Ispitivanje oksido – redukcijskih svojstava ((1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi}butoksi)fenil]metiliden}benzen-1,2-diamina uporabom cikličke voltametrije

Gavran, Magdalena

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:802189

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Magdalena Gavran

Ispitivanje oksido – redukcijskih svojstava ((1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi}butoksi)fenil]metiliden}benzen-1,2-diamina uporabom cikličke voltametrije

Mentor:

doc. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović

Osijek, 2014. godina

SAŽETAK

U ovome radu opisana je uporaba cikličke voltametrije u svrhu ispitivanja oksido-redukcijskih svojstava novosintetizirane Schiffove baze ((1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen- 1,2 –diamin, S36. Snimanjem cikličkih voltamograma pratila se oksidacija i redukcija dviju amino skupina navedene Schiffove baze. Dobiveni rezultati cikličkih voltamograma snimljenih na elektrodi od staklastog ugljika pokazali su da se Schiffova baza S36 ireverzibilno oksidira. Također se pratio utjecaj promjene koncentracije Schiffove baze S36 pri brzini promjene potencijala od 100 mV/s, te utjecaj brzine promjene potencijala u rasponu od 25 mV/s do 300 mV/s. Pri ovakvim uvjetima visina oksidacijskog strujnog vrha povećavala se s povećanjem koncentracije ispitivane Schiffove baze kao i s brzinom promjene potencijala.

KLJUČNE RIJEČI

Ciklička voltametrija, Schiffova baza, oksido – redukcijska svojstva

ABSTRACT

In this work, a usage of cyclic voltammetry for the purpose of testing oxido-reduction properties of a newly synthesized Schiff base (1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminophenyl) carboxyimidoyl] phenoxy} butoxy) phenyl] methilidene} benzene -1,2-diamine, S36 is described. By recording cyclic voltammograms, oxidation and reduction of two amino groups of the mentioned Schiff base were followed. Gained results of the cyclic voltammograms, recordered on glassy carbon electrode, showed that the Schiff base S36 oxidated irreversibly. Also, an influence of concentration change of the Schiff base S36 at scan rate 100 mV/s and influence of scan rate in range between 25 mV/s and 300 mV/s were followed. At these conditions, oxidation peak current was increasing with an increase of a concentration of the tested Schiff base, and scan rate.

KEY WORDS

Cyclic voltammetry, Schiff base, oxido-reduction properties

SADRŽAJ

1. UVOD..... 4
2. LITERATURNI PREGLED..... 5
2.1. Schiffove baze..... 5
2.1.1. Mehanizam nastanka Schiffovih baza..... **6**
2.1.2. Utjecaj kiselosti na stvaranje Schiffovih baza..... **7**
2.1.3. Sinteza Schiffove baze S36..... **7**
2.1.4. Struktura Schiffove baze S36..... **8**
2.2. Voltametrija..... 8
2.2.1. Ciklička voltametrija..... **9**
2.2.2.Ciklički voltamogrami..... **11**
2.2.3. Reverzibilni elektrodni procesi..... **12**
2.2.4. Ireverzibilni elektrodni procesi..... **13**
3. EKSPERIMENTALNI DIO..... 15
3.1. Kemikalije i priprema otopina..... 15
3.2. Aparatura..... 15
3.2.1. Elektrokemijska ćelija..... **15**
3.3. Eksperimentalne metode i uvjeti mjerenja..... 16
3.3.1. Ciklička voltametrija i uvjeti mjerenja..... **16**
4. REZULTATI..... 17
4.1. Ciklička voltametrija..... 17
4.1.1. Utjecaj brzine promjene potencijala..... **18**
4.1.2. Utjecaj promjene koncentracije..... **19**
5. RASPRAVA..... 21
5.1. Elektrokemijska karakterizacija S36 uporabom cikličke voltametrije 21
5.1.1. Utjecaj koncentracije..... **22**
6. ZAKLJUČAK..... 24
7. LITERATURA..... 25

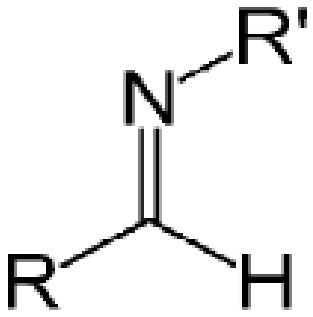
1. UVOD

Schiffove baze, još poznate kao imini, anili, azometini, su produkti kondenzacije primarnog amina s karbonilnim spojevima. Nekoliko studija pokazalo je prisutnost jednog elektronskog para u sp^2 hibridiziranoj oribitali dušikovog atoma azometinske skupine, što je od izuzetne kemijske i biološke važnosti. Zbog jednostavnosti priprave, specifičnih stereokemijskih karakteristika te velike primjene u kemijskim i biološkim procesima, Schiffove baze su spojevi koji se intenzivno strukturno istražuju još od sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća. Predmet ovog završnog rada je istraživanje oksido-redukcijskih svojstava novosintetizirane Schiffove baze ((1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen - 1, 2 - diamina. U tu svrhu korištena je ciklička voltametrija, elektrokemijska metoda vrlo popularna zbog svoje relativne jednostavnosti, brzine i velike količine informacija. Metoda se koristi kako bi se objasnilo elektrokemijsko ponašanje analita koji mogu biti oksidirani i reducirani.

