

**Teresa Łuczak**  
**Zakład Chemii Fizycznej**  
**Wydział Chemii UAM**

## **AUTOREFERAT**

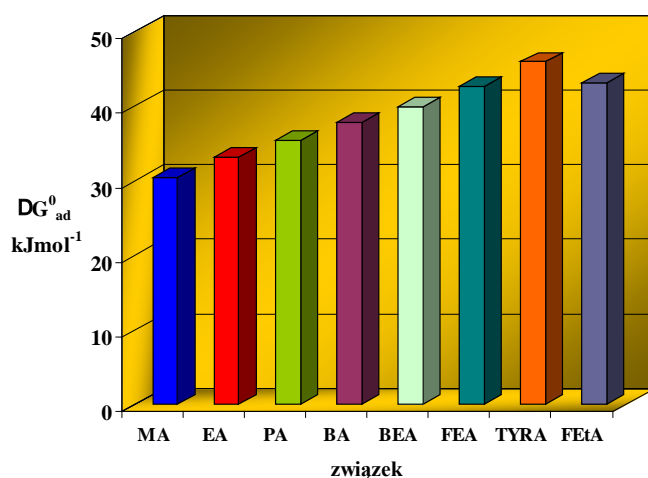
### **ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH AMIN ALIFATYCZNYCH NA ELEKTRODZIE ŻŁOTEJ I MODYFIKOWANYCH ELEKTRODACH ŻŁOTYCH**

Do najważniejszych wyzwań dla współczesnego pokolenia należy zaliczyć rozwiązywanie problemów ekologicznych poprzez projektowanie produktów i procesów chemicznych, w taki sposób, aby zmniejszały lub eliminowały użycie i wykorzystanie niebezpiecznych substancji. Jednym z podstawowych narzędzi służących realizowaniu tej zasady jest rozwój metod wykorzystujących zjawisko katalizy w tym rozwój metod elektrochemicznych. Istotne są poszukiwania nowych materiałów o cennych często nietypowych właściwościach, mogących znaleźć potencjalne zastosowanie aplikacyjne między innymi w inżynierii materiałowej, biotechnologii czy biomedycynie.

Grupą związków wybranych przeze mnie do badań stanowiących treść rozprawy habilitacyjnej są aminy alifatyczne powszechnie występujące wokół nas oraz wybrane aminy biogenne ze szczególnym uwzględnieniem amin posiadających ugrupowanie katecholowe w cząsteczce. Większość amin jest toksyczna, co sprawia, że poszukiwanie sposobów ich detekcji w środowisku naturalnym jest wyzwaniem w aspekcie ochrony zdrowia i środowiska. Z kolei poznanie różnych właściwości biogennych amin alifatycznych, a w szczególności dokładne oznaczanie ilościowe amin z układem katecholowym w cząsteczce, ma ogromne znaczenie dla rozwoju współczesnej neurochemii. Do oznaczania amin alifatycznych stosowano dotąd najczęściej metody chromatograficzne wymagające drogiego oprzyrządowania. Ponieważ aminy łatwo ulegają utlenianiu, odpowiednie do ich oznaczania mogą być metody elektrochemiczne, które poza prostotą metodyczną nie wymagają stosowania szkodliwych rozpuszczalników. W badaniach będących przedmiotem rozprawy habilitacyjnej szczególną uwagę zwróciłam na katalityczną aktywność złota w procesach utleniania amin alifatycznych w układach elektrochemicznych.

Procesy elektroutleniania i elektroredukcji substancji organicznych połączone są na ogół z adsorpcją cząsteczek substratu i/lub produktów pośrednich na powierzchni elektrody, zatem określenie właściwości adsorpcyjnych granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu jest konieczne dla celowego modelowania układów i ich wykorzystania w praktyce. Po raz pierwszy w literaturze

