

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

**Studium elektrochemických přeměn vybraných
derivátů bromfenolu**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce:

Bc. Eva Marková

Vedoucí práce:

RNDr. Jana Skopalová, Ph.D.

Olomouc 2011

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury. Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Vlastnoruční podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala paní RNDr. Janě Skopalové, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při práci na tomto tématu a také Doc. RNDr. Petru Bartákovi, Ph.D. za pomoc při analýze produktů metodou GC/MS.

Souhrn

Tato práce je zaměřena na studium elektrochemické oxidace třech derivátů bromfenolu: 2,4,6-tribromfenolu (TBP), 3,3',5,5'-tetrabrombisfenolu A (TBBPA) a pentabromfenolu (PBP). Jejich elektrochemické chování bylo studováno s využitím cyklické a diferenčně pulsní voltametrie na elektrodě ze skelného uhlíku. U všech derivátů bylo sledováno jejich chování v závislosti na pH vodně-methanolického roztoku, rychlosti polarizace elektrody a jejich koncentraci. Studované látky byly dále podrobeny elektrolýze za konstantního potenciálu na platinové síťkové elektrodě. Produkty izolované z roztoku a z povrchu elektrody byly následně analyzovány plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí. Byly navrženy strukturní vzorce produktů anodické oxidace TBP a TBBPA.

Summary

This thesis is focused on the study of electrochemical oxidation of three bromophenol derivatives: 2,4,6-tribromophenol (TBP), 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A (TBBPA) and pentabromophenol (PBP). Electrochemical behavior of all derivatives was studied using cyclic and differential pulse voltammetry at a glassy carbon electrode depending on acidity of aqueous methanol solution, scan rate and concentration. The bromophenols were then subjected to constant potential electrolysis at a platinum gauze electrode. Products isolated from the solution and electrode surface were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry. Structural formulas of TBP and TBBPA oxidation products of have been proposed.

Obsah

1. Úvod	9
2. Teoretická část	11
2.1. 2,4,6-tribromfenol.....	11
2.1.1. Charakteristika.....	11
2.1.2. Syntéza a degradace.....	11
2.1.3. Výskyt.....	12
2.1.4. Využití	12
2.1.5. Vliv na organismy	12
2.2. 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A.....	13
2.2.1. Charakteristika.....	13
2.2.2. Syntéza a degradace.....	13
2.2.3. Výskyt.....	14
2.2.4. Využití	14
2.2.5. Vliv na organismy	14
2.3. Pentabromfenol.....	15
2.3.1. Charakteristika.....	15
2.3.2. Syntéza a degradace.....	15
2.3.3. Výskyt.....	15
2.3.4. Využití	15
2.3.5. Vliv na organismus.....	15
2.4. Mechanismy oxidace bromovaných fenolů.....	16
2.4.1. Oxidace manganistanem draselným	16
2.4.2. Reakce s oxidem manganičitým.....	17
2.4.3. Katalytická oxidace TBBPA	20
2.4.4. Fentonova reakce	20
2.4.5. Fotochemická oxidace	22
2.4.6. Mikrobiální degradace bromfenolů	27
2.4.7. Tepelná degradace TBBPA	29
2.4.8. Elektrochemická oxidace fenolů	31
2.4.9. Anodická oxidace chlorfenolů.....	34
2.5. Metody stanovení bromfenolů.....	38

2.5.1.	Plynová chromatografie.....	38
2.5.2.	Kapalinová chromatografie	40
2.5.3.	Elektromigrační techniky	42
3.	Experimentální část	44
3.1.	Chemikálie.....	44
3.2.	Přístroje.....	44
3.3.	Příprava roztoků	45
3.4.	Pracovní postupy	45
3.4.1.	Aktivace povrchu pracovní elektrody ze skelného uhlíku	45
3.4.2.	Voltametrické chování studovaných látek v závislosti na pH.....	46
3.4.3.	Chování studovaných látek v závislosti na rychlosti scanu.....	46
3.4.4.	Kalibrační závislosti	46
3.4.5.	Potenciostatická elektrolýza bromovaných fenolů	47
4.	Výsledky a diskuse	49
4.1.	2,4,6-tribromfenol.....	49
4.1.1.	Voltametrické chování TBP v závislosti na pH	49
4.1.2.	Voltametrické chování TBP v závislosti na rychlosti scanu	50
4.1.3.	Porovnání cyklických voltamogramů TBP s pyrokatecholem a hydrochinonem	54
4.1.4.	Potenciostatická elektrolýza TBP	55
4.2.	Tetrabrombisfenol A.....	60
4.2.1.	Voltametrické chování TBBPA v závislosti na pH.....	60
4.2.2.	Voltametrické chování TBBPA v závislosti na rychlosti scanu.....	61
4.2.3.	Porovnání cyklických voltamogramů TBBPA s pyrokatecholem a hydrochinonem	64
4.2.4.	Potenciostatická elektrolýza TBBPA	65
4.3.	Pentabromfenol.....	68
4.3.1.	Voltametrické chování PBP v závislosti na pH.....	68
4.3.2.	Voltametrické chování PBP v závislosti na rychlosti scanu.....	69
4.3.3.	Porovnání cyklických voltamogramů PBP s pyrokatecholem a hydrochinonem	71
4.3.4.	Potenciostatická elektrolýza PBP	72

5. Závěr.....	74
6. Seznam zkratek.....	76
7. Seznam literatury.....	77

1. Úvod

Bromované deriváty fenolu jsou sloučeniny vyskytující se poměrně běžně v životním prostředí. Jejich zdroje jsou jak přírodní, tak antropogenní. Přírodní produkce je nejvíce typická pro mořské prostředí. Mono-, di- a tribromfenoly jsou vylučovány mořskými organismy, jako jsou například řasy, mnohoštětinatci a polostrunatci. Mnoho těchto látek bylo také nalezeno v pozemních ekosystémech, v rostlinách, houbách, bakteriích a u některých vyšších živočichů, nicméně o jejich produkci existuje pouze velmi málo informací. Bromované fenoly mohou být vytvořeny i biodegradací dalších bromovaných benzenů a některých bromovaných difenyl etherů.

Kromě přírodní produkce mohou vznikat jako vedlejší produkty v potravinářském průmyslu, při čištění odpadních vod nebo jako součást emisí ze spaloven odpadu. Některé bromované fenoly se využívají k ochraně dřeva.¹ Bromované organické sloučeniny dále tvoří širokou skupinu látek, jež se hojně využívají při technologických výrobcích jako zpomalovače hoření snižující riziko vzniku požáru.² Vzhledem k jejich narůstající celosvětové produkci vzrůstá i zájem o studium těchto látek v souvislosti s životním prostředím a vlivem na lidské zdraví.

Bromované fenoly podléhají řadě degradačních procesů, na nichž se podílejí například UV záření, reakce se singletovým kyslíkem, působení mikroorganismů, vysokých teplot, apod. Studium degradačních procesů je důležité mimo jiné i pro nalezení způsobů, jak snížit, či odstranit nežádoucí množství těchto látek v životním prostředí. Mechanismy rozkladných procesů nejsou vždy zcela zřejmé. Je však známo, že podstatou mnoha z nich jsou oxidačně-redukční reakce. Elektrochemický model oxidačně-redukčních přeměn může napomoci při objasňování mnohdy složitých transformačních procesů.

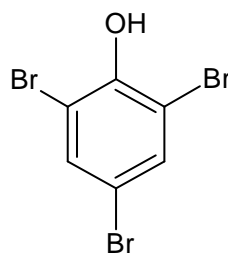
V odborné literatuře lze najít řadu prací zabývajících se oxidačními přeměnami bromovaných fenolů, zejména těch, které se používají jako zpomalovače hoření. Je popsána chemická oxidace různými oxidačními činidly, fotochemická oxidace singletovým kyslíkem, oxidace elektrochemicky generovaným hydroxylovým radikálem v modifikované Fentonově reakci apod. Dosud však nebyla publikována studie věnovaná přímé anodické oxidaci těchto sloučenin.

Cílem této práce je popsat elektrochemické chování tří derivátů ze skupiny bromovaných fenolů, 2,4,6-tribromfenolu (TBP), pentabromfenolu (PBP) a tetrabrombisfenolu A (TBBPA), ve vodném prostředí o různé aciditě. Ke studiu byly použity cyklická a diferenčně pulsní voltametrie s elektrodou ze skelného uhlíku a potenciostatická coulometrie s platinovou síťkovou elektrodou. Vzorky po anodické oxidaci byly dále analyzovány metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS) s cílem identifikovat vzniklé produkty.

2. Teoretická část

2.1. 2,4,6-tribromfenol

2.1.1. Charakteristika



Obr. 1: Strukturální vzorec 2,4,6-tribromfenolu

2,4,6-tribromfenol (TBP, Obr. 1) je bílý krystalický prášek štiplavého zápachu, který je typický pro fenoly. Jeho relativní hustota je $2,55 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Teplota tání $94\text{--}96 \text{ }^\circ\text{C}$, teplota varu $244 \text{ }^\circ\text{C}$. TBP je rozpustný v alkoholu, chloroformu, etheru a glycerolovém oleji.³ Další fyzikálně–chemické vlastnosti jsou shrnuty do tabulky I. Hodnota $\log K_{ow}$ je kolem 4, což svědčí o tom, že látka vykazuje bioakumulační schopnost.¹

2.1.2. Syntéza a degradace

TBP je produkován kontrolovanou bromací fenolu.³ Syntéza se provádí v uzavřených reaktorech. Produktem bezvodého procesu je tavenina, která je následně ochlazená a granulována pro jednodušší zacházení.¹

TBP se může vytvářet v odpadních vodách čištěných chlorem, v přítomnosti iontů bromu a fenolických sloučenin.⁴

V půdě kontaminované bromovanými polutanty byla identifikována bakterie (*Ochrobactrum*), jež je schopna degradovat TBP.⁵ Také některé houby, tzv. houby bílé hniloby (*Phanerochaete chrysosporium*) a (*Trametes versicolor*) obsahují lygninolytické enzymy, které umožňují degradaci TBP.⁶ Produktem biotransformace TBP je 2,4,6-tribromanisol, což bylo prokázáno při studiu ryb exponovaných TBP.⁷

2.1.3. Výskyt

V přírodě je TBP produkován některými mořskými organismy, mořskými červy a řasami.⁷ Byla vyslovena hypotéza, že například u červů a jiných bezobratlých, žijících v sedimentech, může být produkce bromovaných přírodních produktů spojena s obranou proti predátorům. Tato domněnka však nebyla stoprocentně potvrzena.⁸

Jako polutant se vyskytuje v ovzduší, půdě a říčních sedimentech.¹ Byl identifikován ve škodlivých výfukových emisích, jež jsou vylučovány zejména u vozidel používajících olovnatý benzín. Dalšími zdroji TBP jsou spalovny odpadu, kde se tato látka uvolňuje při degradaci jiných bromovaných zpomalovačů hoření.¹ Vytváří se i při fotodegradaci tetrabrombisfenolu A. TBP byl nalezen také v lidské krvi a mateřském mléce.⁷ Lidé mohou být vystaveni účinkům TBP přes potravní řetězec, inhalací a přímým kontaktem. Byla popsána i přítomnost TBP ve víně. Analýzou materiálů v příslušném vinařském závodě bylo zjištěno, že zdrojem kontaminace bylo stropní dřevo masivně ošetřené TBP.⁹

Od roku 1998 je TBP zapsán v Seznamu nebezpečných látek Úřadu pro ochranu životního prostředí (Environmental Protection Agency, EPA, USA).¹⁰

2.1.4. Využití

TBP se uplatňuje jako fungicid, zpomalovač hoření nebo jako meziprodukt při výrobě jiných bromovaných zpomalovačů hoření.⁷ Běžně se využívá k ochraně dřeva. Lidé, kteří denně přicházejí do styku s takto ošetřeným dřevem, mohou být více vystaveni vlivu této látky.¹ Syntetické deriváty TBP se využívají jako hlavní fungicid v kůži, textilu, barvách, plastech, papíru, apod.⁹

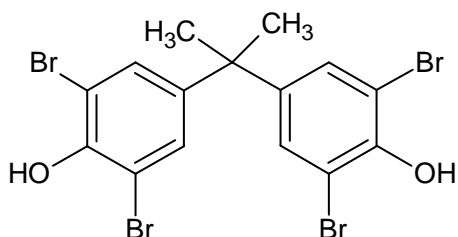
2.1.5. Vliv na organismy

Akutní orální toxicita TBP testovaná na krysách LD₅₀ je menší než 2000 mg/kg. (cit.³) TBP vykazuje *in vitro* vliv na endokrinní a reprodukční systém. Interferuje se systémem hormonů štítné žlázy konkurenční vazbou na transportní proteiny. Jeho estrogenní účinky se projevují jednak inhibicí metabolismu estrogenu (inhibuje sulfataci estrogenu), jednak zvýšenou produkcí estrogenu v důsledku stimulace genové exprese a enzymové aktivity aromatasu, enzymu, který hraje klíčovou roli v biosyntéze estrogenu. TBP moduluje také další geny důležité pro syntézu steroidů, např. 3β HSD2, CYP11A, CYP11B2, CYP17 a CYP21. Sám vykazuje velmi nízkou schopnost vázat se na estrogenní receptory.⁷

U některých živočichů exponovaných TBP (např. mořský ježek, *Psammechinus miliaris*) byla zjištěna porucha homeostázy vápníku ve vejcích provázená poklesem úspěšnosti *in vitro* oplodnění.⁷

2.2. 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A

2.2.1. Charakteristika



Obr. 2: Strukturální vzorec tetrabrombisfenolu A

Tetrabrombisfenol A (TBBPA, Obr. 2) je látka antropogenního původu, nebyl dosud prokázán žádný přírodní vznik. TBBPA je za normálních podmínek bílý prášek, jehož relativní hustota je 2,18 g/m³. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 181–182 °C, teplota varu je 316 °C. (cit.²)

Látka je málo rozpustná ve vodě a díky vysokému rozdělovacímu koeficientu oktanol/voda má tendenci k bioakumulaci. Rozpustnost TBBPA v methanolu je 920 g/l (25 °C) a v acetonu 2400 g/l (25 °C). (cit.²) Důležité vlastnosti TBBPA jsou shrnuty v tabulce I.

2.2.2. Syntéza a degradace

Průmyslově je TBBPA vyráběn bromací bisfenolu A (Schéma 1) 50% HBr nebo vodným roztokem alkyl monoetheru za přítomnosti rozpouštědla, kterým je nejčastěji tetrachlormethan nebo jeho směs s vodou.²

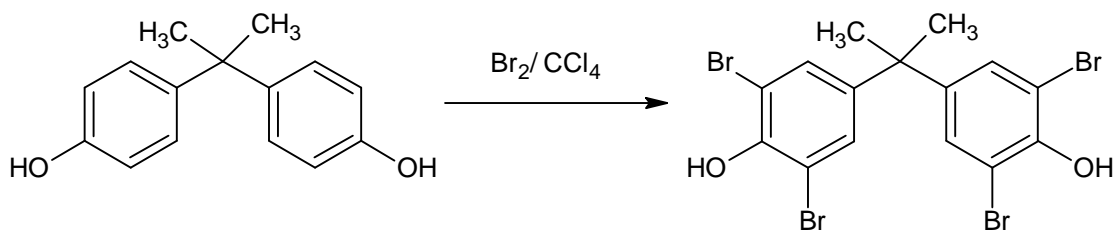


Schéma 1: Schéma reakce bisfenolu A s bromem²

TBBPA podléhá za aerobních i anaerobních podmínek v půdě, vodě i říčních sedimentech částečné degradaci. Rychlost degradace v půdě je ovlivněna zejména typem půdy, vlhkostí, teplotou a jejím složením. Asi 40–90 % TBBPA zůstává v půdě nezměněno i po 60 dnech.²

Působením UV záření podléhá TBBPA fotodegradaci za vzniku zejména 2,4,6-tribromfenolu.² Za anaerobních podmínek může TBBPA dehalogenovat na bisfenol A.¹¹ V přírodě může TBBPA podléhat methyloci za tvorby dimethyltetrabrombisfenolu A. Tento derivát je lipofilnější než mateřská sloučenina a proto má i vyšší bioakumulační schopnost.²

2.2.3. Výskyt

TBBPA byl detekován v ovzduší, prachu, odpadních kalcích a sedimentech.¹¹ Rozšíření bromovaných retardérů do životního prostředí může být způsobeno jednak únikem z průmyslové výroby, jednak odpařováním z elektronických zařízení nebo z odpadu.¹² TBBPA byl stanoven také v mateřském mléce¹³ a lidském séru.¹⁴

2.2.4. Využití

TBBPA je v současnosti celosvětově nejpoužívanějším bromovaným zpomalovačem hoření. Najdeme ho zejména v elektrických a elektronických zařízeních, jako jsou televize, počítače, fotoaparáty, pračky, apod.¹⁵ TBBPA se využívá jako meziprodukt ve výrobě epoxydových a polykarbonátových pryskyřic.¹⁶

Lze jej využít také jako výchozí látku k výrobě jiných komerčních zpomalovačů hoření, například tetrabrombisfenol A bis-(2-hydroxyethyl etheru), tetrabrombisfenol A dibrompropyl etheru a dalších.²

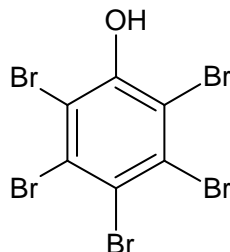
2.2.5. Vliv na organismy

Část molekuly je strukturně podobná thyroïdnímu hormonu tyroxinu. Díky tomu může konkurovat thyroxinu ve vazbě na jeho bílkovinný přenašeč transthyretin. Při pokusech na zvířatech nebyl prokázán žádný estrogení efekt. Akutní toxicita je velmi nízká ($LD_{50} > 2$ g/kg perorálně pro myši a krysy).²

TBBPA se jevil jako silný inhibitor sulfatace estradiolu estrogen sulfotransferasou. Inhibice tohoto enzymu může vést ke zvýšení biodostupnosti estradiolu *in vivo*.¹⁶

2.3. Pentabromfenol

2.3.1. Charakteristika



Obr. 3: Struktura pentabromfenolu

Pentabromfenol (PBP, Obr. 3) je žlutý prášek. Teplota tání je 223–226 °C (cit.¹⁷), látka je schopna sublimovat.¹ Hustota PBP je 2,894 g/cm³, bod varu 352,3 °C při 760 mmHg, index lomu je 1,718 a bod vzplanutí 166,9 °C. (cit.¹⁸) Další vlastnosti jsou shrnuty do tabulky I.

2.3.2. Syntéza a degradace

Pentabromfenol je vyráběn z TBP reakcí s bezvodým bromem v přítomnosti bromidu železitého jako katalyzátoru.¹

Plynná fáze PBP je degradována v atmosféře reakcí s fotochemicky produkovánými hydroxylovými radikály.¹

2.3.3. Výskyt

Pentabromfenoly se stejně jako ostatní bromované fenoly vyskytují v ovzduší, vodě, půdě i sedimentech.¹ PBP byl stanovován také v lidské plazmě¹² a mléce.¹⁹

2.3.4. Využití

Pentabromfenol se využívá jako halogenovaný zpomalovač hoření, který se přidává do plastů, textilií, elektronických systémů, apod.¹⁹ Používá se také jako chemický meziprodukt pro pentabromfenoxysloučeniny.¹

2.3.5. Vliv na organismus

Akutní toxicita LD₅₀ testovaná orálně na krysách je 200 mg/kg. (cit.¹⁷)

Nefrotoxický efekt PBP u krys byl prokázán snížením hladiny ledvinového glutathionu, právě tak jako zvýšením obsahu bílkovin a počtu ledvinových epitelových buněk v moči. PBP vykazoval také velmi silnou konkurenční vazbu na lidský transthyretin *in vitro*.¹

Tab. I: Fyzikálně–chemické vlastnosti polybromovaných fenolů^{1, 2, 20}

Struktura	Mr (g/mol)	pK _a	Log K _{oc}	Log K _{ow}	Rozpustnost v H ₂ O (25 °C) (mg/l)
2,4,6–TBP	330,8	6,08	3,07	~ 4	59; 61
TBBPA	543,92	pK ₁ 7,6 pK ₂ 8,5	-	4,5	4,16
PBP	488,6	4.4	3,53	~ 5	0,1

K_{oc} – koeficient půdní sorpce organických sloučenin

K_{ow} – rozdělovací koeficient oktanol/voda

2.4. Mechanismy oxidace bromovaných fenolů

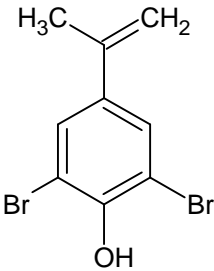
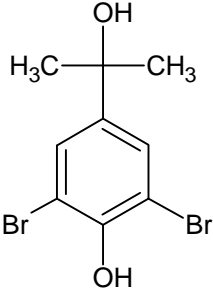
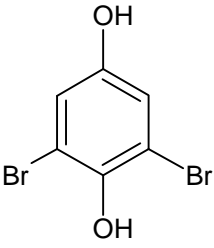
Oxidace představuje velmi významný proces při odbourávání organických látek. Tzv. pokročilé oxidační procesy nebo pokročilé oxidační technologie se rozsáhle uplatňují ve vodných prostředích k čistícím účelům, protože mohou dosáhnout kompletní destrukce nebo transformace organických kontaminantů.

Pokročilé oxidační procesy obecně využívají UV záření, ozon, peroxid vodíku, fotokatalýzu (s katalyzátory jako oxid titaničitý, oxid hlinitý apod.), katalýzu kovy (např. Fentonova reakce s Fe-katalyzátory) nebo jejich různé vzájemné kombinace.²¹ V následujících podkapitolách jsou shrnuty oxidační procesy, které byly studovány u halogenovaných derivátů fenolu.

2.4.1. Oxidace manganistanem draselným

Manganistan draselný byl vybrán jako oxidační činidlo pro svou oxidační sílu a neselektivnost v oxidačních reakcích. Oxidační degradace s využitím KMnO₄ je jednoduchá, levná a reprodukovatelná. Reakce TBBPA s manganistanem draselným vedla ke vzniku produktů uvedených v tabulce II, které byly identifikovány pomocí GC/MS techniky.²²

Tab. II: Produkty oxidace TBBPA manganistanem draselným²²

Struktura			
Název	2,6-dibrom-4-(1-methylethyl)fenol	2-(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)-2-propanol	4-hydroxy-2,6-dibromfenol

2.4.2. Reakce s oxidem mangančitým

δ -MnO₂ je přírodně působící sůl a sedimentační komponenta, jež vykazuje oxidaci organických sloučenin obsahujících fenolickou nebo anilínovou strukturu.

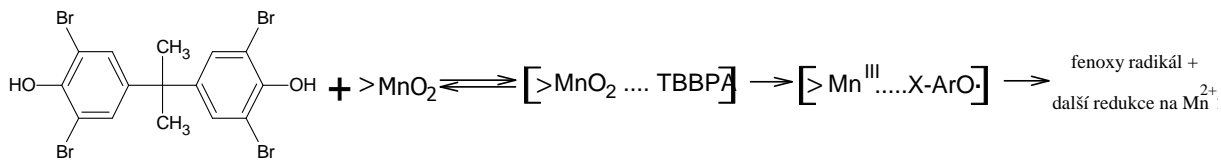
Oxidace oxidem mangančitým byla aplikována na TBBPA. Tato reakce je využitelná zejména při čištění odpadních vod znečištěných tímto bromfenolem. Rychlost odbourávání TBBPA závisí na povrchových místech oxidu, jež jsou dostupná pro reakci a na pH reakčního roztoku.¹¹

Při oxidaci TBBPA oxidem mangančitým byly detekovány pomocí GC/MS systému dva majoritní produkty, které ve schématu 2 odpovídají produktům **2** a **4**. Pro získání dalších informací o chemické struktuře reakčních produktů byl reakční roztok extrahován a polární produkty byly podrobeny silylaci s BSFTA (*N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid). V nederivatizovaném extraktu byl nalezen a identifikován analýzou MS spekter produkt **1**, zatímco v derivatizovaném extraktu byly identifikovány produkty **2** až **7** (Schéma 2).

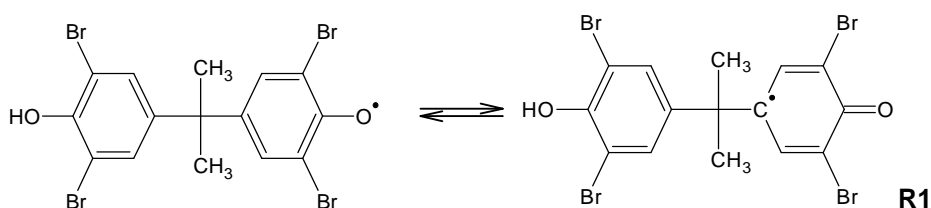
Na základě výsledků analýz byl navržen následující reakční mechanismus: TBBPA se nejprve váže na povrch Mn^{IV} za vytvoření přechodného komplexu. Fenol z TBBPA je oxidován Mn^{IV} a ztrácí elektron za vzniku fenoxo-radikálu (Schéma 2 - *I*). Fenoxo-radikál je stabilizován rezonancí a vytváří produkt **R1** (Schéma 2 - *II*). Radikál **R1** podléhá β -štěpení a uvolňuje nový radikál **R2** a alken **1** (Schéma 2 - *III*). Další oxidací radikálu **R2** oxidem mangančitým se generuje produkt **3** (Schéma 2 - *VI*).

Kation **R3** vznikající jako meziprodukt je předmětem řady substitučních nebo eliminačních reakcí, při nichž dochází ke vzniku mnoha dalších produktů.¹¹

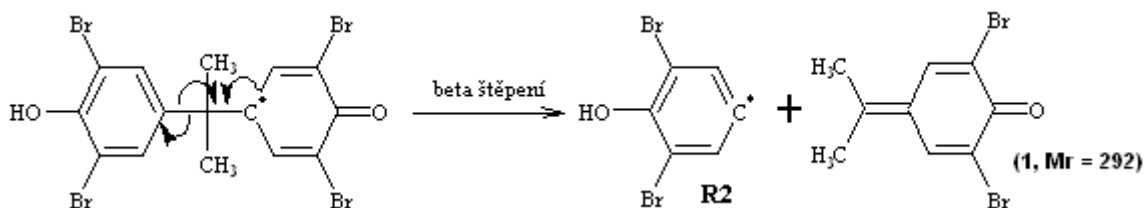
I. Povrchová redoxní reakce:



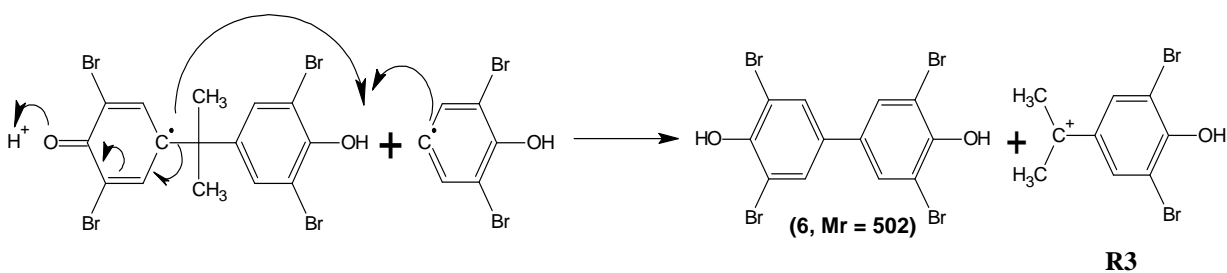
II.



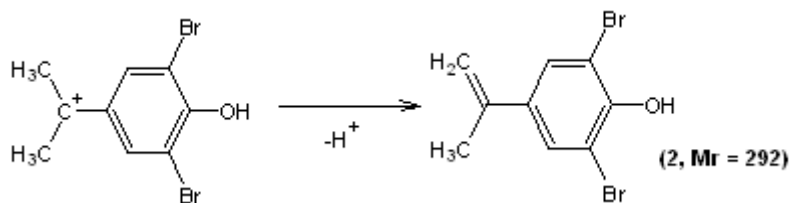
III.