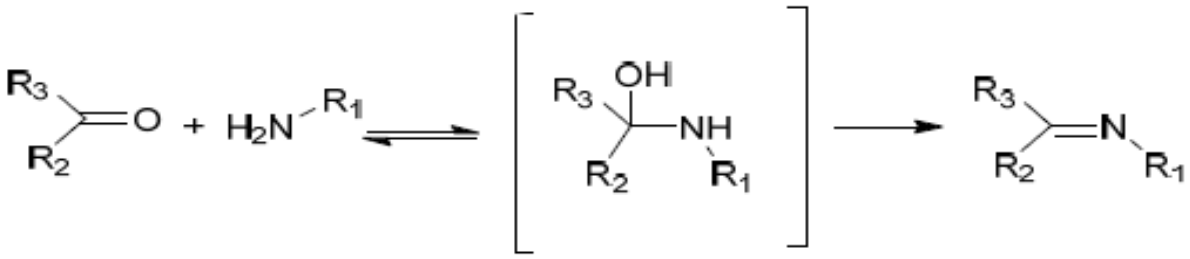
2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Schiffove baze

Schiffove baze (Slika 1) su organski spojevi koje je prvi dokumentirao Hugo Schiff 1864. godine. Priređuju se reakcijom primarnih amina s aldehidima i ketonima, pri čemu mehanizmom nukleofilne adicije nastaje dvostruka veza ugljika i dušika, odnosno nastaje spoj s C=N dvostrukom vezom, opće formule RR'C=NR", gdje R, R', R" predstavljaju organsku komponentu, tj. aril, alkil, cikloalkil ili heterociklički radikal. Schiffove baze često nisu baš osobito stabilne, pa ipak u nekim reakcijama mogu biti važni intermedijeri.



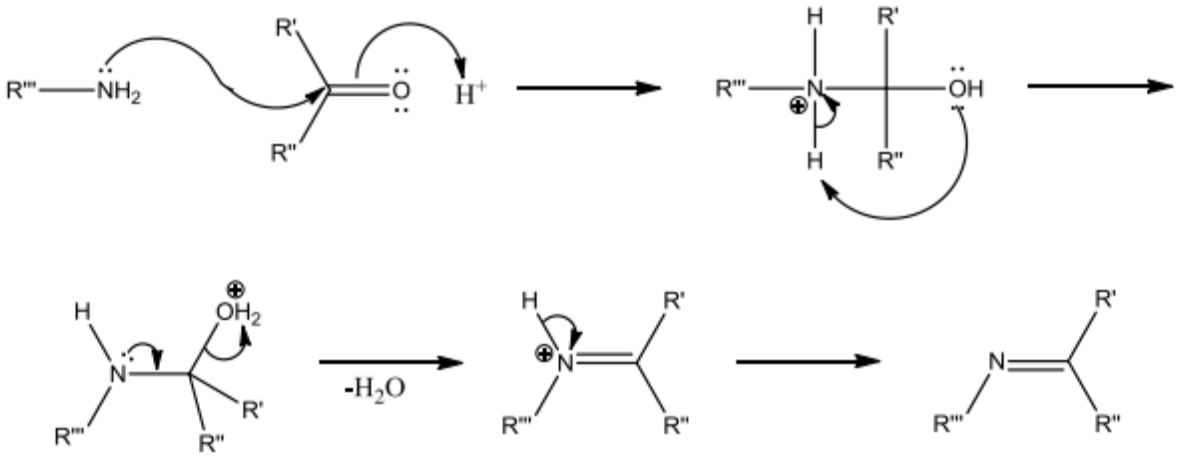
Slika 1. Općenita struktura Schiffove baze



Slika 2. Schiffova reakcija dobivanja Schiffovih baza

2.1.1. Mehanizam nastanka Schiffovih baza

Reakcija nastanka Schiffove baze se odvija u dva stupnja, a nukleofilna adicija se događa u prvom stupnju, gdje nukleofilni dušik s amino skupine primarnog amina napada karbonilnu skupinu ketona ili aldehida. Nastaje međuprodukt, hemiaminal, s kojeg se odmah potom eliminira jedna molekula vode i nastaje iminska dvostruka veza ugljik-dušik.



Slika 3. Mehanizam nastanka Schiffovih baza (R' =H, alkil, aril, R" i R"' = alkil, aril)

2.1.2. Utjecaj kiselosti na stvaranje Schiffovih baza

Stvaranje Schiffovih baza katalizira razrijeđena kiselina, pa brzina nastajanja Schiffovih baza uvelike ovisi o pH vrijednostima reakcijske smjese. Pri pH=3 do pH=5 reakcija obično teče vrlo brzo. Brzina reakcije se smanjuje povećanjem kiselosti (pH<3) ili smanjenjem kiselosti (pH>5). Djelovanje kiselosti postaje jasno kada se otkrije da dehidrataciju katalizira kiselina i da je gubitak vode stupanj koji određuje brzinu tog dvostupanjskog slijeda. Budući da kiselina katalizira dehidrataciju, jasno je da bi smanjenje kiselosti (viši pH) moralo smanjiti brzinu dehidratacije, a time i brzinu reakcije.