określiłam parametry procesu adsorpcji i kinetykę utleniania szeregu amin alifatycznych i ich pochodnych na elektrodzie złotej. Na podstawie analizy pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej elektrody złotej w szerokim zakresie stężeń adsorbentu wykazałam, że właściwości adsorpcyjne amin są podobne w roztworach obojętnych i alkalicznych. Udowodniłam, że zależność między stężeniem powierzchniowym amin i ich stężeniem w głębi roztworu, przy stałym potencjale elektrody Au, może być opisana zarówno przez izotermę Frumkina, jak i przez izotermę Flory-Hugginsa. Scharakteryzowałam energetykę procesu adsorpcji szeregu homologicznego amin alifatycznych od C1 do C4 [metyloamina (MA), etyloamina (EA), propyloamina (PA), butyloamina (BA)], z uwzględnieniem izomerów położeniowych [izo-butyloamina (izo-BA), 2-butyloamina (2-BA)] oraz ich pochodnych (benzyloolooamina (BEA), fenyloetyloamina (FEA), fenyloetanolooamina (FEtA), tyramina (TYRA)], wykazując wzrost bezwzględnej wartości swobodnej entalpii adsorpcji ( $\Delta G_{ad}^0$ ) wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego w cząsteczce aminy, a także po wprowadzeniu podstawnika fenyłowego lub benzyłowego do łańcucha węglowego aminy, jak również przy obecności podstawnika hydroksylowego w podstawniku fenyłowym lub w części alkilowej cząsteczki adsorbentu.



**Rys. 1.** Schemat obrazujący bezwzględne wartości  $\Delta G_{ad}^0$  w zależności od budowy aminy alifatycznej.

Udowodniłam, w wyniku równoległej analizy termodynamicznych parametrów adsorpcyjnych i widm wykonanych techniką powierzchniowo wzmocnionego rozproszenia Ramanowskiego (SERS) w warunkach *in situ*, że wraz ze wzrostem stopnia pokrycia elektrody następuje zwiększenie kąta nachylenia cząsteczek adsorbentu w stosunku do powierzchni elektrody i w konsekwencji zmiana

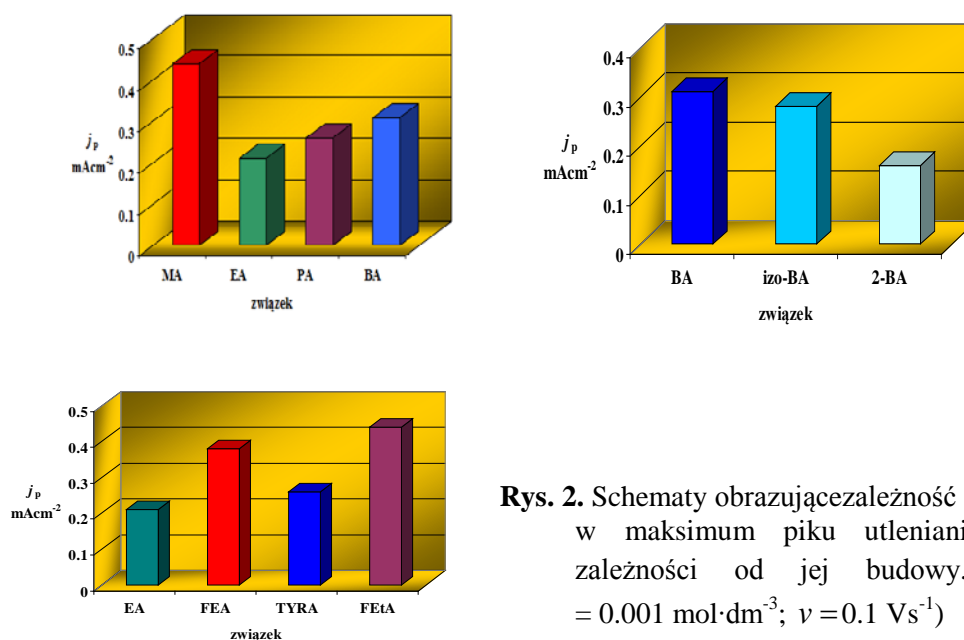
stałej równowagi adsorpcji. Tę część pomiarów wykonałam w Technische Universität Chemnitz-Zwickau, Institut für Chemie. w grupie badawczej Prof. dr. hab. Rudolfa Holze.