IV.



V.



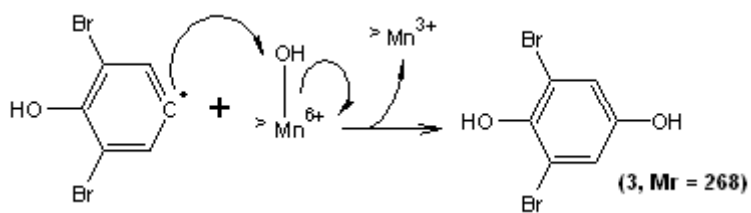
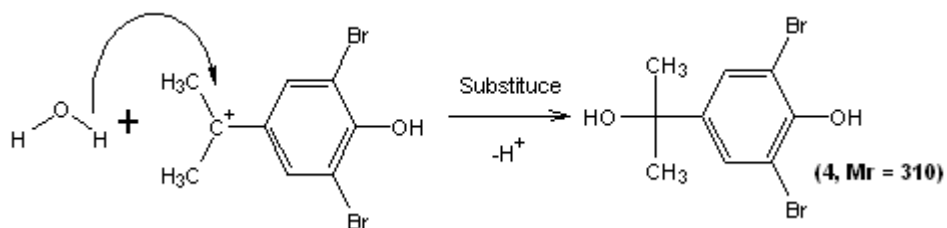
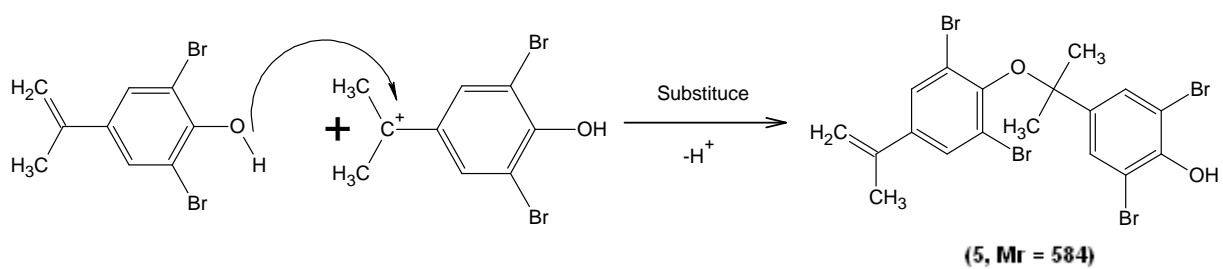
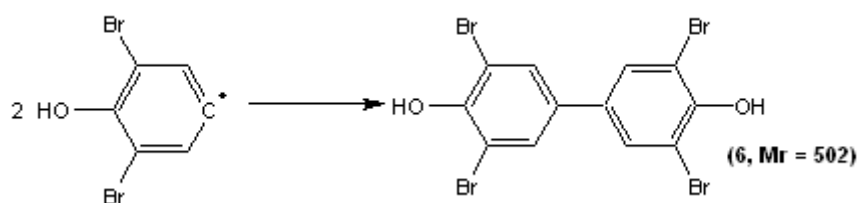
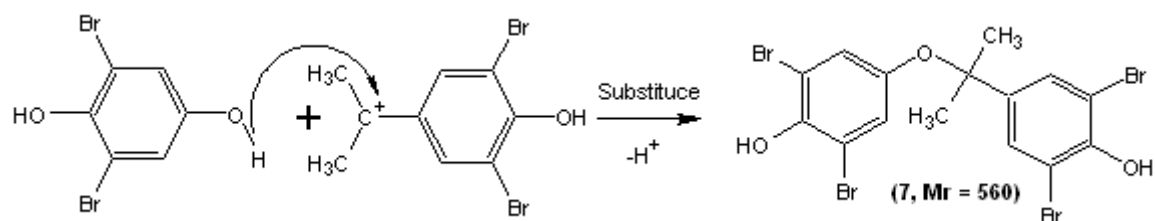
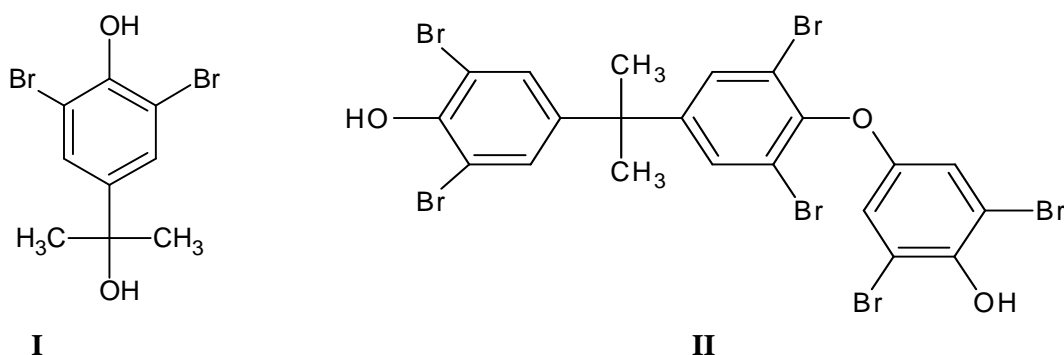
VI.**VII.****VIII.****IX.****X.**

Schéma 2: Návrh reakčního schématu pro oxidaci TBBPA oxidem manganitým¹¹

2.4.3. Katalytická oxidace TBBPA

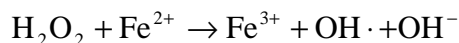
Katalytický systém obsahující železitý komplex tetrakis(*p*-sulfofenyl)porfyrinu a hydrogenperoxosíran draselný byl použit pro oxidaci TBBPA. Úbytek TBBPA činil více než 90 % při pH 8. Bylo zjištěno, že v průběhu oxidace nedochází k debromaci TBBPA. GC/MS analýzou byl hlavní oxidační produkt identifikován jako 4-(2-hydroxyisopropyl)-2,6-dibromfenol (Obr. 4, I), který v další fázi oxidace tvořil trimer s 2,6-dibromfenolem (Obr. 4, II). Výsledky ukázaly, že bromované meziproducty vytvářejí oligomery až polymery. V přítomnosti huminové kyseliny (HA) se bromované oxidační meziproducty váží na fenolické části molekuly HA.²³



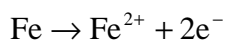
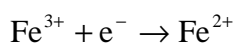
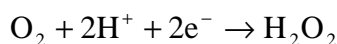
Obr. 4: Strukturální vzorce 4-(2-hydroxyisopropyl)-2,6-dibromfenolu (I) a jeho trimeru s 2,6-dibromfenolem (II) (cit.²³)

2.4.4. Fentonova reakce

Fentonův oxidační proces, ať už konvenční (CF) nebo elektrochemický (EF), je široce aplikován při detoxikaci nebezpečných organických sloučenin. Reakce mezi H_2O_2 a Fe^{2+} produkuje silný a neselektivní oxidant (hydroxy-radikál):



V konvenčním případě jsou peroxid vodíku i Fe^{2+} aplikovány „zevně“, zatímco v elektrochemickém případě mohou být generovány přímo na místě elektrochemicky, buď odděleně nebo souběžně.²⁴ Peroxid vodíku může být generován elektroredukcí rozpuštěného kyslíku a Fe^{2+} redukcí Fe^{3+} nebo oxidací železné anody:



Různé modifikace Fentonovy reakce využívají působení UV záření nebo sonolýzu.²⁴ Další z modifikovaných Fentonových reakcí využívá přidavku malého množství fenolických látek snižujících množství železitých iontů. K takovým látkám patří dihydroxybenzeny, např. katechol, který tvoří chelát s Fe^{3+} . Snížení koncentrace Fe^{3+} v reakční směsi vede ke zvýšené produkci hydroxylových radikálů.¹⁰

Při sledování časového průběhu degradace TBP katecholem řízenou Fentonovou reakcí (CAT-F) byla pozorována vyšší rychlost degradace oproti klasické Fentonově reakci (CF). Během prvních dvou hodin reakce CAT-F vykázala degradaci 75 % TBP, kdežto CF degradaci jen 45 % TBP. CAT-F probíhá pouze do okamžiku, kdy je přítomen H_2O_2 , zatímco u CF probíhá degradace TBP i v době, kdy je H_2O_2 již spotřebován. Optimalizované složení reakční směsi pro CAT-F bylo $\text{CAT} : \text{FeCl}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 : 0,21 : 5,10$ při $\text{pH} = 3,4$ (cit.¹⁰).

Dvoustupňový proces redukce na nanočásticích Fe-Ag následovaný Fentonovou oxidací urychlenou ultrazvukem (D-SRO) byl využit k rozkladu TBBPA. Během redukčního kroku byl TBBPA debromován. Vzniklý bisfenol A (BPA) byl následně oxidován Fentonovou reakcí s peroxidem vodíku. Na základě GC/MS a LC/MS/MS analýz produktů reakce byl navržen mechanismus oxidace BPA (Schéma 3). Hlavními meziprodukty oxidace BPA byly 4-isopropenylfenol, *p*-hydrochinon, 4-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)fenol, 4-hydroxyacetofenon a fenol. Bylo zjištěno, že dvoustupňový D-SRO proces pro odstranění TBBPA je mnohem účinnější než samotná Fentonova oxidace TBBPA.²⁵

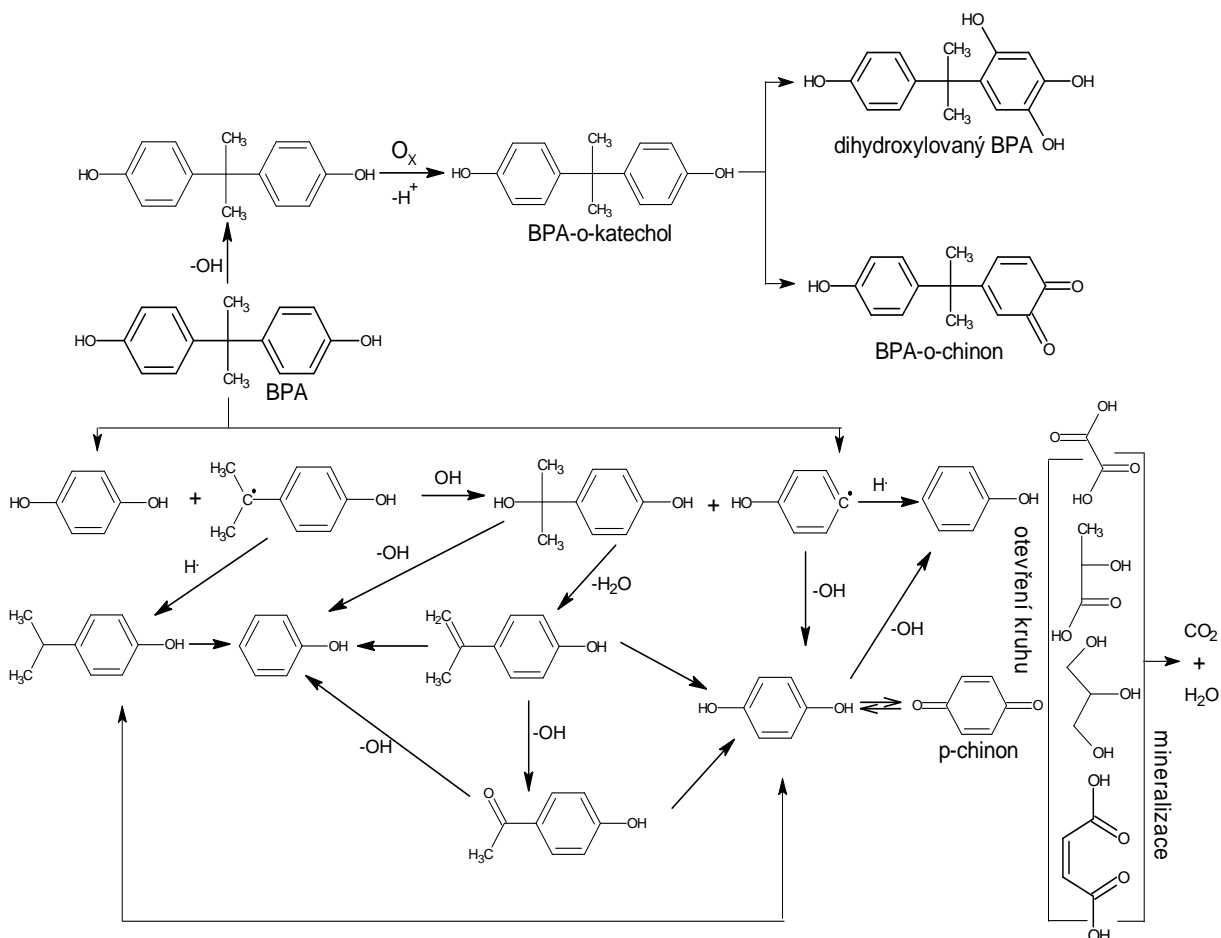


Schéma 3: Mechanismus oxidace BPA v modifikované Fentonově reakci²⁵

2.4.5. Fotochemická oxidace

2.4.5.1. Oxidace singletovým kyslíkem

Fotodegradace působením slunečního záření je jedním ze základních procesů odbourání organických látek v přírodě. Významnou roli při fotodegradaci hrají reaktivní formy kyslíku, zejména jeho singletová forma $^1\text{O}_2$. Singletový kyslík vzniká absorpcí světelného záření molekulami některých látek, tzv. fotosenzitizátorů, v přítomnosti kyslíku.²⁶

Fotosenzitizovaná oxidace TBBPA singletovým kyslíkem byla studována užitím viditelného světla a bengálské červeně nebo methylenové modři jako $^1\text{O}_2$ fotosenzitizátorů. Bylo zjištěno, že TBBPA zháší $^1\text{O}_2$. Interakce TBBPA s $^1\text{O}_2$ byla sledována ve vodném i nevodném prostředí. V aprotickém prostředí acetonitrilu (MeCN), v němž fenolové skupiny nejsou disociovány, se TBBPA projevuje jako slabý zhášec $^1\text{O}_2$ i jako slabý fotosenzitizátor. Při vyšších koncentracích TBBPA v MeCN byla pozorována menší zhášecí rychlost patrně v důsledku agregace TBBPA.²⁷

Ve vodném prostředí závisí rychlost fotodegradace TBBPA na hodnotě pH. S klesající aciditou se při hodnotách pH blízkých pK_a a vyšších TBBPA stává velmi silným zhášedčem 1O_2 . Toto zhášení je provázáno oxidací TBBPA a to má za následek spotřebu kyslíku a vznik radikálů. Fotodegradace TBBPA tedy může být významná zejména v alkalických vodách.²⁷

Navržený mechanismus reakce TBBPA se singletovým kyslíkem zobrazuje schéma 4. Reakcí s 1O_2 se vytváří nejprve hydroperoxid, jenž je oxidován na peroxylový radikál a následně přeměněn na alkoxylový radikál. Současné odštěpení radikálu $OH\cdot$ bylo prokázáno elektronovou paramagnetickou rezonancí technikou spin trapping s DPMO (5,5-dimethyl-1-pyrrolin-*N*-oxid). Alkoxylový radikál se dále štěpí za vzniku 2,6-dibrombenzochinonu a uhlíkového radikálu (Schéma 4, vzorec **2**). Alkoxylový radikál může také rozkladem poskytovat 2,6-dibrom-*p*-benzosemichinonový anion radikál (Schéma 4, vzorec **1**) a 2,6-dibrom-4-propenylfenol. Ozářením TBBPA a bengálské červeni při pH 10 jsou generovány tři radikály, kdy jeden z nich byl identifikován jako 2,6-dibrom-*p*-benzosemichinonový radikál. Tyto radikály mohou vyplývat ze substituce v 3-poloze 2,6-dibrom-*p*-benzosemichinonového anion radikálu (Schéma 4, vzorec **3**).²⁷

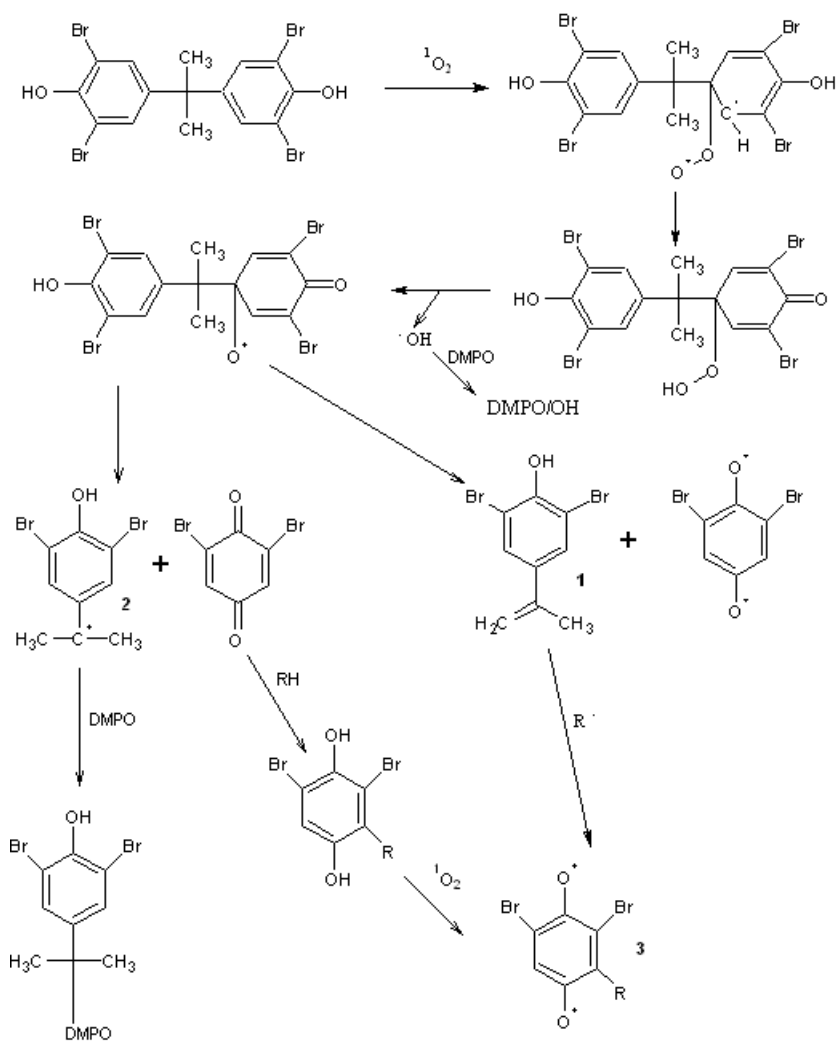
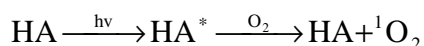


Schéma 4: Návrh možného mechanizmu reakcie TBBPA s $^1\text{O}_2$ (cit.²⁷)

Z hľadiska procesů probíhajících v přírodě je velmi významná studie fotosenzitizované oxidace TBBPA ve vodném prostředí v přítomnosti huminové kyseliny (HA). Všudypřítomné huminové sloučeniny hrají řadu důležitých rolí. Mnoho prací poukazuje na to, že HA vystupuje jako senzitivátor nebo prekursor pro produkci reaktivních meziproductů včetně $^1\text{O}_2$, superoxidového aniontu a peroxidu vodíku v oksyločených přírodních vodách.²⁸

HA obsahuje velmi různorodé struktury s chromofory, které působí jako fotoenzitivátory buď přímo z excitovaných stavů nebo nepřímě přes $^1\text{O}_2$. Huminová kyselina jako slabý $^1\text{O}_2$ fotosenzitivátor je potřebná nejen pro generování $^1\text{O}_2$:



Je-li HA ve vodném roztoku TBBPA ozářena ($\lambda > 400$ nm), dochází ke spotřebě kyslíku a vzniku 2,6-dibrom-*p*-benzochinonového anion radikálu. Rychlost fotochemického rozkladu ve vodě je silně závislá na pH.²⁸

2.4.5.2. Fotochemické reakce

Fotochemie fenolu a jeho jednoduchých halogenovaných derivátů byla studována v různých složkách hydrosféry. Ve vodných prostředích převládají tři fotochemické cesty podle povahy substrátu:

1. Fotoionizace
2. Fotochemická homolýza vazby aryl-halogen
3. Fotochemická heterolýza vazby aryl-halogen

Pro fotoionizace je typická tvorba produktů vzniklých spojováním biarylových radikálů, které se vztahují zejména k vysoce koncentrovaným odpadním vodním tokům. Fotolytická homolýza vazby aryl-halogen primárně poskytuje fotoredukční produkty tam, kde jsou přítomna redukční činidla, jako jsou například rozpuštěná organická hmota nebo redukované kovové kationty. Produkty vzniklé spojováním radikálů jsou typické pro odpadní vody s vysokou koncentrací halogenovaných fenolů. 2- a 4-halogenované fenoly mohou podléhat fotochemické heterolýze při ozáření, při čemž dochází ke vzniku arylového kationtu. Tento kation může reagovat s vodou za tvorby hydroxylovaných derivátů nebo může deprotonizovat na α - a γ -ketokarbeny. Singletové α -ketokarbeny mohou podléhat přeskupení na cyklopentadienketeny, které jsou následně hydrolyzovány na cyklopentadienkarboxylovou kyselinu. Tripletové α - a γ -ketokarbeny jsou napadány kyslíkem a hydrolyzovány za vzniku benzochinonů, přímo hydrolyzovány za vzniku hydrochinonů, redukovány na fenoly nebo se mohou účastnit vazebných reakcí ve vysoce koncentrovaných odpadních vodách, vedoucích k dimerům nebo hydroxybiarylovým komplexům.²⁹

Polychlorované fenoly kromě toho tvoří při ozáření také vysoce toxické polychlorované dioxiny a furany. Sledování vlastností halogenovaných dioxinů a furanů, jejich toxicity a pohybu v přírodě, je žhavým tématem současné chemie životního prostředí. Podrobně byly studovány fotochemické přeměny 2- a 4-bromfenolu. Hlavním produktem fotolýzy 4-bromfenolu je *p*-benzochinon. Fotolýzou 2-bromfenolu vzniká směs produktů, mezi nimiž byly identifikovány fenol a cyklopentadienketen, který hydrolyzuje na cyklopenta-2,4-dien-1-karboxylovou kyselinu.²⁹

Výtěžek produktů závisí na pH. Podrobné informace o mechanismech fotolýzy halogenovaných fenolů jsou shrnuty v přehledném článku.²⁹

U polybromovaných fenolů byla studována fotodegradace UV-zářením ve vodných roztocích TBBPA a tribrombisfenolu A (TriBBPA). Rychlost rozkladu silně závisí na pH prostředí: s rostoucím pH roste a při $\text{pH} > \text{pK}_a$ je prakticky konstantní. Rychlost dekompozice TBBPA byla šestkrát vyšší při pH 8 než při pH 6. Identifikace degradačních produktů TBBPA a TriBBPA provedená GC/MS analýzou a srovnáním se syntetizovanými referenčními sloučeninami ukázala, že mechanismy rozkladu TBBPA a TriBBPA jsou rozdílné. Mezi produkty fotodegradace TBBPA (Schéma 5) byly identifikovány: 4-hydroxy-2,6-dibromfenol (**2**), 4-(2-hydroxyisopropyl)-2,6-dibromfenol (**3**), 4-isopropyl-2,6-dibromfenol (**4**) a 4-isopropyl-2,6-dibromfenol (**5**), který dále degraduje na 2,6-dibromfenol (**7**), 4-isopropyl-2-bromfenol (**8**) a 5-isopropyl-3-bromkatechol (**9**). Z uvedených sloučenin jsou hlavními produkty fotodegradace TBBPA isopropylfenolové deriváty (**3**, **4** a **5**). Hlavní degradační produkt TriBBPA (Schéma 5, **1**) byl identifikován jako 2-(2,4-cyklopentadienyl)-2-(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)propan (**6**). Bylo zjištěno, že komerční produkt TBBPA vždy obsahuje malé množství TriBBPA. To naznačuje, že jedna z cest rozkladu TBBPA vede přes TriBBPA.²⁰

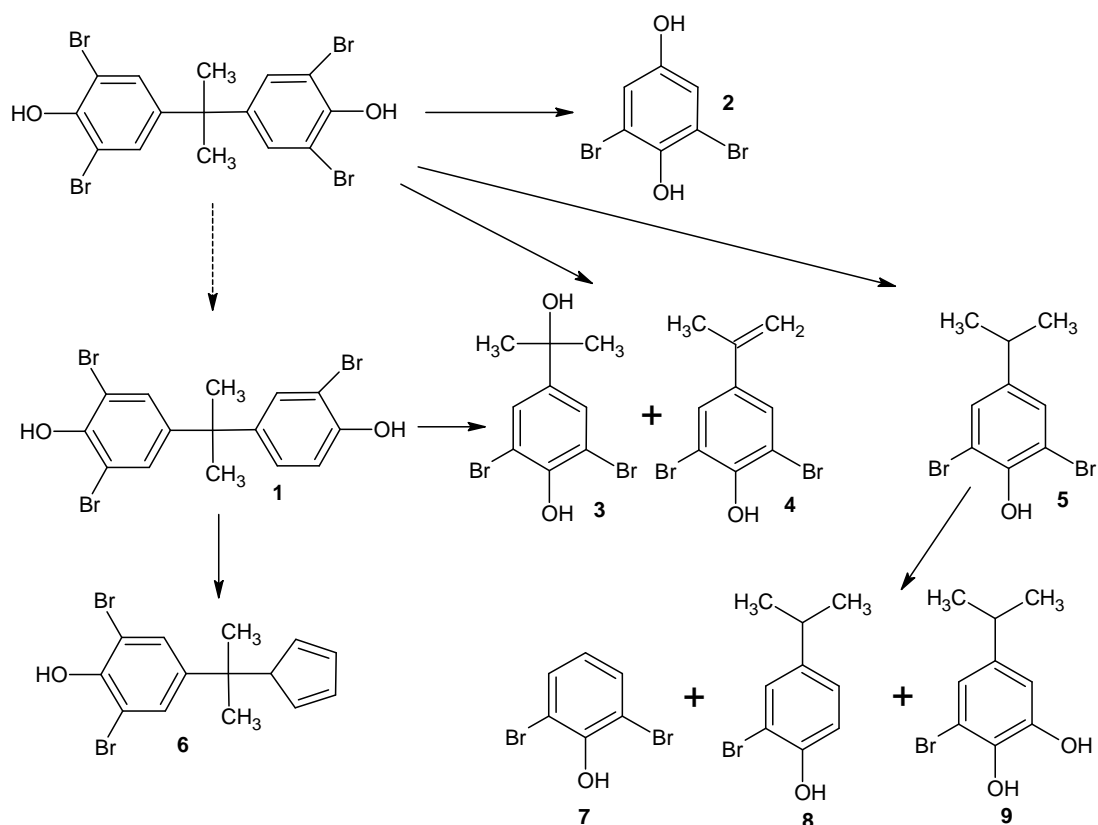


Schéma 5: Návrh fotodegradace TBBPA²⁰

2.4.6. Mikrobiální degradace bromfenolů

Biodegradace TBBPA a TBP byla studována za anaerobních podmínek ve vzorku vlhkého kalu z občasného pouštního toku silně znečištěného průmyslovými odpady. Anaerobní kultivace sedimentu kontaminovaného TBBPA v médiu obsahujícím kvasničný extrakt vedla ke snížení koncentrace TBBPA o 80 %. V průběhu anaerobní degradace byly v kultivačním médiu identifikovány metabolity odpovídající postupnému odštěpování atomů bromu z molekuly TBBPA. Během 45 dní byl TBBPA kompletně dehalogenován za vzniku jediného metabolitu – nebromovaného bisfenolu A (BPA). Tento produkt byl v anaerobních podmínkách perzistentní minimálně po dobu třech měsíců. Ve druhém kroku byl sledován aerobní rozklad vzniklého BPA půdními bakteriemi. Z kontaminované půdy byla izolována gramnegativní bakterie (kmen WH1) schopná využít BPA jako jediného zdroje uhlíku a energie. Během aerobní degradace byly v kultivačním médiu identifikovány dva metabolity: 4-hydroxybenzoová kyselina a 4-hydroxyacetofenon. Schéma 6 znázorňuje celkový proces biodegradace TBBPA.³⁰