Zašto reakcija pri srednjem pH teče optimalno, a slabije pri većoj kiselosti? Odgovor se dobiva razmatranjem prvog stupnja (adicije). Amin je nukleofil, jer na dušiku ima par nepodijeljenih elektrona. Pri povećanju kiselosti reakcijske sredine, amin se protonira, prestaje biti nukleofilan, pa nema adicije karbonilne skupine. Reakcija je ravnoteža između dvaju stupnjeva koji se prema pH odnose obrnuto.[1]

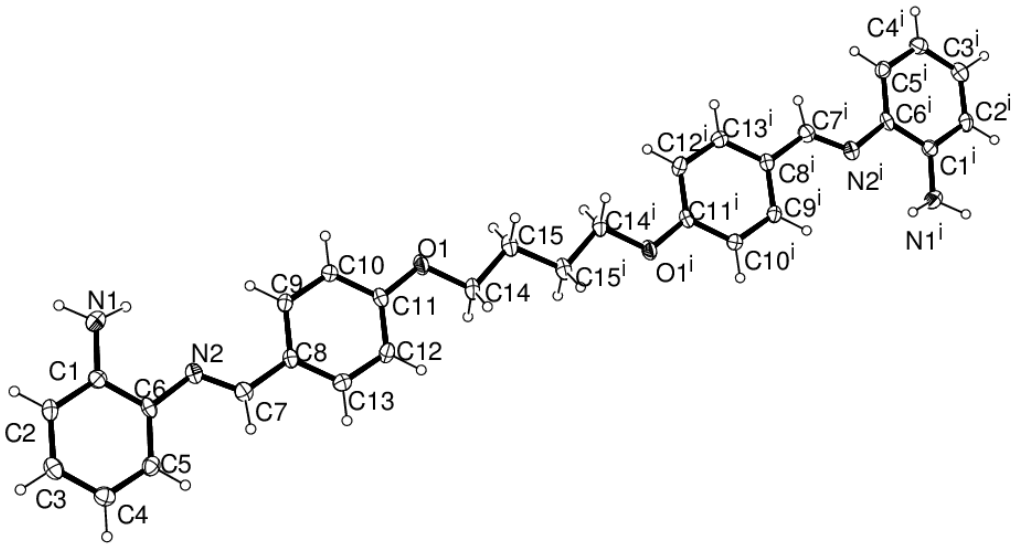
2.1.3. Sinteza Schiffove baze S36

U ovome radu se za ispitivanje oksido-redukcijskih svojstava koristila Schiffova baza S36, spoj čiji je puni naziv ((1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen- 1,2 - diamin.

Za sintezu ovoga spoja u trogrloj tikvici od 500 mL otopljeno je 0,6 g (2 mmol) aldehida 4-[4-(4-formilfenoksi) butoksi] benzaldehida u 40 mL metanola te je dodano 2-3 kapi glacijalne octene kiseline. Otopina je zagrijana na temperaturu refluksa, te je dokapano 0,49 g (4,5 mmol) *o*-fenilendiamina (otopljenog u 25 mL metanola) pri čemu dolazi do postepene promjene boje iz bezbojne u žutu. Nakon 3 sata refluksiranja na dnu tikvice zaostao je žuti talog koji je po hlađenju smjese otfiltriran i ispran malim količinama hladnog etanola i dietiletera. Dobiveni produkt prekristaliziran je iz benzena pri čemu su nastali kristali pogodni za difrakcijsku analizu. Iskorištenje reakcije je 82%.

2.1.4. Struktura Schiffove baze S36

Struktura Schiffove baze S36 određena je IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i roentgenskom strukturnom analizom. IR spektroskopijom ustanovljeno je od kojih se funkcionalnih skupina navedeni spoj sastoji. Pri 3450 cm^{-1} i 3360 cm^{-1} vidljive su dvije srednje jake vrpce što se pripisalo isteznim vibracijama NH_2 skupine. Termogravimetrijskom analizom određeno je talište Schiffove baze pri 169 ^oC.



Slika 4. Struktura ispitivane Schiffove baze S36

2.2. Voltametrija

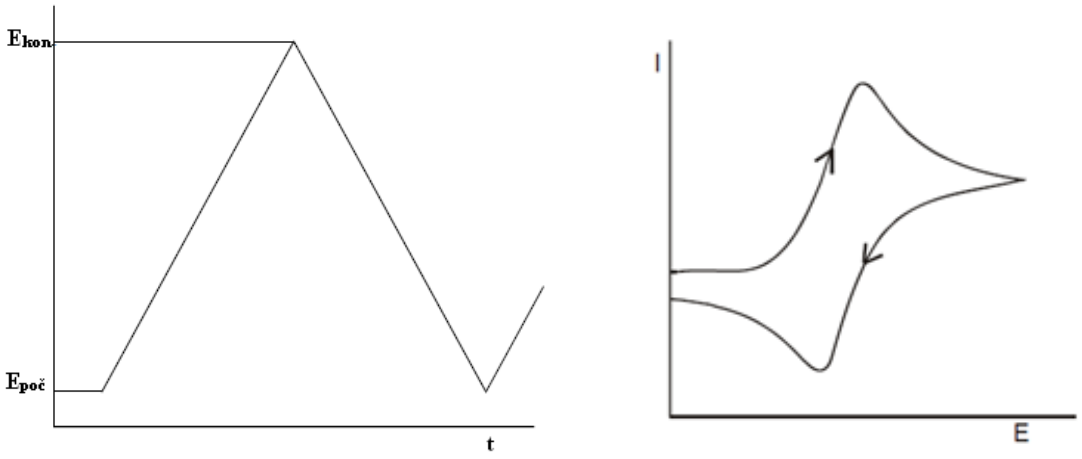
Voltametrija obuhvaća grupu elektroanalitičkih metoda u kojima se informacija o koncentraciji analita dobiva mjerenjem struje uslijed oksidacije ili redukcije analita na radnoj elektrodi kao funkcije potencijala narinutog na radnu elektrodu.[3,4,5] Ukoliko se na elektrodu uronjenu u otopinu, koja sadrži neku elektroaktivnu vrstu, narine određeni potencijal, ta se elektroda polarizira. Kada potencijal elektrode dosegne vrijednost kod koje

dolazi do prijelaza elektrona između elektrode i u otopini prisutne elektroaktivne vrste, dolazi do oksidacije ili redukcije te elektroaktivne vrste, a kroz otopinu počinje teći struja. Jakost te struje ovisi o koncentraciji elektroaktivne vrste u graničnom sloju uz površinu elektrode, a time i o koncentraciji te elektroaktivne vrste u otopini. Oblik krivulje koja opisuje promjenu struje kao funkciju narinutog potencijala (tzv. voltamograma) za pojedinu voltametrijsku tehniku uvjetovan je oblikom naponske pobude i brzinom promjene potencijala.