Przeprowadzając badania adsorpcji amin na elektrodzie złotej przy zastosowaniu techniki tensammetrycznej wykazałam, wbrew opinii niektórych autorów, że metoda ta może być z powodzeniem stosowana dla uzyskania informacji o energetyce i o oddziaływaniach międzymolekularnych na granicy faz. Rezultaty uzyskane z pomiarów pojemności podwójnej warstwy elektrycznej poszerzyły znacząco wiedzę o oddziaływaniach międzycząsteczkowych na granicy faz elektroda złota/roztwór elektrolitu.

W toku dalszych badań stwierdziłam elektrokatalityczną aktywność złota w procesie utleniania amin alifatycznych w warunkach pokrycia powierzchni elektrody warstwą tlenkową, a w przypadku pochodnych amin z podstawnikiem hydroksylowym w łańcuchu alkilowym także w obecności zaadsorbowanych jonów wodorotlenowych. Wyzaczyłam wartości podstawowych parametrów kinetycznych procesu elektrotleniania amin na złocie wykazując, że w procesie tym uczestniczą cząsteczki substratów w stanie zaadsorbowanym. O słuszności tego wniosku świadczy również postępujące obniżanie się pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej na elektrodzie złotej w miarę wzrostu stężenia amin w roztworze alkalicznym. Na podstawie korelacji równolegle przeprowadzonych pomiarów kinetycznych i adsorpcyjnych w obojętnym roztworze elektrolitu ( $\text{NaClO}_4$ ) z uwzględnieniem wyników preparatywnej elektrolizy zaproponowałam schematy mechanizmów utleniania amin na elektrodzie złotej z podaniem sekwencji reakcji elementarnych przy systematycznej zmianie długości łańcucha węglowego, pozycji grupy aminowej i obecności różnych podstawników w cząsteczkach badanych związków.

Określiłam wpływ budowy molekularnej amin na ich reaktywność w procesie utleniania na elektrodzie złotej. Stwierdziłam wzrost szybkości tego procesu w miarę zwiększania się długości łańcucha węglowego, a także po wprowadzeniu podstawnika fenyłowego lub benzyłowego do łańcucha węglowego aminy, jak również przy obecności podstawnika hydroksylowego w podstawniku fenyłowym lub w łańcuchu alkilowym aminy. Ponadto na przykładzie izomerów położeniowych butyloaminy wykazałam większą elektroaktywność aminy I-rzędowej (izo-butyloamina) w porównaniu z aminą II-rzędową (2-butyloamina).

Wyznaczone przeze mnie dane kinetyczne stanowią podstawę do wykorzystania elektrody złotej przy analitycznym oznaczaniu amin alifatycznych w roztworach. Na podstawie otrzymanej liniowej zależności między gęstością prądu anodowego przy stałym potencjale i stężeniem badanych amin stwierdziłam, że elektroda Au może służyć do detekcji tych związków w zakresie stężenia do  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

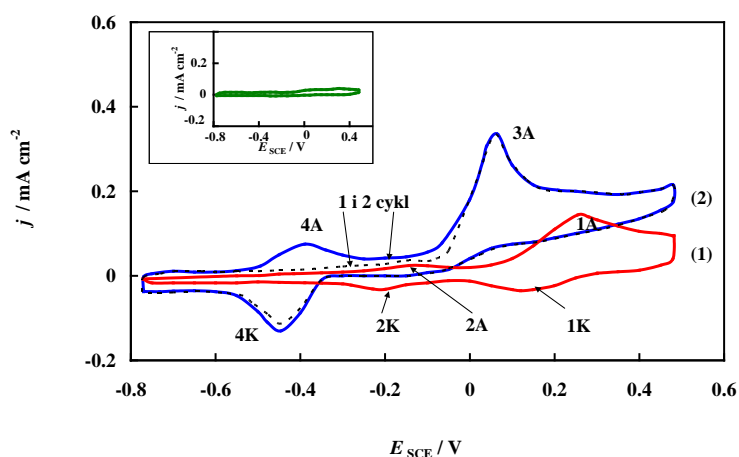


**Rys. 2.** Schematy obrazujące zależność gęstości prądu w maksimum pików utleniania aminy w zależności od jej budowy. ( $C_{AMINY} = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;  $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ )

