanol the pH range 2.5–12. The formation of electroactive products was observed in acid solution. A film of polymeric oxidation product that passivates the electrode surface was formed depending on the concentration and scan rate in neutral and alkaline solutions. Neutral and alkaline solutions of TBP were subjected to controlled-potential electrolysis with Pt gauze electrode and the coating formed on the electrode was analyzed by GC-MS. The main products of TBP oxidation were 2,6-dibromo-4-(2,4,6-tribromophenoxy)phenol and 3,3',5,5'-tetrabromo-1,1'-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-4,4'-dione.