2.2.1. Ciklička voltametrija *(Cyclic voltammetry)*

Ciklička voltametrija jedna je od elektroanalitičkih tehnika mjerenja u kojoj je signal pobude linearno promjenjivi potencijal. Signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Cikličku voltameriju otkrili su Matheson i Nichols 1938. godine, a teorijski su je opisali Randles i Ševčik.

U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer. Osnovni je princip da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon}, i natrag (Slika 5a). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude (Slika 5b), elektrokemijska je reakcija na elektrodi koja se registrira kao struja-potencijal krivulja (*I-E* krivulja). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije. [5]



Slika 5. a) Signal pobude , b) signal odziva u cikličkoj voltametriji

Najjednostavnije elektrodne reakcije odvijaju se u dva stupnja, a to su:

1**.** Difuzija reaktanata do elektrode

2. Prijenos naboja na površini elektrode.

Ovisno o uvjetima pod kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve. Dodatni stupnjevi, kao što su adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode, kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja te nastajanje nove faze na površini elektrode, međusobno utječu na oblik *I-E* krivulje.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

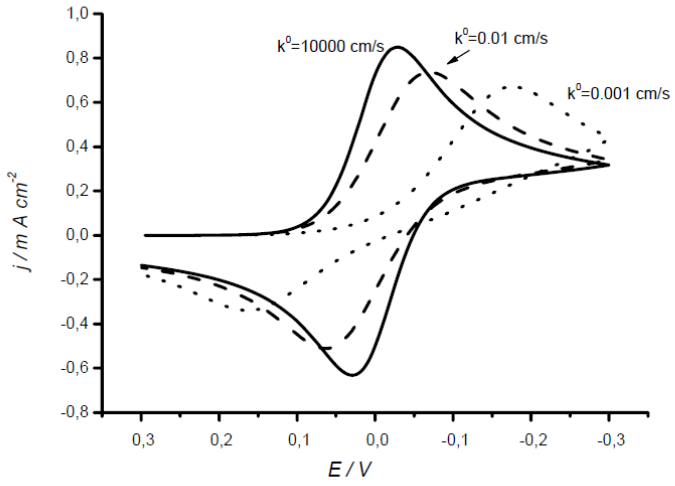
1.) **Reverzibilan proces** je proces kod kojeg je prijenos naboja puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.

2.) **Ireverzibilan proces** je proces kod kojeg je prijenos naboja jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Izmjena naboja je spora, a struja slijedi tzv. Butler-Volmerovu kinetiku.

3.) Procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, nazivaju se **kvazireverzibilni procesi.**

2.2.2. Ciklički voltamogrami

Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom. Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije naziva se ciklički votamogram.



Slika 6. Ciklički voltamogram redoks para O/R za različite vrijednosti standardnih konstanti izmjene naboja

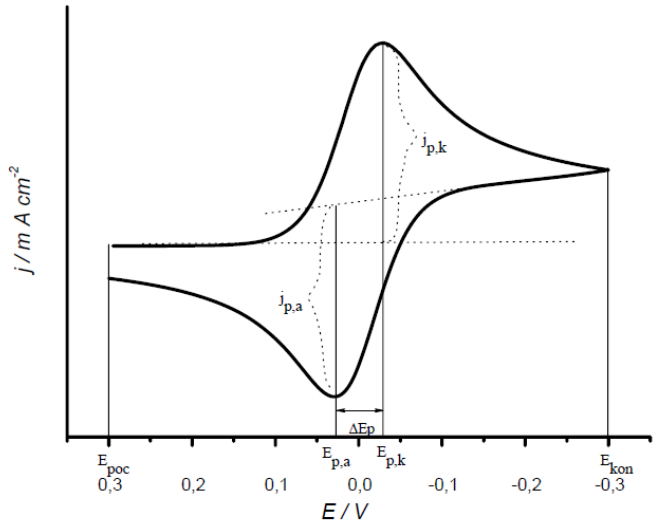
Na slici 6. prikazani su ciklički voltamogrami za razne konstante brzine prijenosa elektrona (k^o). Konstanta brzine prijenosa elektrona govori o brzini odvijanja reakcije. Što je k^o manji, izmjena naboja je sporija te će pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak biti veći. Vrijednosti k^o najčešće se kreću u rasponu od 10 cm/s do 10^{-9} cm/s.

Ukoliko je konstanta k^o jako velika, koncentracije (O) i (R) na površini elektrode u svakom trenutku će se pokoravati Nernstovoj jednadžbi što bi značilo da će biti u ravnoteži, a struja koja se razvija u takvom sustavu je difuzijska struja. Takva reakcija je reverzibilna reakcija i reakcija pod difuzijskom kontrolom.

U slučaju da je k^o jako mala, brzina difuzije će biti toliko velika da će cjelokupni proces biti pod kinetičkom kontrolom tj. slijedit će Butler-Volmerovu kinetiku. U tom slučaju će izgled cikličkih voltamograma ovisiti o relativnom odnosu brzine izmjene naboja i brzine difuzije.

2.2.3. Reverzibilni elektrodni procesi

Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija. Struja kod ovakve reverzibilne reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanata (O) prema površini elektrode i brzini difuzije produkata (R) od elektrode prema masi otopine.