TBP byl za anaerobních podmínek postupně dehalogenován za tvorby di- a mono-bromfenolů až na fenol. Na rozdíl od BPA byl fenol dále metabolizován anaerobními bakteriemi.³⁰

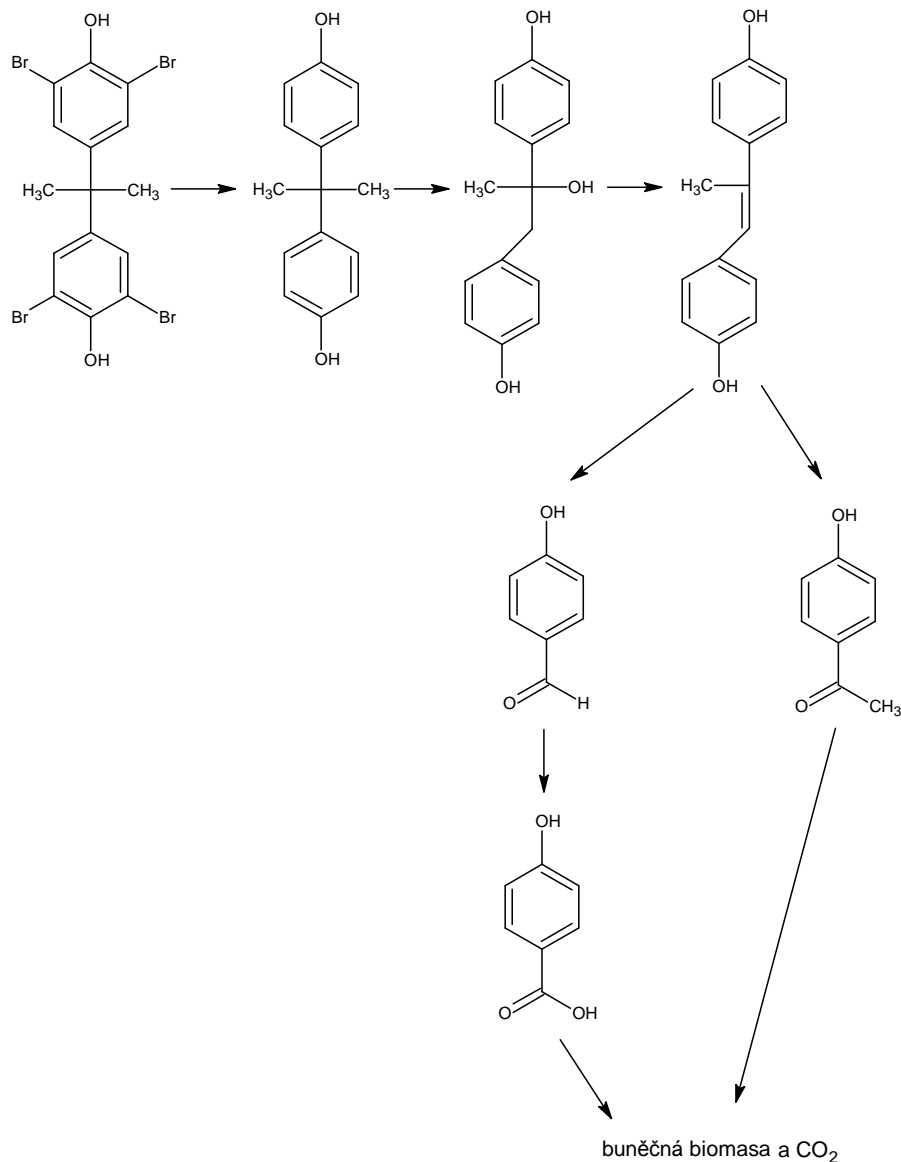
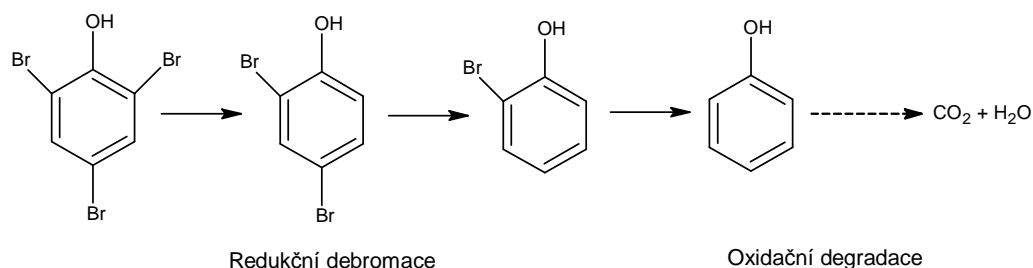


Schéma 6: Návrh metabolické cesty kompletní biodegradace TBBPA³⁰

Biodegradace TBP byla studována také v další práci. Z půdy kontaminované bromovanými polutanty byla izolována bakterie rodu *Ochrobactrum* (kmen TB01), která využívá TBP jako jediný zdroj uhlíku a energie.⁵

Tato bakterie je schopna postupně dehalogenovat TBP. Schéma 7 ukazuje navržený mechanismus biodegradace TBP bakterií rodu *Ochrobactrum*.⁵

A: Návrh degradace TBP v bakterii *Ochrobactrum* (kmen TB01)



B: Mechanismus redukční debromace TBP

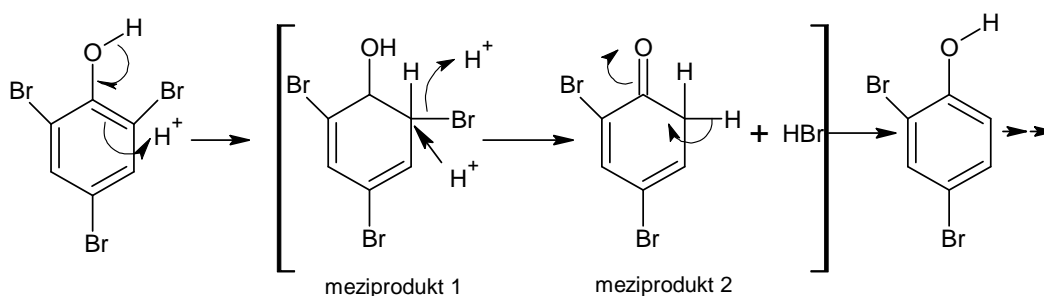
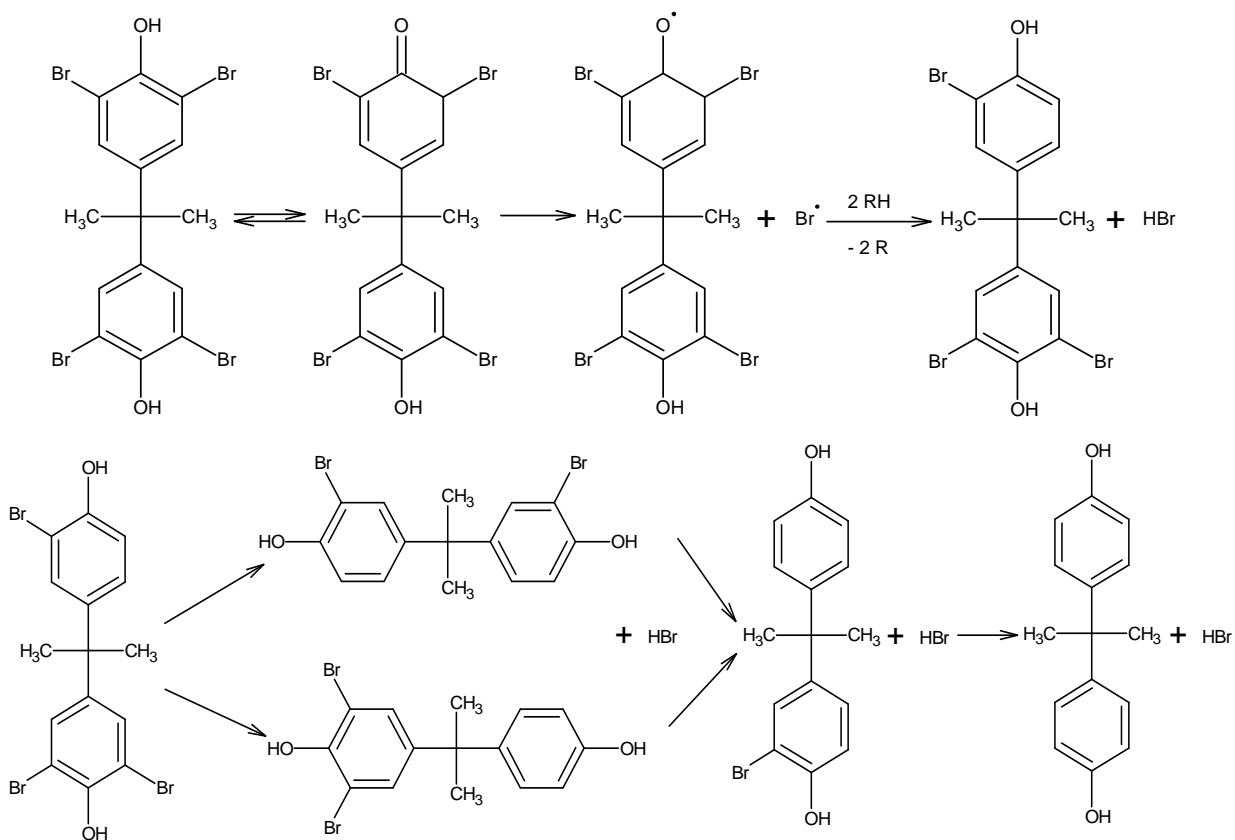
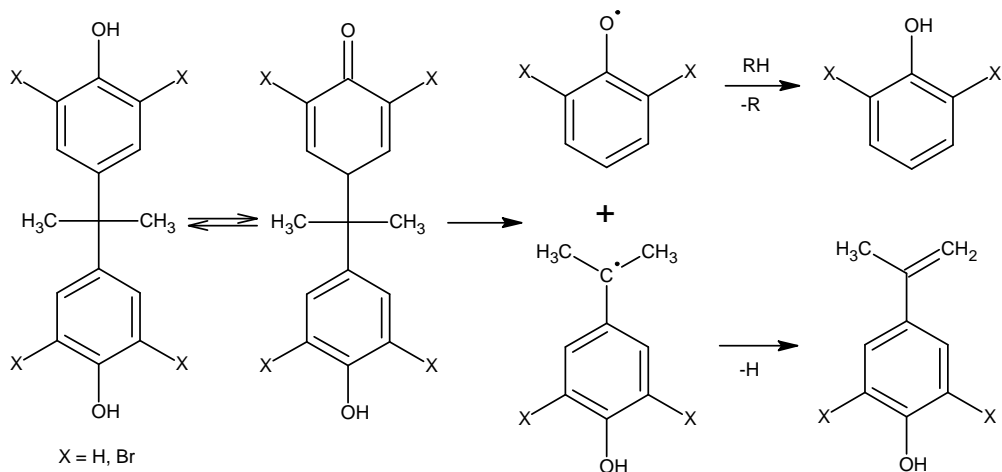


Schéma 7: Návrh metabolismu TBP bakterií rodu *Ochrobactrum*⁵

2.4.7. Tepelná degradace TBBPA

Kinetická a kalorimetrická analýza procesu dekompozice TBBPA prokázala, že tepelná degradace této látky vyžaduje vysokou aktivační energii a vyznačuje se endotermickým efektem. Hlavními rozkladnými produkty byly bromovodík, bromovaný bisfenol A a bromované fenoly. Během rozkladu TBBPA dochází k tvorbě volných radikálů. Pravděpodobná cesta pro tvorbu radikálů z TBBPA je tvorba nestabilních halocyklohexadienů přes keto-enolovou tautomerii. Rozštěp vazby Br-C s uvolněním radikálu bromu může vést po oddělení vodíku k tvorbě bromovodíku a tribrombisfenolu A (Schéma 8A). Podobným mechanismem může tribrombisfenol A poskytovat dibrombisfenol A a ten může poskytovat monobrombisfenol A a nakonec bisfenol A (Schéma 8A). Rozštěpení vazby uhlík-uhlík může generovat dva radikály, které se stabilizují za vzniku fenolů a 4-(1-methylethyl)fenolů (Schéma 8B). Mezi rozkladnými produkty byly identifikovány také *p*-bromsubstituované fenoly, zejména 4-bromfenol, 2,4-dibromfenol a 2,4,6-tribromfenolu, které mohou vznikat reakcí radikálu bromu generovaného při tvorbě fenoxy-radikálu (Schéma 8C).³¹

A**B**

C

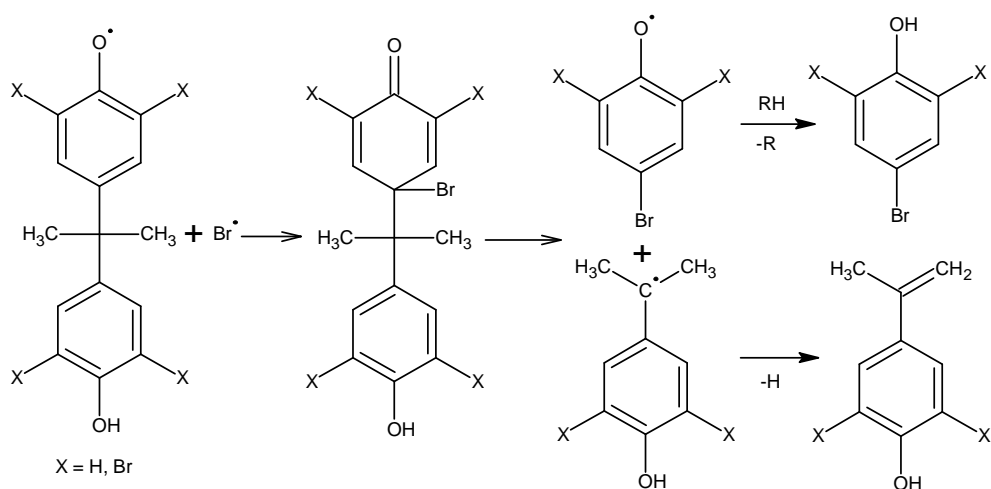


Schéma 8: Návrhy mechanismů tepelné degradace TBBPA³¹

2.4.8. Elektrochemická oxidace fenolů

Průběh elektrochemické oxidace fenolů a jejich derivátů je poměrně složitý, jak ukazuje schéma 9. (cit.³²)

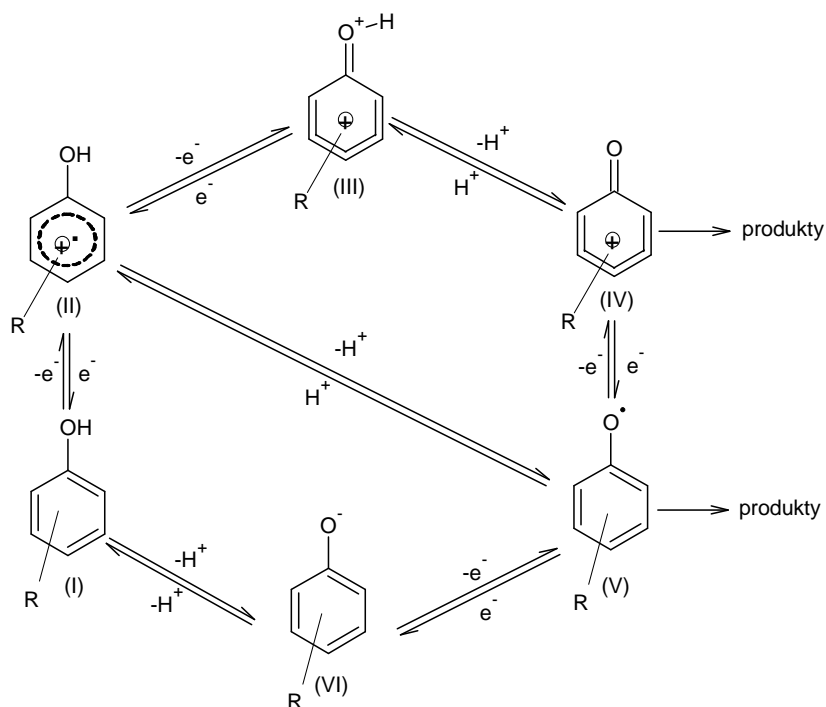


Schéma 9: Elektrooxidace fenolů a jejich derivátů³²

Převaha některé z uvedených forem závisí na experimentálních podmínkách, zejména pH prostředí, použitém rozpouštědle a elektrolytu, elektrodovém potenciálu a materiálu pracovní elektrody. Voltametrické studium vhodně substituovaných fenolátových iontů při vyšším pH ukázalo, že za těchto podmínek převažuje reverzibilní jednoelektronový děj vedoucí k tvorbě fenoxo-radikálů (V). Oxidací nedisociovaných fenolů v dostatečně kyselém prostředí, v němž je potlačena disociace výsledného kation-radikálu (II), vede ke vzniku fenoxoniových iontů (IV).³²

Produkty vzniklé oxidací fenolů přes fenoxo-radikál mohou být jednoduché *o*- nebo *p*-benzochinony, deriváty chinol-etheru nebo bifenyly utvořené vazbou C-C. Vhodně substituované fenoxo-radikály se stericky objemnými *o*-substituenty R a málo objemnými *p*-substituenty bývají v rovnováze s odpovídajícími *p*-chinol-ethery (Schéma 10, VII).³²

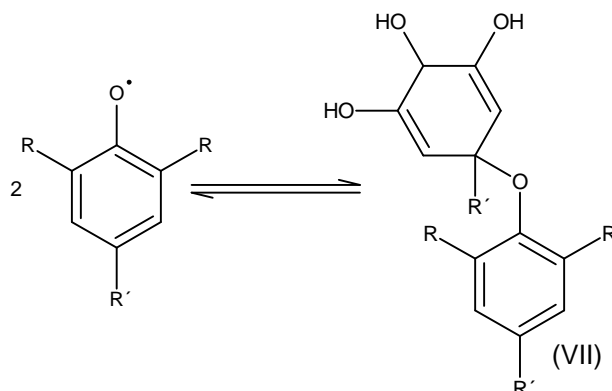


Schéma 10: Rovnováha v roztocích vhodně substituovaných fenoxo-radikálů³²

Možné produkty vytvořené z fenoxoniových iontů lze rozdělit do dvou skupin podle reakčního mechanismu. První mechanismus (A) zahrnuje jednoduchou ztrátu protonu z *para*- nebo *ortho*-substituentu na fenoxoniovém kationtu. Je-li substituentem –OH, vzniknou deriváty *o*- resp. *p*-benzochinonu (Schéma 11, X a XI). Deriváty *o*-benzochinonu jsou velmi reaktivní a podléhají snadno dimeracím. Pokud je fenoxoniový ion substituovaný v *o*- nebo *p*-poloze alkylovou skupinou s nejméně jedním kyselým vodíkem, vznikají velmi reaktivní *o*- nebo *p*-benzochinon-methidové deriváty (Schéma 11, XII a XIII). Druhý mechanismus (B) vede k substituovaným dienonům (Schéma 11, IX a X), které vznikají reakcí nukleofilu s fenoxoniovým iontem následovanou odštěpením protonu. Toto je nejvýznamnější preparativní anodická reakce fenolů.³²

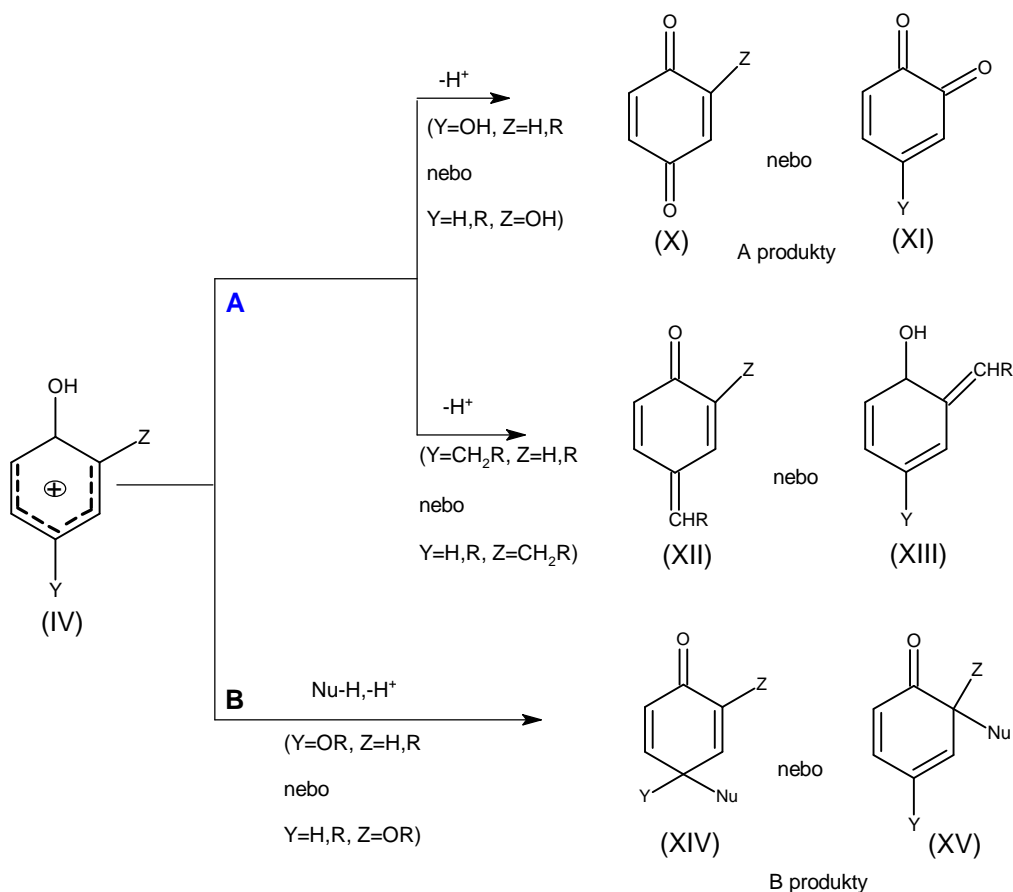


Schéma 11: Dva mechanismy (A, B) reakce fenoxoniového kationtu³²

Fenoxoniový kation je silně elektrofilní látka, která reaguje s různými O, N a C nukleofily, ať už jsou to rozpouštědla, elektrolyty, aditiva nebo nečistoty, za tvorby odpovídajících derivátů cyklohexadienonu (Schéma 12).³²

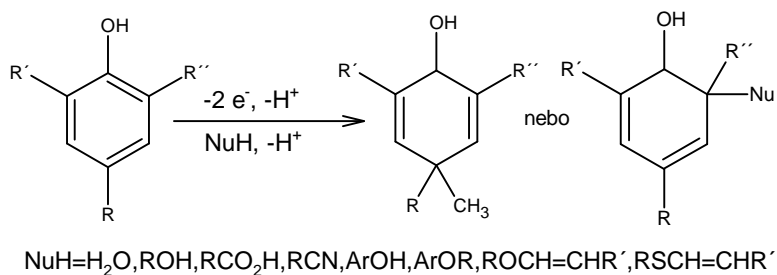


Schéma 12: Reakce 2,4,6-substituovaných fenolů s různými nukleofily³²

2.4.9. Anodická oxidace chlorfenolů

Elektrochemická oxidace chlorovaných fenolů na anodách z různých materiálů byla studována s cílem nalézt vhodné podmínky pro účinnou degradaci těchto nebezpečných polutantů. Čištění odpadních vod anodickou oxidací, která se řadí k tzv. pokročilým oxidačním procesům, přináší řadu výhod, jako jsou malá spotřeba chemikálií přidávaných k odpadní vodě, jednoduchá aparatura a minimální produkce sekundárních polutantů. Prozatím však tato metoda není rozsáhleji využívána z důvodu aktivity, stability a ceny anodových materiálů. Nejvyšší proudovou účinnost vykazují vodivé formy diamantu, které jsou však nepříjemně nákladné. Proudová účinnost elektrod z jiných materiálů, jako jsou nerezová ocel, grafit, skelný uhlík, uhlíková vlákna, platina, titan pokrytý oxidy (RuO_2 , IrO_2 , PbO_2 nebo SnO_2), je snížena oxidací vody za vývoje kyslíku, což značně zvyšuje energetickou náročnost čistícího procesu. Proto se hledají levnější čistící postupy založené na kombinaci biologických a elektrochemických procesů.³³

Anodické oxidace 2,4-dichlorfenolu (2,4-DCP) byla studována na elektrodě z $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$. Účinnost oxidační degradace byla nejvyšší v alkalických roztocích ($\text{pH} \geq 9$) při potenciálu +1,8 V, kdy probíhá nepřímá oxidace 2,4-DCP hydroxylovými radikály a oxidy kovů ve vyšších oxidačních stupních. Ani za těchto podmínek však nebyla degradace 2,4-DCP úplná. Anodická oxidace však zlepšila mikrobiální degradaci 2,4-DCP, který inhibuje mikrobiální aktivitu, neboť produkovala netoxické, biologicky snadno odbouratelné meziprodukty.³³

Proces elektrooxidace chlorfenolů (CPs) s jedním až pěti atomy chloru na zlaté elektrodě byl studován cyklickou voltametrií a metodou elektrochemických křemenných mikrováh (EQCM). Oxidace závisí na pH , koncentraci fenolu, počtu atomů chloru na aromatickém kruhu a pozici atomů Cl vzhledem k -OH skupině. Oxidace všech studovaných chlorfenolů na zlaté elektrodě je zahájena tvorbou fenoxi-radikálu, a to při stejném potenciálu bez ohledu na druh chlorfenolu. Oproti tomu na elektrodách ze skelného uhlíku za stejných experimentálních podmínek závisí potenciál počátku oxidace na hodnotě pK_a chlorfenolu. Oxidace CP na Au - elektrodě v kyselém prostředí pravděpodobně začíná interakcí molekuly CP s adsorbovaným OH vytvořeným elektrooxidací vody vázané na povrchu Au. Vzniklý fenoxi-radikál může dále reagovat rozdílnými způsoby v závislosti na rychlosti jeho vytvoření.³⁴

Při malé rychlosti scanu a/nebo vysoké koncentraci CP kondenzují fenoxyl-radikály mono- a di-CPs za tvorby polymerů nebo přinejmenším oligomerů, které se vylučují na povrchu elektrody. Výsledný film se chová jako izolátor, jenž pasivuje zlatou elektrodu. Při vysoké rychlosti scanu a/nebo nízké CP koncentraci může být film dostatečně porózní pro přenos náboje. Rychlost polymerace je také funkcí struktury CP, vzrůstá v řadě PCP < 2,4,6-TCP < 2,4-DCP < 4-CP < 2,6-DCP < 2-CP. Reverzibilní píky, které se objevují při nižších potenciálech na cyklických voltamogramech všech CP s výjimkou PCP, odpovídají elektrodoým reakcím chinonovým, či etherových skupin povlaků vyloučených na elektrodoým povrchu.³⁴