O ile elektroda z litego złota może być wykorzystana do detekcji amin alifatycznych bez ugrupowania katecholowego, o tyle w przypadku amin z układem katecholowym w cząsteczce, problem jest złożony ze względu na blokowanie powierzchni elektrody przez produkty pośrednie i/lub końcowe utleniania oraz ze względu na współistnienie tych amin w środowisku naturalnym z innymi związkami o znaczeniu biologicznym, między innymi z kwasami askorbinowym i moczowym, które utleniają się w takim samym zakresie potencjału elektrody złotej. W celu wyeliminowania powyższych ograniczeń zaplanowałam, zatem przeprowadzenie reakcji utleniania amin katecholowych w obecności wybranego związku nukleofilowego blokującego zjawisko polimeryzacji końcowego produktu reakcji. Ponadto zaprojektowałam dokonanie takiej modyfikacji powierzchni elektrody złotej, aby uzyskać zwiększenie efektywności procesu utleniania badanych amin oraz rozseparowanie woltamperometrycznych pików związanych z utlenianiem związków interferujących.

Prowadząc badania opracowałam metodę umożliwiającą zastosowanie elektrody Au w oznaczeniach stężenia dopaminy w roztworze wodnym zawierającym morfolinę bez konieczności modyfikacji powierzchni złota. Jak stwierdziłam na podstawie badań spektrometrycznych ESI-MS, morfolina ulega reakcji addycji 1,4-Michaela do dopaminochinonu tworzącego się w pierwszym etapie utleniania dopaminy, zapobiegając cyklizacji tego związku, dzięki czemu nie powstaje dopaminochrom. Ten ostatni związek po spolimeryzowaniu mógłby blokować powierzchnię elektrody złotej. Stwierdziłam, że gęstość prądu utleniania dopaminy oraz utleniania i redukcji produktu addycji jest proporcjonalna do stężenia dopaminy w roztworze, a o kinetyce obu procesów

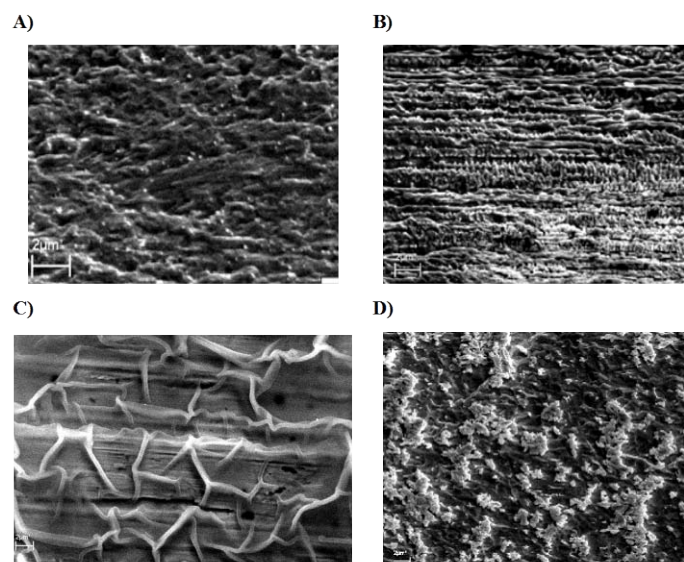
decyduje szybkość dyfuzji substratu do elektrody. Udowodniłam, że produkt addycji morfoliny do dopaminochinonu nie reaguje z kwasem askorbinowym, co pozwala na analityczne oznaczanie dopaminy w obecności tego kwasu jako związku interferującego.



**Fig. 3.** Cykliczny woltamperogram elektrody złotej w buforze fosforanowym, pH 7 w obecności: (1)  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  dopaminy (—); (2)  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  dopaminy +  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  morfoliny [cykl pierwszy (- -) i drugi (—)];  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . **Rysunek wewnętrzny:** cykliczny woltamperogram elektrody złotej w buforze fosforanowym, pH 7 w obecności  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  morfoliny (—);  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

W dalszych badaniach opracowałam metodę *ex situ* i *in situ*, wytwarzania na powierzchni elektrody złotej utlenionego polimeru melaninowego i scharakteryzowałam właściwości modyfikowanych elektrod przy zastosowaniu techniki skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), odbiciowej spektroskopii IR oraz metody cyklicznej chronowoltamperometrii. Wniosek o ujemnym ładunku warstwy polimeru melaninowego na powierzchni elektrody złotej potwierdziłam eksperymentalnie przeprowadzając pomiary z wykorzystaniem układów  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  i  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  jako sond elektrochemicznych.