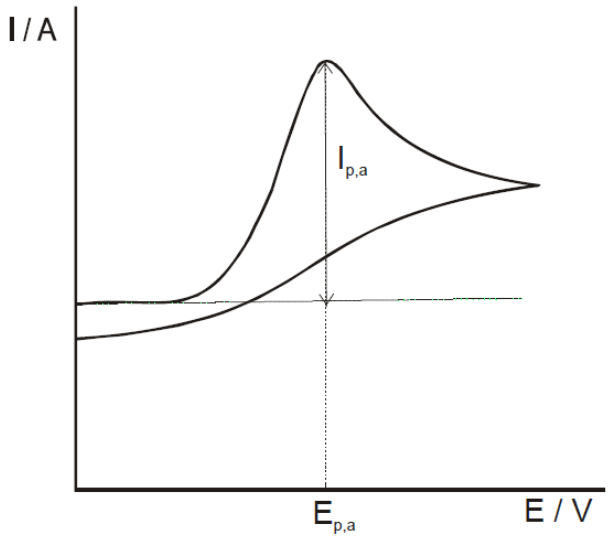


Slika 7. Ciklički voltamogram reverzibilnog procesa

Ciklički voltamogram reverzibilnog procesa u početku promjene potencijala pokazuje linearan tok koji nam govori da dolazi do polarizacije elektrode, ali ne i do elektrodne reakcije. Pozitiviranjem elektrodnog potencijala raste i brzina reakcije oksidacije, kroz ćeliju počinje teći mjerljiva struja, a na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kada elektrodni potencijal dosegne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do oksidacije čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva tada ima maksimalnu vrijednost. Procesom oksidacije sve više se isrcpljuju reaktanti iz otopine u sloju uz elektrodu te se postupno smanjuje struja odziva. Nakon što se postigne konačni potencijal, E_{kon}, dolazi do negativiranja elektrodnog potencijala. Tada dolazi do reakcije redukcije oksidiranoga oblika koji je stvoren reakcijom oksidacije uz površinu elektrode. Pojavljuje se katodna struja, odnosno struja redukcije. Daljnjim negativiranjem elektrodnog potencijala opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije raste sve dok ne dosegne maksimalnu vrijednost. Daljnjim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava, te u konačnici postiže vrijednost osnovne struje.

2.2.4. Ireverzibilni elektrodni procesi

Ciklički voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces što prikazuje slika 8.



Slika 8. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa

Kod potencijala, kod kojeg započinje proces oksidacije, nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Možemo zaključiti da u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks-sustava (R). Potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala (v).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i priprema otopina

Za provedbu mjerenja cikličkom voltametrijom korištene su sljedeće kemikalije:

- 0.1 M litij klorid, LiCl

- N,N-dimetilformamid, DMF

- Schiffova baza S36

- argon visoke čistoće Ar 5 (ϕ_{Ar} = 99,999 %)

3.2. Aparatura

Mjerenja su provedena na aparaturi prikazanoj na slici 9, koja se sastoji od računala, potenciostata i elektrokemijske ćelije.

3.2.1. Elektrokemijska ćelija

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji koja se sastoji od radne, referentne i protuelektrode. Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (glassy carbon), kao referentna korištena je Ag/Ag^+ elektroda za nevodeni medij, dok je kao protuelektroda korištena platinska elektroda.



Slika 9. Prikaz korištene aparature

Kako bi se dobili što precizniji ciklički voltamogrami, prije svakoga mjerenja površina radne elektrode polirana je te isprana destiliranom vodom. Cijeli sustav je prije svakoga mjerenja propuhivan argonom visoke čistoće Ar 5 (ϕ_{Ar} = 99,999 %) na sobnoj temperaturi (θ = 25 ± 1 °C).

3.3. Eksperimentalne metode i uvjeti mjerenja

3.3.1. Ciklička voltametrija i uvjeti mjerenja

Za ispitivanje oksido – redukcijskih svojstava Schiffove baze S36 korištena je metoda cikličke voltametrije te su snimljeni ciklički voltamogrami na elektrodi od staklastog ugljika. Sva mjerenja su izvedena u otopinama Schiffove baze S36 (I_c = 0,1 M LiCl) u nevodenom mediju gdje je kao otapalo korišten N,N-dimetilformamid.

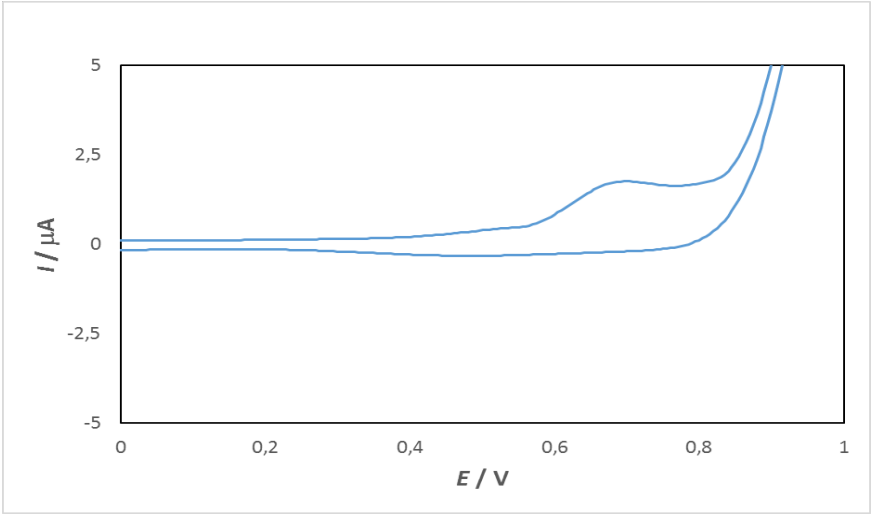
Mjerenja su provedena u rasponu potencijala od -0,6 V do 1 V u odnosu na Ag/Ag^+ elektrodu za nevodeni medij uz brzinu promjene potencijala od 25 mV s^{-1} do 300 mV s^{-1}.