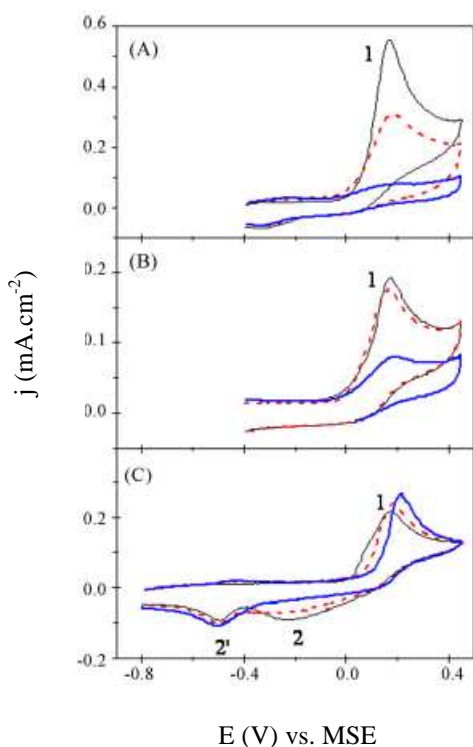
Podobně jako na zlatě byla pozorována tvorba povrchových oligomerů i na Pt anodě při různých koncentracích CP, rychlostech polarizace elektrody a pH. Chronopotenciometrie na Pt ukazuje, že oxidační potenciály CP kongenerů se pohybují od +0,6 do +1,3V vs. SHE v rozmezí pH 2–12. Oxidace 2,4,6-TCP a monochlorfenolů je čtyřelektronový proces, oxidace pentachlorfenolu je proces dvouelektronový. Pasivace anody se projevuje pouze při potenciálu oxidace vody, což naznačuje, že utváření oligomerního filmu zahrnuje atak hydroxylových radikálů na elektrochemicky oxidovaný substrát.³⁵

Deaktivace povrchu platinové elektrody polymerními produkty oxidace CP byla sledována v alkalických roztocích 1M-NaOH. Míra pasivace elektrody závisí na struktuře a propustnosti polymerního filmu. Pravidelnější a hustší polymerní struktury deaktivují elektrodu rychleji. Vlastnosti polymerního povlaku určuje zejména struktura monomeru. Úplná deaktivace elektrody již po prvním cyklu nastává v případě *para*-substituovaných chlorfenolů (4-chlorfenol, 3,4-dichlorfenol, 2,4-dichlorfenol a 2,4,5-trichlorfenol). Částečná deaktivace byla pozorována v případě fenolu a *ortho*-substituovaných chlorfenolů (2-chlorfenolu, 2,3-dichlorfenolu, 2,6-dichlorfenolu, 2,5-dichlorfenolu a 2,4,6-trichlorfenolu). Pouze slabé blokování povrchu bylo zjištěno v případě *meta*-substituovaných chlorfenolů (3,5-dichlorfenolu, 2,3,6-trichlorfenolu a pentachlorfenolu).³⁶

Některé chlorfenoly byly elektrolyzovány také na PbO₂, SnO₂ a IrO₂ anodách. Relativní reaktivity kongenerů byly závislé na použité anodě, díky rozdílným mechanismům oxidace: přímé oxidaci na PbO₂ a ataku hydroxylovým radikálem na SnO₂ a IrO₂. Přímá anodická oxidace CP zahrnuje tvorbu chlorfenolového kation radikálu, který ochotně podléhá deprotonaci.³⁵

Následné reakce zahrnují další oxidaci na benzochinonové deriváty a otevření kruhu vedoucí ke vzniku kyselin, jako jsou například mukonová, maleinová, šťavelová kyselina a nakonec CO_2 . Rychlost oxidace monochlorfenolů byla největší na anodách z PbO_2 a SnO_2 , menší na IrO_2 . Vícechlorované fenoly byly oxidovány nejrychleji na SnO_2 a nejpomaleji na PbO_2 . Výhodou anod založených na oxidech kovů je, že jsou méně náchylné k pasivaci než čisté kovy.³⁵

Elektrochemická oxidace tří chlorfenolů (2-chlorfenolu, 2,4-dichlorfenolu a 2,4,6-trichlorfenolu) byla studována cyklickou voltametrií a impedančním měřením na elektrodě ze skelného uhlíku v uhličitanovém pufru o pH 11. Všechny tři CPs poskytují ireverzibilní oxidační pík na CV (Obr. 5). Oxidace je zahájena tvorbou fenoxyl-radikálu, který reaguje s dalším radikálem nebo další molekulou CP za vzniku oligomerů pasivujících povrch elektrody. U 2,4,6-TCP byl pozorován reverzibilní proces při potenciálu kolem -0,45 V, který je přisuzován tvorbě rozpustného benzochinonu. Impedanční měření ukázalo, že 2-CP a 2,4-DCP tvoří polymerní neporézní a elektricky nevodivý film, kdežto 2,4,6-TCP tvoří porézní film, který dovoluje další oxidaci TCP.³⁷



Obr. 5: Cyklické voltamogramy (A) 2-CP, (B) 2,4-CP a (C) 2,4,6-TCP ($c = 1 \text{ mmol/l}$) na elektrodě ze skelného uhlíku v uhličitanovém pufru pH 11. Křivky: 1. cyklus (černá), 2. cyklus (červená), 5. cyklus (modrá)³⁷

Podobné výsledky přineslo i studium oxidace 2,4-DCP a dalších CPs na rotační diskové elektrodě ze skelného uhlíku v roztocích s různou hodnotou pH. Nezávisle na prostředí je prvním krokem elektrooxidace tvorba fenoxylradikálu (Schéma 13).³⁸

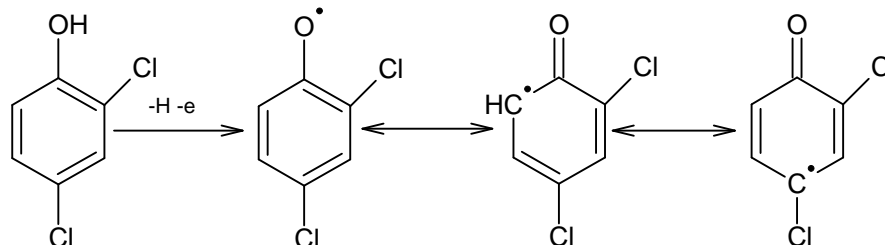


Schéma 13: Tvorba fenoxylradikálu při elektrochemické oxidaci 2,4-dichlorofenolu³⁸

Následují dvě možné reakční cesty: jedna poskytuje sloučeniny s chinoidní strukturou, druhá nerozpustné polymery pasivující elektrodový povrch. Relativní rychlosti obou reakčních cest závisí na koncentraci CP: při vyšší koncentraci probíhá přednostně polymerace, při nižší vznikají chinony. Reaktivita CPs závisí na počtu a poloze atomů chloru v molekule. *Para*-substituované CP jsou méně reaktivní než *ortho*-substituované izomery. Pentachlorfenol vykazuje odlišné elektrochemické chování. Anodický i katodický proces je na rozdíl od ostatních CPs řízen adsorpcí a vznikají pouze ve vodě rozpustné dimerní produkty. Elektrochemická reaktivita CPs v anodické oblasti potenciálů koreluje s jejich kyselým charakterem: s každou jednotkou pK_a se zvyšuje potenciál anodického píku o 35 mV.³⁸

Elektrooxidace chlorfenolů byla studována také na uhlíkových elektrodách modifikovaných suspenzí grafitového prášku a hlinitokřemičitanu pokrytého oxidy železa (AlSiFe). Bylo zjištěno, že bazicita hlinitokřemičitanového substrátu nemá vliv na elektrooxidační proces. Elektrooxidace CPs je pravděpodobně zprostředkována povrchově vázanými ionty Fe(III), které jsou okamžitě reoxidovány, podobně, jako v případě elektrod modifikovaných organokovovými komplexy, např. ftalocyaniny. U mono-, di-, tri- a penta-CPs byly navrženy dva oxidační mechanismy: úplná mineralizace na CO_2 a polymerizace za vzniku filmu, který pasivuje elektrodový povrch. Podobně jako na jiných elektrodách tri- a pentachlorfenoly vykazují při opakovaných potenciálových cyklech pomalejší polymeraci a menší pasivaci elektrody než jiné CPs.³⁹

Chlorfenoly podléhají elektrooxidaci i na elektrodách ze skelného uhlíku modifikovaných organonikelnatými komplexy fenylyporfyrinu a ftalocyaninu substituovaných aminoskupinami nebo sulfoskupinami. Komplexy substituované aminoskupinami vykazovaly menší aktivitu vůči oxidaci chlorfenolů než sulfoderiváty.⁴⁰

2.5. Metody stanovení bromfenolů

Polybromované fenoly jsou hojně využívány jako zpomalovače hoření. S rostoucí produkcí a aplikací těchto látek vzrůstá i zájem o jejich stanovení v nejrůznějších matricích. Analýzy se prováděly ve vzorcích jak abiotických (voda, vzduch, sedimenty), tak i biologických (krev, sérum, mateřské mléko, atd.). Bromované fenoly, jako jsou TBP, TBBPA a PBP, jsou nejčastěji analyzovány plynovou chromatografií, v mnoha případech po předchozí derivatizaci. Dalšími technikami užívanými ke stanovení byla vysokoúčinná kapalinová chromatografie a také elektromigrační techniky, jako je elektroforéza. K detekci je nejčastěji využívána hmotnostní spektrometrie většinou s ionizací elektronem, či elektrosprejem.

2.5.1. Plynová chromatografie

Schopnost degradovat TBP byla studována u saprofytických hub, jako jsou outkovka pestrá (*Trametes versicolor*)⁴¹ a pečárka císařská (*Agaricus augustus*)⁴¹, které byly izolovány z chilských lesů. Tyto houby měly schopnost snižovat koncentraci TBP. *Agaricus augustus* dokázal biotransformovat TBP na tribromanisol. Vzorky byly extrahovány a nakonec analyzovány plynovou chromatografií s ⁶³Ni detektorem elektronového záchytu (ECD) a také plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí.⁶

Zbytková množství TBP a jiných halogenovaných fenolů byla stanovována také v chřestu lékařském (*Asparagus officinalis*) pomocí metody GC/MS. Jako ionizační technika byla využita ionizace elektronem. Pro zvýšení citlivosti byly vzorky podrobeny derivatizaci s acetanhydridem.⁴²

Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí se dále využívá při analýze TBBPA a TBP přítomných v odpadních vodách.⁴³ Pro ultra-stopovou analýzu bromovaných fenolů ve vzorcích vod lze použít i mikroextrakci pevnou fází (SPME).⁴⁴ Při analýzách bromovaných fenolů na sebe strhávají pozornost zejména vzorky z mořských a říčních prostředí. Vzorky mořské a říční vody byly podrobeny extrakci kapalina-kapalina (LLE) s dichlormethanem. Pro vzorky sedimentů byla použita akcelerovaná extrakce rozpouštědlem (AES). Pro plynovou chromatografii s hmotnostní detekcí byly vzorky derivatizovány pomocí acetanhydridu.⁴⁵

TBBPA byl stanovován ve vzorcích zemědělské a průmyslové půdy. K izolaci byla použita ultrazvukem asistovaná extrakce ultrazvukem v malých kolonách (sonication-assisted extraction in small columns, SAESC). Extrakčním činidlem byl octan ethylnatý.⁴⁶

Po přečištění na okyselené směsi florisilu s bezvodým síranem sodným a odpaření většiny rozpouštědla byla provedena derivatizace N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoracetamidem (BSTFA). Jako koncovka byla použita GC/MS/SIM metoda.⁴⁶

Pozornost byla věnována také stanovení bromovaných zpomalovačů hoření v atmosféře. Jednoduchá a efektivní metoda pro stanovení TBBPA v ovzduší je založena na sorpci analytu v sorpčních trubičkách PUF/XAD-2 a použití modifikované Soxhletovy extrakce v kombinaci s přečištěním na silikagelu. Po derivatizaci silylačním činidlem (BSTFA nebo směsí BSTFA s trimethylchlorsilanem) následovala GC/MS analýza. Z ionizačních zdrojů byly zkoušeny ionizace elektronem a negativní chemická ionizace, přičemž ionizace elektronem vykazovala větší citlivost.⁴⁷

K biologickým vzorkům, v nichž byly stanovovány bromované fenoly, se řadí mořské plody. Obsah mono-, dibromfenolů a TBP v mořských rybách, měkkýších a korýších byl sledován v závislosti na ročním období. Homogenizované vzorky byly okyseleny kyselinou sírovou na pH 1 a extrahovány směsí pentan/diethyl ether (9:1, v/v). Analýza byla provedena metodou GC/MS. Studie ukázala, že distribuce a sezónní proměnlivost obsahu bromfenolů v mořských plodech, u nichž tyto látky způsobují typickou chuť, se dobře shodovaly se sezónním růstovým cyklem mořských řas syntetizujících bromfenoly.⁴⁸

Lidé jsou prostřednictvím jídla, vody a vzduchu vystavováni různým environmentálním kontaminantům, jež jsou transportovány krví. Pro stanovení TBP, PBP a TBBPA v lidské plasmě byla využita extrakce pevnou fází (SPE) a plynová chromatografie s hmotnostní detekcí využívající chemickou ionizaci jako iontový zdroj. Vzorky byly derivatizovány diazomethanem.¹²

Další ze studií popisujících stanovení TBBPA v biologických vzorcích hodnotila expozici bromovanými zpomalovači hoření u dětí v prenatálním a novorozeneckém období. Byly analyzovány vzorky mateřského a pupečnickového séra, tukové tkáně a mateřského mléka. Z mateřského mléka byly bromfenoly extrahovány směsí dichlormethan/acetone, pro extrakci z krevního séra byl použit ethylacetát. V následném separačním kroku byl ve směsi acetonitril/*n*-hexan oddělen TBBPA od polybromovaných difenyl etherů.

Stanovení TBBPA bylo uskutečněno plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem s dvojitou fokusací a ionizací elektronem.⁴⁹

Jak již bylo dříve zmíněno, jedním ze způsobů degradace halogenovaných fenolických sloučenin je i oxidace manganistanem draselným. Oxidační produkty TBBPA byly následně identifikovány metodou GC/MS. Jako ionizační zdroj hmotnostního spektrometru byla použita ionizace elektronem.²²

Stanovení 2,4,6-tribromfenolu ve vzorcích vína bylo prováděno plynovou chromatografií s detektorem elektronového záhytu. Vzorky vína byly po alkalizaci uhličitánem draselným podrobeny derivatizaci acetanhydridem současně s mikroextrakcí ve směsi aceton/tetrachlormethan. Po odstředění byla tetrachlormethanová fáze odebrána a přímo analyzována metodou GC-ECD.⁴

2.5.2. Kapalinová chromatografie

Produkty oxidace TBBPA manganistanem draselným byly stanovovány i pomocí kapalinové chromatografie. K analýze byla užitá technika HPLC s UV detekcí při 235 nm. Separace byla provedena na C₄ reverzní fázi. Mobilní fázi tvořila směs 0,1 % vodného roztoku trifluoroctové kyseliny (TFA) s methanolem (4:1, v/v). Eluce probíhala izokraticky.²²

V odpadních kalech byl TBBPA stanovován metodou UPLC s tandemovou hmotnostní spektrometrií. Byly srovnány tři iontové zdroje: elektrosprej (ESI), fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI) a chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI). Pro TBBPA se nejlépe osvědčila ionizace elektrosprejem. Separace probíhala na reverzní fázi C₁₈, mobilní fázi byla směs voda/methanol v lineární gradientové eluci.⁵⁰

Produkty fotodegradace bromovaných fenolů byly analyzovány HPLC s detekcí DAD v kombinaci s hmotnostním spektrometrem (HPLC-DAD-MS). Separace probíhala na C₁₈ reverzní fázi, mobilní fáze byla tvořena 55 % methanol:voda (25:75) a 45 % kyselina octová/octanový pufr pH 3,5. Jako analyzátor byl použit trojitý kvadrupól.⁵¹

TBBPA ve vzorcích vzduchu byl stanovován metodou kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí. Opět byla použita reverzní fáze C₁₈ a mobilní fáze tvořená směsí methanol:octan amonný pH 8 (80:20). V hmotnostní detekci byl použit elektrosprej.⁵²

Obdobným způsobem byl analyzován TBBPA z prachu v interiérech aut. Jako detekce byla použita tandemová hmotnostní spektrometrie.⁵³

Analyt byl izolován akcelerovanou extrakcí rozpouštědlem (ASE) použitím směsi hexan/dichlormethan (1:9, v/v). Extrakty byly přečištěny na okyseleném silikagelu a analyzovány v systému LC-NI-APPI-MS/MS s trojitým kvadrupólem.⁵⁴

Separace byla provedena na reverzní fázi C₁₈ programovanou gradientovou elucí dvěma mobilními fázemi: methanol/toluen/voda (85:10:5) a methanol/voda (1:1).⁵⁴

Kombinací HPLC s tandemovou hmotnostní detekcí lze stanovit TBBPA, jenž je absorbován z půdy rostlinami (zelí a ředkvičky). Jako analyzátor byl použit trojitý kvadrupól a elektrosprej jako iontový zdroj. Separace byla realizována na reverzní fázi C₁₈. Mobilní fázi tvořila směs methanolu a vody s octanem amonným.⁵⁵

TBP byl stanovován v mase a vnitřnostech mořských ryb. K tomuto účelu byla použita HPLC s UV detekcí. TBP a další bromfenoly byly extrahovány kontinuálně směsí pentan/diethyl ether (6:4 v/v). Separace probíhala na reverzní fázi C₁₈ s gradientovou elucí, jako mobilní fáze byla použita směs voda/acetonitril.⁵⁶ Stejným způsobem byly bromované fenoly stanovovány i v mořských živočiších, jako jsou krevety či krabi.⁵⁷

Spojení HPLC a tandemové hmotnostní spektrometrie bylo využito pro stanovení TBBPA v krysím séru a moči. Analýza byla prováděna na C₁₈ reverzní fázi, mobilní fáze obsahovala acetonitril a 0,1 % vodný roztok kyseliny mravenčí (70:30). Jako iontový zdroj byl využit elektrosprej.⁵⁸

Stejná metoda byla použita pro stanovení TBBPA v lidském séru. Čistící a prekoncentrační techniku představovala extrakce pevnou fází (SPE). Pro HPLC separaci byla použita reverzní fáze C₁₈ a gradientová eluce mobilní fází voda a směs methanol:acetonitril (4:1 v/v).¹⁴

Analýza stopových množství bromovaných zpomalovačů hoření, zejména TBBPA, v lidském séru, tukové tkáni a mateřském mléku byla popsána v práci, která využívala obdobné zařízení jako v předchozích případech. Separace se odlišovala pouze v použité mobilní fázi, kterou tvořila směs methanol:acetonitril:voda okyselená 0,5 % (v/v) octovou kyselinou (30:10:60). K detekci byl použit hmotnostní spektrometr s elektrosprejem a trojitým kvadrupólovým analyzátozem.⁵⁹

Další práce monitorující přítomnost TBBPA v mateřském mléku používala metodou kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí. Hmotnostní spektrometr byl tvořen elektrosprejem a trojitým kvadrupólovým analyzátozem.

Vzorky byly extrahovány akcelerovanou extrakcí směsí hexan:dichlormethan (ASE). Látka byla detekována u 36 % vzorků.¹³

Vzorky mateřského mléka byly testovány na přítomnost TBBPA také v práci, která se mimo jiné zabývala i stanovením této látky v potravinách. Byly studovány mléčné a masné výrobky, vejce, různé druhy masa a mořské plody. Analýza TBBPA byla založena na Soxhletově extrakci směsí *n*-hexan:aceton (1:1 v/v), přečistění gelovou permeační chromatografií (GPC) a UPLC/MS/MS detekci. Pro separaci byla použita C₁₈ reverzní fáze.⁶⁰

2.5.3. Elektromigrační techniky

On-line spojení izotachoforézy a kapilární zónové elektroforézy (CZE) představuje metodu vhodnou pro stanovení bromovaných fenolů. Jako vedoucí elektrolyt byla použita směs HCl a ammediolu o pH 9,1, koncovým elektrolytem byl β-alanin s hydroxidem sodným o pH 10,05. Jako základní elektrolyt pro CZE separaci byl použit β-alanin s lysinem o pH 9,6. Pro potlačení elektroosmotického toku všechny roztoky elektrolytu obsahovaly hydroxyethylcelulosu. Elektroforéza byla připojena na UV detektor s vlnovou délkou 220 nm. Metoda byla aplikována na vzorky vodovodní a říční vody.⁶¹

Pro stanovení tetrabrombisfenolu A a jiných fenolických sloučenin v environmentálních matricích byla využita kapilární elektroforéza v nevodném prostředí. K prekoncentraci sloužila extrakce pevnou fází na kolonkách s polystyren-divinylbenzenovým sorbentem. Separace byla provedena v nepokryté křemenné kapiláře. Elektrolytem byl roztok tetraboritanu sodného v methanolu s hodnotou pH 9,4 nastavenou přidávkem roztoku hydroxidu sodného. Pro identifikaci a kvantifikaci analytů byl použit DAD detektor. Byla sledována absorbance při 210 a 230 nm (přímá UV detekce). Analýza byla aplikována na vzorky říční a odpadní vody.⁶² Podobně lze pro stanovení halogenovaných fenolů a bisfenolických sloučenin ve vodách po SPE využít i kapilární zónovou elektroforézu ve vodném prostředí.¹⁹

TBP byl stanoven v pilinách pomocí micelární elektrokinetické kapilární chromatografie (MEKC). Tato technika byla porovnána s metodou GC/MS. Nejlepší výsledky byly získány po extrakci hexanem v ultrazvukové lázni. Zfiltrovaný extrakt byl odpařen do sucha, odparek byl rozpuštěn ve vodném roztoku uhličitanu sodného a dávkován do CE systému.

Vzorek pro GC/MS analýzu byl po extrakci s Na_2CO_3 derivatizován acetanhydridem a vytřepán do hexanu. Alikvotní podíl hexanové fáze byl přímo analyzován. Výsledky získané oběma metodami byly statisticky shodné (pro $\alpha = 0,05$).⁶³

3. Experimentální část

3.1. Chemikálie

2,4,6-tribromfenol (99 %, Sigma-Aldrich), 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A (97 % Sigma-Aldrich), pentabromfenol (96 % Sigma-Aldrich), pyrokatechol (≥ 99 % , Sigma-Aldrich), hydrochinon ($\geq 99\%$, Fluka), methanol (p.a., Penta, Chrudim), kyselina boritá, kyselina fosforečná, kyselina octová (vše p.a., Lachema, Brno), hydroxid sodný (p.a., Lach-Ner, Neratovice), chloristan sodný (p.a., Fluka), octan ethylnatý (p.a., Penta, Chrudim), oxid hlinitý (nanoprášek, velikost částic < 50 nm, Aldrich), demineralizovaná voda (Aqual 29, Aqual, Brno).

3.2. Přístroje

Voltametrická měření byla provedena na přístroji Eco-Tribo-Polarograf (Polaro-Sensors, Praha) v tříelektrodovém zapojení s pracovní elektrodou ze skelného uhlíku (MF-2012, průměr disku 3 mm, Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN, USA), kalomelovou referentní elektrodou ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{nasyc.KCl}$, Monokrystaly, Turnov) a pomocnou platinovou elektrodou (Elektrochemické Detektory, Ohrazenice). Acidita roztoků byla měřena na pH metru InoLab pH 720 s kombinovanou skleněnou elektrodou SenTix 41 (vše WTW, Weilheim, Německo).

K rozpuštění bromfenolů a čištění povrchu pracovní elektrody byla použita ultrazvuková lázeň PolSonic 6 (Varšava, Polsko). Odstředování ethylacetátových extraktů roztoků po elektrolýze bylo realizováno na centrifuze 5702 (Eppendorf, USA). Veškeré vážení bylo prováděno na analytických vahách Kern ALS 220-4 (Kern & Sohn, Balingen, Německo).

K elektrolýze za konstantního potenciálu byl použit potenciostat OH-404 (Radelkis, Budapešť, Maďarsko) v tříelektrodovém zapojení s pracovní platinovou síťkovou elektrodou, referentní kalomelovou a pomocnou platinovou spirálovou elektrodou v katodovém prostoru, odděleném od pracovního anodového prostoru keramickou fritou. Potenciál byl kontrolován externím multimetrem MIT 242 (Metra, Blansko). Elektrolytický článek byl umístěn na míchačce Heidolph MR Hei-Standard (Heidolph Instruments, Schwabach, Německo).

Analýza produktů byla realizována na plynovém chromatografu HP 6890 (Hewlett Packard, USA) s hmotnostním detektorem Agilent 5973 N (Agilent, Palo Alto, CA, USA) s křemennou kapilární kolonou ZB-5ms 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm a heliem jako nosným plynem (He 5.0. Siad, Itálie).

Naměřená data byla zpracována s využitím aplikací MS Excel 2000 a OriginPro 7.5. Strukturní vzorce a reakční schémata byla vytvořena v programu ACD/Labs 10.

3.3. Příprava roztoků

- **Příprava zásobních roztoků bromfenolů**

Zásobní roztoky 2,4,6-tribromfenolu, tetrabrombisfenolu A a pentabromfenolu o koncentraci 0,01 a 0,001 mol/l byly připraveny navážením vypočítaného množství látky a rozpuštěním v methanolu.

- **Příprava kalibračních roztoků**

Ze zásobního roztoku TBP o koncentraci 0,001 mol/l byla připravena sada kalibračních roztoků v rozsahu $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Vypočtené množství bylo odpipetováno ze zásobního roztoku do odměrných baněk o objemu 25 ml a doplněno methanolem po rysku. Stejným postupem byly připraveny i kalibrační roztoky TBBPA a PBP.

- **Příprava tlumivých roztoků**

Ze základního Britton–Robinsonova tlumivého roztoku byla připravena sada pufrů v rozmezí pH 2,53 až 11,94 s přídavkem 2M-NaOH podle tabulek⁶⁴. Iontová síla tlumivých roztoků byla upravena roztokem 1M-NaClO₄ na hodnotu $I = 0,15$ mol/l.

3.4. Pracovní postupy

3.4.1. Aktivace povrchu pracovní elektrody ze skelného uhlíku

Před každým měřením byla elektroda ze skelného uhlíku vyleštěna suspenzí nanočásticové aluminy na navlhčené mikrovláknové textilií (Buehler, USA). Poté byl povrch důkladně opláchnut deionizovanou vodou a elektroda byla dočištěna v deionizované vodě v ultrazvukové lázni po dobu 1 min. Po opláchnutí deionizovanou vodou byla připravena k měření.

3.4.2. Voltametrické chování studovaných látek v závislosti na pH

Voltametrická měření byla provedena v nádobce o objemu 50 ml. Objem měřeného roztoku byl 10 ml. Základním elektrolytem byl Britton-Robinsonův pufr pH 2,53-11,94 s methanolem (50 %, v/v pro TBP a TBBPA resp. 70 % v/v pro PBP). Koncentrace bromfenolů v měřeném roztoku byla 0,001 mol/l. Měření bylo provedeno metodami cyklické voltametrie s rychlostí polarizace 50 mV/s a diferenčně pulsní voltametrie s rychlostí scanu 20 mV/s, výškou pulsu 50 mV a šířkou pulsu 80 ms. Výsledné pH roztoků bromfenolů bylo měřeno pH metrem kalibrovaným na vodné kalibrační pufrы pH = 4,01 (Hamilton Duracal Buffer) a pH = 10,02 (WTW TEP10 Trace) při teplotě 24 °C.

3.4.3. Chování studovaných látek v závislosti na rychlosti scanu

Cyklickou voltametrií bylo studováno chování TBP, TBBPA a PBP v závislosti na rychlosti scanu. Základní elektrolyt byl tvořen Britton–Robinsonovým pufrem s 50 % (v/v) methanolu (pro TBP a TBBPA) a 70 % (v/v) methanolu (PBP). Závislosti byly měřeny pro dvě různé hodnoty pH v kyselé a alkalické oblasti (Tab. III). Koncentrace studovaných látek v měřených roztocích byla 0,001 mol/l. Měření probíhalo při rychlostech scanu 10, 20, 50, 75, 100, 200, 300, 400 a 500 mV/s.