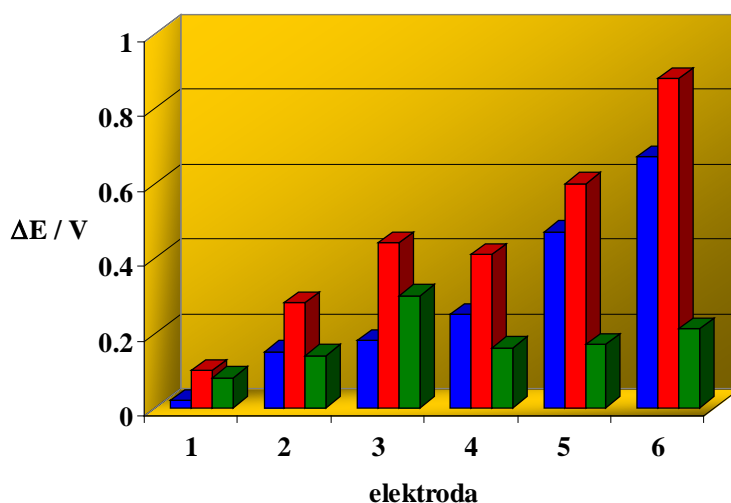
Określając kinetykę utleniania dopaminy i epinefryny, reprezentatywnych przedstawicieli amin katecholowych, na elektrodach złotych modyfikowanych polimerem melaninowym stwierdziłam zarówno obniżenie potencjału utleniania amin w stosunku do potencjału tego procesu na niemodyfikowanych elektrodach z litego złota, jak i rozszerzenie zakresu liniowej zależności między gęstością prądu a stężeniem amin oraz podwyższenie poziomu ich detekcji (możliwość oznaczenia niższego stężenia substancji elektroaktywnej), przy jednoczesnym wyeliminowaniu interferencji pochodzących od kwasu askorbinowego i moczowego. Wykazałam, że elektrody złote modyfikowane polimerem melaninowym mogą z powodzeniem konkurować z innymi, zaprezentowanymi w literaturze, modyfikowanymi elektrodami wykorzystywanymi do oznaczania neuroprzekazników w roztworach wodnych. Ważną zaletą opracowanych elektrod jest niski koszt ich otrzymania oraz brak konieczności stosowania toksycznych rozpuszczalników



**Rys. 4.** Zdjęcia SEM: A) powierzchnia złota, B) powierzchnia złota z wytworzoną elektrochemicznie warstwą polimeru melaninowego, C) powierzchnia złota z wytworzoną chemicznie warstwą polimeru melaninowego, D) powierzchnia złota z warstwą utlenionego polimeru melaninowego. Napięcie przyspieszające 20 kV. Powiększenie 10000x; skala 2  $\mu\text{m}$ .

W kolejnym etapie badań opracowałam metodę modyfikacji powierzchni elektrod złotych (podłoże 2D) samoorganizującymi się warstwami kwasów tiolowych o różnej liczbie i położeniu atomów siarki w cząsteczce [kwas: 3-merkaptopropionowy (MPA), 3,3'-dimerkaptodipropionowy (DTDPA) oraz 3,3'-tiodipropionowy (TDPA)], a także dodatkowo warstwą cystaminy zawierającej grupę  $-\text{SH}$  i  $-\text{NH}_2$  oraz warstwą ujemnie naładowanych nanocząstek złota. Ponadto wymienione warstwy nanoślałam na elektrodę Au pokrytą nanocząstkami złota (podłoże 3D). Zmodyfikowane elektrody scharakteryzowałam stosując technikę transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej (TEM i SEM), technikę odbiciowej spektroskopii IR oraz cykliczną chronowoltamperometrię. Udowodniłam, że elektrody złote modyfikowane wyżej wymienionymi związkami wykazują katalityczną aktywność w procesie utleniania noradrenaliny i adrenaliny. Przejawia się to w znacznym obniżeniu potencjału, w którym aminy katecholowe ulegają utlenieniu (do 500 mV, w zależności od rodzaju modyfikacji) oraz w zwiększeniu szybkości rozważanych procesów na modyfikowanych elektrodach w stosunku do niemodyfikowanej elektrody z litego złota. Największy efekt katalityczny wykazywały elektrody modyfikowane przy użyciu DTDPA na podłożu 3D, co wskazuje na ułatwiony dostęp cząsteczek elektroaktywnych do granicy faz i wymianę elektronów z elektrodą. Ważnym osiągnięciem jest wyeliminowanie interferencji pochodzącej od kwasu askorbinowego i moczowego. Separacja pików prądowych odpowiadających utlenianiu poszczególnych związków zawartych w mieszaninie odpowiedniej aminy, kwasu