4. REZULTATI

4.1. Ciklička voltametrija

Na slici 10. prikazan je ciklički voltamogram Schiffove baze S36 snimljen na elektrodi od staklastog ugljika. Na voltamogramu je u početku promjene potencijala vidljiv linearan tok. Zatim dolazi do pozitiviranja elektrodnog potencijala što se na voltamogramu manifestira uzlaznim dijelom krivulje odziva. Elektrodni potencijal rastao je sve dok nije postigao maksimalnu vrijednost koja je vidljiva kao oksidacijski strujni vrh. Kako se sve više reaktanta iscrpljuje iz otopine, tako se postupno i smanjuje struja odziva, postiže se konačni potencijal te dolazi do negativiranja elektrodnog potencijala. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma nije registriran strujni vrh.

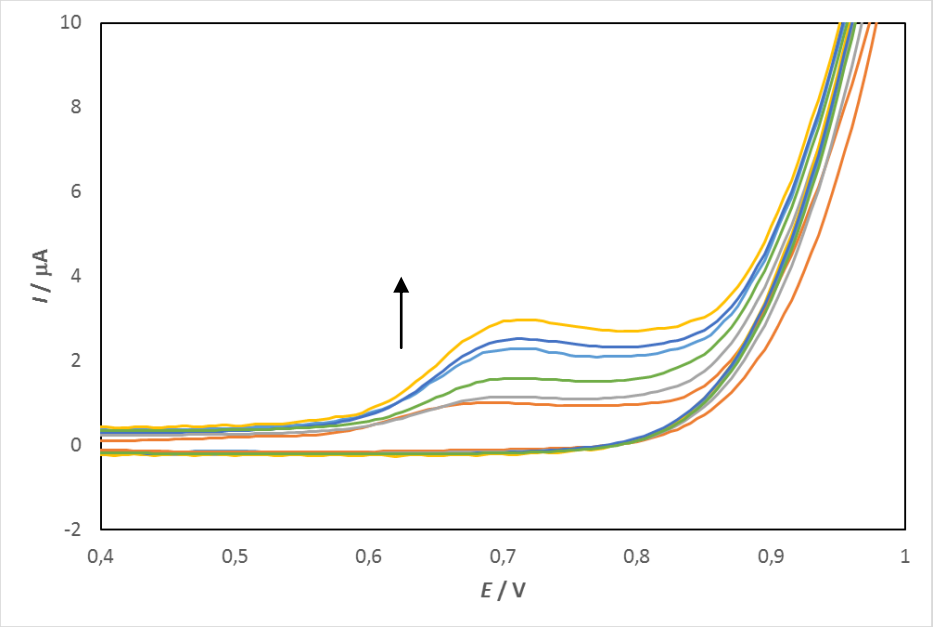
Oksidacijski strujni vrh vidljiv je pri elektrodnom potencijalu, $E_{p,a}$ = 0,677 V *vs.* Ag/Ag^{+}.



Slika 10. Ciklički voltamogram S36 (c = 5,9·10^{-4} mol dm^{-3}) snimljen na elektrodi od staklastog ugljika (I_c = 0,1 M LiCl u DMF). Brzina promjene potencijala, ν = 100 mV/s.

4.1.1. Utjecaj brzine promjene potencijala

Uzastopnim snimanjem cikličkih voltamograma (Slika 11) na elektrodi od staklastog ugljika uz Ag/Ag^+ elektrodu pri brzinama promjene potencijala od (25 – 300) mV s^{-1} vidljivo je da dolazi do povećanja vrijednosti struje anodnoga strujnog vrha. S porastom brzine promjene potencijala pomiču se i vrijednosti elektrodnog potencijala oksidacijskog strujnog vrha ($E_{p,a}$) prema pozitivnijim vrijednostima.



Slika 11. Ciklički voltamogrami S36 (c = 5,9·10^{-4} mol dm^{-3}) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika (I_c = 0,1 M LiCl u DMF) uz Ag/Ag^+ elektrodu pri različitim brzinama promjene potencijala (ν = (-)25, (-) 75, (-)150, (-)200, (-)250 i (-)300 mV/s).

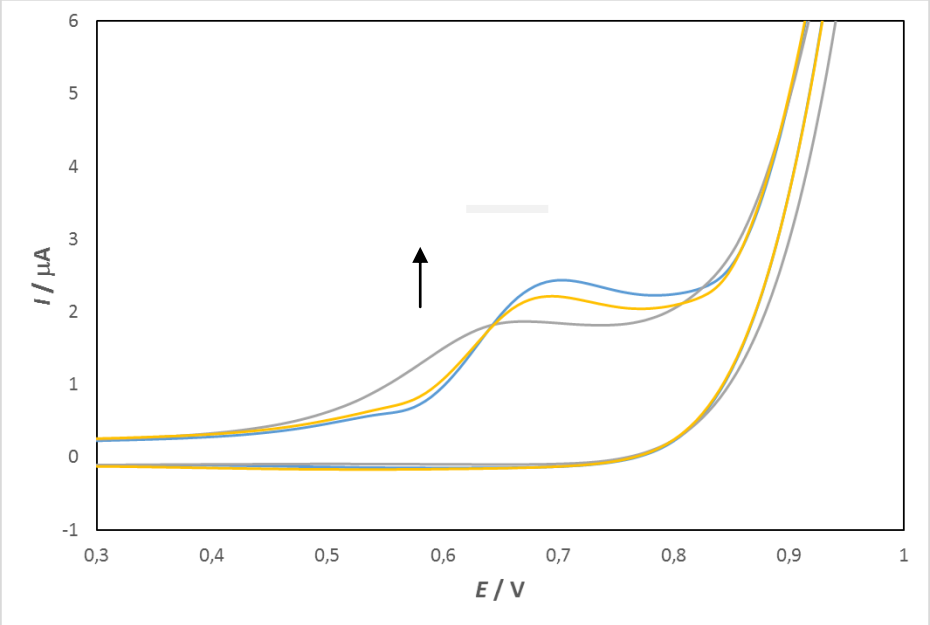
Podaci očitani iz cikličkih voltamograma, prikazanih na slici 11, dani su u tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti oksidacijskog ($E_{p,a}$) potencijala i struje ($I_{p,a}$) anodnog strujnog vrha kao funkcije brzine promjene potencijala (ν) .