Tab. III: Hodnoty pH roztoků bromfenolů pro měření závislosti na rychlosti scanu

Látka	pH roztoku	
2,4,6-tribromfenol	3,7	10,8
3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A	3,6	9,2
pentabromfenol	4,8	9,4

3.4.4. Kalibrační závislosti

Byly sledovány závislosti proudu píku studovaných látek na jejich koncentraci metodami diferenčně pulsní a cyklické voltametrie. Základním elektrolytem byl Britton–Robinsonův pufr s methanolem (50 %, v/v), hodnoty pH měřených roztoků jsou uvedeny v tabulce IV. Koncentrace bromfenolů byly v rozmezí $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Cyklické voltamogramy byly zaznamenány při rychlosti scanu 50 mV/s. Parametry měření diferenčně pulsní voltametrií byly: rychlost scanu 50 mV/s, výška pulsu 50 mV a šířka pulsu 80 ms.

Tab. IV: Hodnoty pH roztoků bromfenolů pro měření kalibračních závislostí

Látka	pH roztoku (DPV)	pH roztoku (CV)
2,4,6-tribromfenol	5,7	6,5
3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A	8,8	9,2
pentabromfenol	8,8	9,2

3.4.5. Potenciostatická elektrolýza bromovaných fenolů

Při potenciostatické elektrolýze roztoku studovaných látek ($c = 0,001 \text{ mol/l}$) byla jako pracovní použita platinová síťková elektroda, jako referentní nasycená kalomelová elektroda, pomocnou elektrodou byla platinová spirála v odděleném katodovém prostoru. Základním elektrolytem byl Britton-Robinsonův pufr s 50 % (v/v) methanolu a 0,2 mol/l NaClO_4 . TBP byl elektrolyzován v roztocích s hodnotami $\text{pH} = 4,0$, $\text{pH} = 7,0$ a $\text{pH} = 9,5$. Elektrolýza TBBPA a PBP byla provedena v prostředí o $\text{pH} = 7,0$ a $\text{pH} = 9,5$. Při elektrolýze byl konstantní potenciál vkládaný na pracovní elektrodu udržován na hodnotě $E = +1,0 \text{ V}$ po dobu 60 minut. Po ukončení elektrolýzy byly analyzovány jednak produkty adsorbované na povrchu platinové síťkové elektrody, jednak produkty v elektrolyzovaném roztoku.

Před analýzou adsorbovaných produktů byla elektroda opláchnuta destilovanou vodou a vysušena proudem vzduchu za laboratorní teploty. Poté byla ponořena na 5 min do ethylacetátu v ultrazvukové lázni. Ethylacetátový roztok byl následně odpařen proudem dusíku do sucha, odparek byl rozpuštěn v 1 ml ethylacetátu a přenesen do vialky k GC/MS analýze.

Roztoky po elektrolýze byly zpracovány dvěma postupy (A, B):

V postupu A bylo 10 ml roztoku TBP po elektrolýze částečně odpařeno na vodní lázni pod dusíkem při $70 \text{ }^\circ\text{C}$ na objem cca 5 ml. K získanému roztoku byly přidány 2 ml ethylacetátu. Následovalo 5 min. třepání a 10 min. odstředění při 44000 rpm. Z organické fáze bylo odpipetováno 1,5 ml do vialky a odpařeno pod dusíkem do sucha. Odparek byl rozpuštěn v 1 ml ethylacetátu. Z tohoto roztoku bylo odebráno 50 μl do nové vialky a naředěno 450 μl ethylacetátu. Takto připravený vzorek byl analyzován GC/MS. U roztoků elektrolyzovaných v neutrálním a alkalickém prostředí byly připraveny navíc i extrakty z okyselených roztoků: roztoky po elektrolýze byly okyseleny přidávkem 1M- H_3PO_4 na $\text{pH} 4$ a následovala extrakce stejným způsobem jako v předchozím případě.

Objem 1,5 ml ethylacetátové fáze byl odebrán do vialky, odpařen proudem dusíku a znovu rozpuštěn v 1 ml ethylacetátu. Z něho bylo odebráno 50 μ l do jiné vialky, naředěno 450 μ l ethylacetátu a podrobena GC/MS analýze.

Postupem B byly zpracovány roztoky TBBPA a PBP po elektrolýze. Roztok po elektrolýze byl odpařen do sucha proudem vzduchu. Odparek byl rozpuštěn v 5 ml ethylacetátu a 1 ml byl přefiltrován přes stříkačkový filtr (Nylon, 17 mm, 0,45 μ m, Labicom, Olomouc) do vialky a analyzován GC/MS.

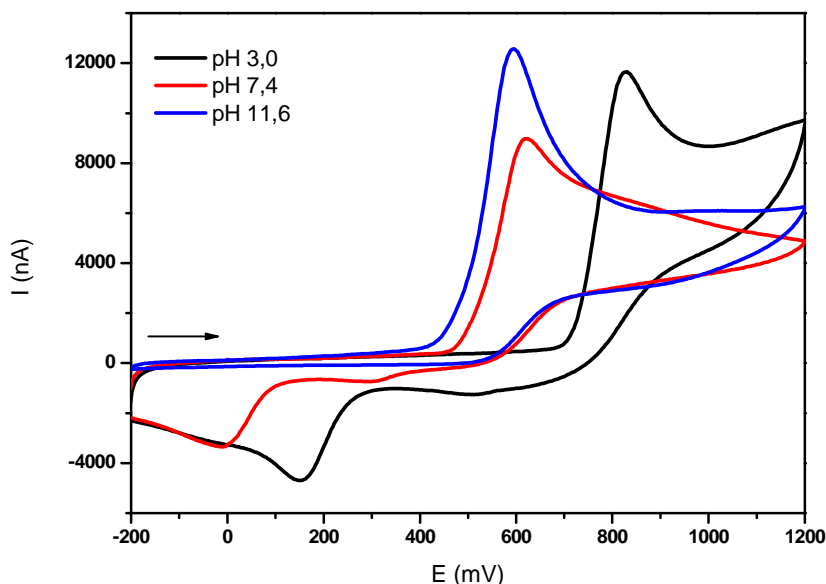
4. Výsledky a diskuse

4.1. 2,4,6-tribromfenol

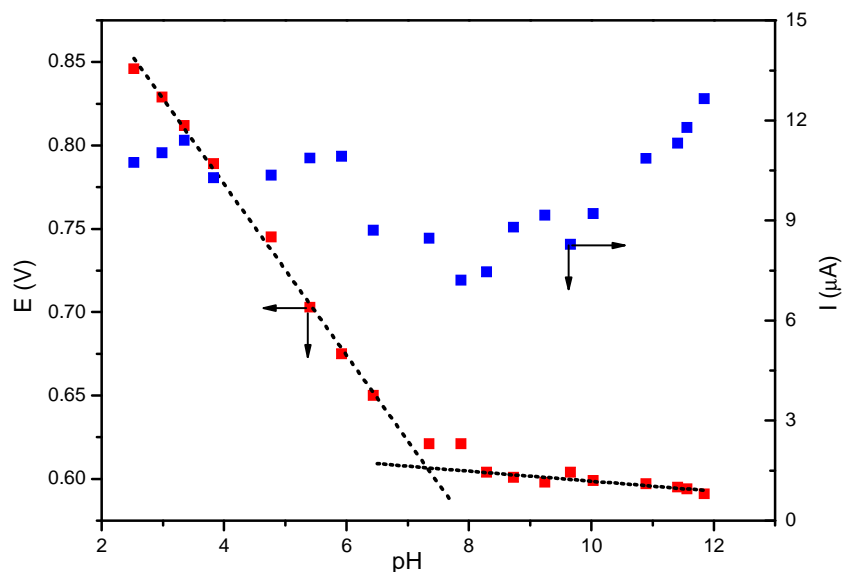
4.1.1. Voltametrické chování TBP v závislosti na pH

Obr. 6 ukazuje cyklické voltamogramy TBP v prostředí o různém pH. Je z nich patrné, že TBP se oxiduje v celé sledované oblasti pH 2,5–12. Potenciál anodického píku se s pH rostoucím až do neutrální oblasti posouvá k nižším hodnotám, v alkalickém prostředí se dále nemění, zůstává na hodnotě 0,6 V (Obr. 7). Průsečík dvou lineárních úseků závislosti potenciálu píku na pH odpovídá zdánlivé disociační konstantě TBP ($pK = 7,3$). Výška anodického píku je maximální v silně alkalických roztocích (Obr. 7). Zdánlivá disociační konstanta byla určena i měřením závislosti potenciálu píku na pH diferenčně pulsní voltametrií. Hodnota této konstanty byla $pK = 7,4$. Disociační konstanta TBP uváděná v literatuře je 6,08.

V kyselém a neutrálním prostředí se po přepnutí směru polarizace při +1,2 V na cyklických voltamogramech (Obr. 6) objevují zřetelné katodické píky, které odpovídají redukci produktů oxidace TBP.



Obr. 6: Cyklické voltamogramy 2,4,6-tribromfenolu v Britton-Robinsonových puforech o různém pH



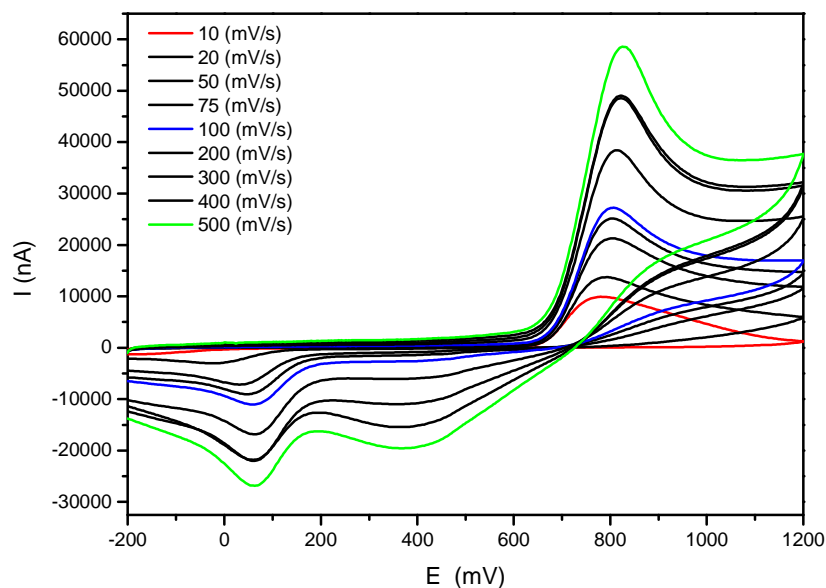
Obr. 7: Graf závislosti potenciálu a proudu anodického CV-píku TBP na pH

4.1.2. Voltametrické chování TBP v závislosti na rychlosti scanu

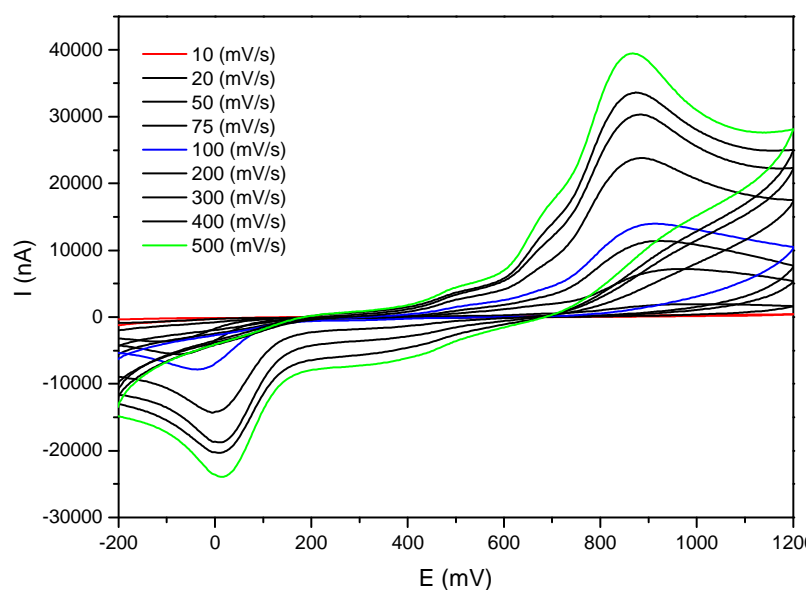
Bylo studováno chování TBP v závislosti na měnící se rychlosti scanu. Měření bylo prováděno v kyselém a zásaditém prostředí.

V kyselém prostředí (pH 3,7) hodnota proudu anodického píku narůstá s rostoucí rychlostí scanu (Obr. 8). Při pomalé polarizaci elektrody (10 mV/s) se ve druhém scanu anodický pík neobjevuje a projevuje se až na voltamogramech zaznamenaných s vyššími rychlostmi scanu (Obr. 9). Tento jev byl v literatuře popsán u oxidace chlorfenolů³⁴ a je vysvětlen tvorbou polymerů na povrchu elektrody při oxidaci za vyšších potenciálů. Vytvořený polymerní film pasivuje elektrodu a znemožňuje další oxidaci halogenfenolu z roztoku při opakovaných cyklech.

Po přepnutí směru polarizace elektrody u +1,2 V byly v katodické oblasti zaznamenány dva píky: široký plochý pík s potenciálem 0,37 V a užší vyšší pík při 0,05 V (Obr. 8). V následujícím anodickém scanu se objevily dva nové píky s potenciály 0,50 V a 0,68 V odpovídající katodickým píkům (Obr. 9). Tyto kvazireverzibilní proudové odezvy dokazují, že při oxidaci TBP vznikají elektroaktivní produkty. V literatuře popisující oxidaci chlorfenolů byly podobné píky přisouzeny elektrodoým reakcím chinonových či etherových skupin povlaků vyloučených na elektrodoým povrchu.³⁴



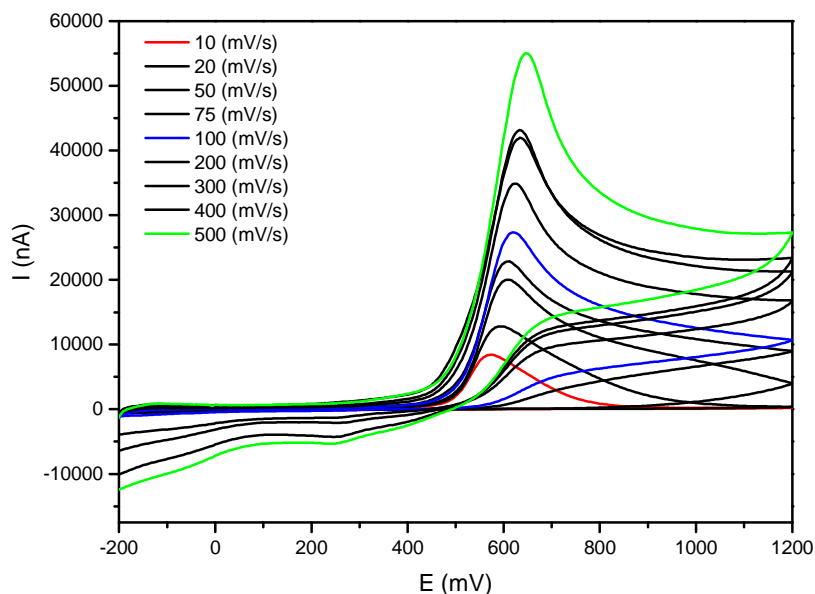
Obr. 8: Cyklické voltamogramy (1. cykly) TBP ($c = 1 \text{ mmol/l}$) při různých rychlostech scanu v prostředí o $\text{pH} = 3,7$



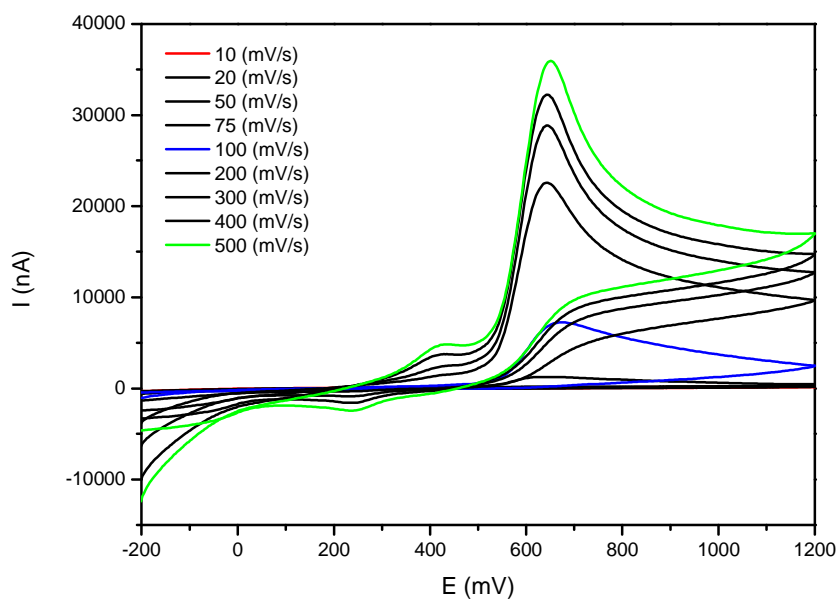
Obr. 9: Cyklické voltamogramy (2. cykly) TBP ($c = 1 \text{ mmol/l}$) při různých rychlostech scanu v prostředí o $\text{pH} = 3,7$

V alkalickém prostředí ($\text{pH} 10,8$), podobně jako v kyselém, lze pozorovat nárůst proudu anodického píku TBP ($E_p \sim 0,6 \text{ V}$) s rostoucí polarizační rychlostí (Obr. 10). Ve druhém cyklu je hlavní anodický pík při nízkých rychlostech nedetekovatelný (Obr. 11), podobně jako v kyselém prostředí.

To znamená, že i v zásaditém prostředí je oxidace TBP při pomalé polarizaci provázána vznikem polymerních povlaků na elektrodě, které zabraňují jeho další oxidaci. Při vyšších polarizačních rychlostech ($v > 0,1 \text{ V/s}$) se na opakovaných cyklických voltamogramech objevuje dvojice píků s potenciály $E_{p,a} = 0,42 \text{ V}$ a $E_{p,k} = 0,24 \text{ V}$ (Obr. 11) v důsledku elektrodových reakcí produktů vzniklých oxidací TBP.

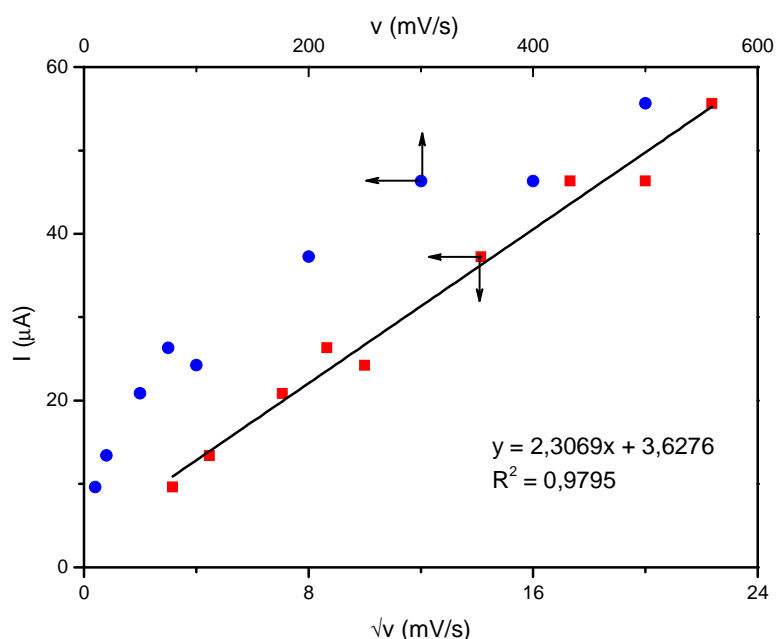


Obr. 10: Cyklické voltamogramy (1. cykly) TBP ($c = 1 \text{ mmol/l}$) při různých rychlostech scanu v prostředí o $\text{pH} = 10,8$

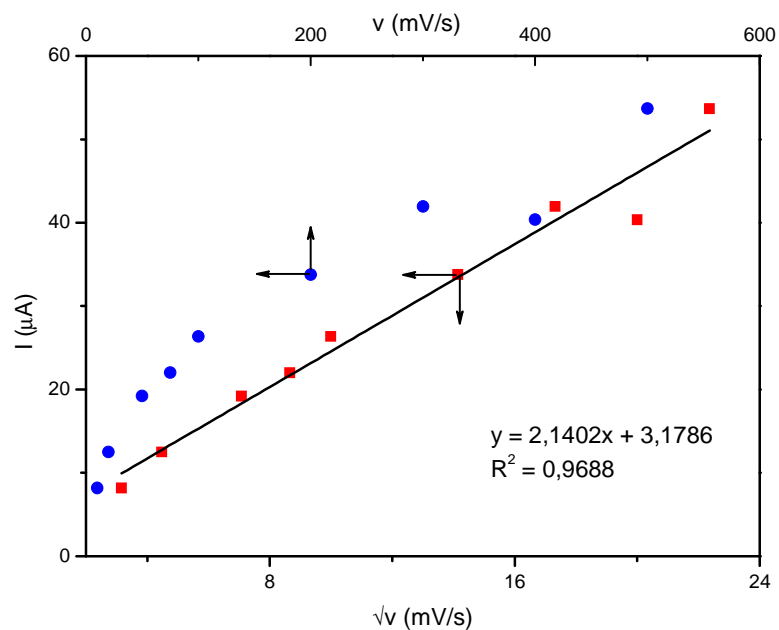


Obr. 11: Cyklické voltamogramy (2. cykly) TBP ($c = 1 \text{ mmol/l}$) při různých rychlostech scanu v prostředí o $\text{pH} = 10,8$

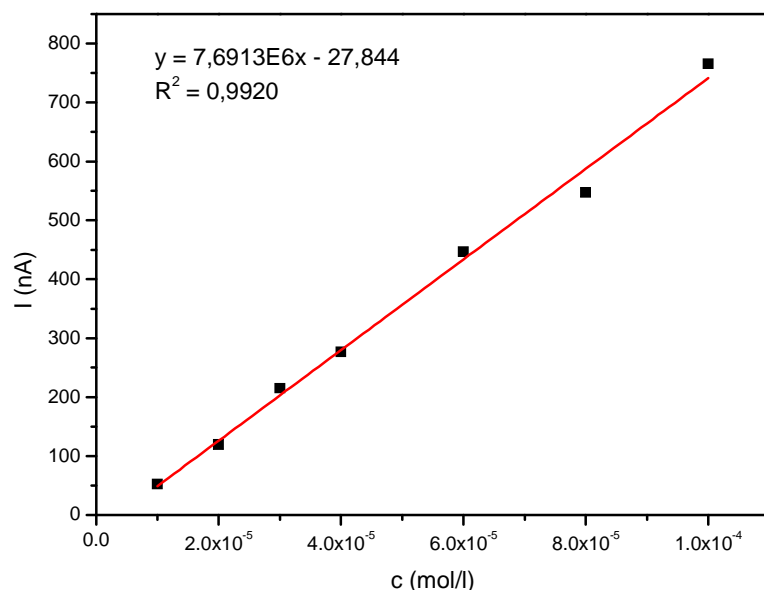
Z teorie cyklické voltametrie je známo, že difúzní děj je charakterizován lineární závislostí proudu voltametrického píku na odmocnině z rychlosti scanu. Pro děj adsorpční je naopak typická přímá úměra u závislosti proudu na rychlosti scanu.⁶⁵ Z průběhu závislosti proudu hlavního anodického píku TBP na rychlosti scanu a ze závislosti proudu píku na odmocnině z rychlosti (Obr. 12) můžeme usuzovat, že anodická oxidace TBP v kyselém pH je řízená difúzí. Difúze bude hlavním transportním mechanismem i při oxidaci TBP v alkalickém prostředí (Obr. 13). Difúzní charakter elektrodové reakce potvrzuje i lineární závislost proudu anodického píku na koncentraci (Obr. 14).



Obr. 12: Závislost proudu anodického CV-píku TBP ($E \sim 0,85$ V) na rychlosti scanu a na odmocnině z rychlosti scanu v prostředí o $\text{pH} = 3,7$



Obr. 13: Závislost proudu anodického CV-píku TBP ($E \sim 0,6$ V) na rychlosti scanu a odmocnině z rychlosti scanu v prostředí o $\text{pH} = 10,8$

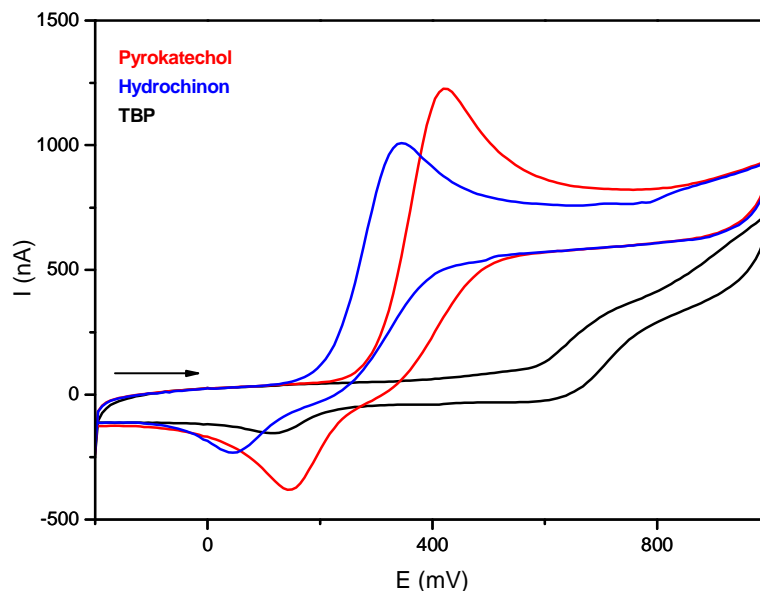


Obr. 14: Závislost proudu anodického DPV-píku TBP na koncentraci

4.1.3. Porovnání cyklických voltamogramů TBP s pyrokatecholem a hydrochinonem

Srovnání cyklických voltamogramů pyrokatecholu a hydrochinonu s voltamogramem TBP (Obr. 15) ukazuje, že potenciál katodického píku na voltamogramu TBP v obráceném směru polarizace odpovídá potenciálům redukce *o*- a *p*-chinonu.

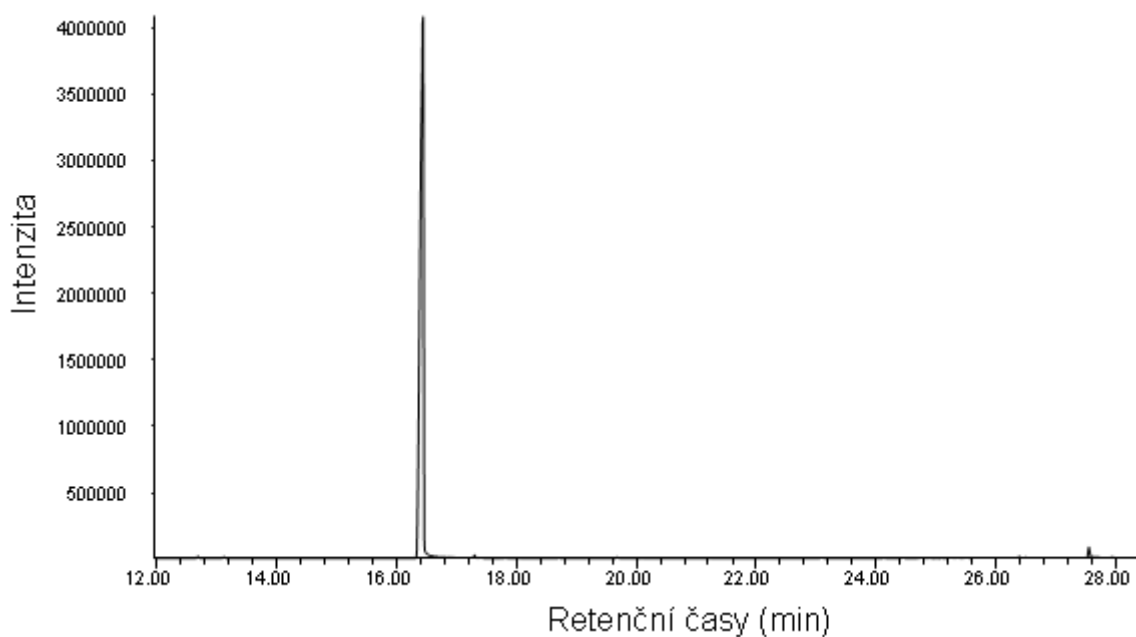
Výška anodické vlny TBP je v porovnání s výškami dvouelektronových vln obou dihydroxybenzenů méně než poloviční a také strmost vlny TBP je menší. Z toho lze usoudit, že první stupeň oxidace TBP probíhá jako jednoelektronový proces.