askorbinowego i kwasu moczowego jest na tyle duża na modyfikowanych elektrodach, że umożliwia ilościowe oznaczanie tych związków obok siebie.



**Rys. 5.** Schemat wartości przesunięć potencjałów pików utleniania ( $\Delta E$ ) w mieszaninie  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  adrenaliny (EP) +  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kwasu askorbinowego (AA) i +  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kwasu moczowego (UA) w buforze fosforanowym, pH 7 obserwowany na niemodyfikowanej elektrodzie Au i elektrodach Au modyfikowanych kwasem 3-merkaptopropionowym (MPA), cystaminą (CA) i nanocząstkami złota (Au-NPs).  $\nu = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .  $\Delta E$  pomiędzy pikami utleniania EP i AA (■),  $\Delta E$  pomiędzy pikami utleniania EP i UA (■) oraz  $\Delta E$  pomiędzy pikami utleniania AA i UA (■). Numerami od 1 do 6 oznaczono elektrody: 1) Au; 2) Au/MPA; 3) Au/MPA/CA/Au-NPs; 4) Au/Au-NPs; 5) Au/Au-NPs/MPA; 6) Au/Au-NPs/MPA/CA/Au-NPs.

Wykonując wyżej opisane badania wykazałam możliwość wykorzystania elektrod złotych modyfikowanych zarówno polimerem melaninowym jak i warstwami SAM z wykorzystaniem kwasów tiolowych, cystaminy i nanocząsteczek złota w sensorach elektrochemicznych do oznaczeń analitycznych amin katecholowych. Wyniki uzyskane w tych pracach mają znaczenie zarówno poznawcze, jak i użytkowe. Porównując elektrochemiczną aktywność elektrody Au modyfikowanej polimerem melaninowym i elektrod Au modyfikowanych warstwami kwasów tiolowych, cystaminy i nanocząstek złota podczas elektROUTLENIANIA adrenaliny stwierdziłam, że oba typy opracowanych przeze mnie elektrod są interesujące z aplikacyjnego punktu widzenia. W obu przypadkach uzyskuje się zbliżony zakres liniowej zależności między gęstością prądu utleniania i stężeniem aminy w roztworze. Korzystniejsze jest jednak zastosowanie w praktyce elektrod modyfikowanych warstwami SAM z udziałem kwasów tiolowych, bowiem uzyskuje się wtedy o 1 rząd wielkości wyższy poziom detekcji oznaczanej aminy (możliwość oznaczenia niższego stężenia substancji elektroaktywnej) niż na elektrodach modyfikowanych polimerem melaninowym. Także tylko w przypadku tych pierwszych elektrod możliwe jest oznaczanie aminy i związków interferujących

obok siebie w mieszaninie. Należy podkreślić, że współznaczenie związków aktywnych biologicznie jest niezwykle ważne w aspekcie rozwoju współczesnej neurochemii.

Cykl jednotematycznych prac przedłożonych jako rozprawa habilitacyjna po raz pierwszy w literaturze traktuje o wykorzystaniu złota jako materiału elektrodowego w procesie adsorpcji i elektROUTLENIA amin alifatycznych z roztworów wodnych, jak również przedstawia katalityczne właściwości złota w obecności morfoliny oraz powierzchni Au modyfikowanej nanocząstkami złota, kwasami tiolowymi i cystaminą a także polimerem melaninowym w procesie elektROUTLENIA amin biogennych. Wyniki przedstawione w pracach stanowiących rozprawę zawierają istotne elementy nowości naukowej w tematyce elektrosorpcji i elektrokatalizy.