ν / mV s^{-1}	$E_{p,a}$ / V	$I_{p,a}$ / µA
25	0,670	0,924
75	0,682	1,087
150	0,697	1,576
200	0,697	2,283
250	0,707	2,500
300	0,702	2,848

4.1.2. Utjecaj promjene koncentracije

Na slici 12. su prikazani ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika za različite koncentracije otopina Schiffove baze S36. Iz slike je vidljivo da visina anodnog strujnog vrha raste s porastom koncentracije otopine Schiffove baze S36. S porastom koncentracije pomiču se i vrijednosti elektrodnog potencijala oksidacijskog strujnog vrha ($E_{p,a}$) prema pozitivnijim vrijednostima.



Slika 12. Ciklički voltamogrami za različite koncentracije otopina S36 (c = (-) 4,5 $\cdot 10^{-4}$; (-)5,4 $\cdot 10^{-4}$ i (-)6,1 $\cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika (I_c = 0,1 M LiCl u DMF) uz Ag/Ag$^+$ elektrodu. Brzina promjene potencijala, ν = 100 mV/s.

Podaci očitani iz cikličkih voltamograma, prikazanih na slici 12, dani su u tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti oksidacijskog ($E_{p,a}$) potencijala i struje ($I_{p,a}$) anodnog strujnog vrha kao funkcije koncentracije otopina Schiffove baze S36.

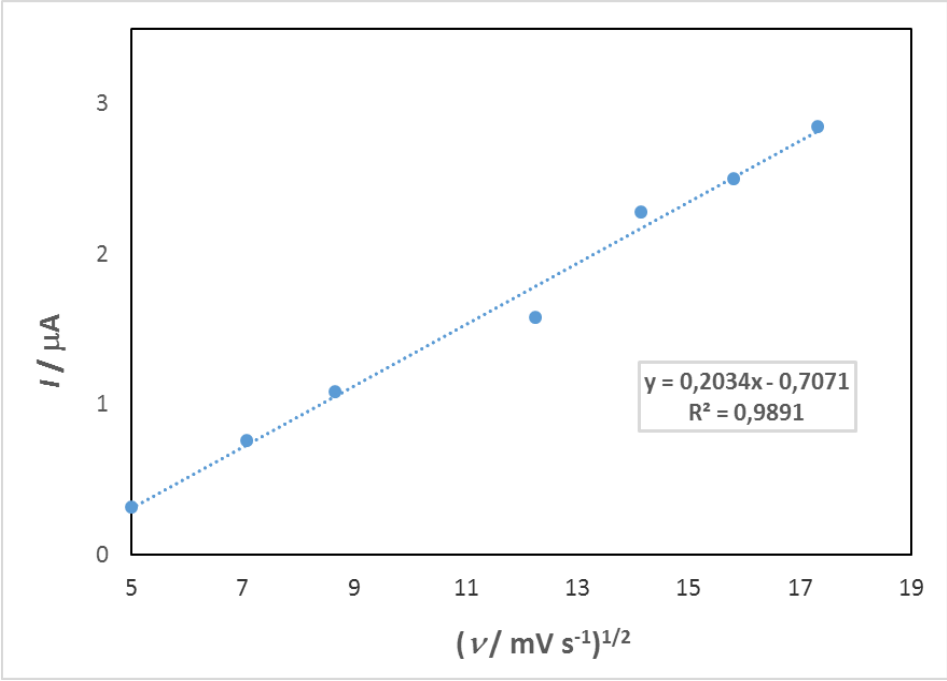
$10^4 \cdot c$ / mol dm^{-3}	**$E_{p,a}$ / V**	**$I_{p,a}$ / µA**
0,5	0,579	0,532
1,9	0,599	0,696
2,8	0,618	1,304
4,5	0,646	1,848
5,4	0,679	2,120
6,1	0,689	2,337

5. RASPRAVA

5.1. Elektrokemijska karakterizacija S36 uporabom cikličke voltametrije

Ciklički voltamogram na slici 10. pokazuje jedan anodni strujni vrh pri potencijalu, $E_{p,a}$ = 0,677 V, dok se u povratnom katodnom dijelu voltamograma ne registrira niti jedan strujni vrh. Registrirani strujni vrh je oksidacijski strujni vrh koji upućuje na to da se ispitivana Schiffova baza ireverzibilno oksidira pri navedenim eksperimentalnim uvjetima.

Analizom rezultata dobiven je dijagram (slika 13.) iz kojeg je vidljiva linearna ovisnost I *vs.* $\nu^{1/2}$ što upućuje na proces kontroliran difuzijom.