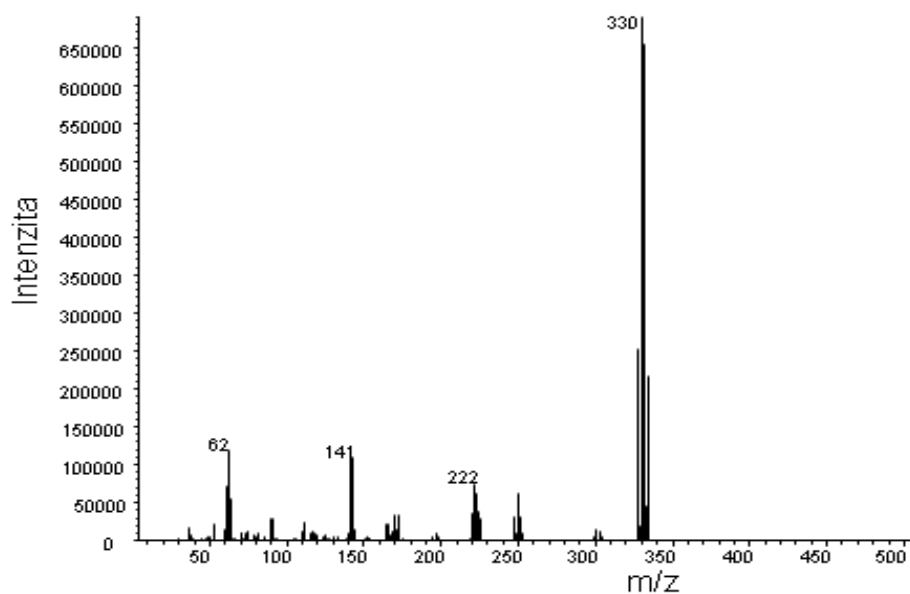
Obr. 15: Cyklické voltamogramy pyrokatecholu, hydrochinonu a TBP ($c = 0,1$ mmol/l) v kyselém prostředí ($\text{pH} = 4$), rychlost scanu 10 mV/s

4.1.4. Potenciostatická elektrolýza TBP

Byla provedena elektrolýza roztoku TBP při potenciálu $+1,0$ V v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí po dobu 60 minut. V průběhu elektrolýzy byla pozorována změna zbarvení roztoku a tvorba nažloutlého povlaku na pracovní elektrodě. Po elektrolýze byl metodou GC/MS analyzován jak ethylacetátový extrakt elektrolyzátu, tak povlak elektrody rozpuštěný v octanu ethylnatém. Referenčním vzorkem byl ethylacetátový extrakt roztoku TBP ve stejném základním elektrolytu. Chromatogram standardu TBP (Obr. 16) poskytuje pík v retenčním čase 16,44 min. Hmotnostní spektrum TBP (Obr. 17) ukazuje intenzivní pík molekulárního iontu s $m/z = 330$. Na chromatogramech extraktů elektrolyzátu nebyly kromě píku původního TBP pozorovány žádné další výraznější píky.

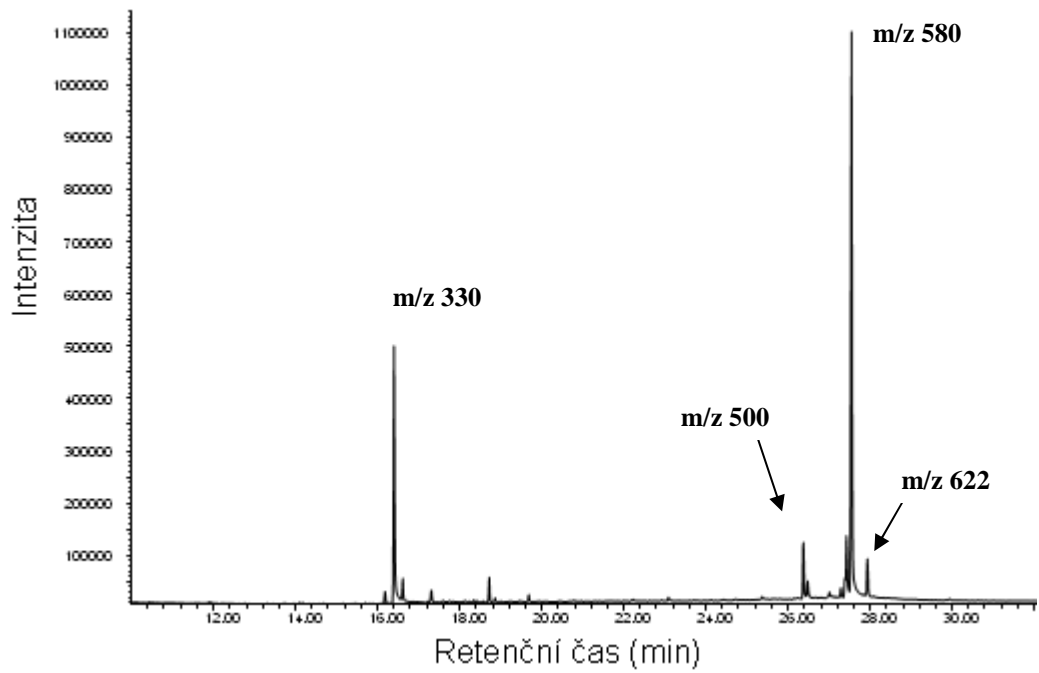


Obr. 16: Chromatogram standardu TBP $t_r = 16,44$ min

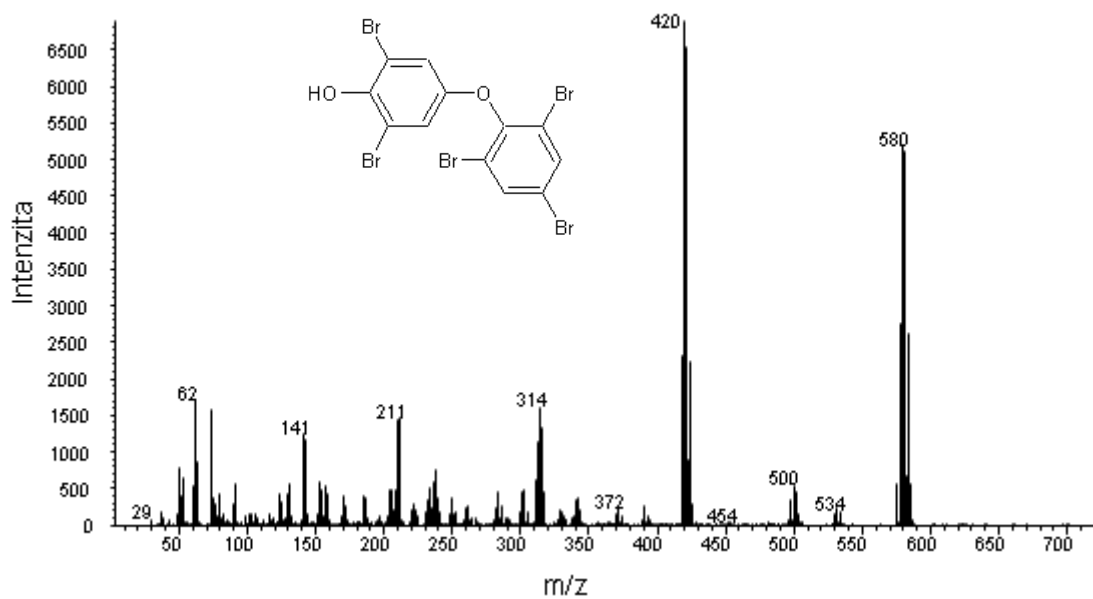


Obr. 17: Hmotnostní spektrum standardu TBP $t_r = 16,44$ min

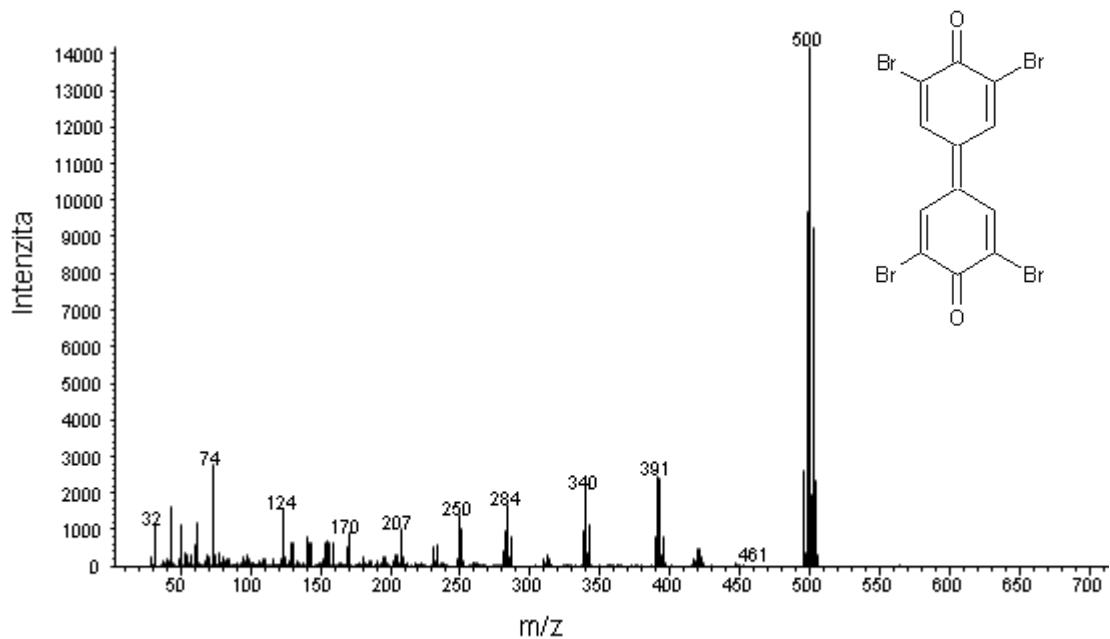
Chromatogram povlaku rozpuštěného z elektrody po elektrolýze TBP v zásaditém prostředí (Obr. 18) poskytl kromě píku TBP ($t_r = 16,44$ min) intenzivní pík v retenčním čase 27,55 min a menší píky v časech 26,37 min a 27,94 min. Na základě hmotnostních spekter byly navrženy strukturální vzorce produktů oxidace TBP (Obr. 19 a 21).



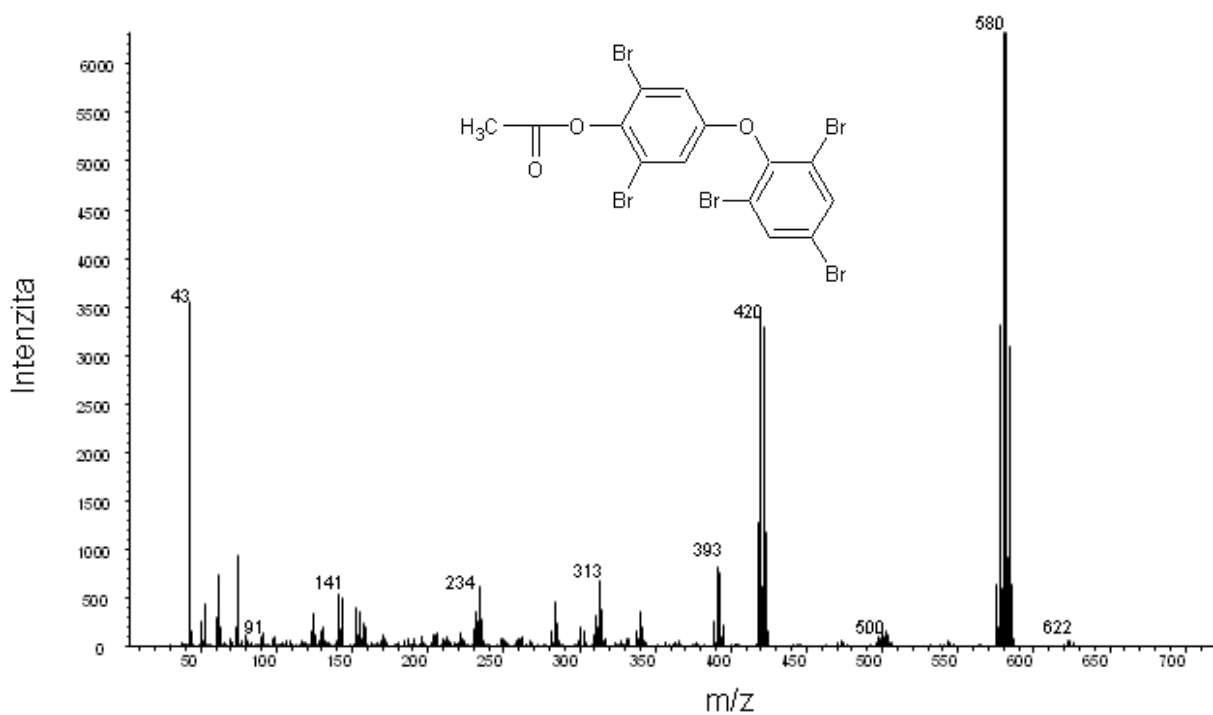
Obr. 18: Chromatogram oxidačních produktů TBP adsorbovaných na Pt-elektrodě (zásadité prostředí)



Obr. 19: Hmotnostní spektrum produkt oxidace TBP s $t_r = 27,55$ min



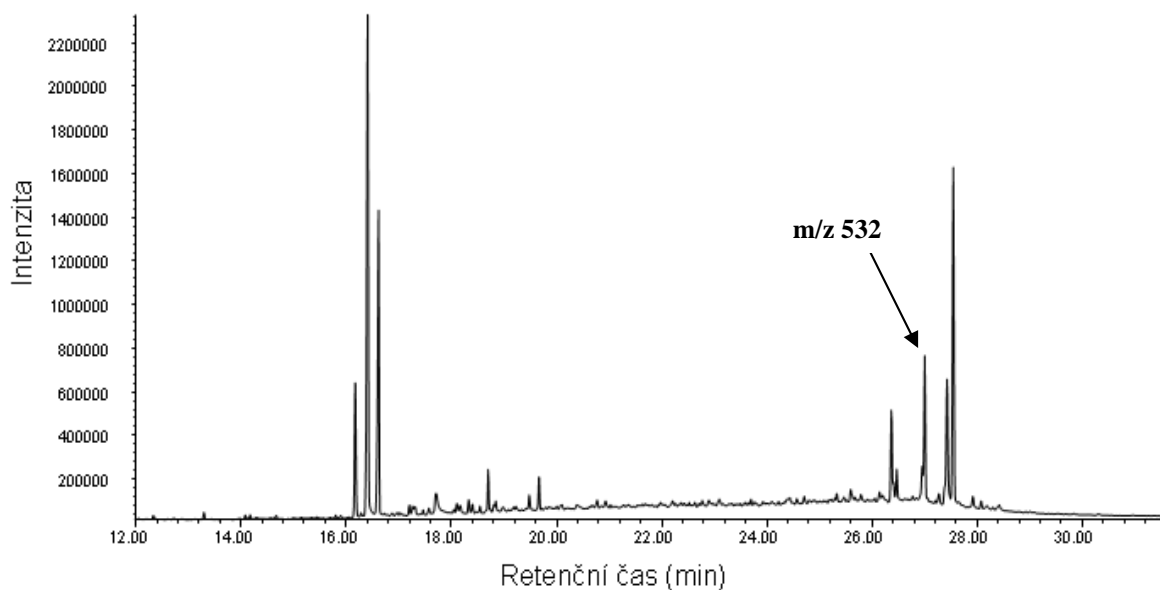
Obr. 20: Hmotnostní spektrum produktu oxidace TBP s $t_r = 26,37$ min



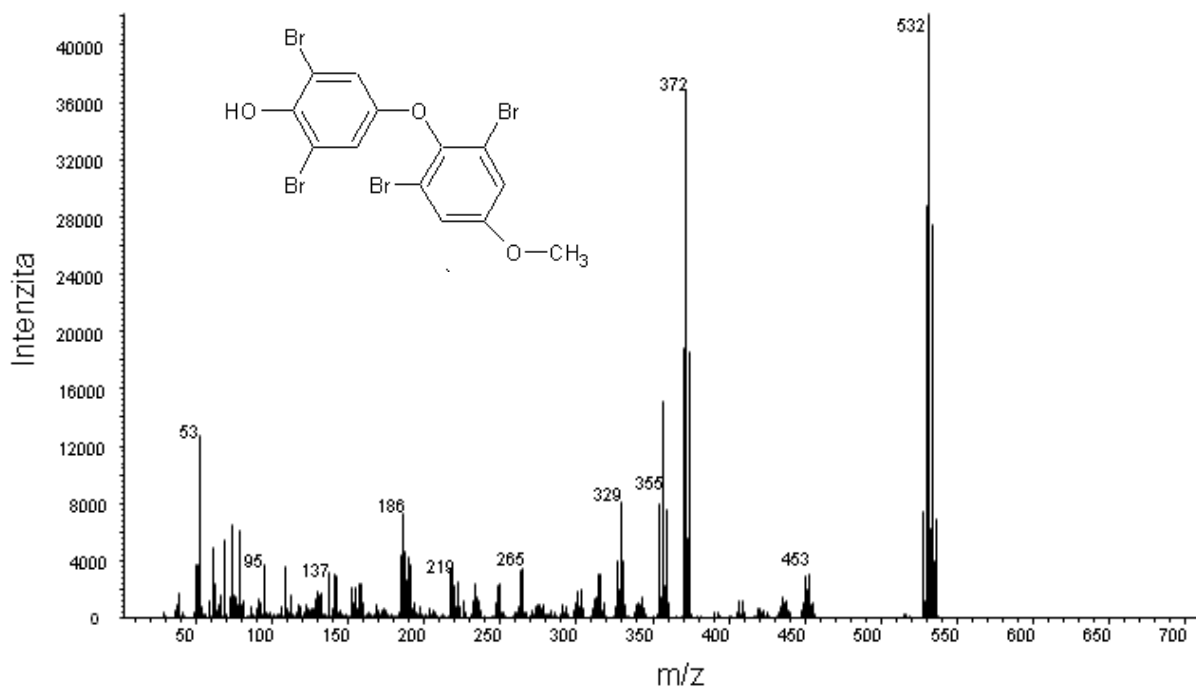
Obr. 21: Hmotnostní spektrum produktu oxidace TBP $t_r = 27,94$ min

Chromatogram povlaku rozpuštěného z elektrody po elektrolýze TBP v neutrálním prostředí (Obr. 22) poskytl oproti alkalickému prostředí navíc pík v čase 27,00 min.

Na obrázku 23 je hmotnostní spektrum odpovídající tomuto píku a navržený strukturální vzorec produktu.



Obr. 22: Chromatogram oxidačních produktů TBP adsorbovaných na Pt-elektrodě (neutrální prostředí)



Obr. 23: Hmotnostní spektrum produktu oxidace TBP $t_r = 27,00$ min

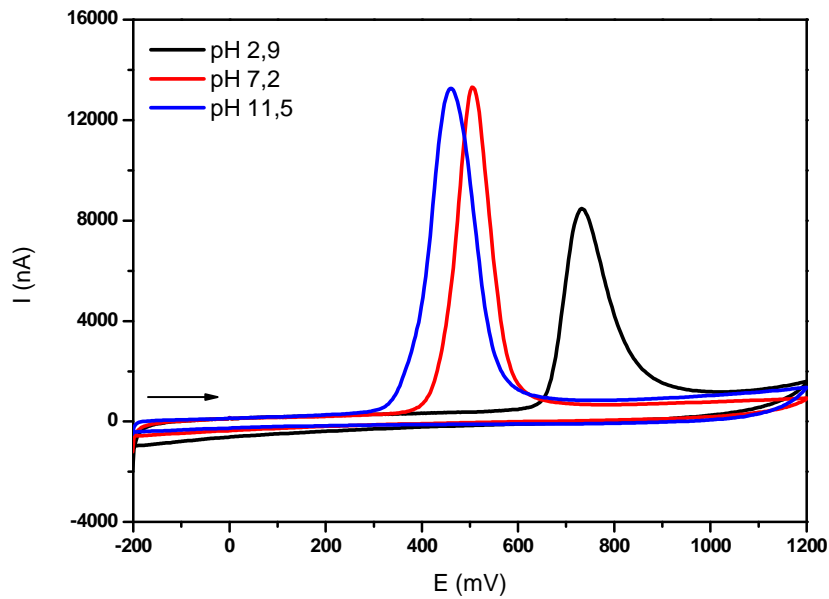
Z výsledků GC/MS analýz vyplývá, že anodickou oxidací TBP vznikají dimerní produkty. Hlavním produktem oxidace TBP (s retenčním časem 27,55 min) je 2,6-dibrom-4-(2,4,6-tribromfenoxy)fenol. Další oxidační produkt s retenčním časem 26,37 min, který byl identifikován jako 3,3',5,5'-tetrabrom-1,1'-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)-4,4'-dion, je elektroaktivní a jeho redukce a zpětná oxidace se projevuje na cyklických voltamogramech TBP kvazireverzibilním párem píků (Obr. 11). Podobné dimerní produkty se tvoří také při oxidaci jiných derivátů fenolu, např. *o*-methoxyfenolu⁶⁶.

4.2. *Tetrabrombisfenol A*

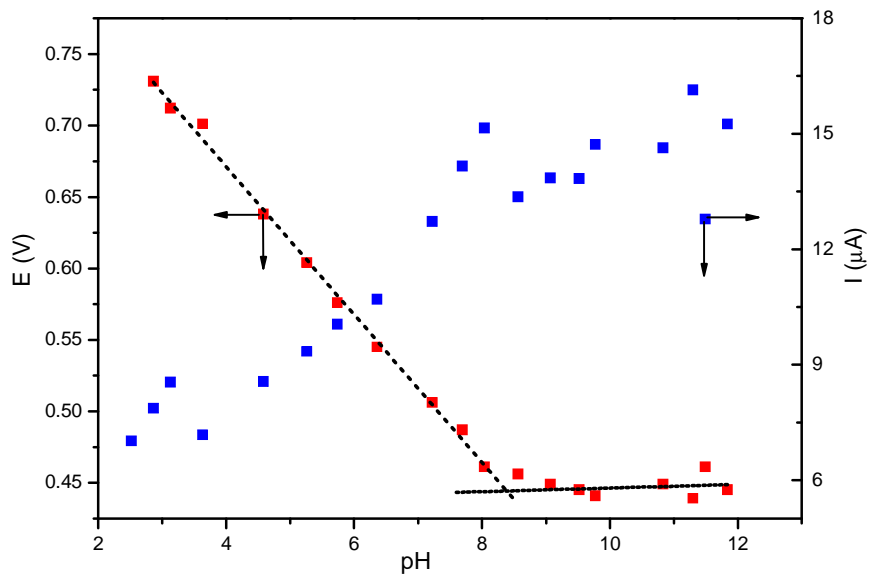
4.2.1. Voltametrické chování TBBPA v závislosti na pH

Obrázek 24 ukazuje cyklické voltamogramy tetrabrombisfenolu A v prostředí o různé aciditě. Z voltamogramu je patrné, že TBBPA podléhá oxidaci v celé oblasti B.-R. pufru (pH 2,5–12). V anodické oblasti je viditelný výrazný pík. Potenciál tohoto píku se s rostoucím pH posouvá k nižším hodnotám. V alkalické oblasti se potenciál píku nemění. Závislost potenciálu píku na pH vykazuje dva lineární úseky, které se protínají v hodnotě pH odpovídající zdánlivé disociační konstantě. Z potenciálů píků zaznamenaných metodou CV byla určena hodnota zdánlivé disociační konstanty $pK = 8,4$. Metodou DPV byla určena konstanta s hodnotu $pK = 8,3$. Tabelovaná hodnota disociační konstanty je $pK_1 = 7,6$ a $pK_2 = 8,5$. Ze závislosti proudu anodického píku TBBPA na pH (Obr. 25) je patrné, že pík dosahuje nejvyšších hodnot v alkalické oblasti. To znamená, že alkalické prostředí výrazně usnadňuje elektrochemickou oxidaci TBBPA.

V katodické oblasti nebyl na cyklických voltamogramech žádný pík pozorován. Při oxidaci TBBPA tedy zřejmě nevznikají elektroaktivní produkty.



Obr. 24: Cyklické voltamogramy TBBPA v Britton-Robinsonových pufrch o různém pH

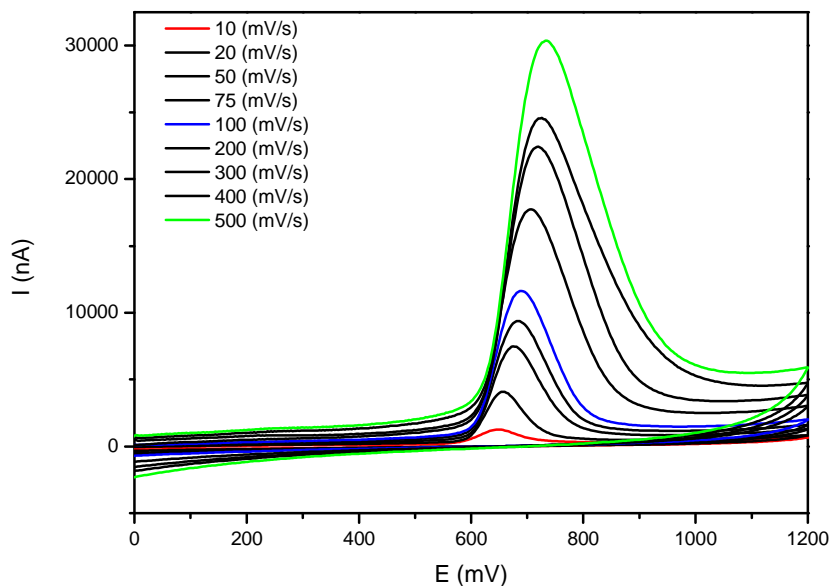


Obr. 25: Graf závislosti potenciálu a proudu anodického CV-píku TBBPA na pH

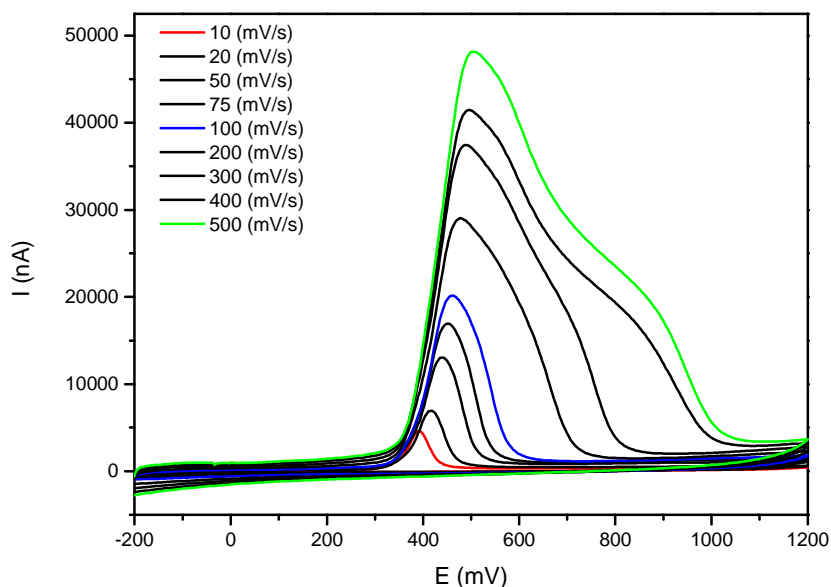
4.2.2. Voltametrické chování TBBPA v závislosti na rychlosti scanu

Sledováním TBBPA v závislosti na měnící se rychlosti scanu, bylo zjištěno, že v kyselém prostředí je přítomen pouze jeden anodický pík. Tento pík se s rostoucí hodnotou rychlosti scanu zvyšuje (Obr. 26). Obdobná situace nastává i v zásaditém prostředí (Obr. 27), kde však bylo při vyšších polarizačních rychlostech pozorováno zřetelné rozdělení píku.

Toto oddělení píků je typické pro elektrodové reakce s vázanou chemickou reakcí, např. dimerací (ECE mechanismus). Ve druhém scanu již nebyl anodický pík přítomen ani v kyselém ani v alkalickém prostředí.

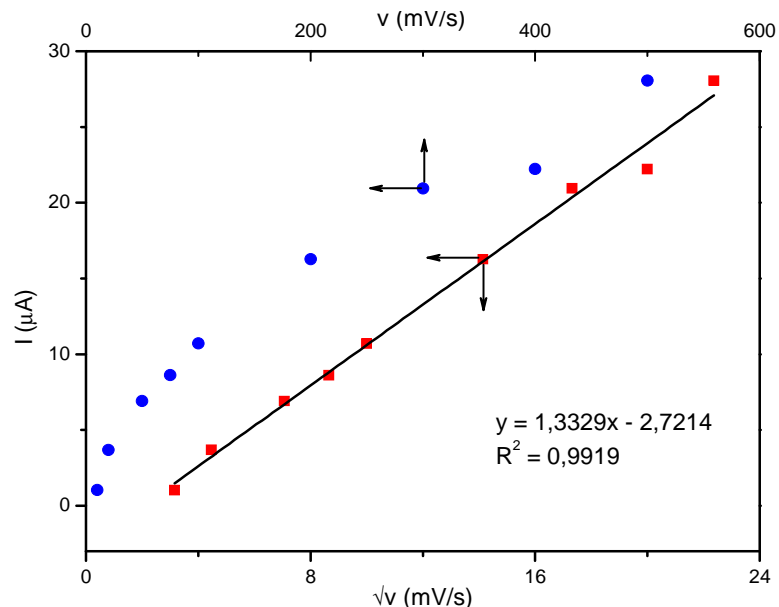


Obr. 26: Cyklické voltamogramy TBBPA ($c = 1 \text{ mmol/l}$) při různých rychlostech scanu prostředí o $\text{pH} = 3,6$

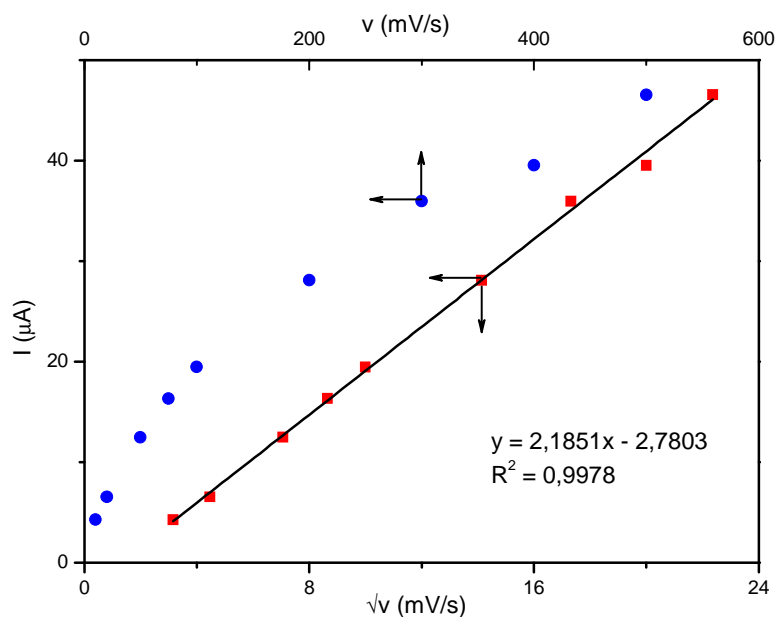


Obr. 27: Cyklické voltamogramy TBBPA ($c = 1 \text{ mmol/l}$) při různých rychlostech scanu pro zásadité prostředí $\text{pH} 9,2$

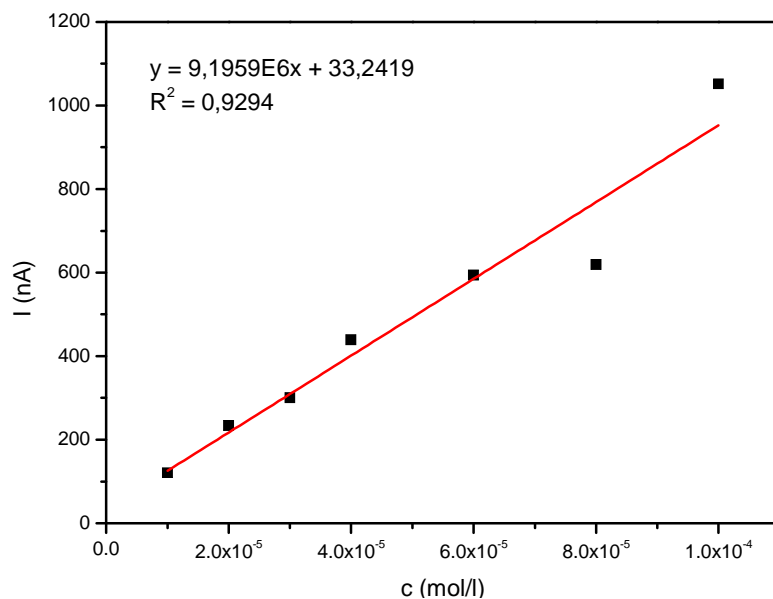
Z grafické závislosti proudu anodického píku TBBPA na rychlosti scanu a na odmocnině z rychlosti (Obr. 28) můžeme usuzovat, že v kyselém prostředí je proces oxidace řízený difúzí. Také v alkalickém prostředí bude mechanismus oxidace řízen difúzí (Obr. 29). Na obrázku 30 vidíme lineární závislosti proudu anodického píku TBBPA na koncentraci, jež potvrzuje difúzní charakter oxidačního procesu.



Obr. 28: Závislost proudu TBBPA anodického píku na rychlosti scanu a odmocnině z rychlosti scanu, měřeno v prostředí o pH = 3,6



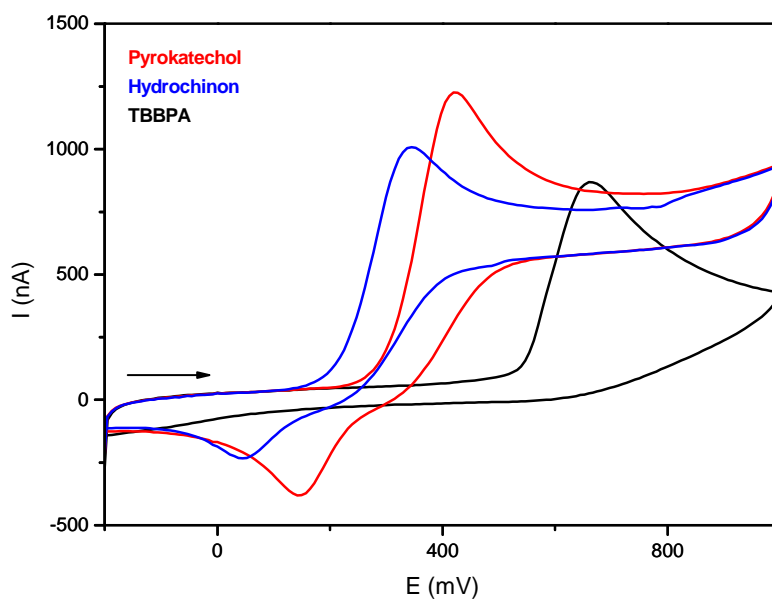
Obr. 29: Závislost proudu TBBPA anodického píku na rychlosti scanu a odmocnině z rychlosti scanu, měřeno v prostředí o pH = 9,2



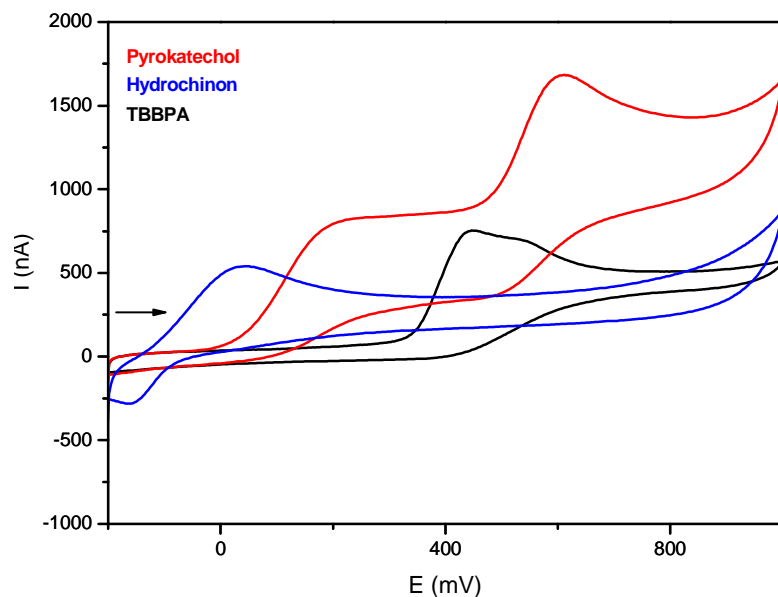
Obr. 30: Závislost proudu anodického DPV-píku TBBPA na koncentraci

4.2.3. Porovnání cyklických voltamogramů TBBPA s pyrokatecholem a hydrochinonem

Byly srovnávány cyklické voltamogramy pyrokatecholu a hydrochinonu s TBBPA v kyselém (pH 4,0) a alkalickém prostředí (pH 9,2). Z příslušných voltamogramů (Obr. 31 a 32) můžeme vidět, že výška anodického píku TBBPA přibližně odpovídá výšce anodického píku hydrochinonu, z čehož můžeme usuzovat na dvouelektronový proces.



Obr. 31: Cyklické voltamogramy pyrokatecholu, hydrochinonu a TBBPA v kyselém prostředí

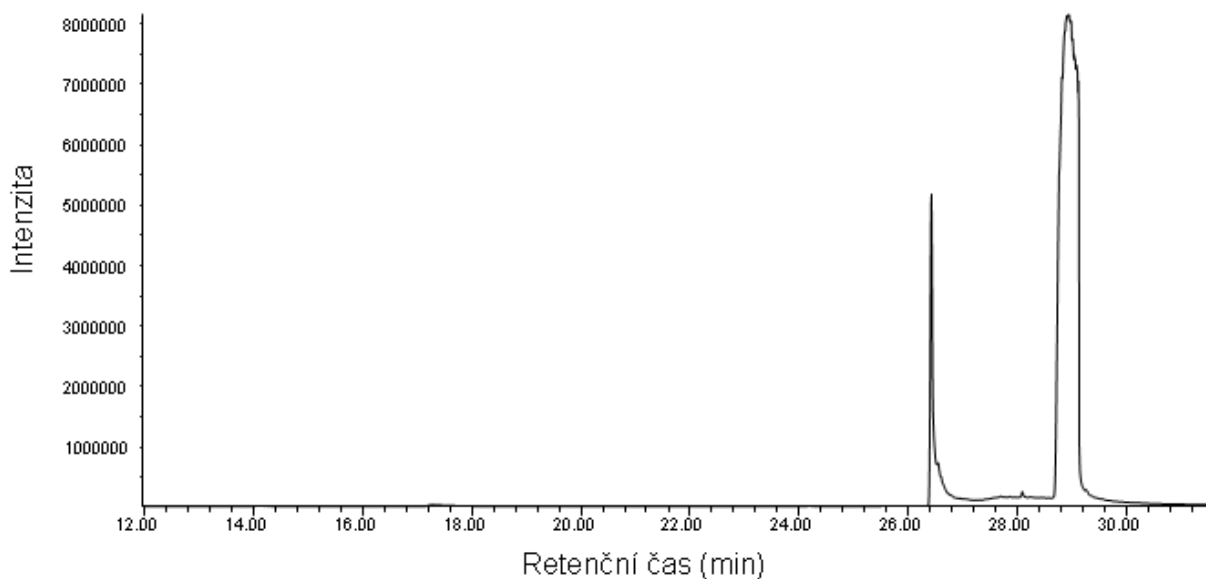


Obr. 32: Cyklické voltamogramy pyrokatecholu, hydrochinonu a TBBPA v alkalickém prostředí

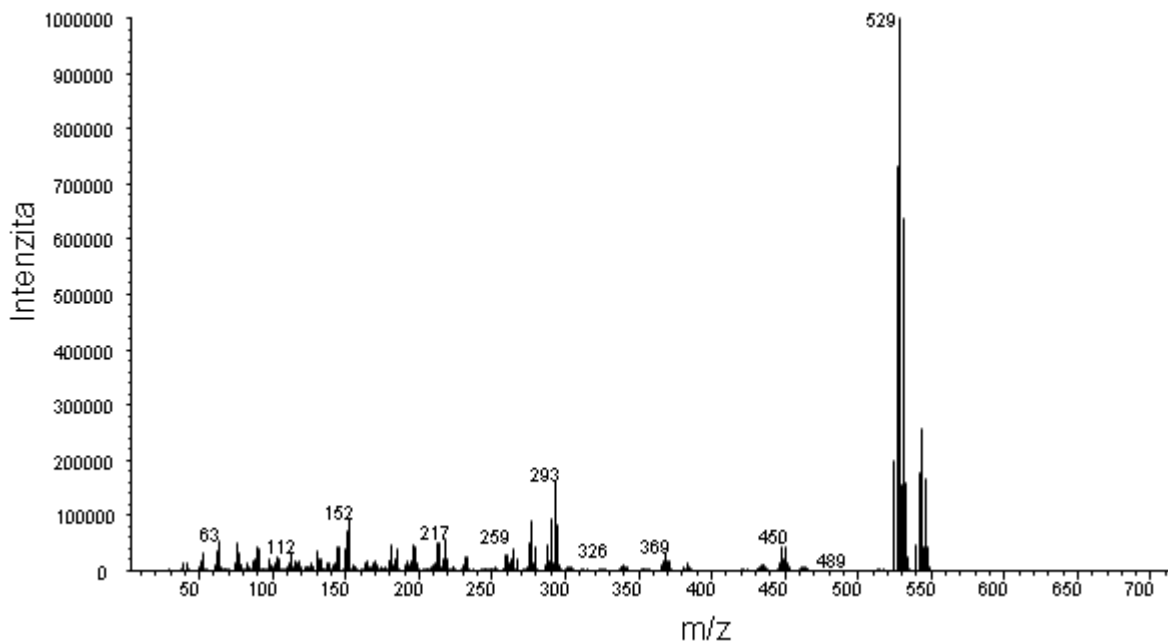
4.2.4. Potenciostatická elektrolýza TBBPA

Byla provedena elektrolýza roztoku TBBPA při potenciálu +1,0 V v zásaditém a neutrálním prostředí po dobu 60 minut.

Ethylacetátový extrakt elektrolyzátu a povlak elektrody, rozpuštěný v octanu ethylnatém, byly analyzovány metodou GC/MS. Jako referenční vzorek byl použit ethylacetátový extrakt roztoku TBBPA ve stejném základním elektrolytu. Chromatogram a hmotnostní spektrum TBBPA ukazují obrázky 33 a 34.

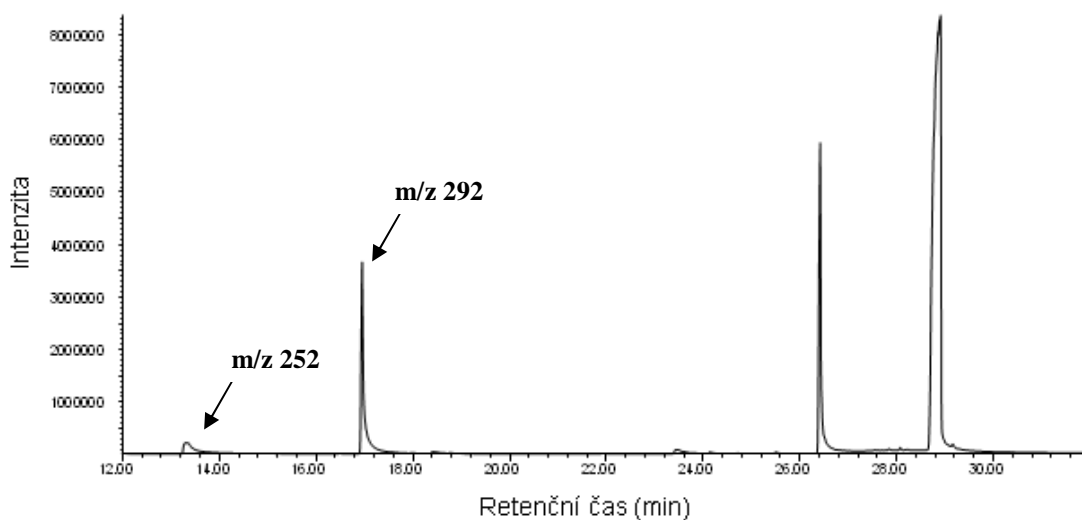


Obr. 33: Chromatogram standardu TBBPA

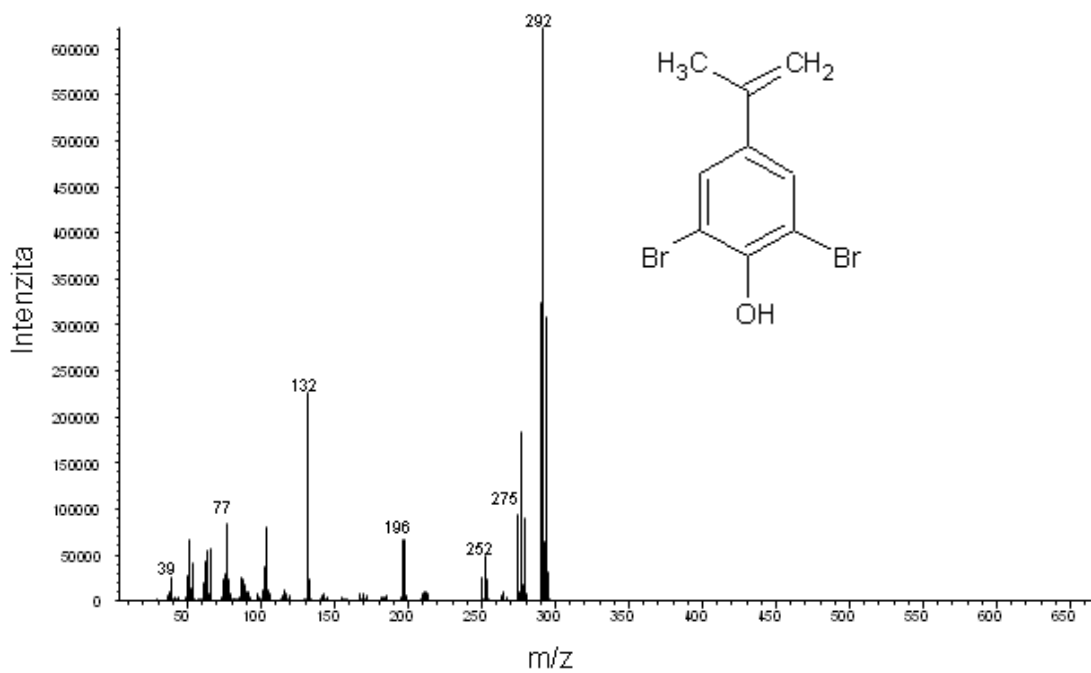


Obr. 34: Hmotnostní spektrum standardu TBBPA ($t_r = 28,99$ min)

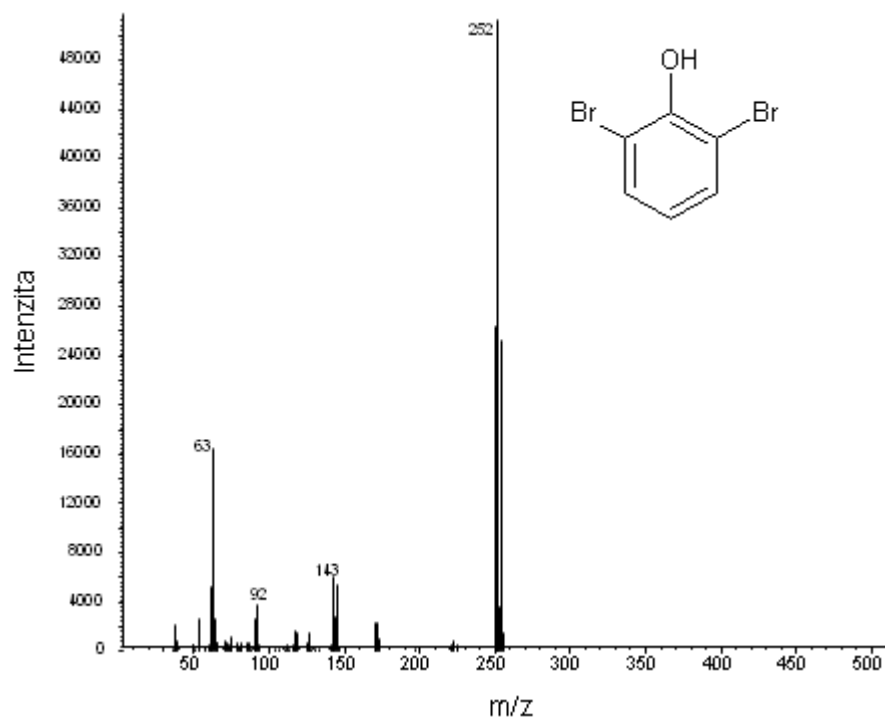
Při analýze povlaku elektrody nebyly nalezeny žádné produkty. Na chromatogramu ethylacetátového extraktu elektrolyzátu z neutrálního prostředí se objevily vedle píků nezreagovaného TBBPA ještě dva další píky (Obr. 35): intenzivnější pík v retenčním čase 16,95 min a malý pík v čase 13,32 min. Na základě hmotnostních spekter byly navrženy struktury nalezených produktů (Obr. 36 a 37).



Obr. 35: Chromatogram extraktu elektrolyzátu TBBPA v neutrálním prostředí



Obr. 36: Hmotnostní spektrum produktu oxidace TBBPA s $t_r = 16,95$ min



Obr. 37: Hmotnostní spektrum produktu oxidace TBBPA $t_r = 13,32$ min

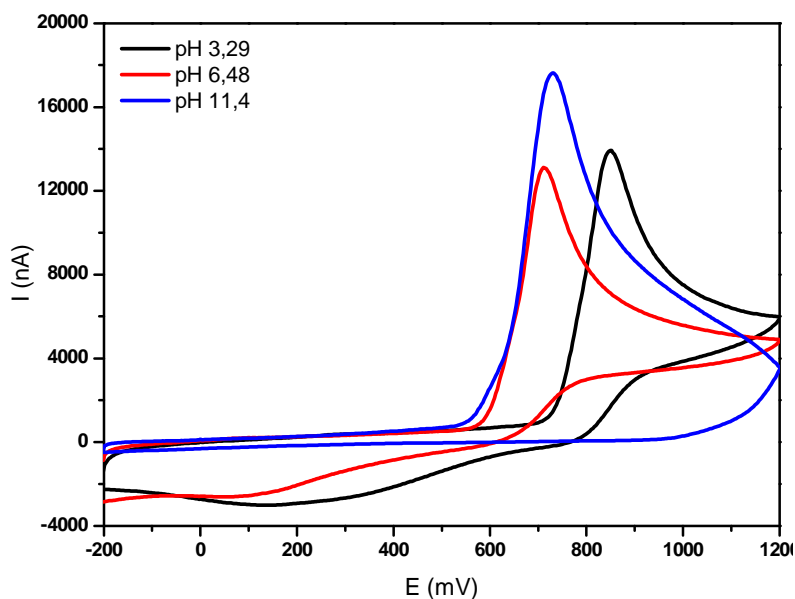
Oba tyto produkty odpovídají oxidačním produktům, které jsou uváděny také v literatuře. Stejně produkty vznikají např. při reakci TBBPA s oxidem mangančitým¹¹ nebo fotodegradací TBBPA.²⁰

4.3. Pentabromfenol

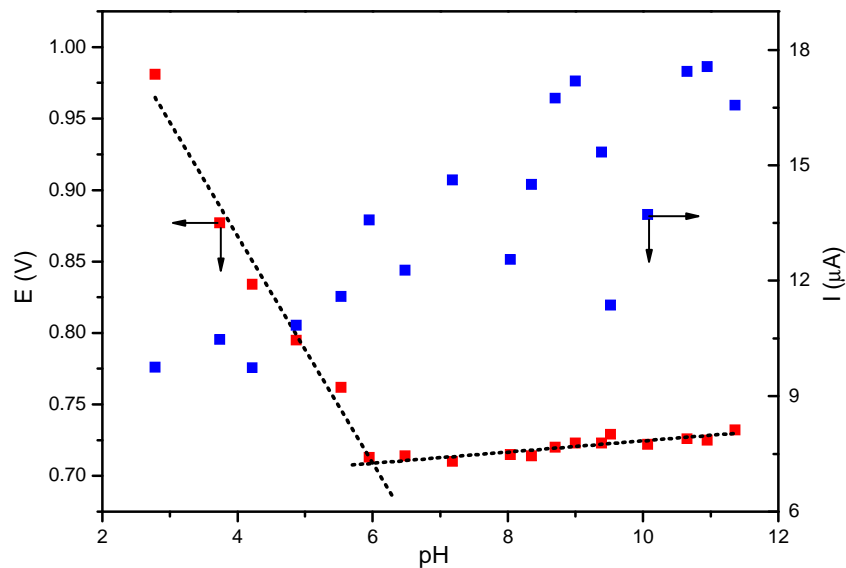
4.3.1. Voltametrické chování PBP v závislosti na pH

Obrázek 38 představuje cyklický voltamogram pentabromfenolu v závislosti na pH prostředí. Stejně jako předchozí dvě látky i pentabromfenol se oxiduje v celé oblasti pH (2,5–12). Dobře viditelný anodický pík se s rostoucím pH posouvá k negativnějším potenciálům. Proložení lineárních úseků závislosti potenciálu anodického píku na pH lze určit zdánlivou disociační konstantu. Cyklickou voltametrií byla hodnota této konstanty stanovena jako $pK = 6,0$. Stejná hodnota byla získána i metodou DPV. V literatuře je pro pentabromfenol uváděná disociační konstanta $pK = 4,4$. Maximální proudy anodického píku se nacházejí v oblasti zásaditého pH (Obr. 39).

Změnil-li se při potenciálu +1,2 V směr polarizace, byl v kyselé oblasti zaznamenán na cyklických voltamogramech katodický pík s potenciálem kolem 100 mV, který ukazuje na tvorbu elektroaktivních produktů při oxidaci PBP. S rostoucím pH se tento pík posouval k negativnějším hodnotám. S rostoucí alkalitou se tento pík zmenšoval. V alkalickém pH byl pozorovatelný pouze při vyšších rychlostech polarizace ($v > 0,1$ V/s).