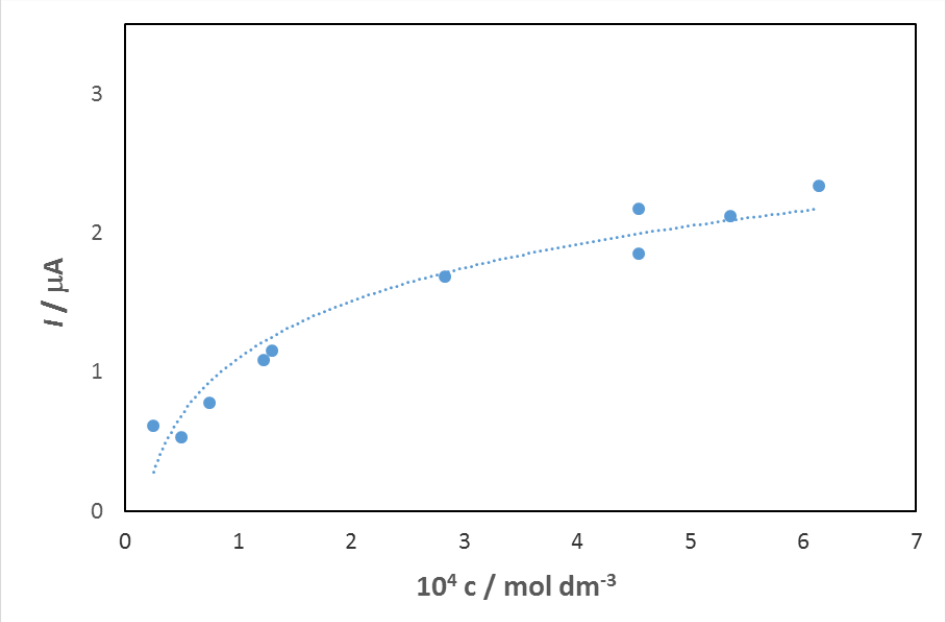
Slika 13. Ovisnost vrijednosti struje anodnog vrha, I, o drugom korjenu brzine promjene potencijala, $\nu^{1/2}$, za elektrodu od staklastog ugljika u otopini S36 (c = 5,9·10^{-4} mol dm^{-3}, I_c = 0,1 M LiCl u DMF).

5.2. Utjecaj koncentracije

Iz slike 8. vidljivo je da struja anodnog vrha raste s povećanjem koncentracije Schiffove baze S36.

Pri nižim koncentracijama Schiffove baze S36, do ~1,3·10^{-4} M odvija se proces adsorpcije oksidacijskih produkata S36 na površinu elektrode od staklastog ugljika. Struja anodnoga vrha (*I)* je linearna funkcija koncentracije otopine Schiffove baze (*c* (S36)).

Pri višim koncentracijama od ~1,3·10^{-4} M, struja anodnog vrha raste sporije što bi se moglo objasniti postojanjem interakcija između molekula Schiffove baze S36 adsorbiranih na površini elektrode, te utjecajem difuzijske struje.



Slika 15. Ovisnost struje anodnog vrha o koncentraciji S36 (I_c = 0,1 M LiCl u DMF). Brzina promjene potencijala, v = 100 mV/s.

Oksidacijski potencijali Schiffove baze S36 su se pomicali prema višim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala (Slika 11) i koncentracije Schiffove baze S36 (Slika 12), što može upućivati na kinetička ograničenja reakcije oksidacije između redoks mjesta na površini elektrode od staklastog ugljika i otopine Schiffove baze S36.

6. ZAKLJUČAK

Schiffove baze su spojevi koji sadrže dvostruku vezu C=N gdje je na dušikov atom povezana alkilna ili arilna skupina. Zbog jednostavnosti priprave, specifičnih stereokemijskih karakteristika te velike primjene u kemijskim i biološkim procesima, Schiffove baze su spojevi koji se intenzivno strukturno istražuju još od sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća. U ovome radu ispitivana su oksido-redukcijska svojstva Schiffove baze S36 čija je struktura zanimljiva zbog dviju amino skupina koje se mogu oksidirati ili reducirati. Uporabom cikličke voltametrije, izuzetno brze, precizne i točne elektroanalitičke metode, dobiveni su rezultati koji pokazuju da se Schiffova baza S36 ireverzibilno oksidira pri navedenim eksperimentalnim uvjetima. Visina oksidacijskog strujnog vrha se povećavala s povećanjem koncentracije ispitivane Schiffove baze i brzine promjene potencijala. Oksidacijski potencijali Schiffove baze S36 su se pomicali prema višim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala i koncentracije S36, što može upućivati na kinetička ograničenja reakcije oksidacije između redoks mjesta na površini elektrode od staklastog ugljika i S36. Pri nižim koncentracijama otopine Schiffove baze, do ~$1{,}3 \cdot 10^{-4}$ M odvija se proces adsorpcije oksidacijskih produkata S36 na površinu elektrode (I je linearna funkcija c (S36)), dok pri višim koncentracijama struja anodnog vrha raste sporije što bi se moglo objasniti postojanjem interakcija između molekula S36 adsorbiranih na površini elektrode, te utjecajem difuzijske struje.

7. LITERATURA

[1] S. H. Pine, *Organska kemija* (prijevod Irena Ranogajec). Školska knjiga, Zagreb, 1984.

[2] M. A. Ashraf, K. Mahmood and A. Wajid; 2011 *International Conference on Chemistry and Chemical Process*, IPCBEE, vol. 10 (2011)

[3] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Osnove* analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

[4] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, 2001, New York

[5] Piljac, I: *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995.