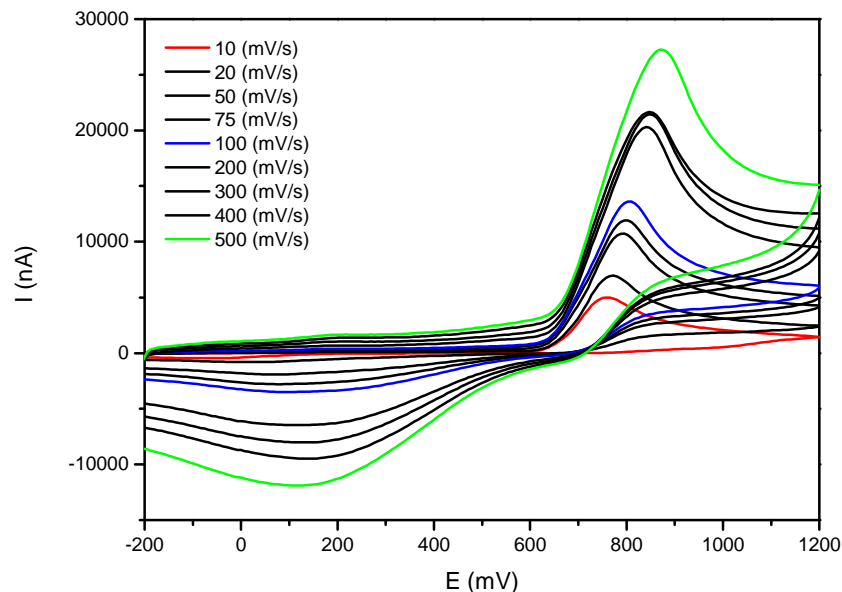
Obr. 38: Cyklické voltamogramy PBP v Britton-Robinsonových pufrách o různém pH



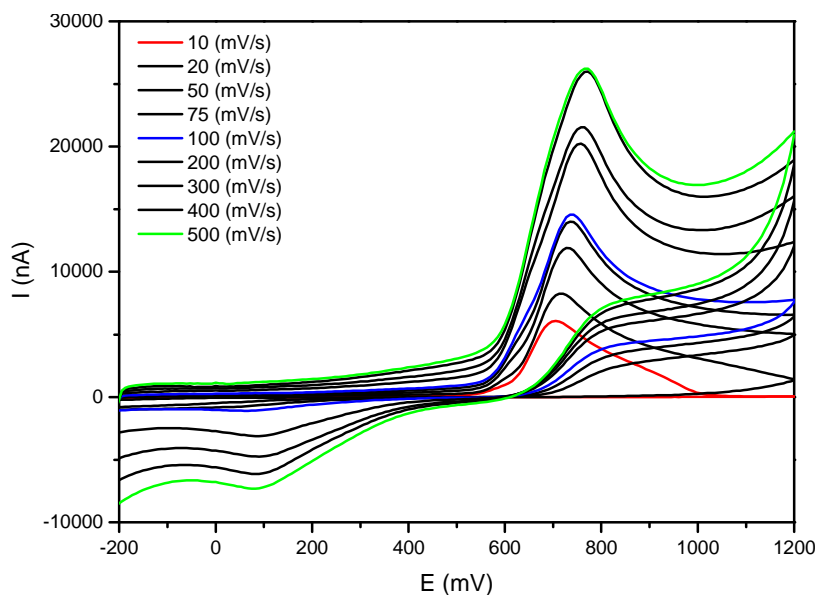
Obr. 39: Graf závislosti potenciálu a proudu anodického CV-píku PBP na pH

4.3.2. Voltametrické chování PBP v závislosti na rychlosti scanu

Bylo sledováno chování PBP v závislosti na měnící se rychlosti scanu. Proud anodického píku s potenciálem kolem 800 mV v kyselém i alkalickém prostředí narůstá s rostoucí rychlostí scanu. Katodický pík ($E_{p,k} \sim 100$ mV) je detekovatelný až při vyšších rychlostech v obou prostředích (Obr. 40 a 41). Obdobné chování PBP vykazuje i ve druhém scanu pro kyselá a alkalická prostředí.

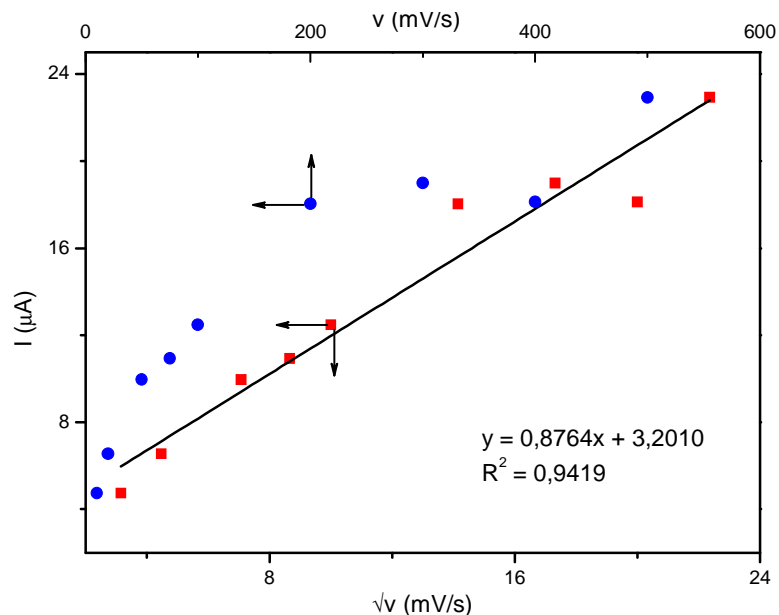


Obr. 40: Cyklické voltamogramy PBP ($c = 1$ mmol/l) při různých rychlostech scanu v roztoku o pH = 4,8

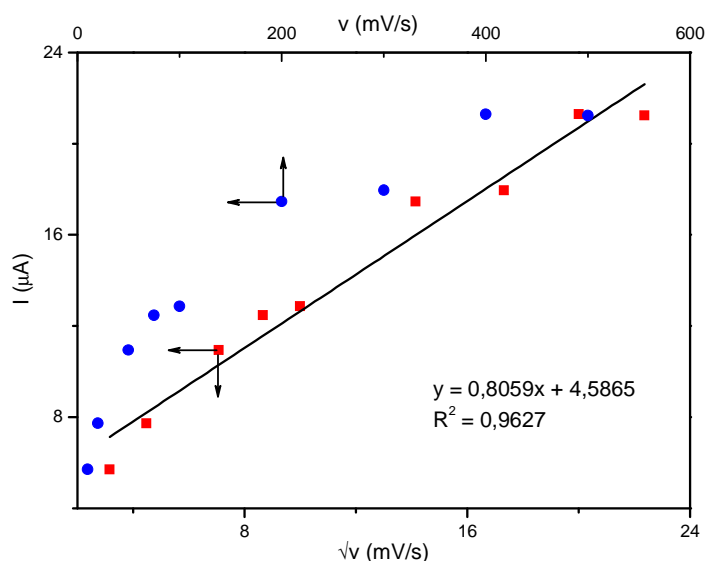


Obr. 41: Cyklické voltamogramy PBP ($c = 1 \text{ mmol/l}$) při různých rychlostech scanu roztoku o $\text{pH} = 9,4$

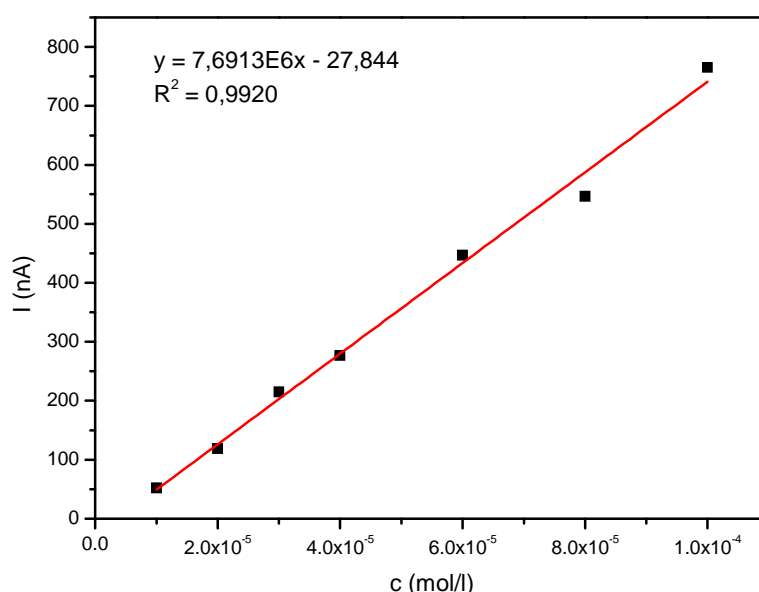
Z průběhu závislostí proudu anodického píku PBP na rychlosti scanu a na odmocnině z rychlosti v kyselém (Obr. 42) i alkalickém prostředí (Obr. 43) je patrné, že oxidace PBP je řízena difúzí. Difúzní charakter nám potvrzuje i závislost proudu anodického píku PBP na koncentraci, která je lineární (Obr. 44).



Obr. 42: Závislost proudu anodického CV-píku PBP na rychlosti scanu a na odmocnině z rychlosti, měřeno v prostředí o $\text{pH} = 4,8$



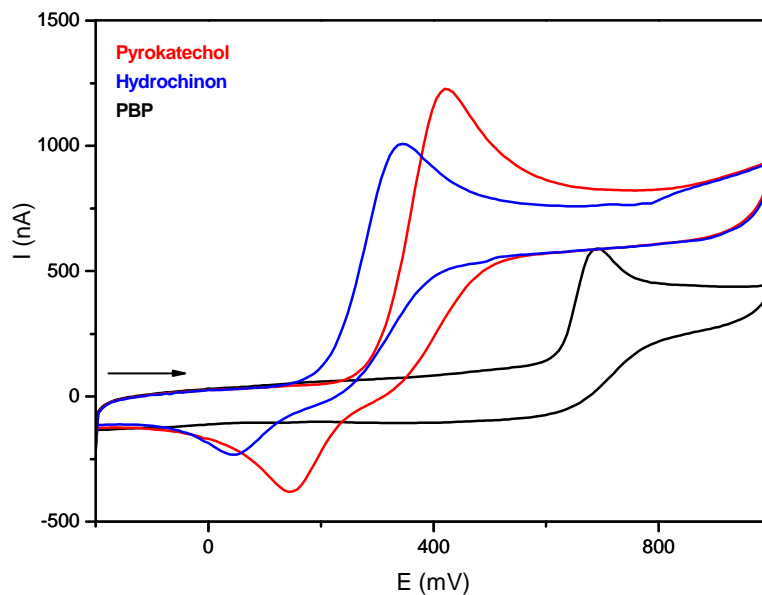
Obr. 43: Závislost proudu anodického CV-píku PBP na rychlosti scanu a na odmocnině z rychlosti, měřeno v prostředí o pH = 9,4



Obr. 44: Závislost proudu anodického DPV-píku PBP na koncentraci

4.3.3. Porovnání cyklických voltamogramů PBP s pyrokatecholem a hydrochinonem

Stejně jako v předchozích případech byly srovnány cyklické voltamogramy PBP s pyrokatecholem a hydrochinonem v kyselém (pH 4,0) a zásaditém prostředí (pH 9,2). Výška limitního proudu PBP je ve srovnání s výškou limitního proudu hydrochinonu poloviční (Obr. 45). Lze tedy předpokládat, že anodická oxidace PBP odpovídá jednoelektronové reakci.

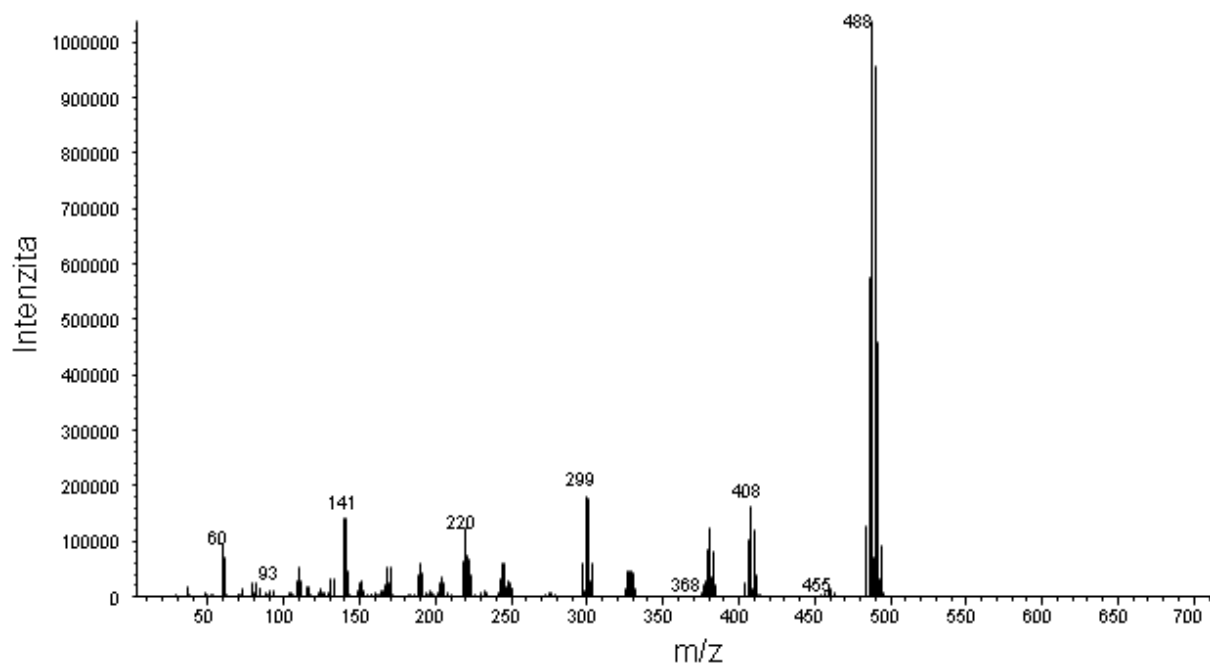


Obr. 45: Cyklické voltamogramy PBP, pyrokatecholu a hydrochinonu v kyselém prostředí

4.3.4. Potenciostatická elektrolýza PBP

Roztok pentabromfenolu byl podroben elektrolýze za konstantního potenciálu v neutrálním a alkalickém prostředí. Elektrolýza probíhala 60 minut při potenciálu +1,0 V. Metodou GC/MS byl analyzován ethylacetátový extrakt elektrolyzátu a oplach elektrody v ethylacetátu. Referenčním vzorkem byl ethylacetátový extrakt roztoku PBP ve stejném základním elektrolytu. Ve vzorcích, které byly analyzovány metodou GC/MS nebyly nalezeny žádné produkty. Přítomen byl pouze nezreagovaný pentabromfenol. Jeho hmotnostní spektrum je uvedeno na obrázku 46.

Jedním z důvodů, proč nebyly u PBP detekovány žádné produkty, může být např. tvorba nedostatečně těkavých sloučenin.



Obr. 46: Hmotnostní spektrum standardu PBP ($t_r = 23,44$ min)

5. Závěr

Tato diplomová práce je zaměřena na studium elektrochemické oxidace bromovaných fenolů. Bylo prokázáno, že všechny studované deriváty, tj. 2,4,6-tribromfenol, tetrabrombisfenol A a pentabromfenol, podléhají anodické oxidaci v širokém rozmezí pH. Ze závislosti potenciálu píku na pH, jež byly naměřeny s využitím cyklické a diferenčně pulsní voltametrie, byly určeny zdánlivé disociační konstanty těchto bromovaných sloučenin v prostředí 50 % (v/v) methanolu (TBP a TBBPA), resp. 70 % (v/v) methanolu (PBP). Hodnoty zdánlivých disociačních konstant byly porovnány s tabelovanými hodnotami.

Ze závislosti proudů anodických píků TBP, TBBPA a PBP na rychlosti scanu a na odmocnině z rychlosti lze usuzovat, že hlavním transportním mechanismem je difúze. To potvrzují také lineární závislosti výšky anodických píků bromfenolů na koncentraci.

Cyklickou voltametrií bylo dále zjištěno, že se při oxidaci TBP, resp. PBP na elektrodě tvoří film oxidačních produktů, který pasivuje elektrodu a brání další oxidaci bromfenolu. Toto chování je podobné chování chlorfenolů při jejich anodické oxidaci na elektrodách z různých materiálů.

Pro porovnání průběhu voltamogramů studovaných látek byly anodické oxidaci podrobeny i pyrokatechol a hydrochinon. Srovnáním výšky voltametrických vln bromovaných derivátů s dvouelektronovými vlnami dihydroxybenzenů lze určit počet vyměňovaných elektronů. Oxidace TBP a PBP pravděpodobně odpovídá jednoelektronovému a TBBPA dvouelektronovému procesu.

Bromované fenoly byly dále podrobeny elektrolýze za konstantního potenciálu. U TBP byla během elektrolýzy pozorována změna zbarvení roztoku. Vznikající produkty se adsorbovaly na povrch elektrody. Povlak z elektrody po elektrolýze rozpuštěný v ethylacetátu byl analyzován metodou GC/MS stejně jako roztoky po elektrolýze. U TBP nebyly v elektrolyzátech pozorovány žádné produkty, kromě nezreagované výchozí látky. Zato při analýze oplachu povrchu elektrody byly nalezeny oxidační produkty, které svou strukturou odpovídaly dimerním sloučeninám. Některé ze získaných oxidačních produktů jsou redukovatelné také na uhlíkové elektrodě. Oxidační produkty TBP, pro něž byly na základě hmotnostních spekter navrženy strukturální vzorce, lze porovnat s produkty elektrochemické oxidace fenolů popsané v literatuře.^{32,66}

Je zde zmiňována tvorba sloučenin, které strukturně odpovídají chinonům a etherům. Tyto informace korespondují s námi navrženými strukturami.

Na rozdíl od TBP byly produkty oxidace TBBPA nalezeny v roztoku po elektrolýze a nikoliv v ethylacetátovém oplachu povrchu elektrody. Na základě hmotnostních spekter byly navrženy strukturní vzorce produktů. Obě navržené sloučeniny vznikají štěpením molekuly TBBPA. Tvorba těchto produktů byla popsána i v literatuře při oxidaci TBBPA oxidem manganičitým¹¹ a při jeho fotodegradaci²⁰.

U PBP se nepodařilo prokázat žádné oxidační produkty, ani na elektrodě, ani v roztoku po elektrolýze.

6. Seznam zkratek

AES	akcelerovaná extrakce rozpouštědlem
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku
APPI	fotoionizace za atmosférického tlaku
BPA	bisfenol A
BSFTA	<i>N,O</i> -bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
CAT-F	Fentonova reakce řízená katecholem
CF	konvenční Fentonův oxidační proces
CPs	chlorfenoly
CV	cyklická voltametrie
CZE	kapilární zónová elektroforéza
DAD	detekce diodovým polem
DCP	dichlorfenol
DPMO	5,5-dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid
DPV	diferenčně pulsní voltametrie
D-SRO	dvoustupňový proces redukce/oxidace
ECD	detektor elektronového záchytu
EF	elektrochemický Fentonův oxidační proces
EQCM	elektrochemické křemenné mikrováhy
ESI	elektrosprej
GC/MS/SIM	plynová chromatografie s hmotnostní detekcí se selektivním záznamem iontu
HA	huminová kyselina
LLE	extrakce kapalina-kapalina
MEKC	micelární elektrokinetická kapilární chromatografie
PBP	pentabromfenol
SAESC	asistovaná ultrazvuková extrakce v malých kolonách
SPME	mikroextrakce pevnou fází
TBBPA	tetrabrombisfenol A
TBP	tribromfenol
TFA	trifluoroctová kyselina
TriBBPA	tribrombisfenol A

7. Seznam literatury

1. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad66.htm#4.2> (staženo 5.2.2010).
2. Poustka J., Hajšlová J., Kazda R.: Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny. <http://www.phytosanitary.org/projekty/2004/vvf-03-04.pdf> (staženo 25.11. 2010).
3. Budavari S., O'Neil M. J., Smith A. (Eds.): *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 12th edition. Chapman & Hall, New York (1996).
4. Pizarro C., Sáenz-González C., Perez-del-Notario N., González-Sáiz J. M.: *J. Chromatogr., A* **1217**, 7630-7637 (2010).
5. Yamada T., Takahama Y., Yamada Y.: *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **72**, 1264-1271 (2008).
6. Donoso C., Becerra J., Martínez M., Garrido N., Silva M.: *World J. Microbiol. Biotechnol.* **24**, 961-968 (2008).
7. Haldén N. A., Nyholm R. J., Andersson L. P., Holbech H., Norrgren L.: *Aquat. Toxikol.* **100**, 30-37 (2010).
8. Kicklighter C. E., Kubanek J., Hay M. E.: *Limnol. Oceanogr.* **49**, 430-441 (2004).
9. Nichkova M., Germani M., Marco M.-P.: *J. Agric. Food Chem.* **56**, 29-34 (2008).
10. Contreras D., Oviedo C., Valenzuela R., Freer J., Rojo K., Rodríguez J.: *J. Chil. Chem. Soc.* **54**, 141-143 (2009).
11. Lin K., Liu W., Gan J.: *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4480-4486 (2009).
12. Thomsen C., Janák K., Lundanes E., Becher G.: *J. Chromatogr. B* **750**, 1-11 (2001).
13. Abdallah M. A.-E., Harrad S.: *Environ. Int.* **37**, 443-448 (2011).
14. Hayama T., Yoshida H., Onimaru S., Yonekura S., Kuroki H., Todoroki K., Nohta H., Yamaguchi M.: *J. Chromatogr. B* **809**, 131-136 (2004).
15. de Wit C. A., Herzke D., Vorkamp K.: *Sci. Total. Environ.* **408**, 2885-2918 (2010).
16. Covaci A., Voorspoels S., Abdallah M. A.-E., Geens T., Harrad S., Law R. J.: *J. Chromatogr. A* **1216**, 346-363 (2009).
17. <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html> (staženo 30.3.2011).
18. <http://www.chemnet.com/dict/dict--608-71-9--cz.html> (staženo 13.4.2011).

19. Blanco E., Casais M. C., Mejuto M. C., Cela R.: *J. Chromatogr. A* **1068**, 189-199 (2005).
20. Eriksson J., Rahm S., Green N., Bergman A., Jakobsson E.: *Chemosphere* **54**, 117-126 (2004).
21. Song W., Ravindran V., Pirbazari M.: *Chem. Eng. Sci.* **63**, 3249-3270 (2008).
22. Bastos P. M., Ericsson J., Green N., Bergman A.: *Chemosphere* **70**, 1196-1202 (2008).
23. Fukushima M., Ishida Y., Shigematsu S., Kuramitz H., Nagao S.: *Chemosphere* **80**, 860-865 (2010).
24. Qiang Z., Chang J-H., Huang Ch-P.: *Water Res.* **37**, 1308-1319 (2003).
25. Luo S., Yang S.-g., Sun Ch., Wang X.-d.: *Water Research* **45**, 1519-1528 (2011).
26. Richtáriková R., Kuncová G.: *Chem. Listy* **103**, 800-813 (2009).
27. Han S.-K., Bilski P., Karriker B., Sik R. H., Chignell C. F.: *Environ. Sci. Technol.* **42**, 166-172 (2008).
28. Han S. K., Sik R. H., Motten A. G., Chignell C. F., Bilski P. J.: *Photochem. Photobiol.* **85**, 1299-1305 (2009).
29. Rayne S., Forest K., Friesen K. J.: *Environ. Int.* **35**, 425-437 (2009).
30. Ronen Z., Abeliovich A.: *Appl. Environ. Microb.* **66**, 2372-2377 (2000).
31. Barontini F., Marsanich K., Petarca L., Cozzani V.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 1952-1961 (2004).
32. Morrow G. W., v knize: *Organic Electrochemistry* (Lund H., Hammerich O., ed.), kap. 16. Marcel Dekker, čtvrté vydání, New York 2001.
33. Chu Y-y., Wang W-j., Wang M.: *J. Hazard. Mater.* **180**, 247-252 (2010).
34. Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* **46**, 2545-2551 (2001).
35. Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. J.: *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1453-1457 (1999).
36. Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **31**, 1117-1124 (2001).
37. Berríos C., Arce R., Rezende M. C., Ureta-Zañartu M. S., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* **53**, 2768-2775 (2008).
38. Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Berríos C., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* **47**, 2399-2406 (2002).
39. Ureta-Zañartu M. S., Mora M. L., Diez M. C., Berríos C., Ojeda J., Gutiérrez C.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 1211-1218 (2002).

40. Berríos C., Marco J. F., Gutiérrez C., Ureta-Zañartu M. S.: *Electrochim. Acta* **54**, 6417-6425 (2009).
41. <http://www.nahuby.sk/atlas-hub-zoznam?pismo=t> (staženo 19.3.2010).
42. Mardones C., Palma J., Sepúlveda C., Berg A., von Baer D.: *J. Sep. Sci.* **26**, 923-926 (2003).
43. Öberg K., Warman K., Öberg T.: *Chemosphere* **48**, 805-809 (2002).
44. Polo M., Llompart M., Garcia-Jares C., Gomez-Noya G., Bollain M.-H., Cela R.: *J. Chromatogr. A* **1124**, 11-21 (2006).
45. Sim W.-J., Lee S.-H., Lee I.-S., Choi S.-D., Oh J.-E.: *Chemosphere* **77**, 552-558 (2009).
46. Sánchez-Brunete C., Miguel E., Tadeo J. L.: *J. Chromatogr. A* **1216**, 5497-5503, (2009).
47. Xie Z., Ebinghaus R., Lohmann R., Heemken O., Caba A., Püttmann W.: *Anal. Chim. Acta* **584**, 333-342 (2007).
48. Chung H. Y., Ma W. Ch. J., Kim J.-S.: *J. Agric. Food Chem.* **51**, 6752-6760 (2003).
49. Cariou R., Antignac J.-P., Zalko D., Berrebi A., Cravedi J.-P., Maume D., Marchand P., Monteau F., Riu A., Andre F., Le bizec B.: *Chemosphere* **73**, 1036-1041 (2008).
50. Mascolo G., Locaputo V., Mininni G.: *J. Chromatogr. A* **1217**, 4601-4611 (2010).
51. Mas S., Carbó A., Lacorte S., de Juan A., Tauler R.: *Talanta* **83**, 1134-1146 (2011).
52. Tollbäck J., Crescenzi C., Dyremark E.: *J. Chromatogr. A* **1104**, 106-112 (2006).
53. Harrad S., Abdallah M. A.-E.: *Chemosphere* **82**, 1240-1245 (2011).
54. Abdallah M. A.-E., Harrad S., Covaci A.: *Anal. Chem.*, **81**, 7460-7467 (2009).
55. Li Y., Zhou Q., Wang Y., Xie X.: *Chemosphere* **82**, 204-209 (2011).
56. Oliveira A. S., Silva V. M., Veloso M. C. C., Santos G. V., de Andrade J. B.: *An. Acad. Bras. Cienc.* **81**, 165-172 (2009).
57. da Silva V. M., da Cunha Veloso M. C., de Oliveira A. S., Santos G. V., de P. Pereira P. A., de Andrade J. B.: *Talanta* **68**, 323-328 (2005).
58. Kang M. J., Kim J. H., Lee S. K., Kang W., Kim H. S., Lyoo W. S., Jeong T. Ch.: *Arch. Pharm. Res.* **33**, 1797-1803 (2010).
59. Cariou R., Antignac J.-P., Marchand P., Berrebi, Zalko D., Andre F., Bizec B. L.: *J. Chromatogr. A* **1100**, 144-152 (2005).

60. Shi Z.-X., Wu Y.-N., Li J.-G., Zhao Y.-F., Feng J.-F.: *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4314-4319 (2009).
61. Knob R., Marák J., Staňová A., Maier V., Kaniánský D., Ševčík J.: *J. Chromatogr. A* **1217**, 3446-3451 (2010).
62. Blanco E., Casais M. C., Mejuto M. C., Cela R.: *J. Chromatogr. A* **1071**, 205-211 (2005).
63. Mardones C., von Baer D., Hidalgo A., Contreras A., Sepfllveda C.: *J. Sep. Sci.* **31**, 1124-1129 (2008).
64. Sýkora V.: *Chemicko analytické tabulky*. SNTL, Praha 1976.
65. Gosser D. K. Jr.: *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH Publishers, New York (1993).