

Tytuł: Nowe zastosowania próbników redoks w elektrochemii na granicy trzech faz

Autor: Vishwanath Rudregowda Sarojamma (Vishwanath R. S)

Promotor: dr hab. Martin Jönsson-Niedziółka

Data opracowania streszczenia: 17-06-2020

Streszczenie

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie procesów elektrodowych zachodzących w układach trójfazowych typu: faza organiczna|faza wodna|powierzchnia elektrody dla różnych związków. Badania zostały przeprowadzone zarówno w układach stacjonarnych jak i przepływowych. W układach stacjonarnych stosowałem elektrody, których powierzchnię modyfikowałem mikrokroplami, tak aby uzyskać granice trzech faz (ang. three-phase electrode - TPE). Granicą trzech faz uzyskuje się poprzez modyfikację powierzchni elektrody pracującej za pomocą naniesienia mikrolitowej objętości cieczy organicznej niemieszającej się z wodą. Faza organiczna zawiera lipofilowy, elektrycznie obojętny związek ulegający reakcjom utlenienia i redukcji, natomiast pozbawiona jest elektrolitu. Tak przygotowaną elektrodę zanurza się do wodnego roztworu elektrolitu podstawowego. Zastosowanie układu typu TPE umożliwia określenie lipofilowości jonów przenoszących przez różne granice faz typu ciecz|ciecz, gdzie jedną z faz stanowi rozpuszczalnik organiczny, a drugą woda. TPE z powadzeniem może być stosowany do określania lipofilowości, parametru określającego aktywność biologiczną i farmakologiczną, cząsteczek obdarzonych ładunkiem. Układ typu TPE może być również stosowany jako prosty model membran biologicznych (np. błony komórkowej) ze względu na występowanie obok siebie dwóch faz, w których jedna ma charakter lipofilowy a druga hydrofilowy.

W pierwszym rozdziale części eksperymentalnej niniejszej rozprawy opisałem badania transportu kationów z wykorzystaniem różnego typu chinonów. Najczęściej badanymi substancjami w układach typu TPE są elektroaktywne związki organiczne oraz związki metaloorganiczne. Niewiele doniesień literaturowych opisujących pomiary na granicy trzech faz dotyczy badań substancji biologicznie istotnych. Dlatego podjąłem się próby scharakteryzowania odpowiedzi prądowej związków będących pochodnymi chinonu: 1-aminoantrachinon (AQ) i 2,3-dichloro-1,4-naftochinon (NQ). Związki te osadzałem na powierzchni elektrody z węgla szklanego, po wcześniejszym ich rozpuszczeniu w n-oktylo-2-pirolidynie (NOP). Badania procesów reakcji redukcji wykonałem w wodnych elektrolitach podstawowych. Wspomniane grupy AQ i NQ są obecne w różnych biomolekułach, a aktywność tych biocząsteczek zależy od zachowania redoks ugrupowań chinonowych (AQ i NQ).

Na granicy trzech faz AQ ulega jednoetapowej, dwuelektronowej reakcji redukcji do AQ^{2-} , czemu towarzyszy przeniesienie kationów z roztworu wodnego do NOP. W przypadku NQ redukcja zachodzi w dwóch etapach. W pierwszym etapie NQ ulega reakcji redukcji do anionorodnika $NQ^{\cdot-}$. Utworzony anionorodnik $NQ^{\cdot-}$ jest transportowany do granicy faz: faza organiczna/faza wodna, a potencjał redukcji tego anionorodnika zależy od hydrofobowości anionu obecnego w fazie wodnej, zgodnie z tzw. efektem wysalania. Drugiemu etapowi reakcji redukcji z formy $NQ^{\cdot-}$ do NQ^{2-} towarzyszy przeniesienie kationów z fazy wodnej do NOP. Zarówno w przypadku AQ jak i NQ potencjał przejścia kationu zależy od siły jonowej związanej z obecnością różnych kationów w fazie wodnej oraz tworzeniem się par jonowych pomiędzy przenoszonym kationem z fazy wodnej oraz zredukowaną formą chinonu rozpuszczoną w NOP.

Drugi rozdział części eksperymentalnej rozprawy obejmuje badania z wykorzystaniem granicy trzech faz transportu kationów z fazy wodnej do organicznej zawierającej 7,7,8,8-tetracyanochinodimetanu (TCNQ). TCNQ to organiczny próbnik redoks, stosowany zarówno w badaniach heterogenicznego transportu elektronów jak i w badaniach przeniesienia jonów alkiloamoniowych przez granice faz: ciecz/ciecz gdzie jedną z faz stanowi faza organiczna a drugą wodna. Celem badań opisanych w tym rozdziale było sprawdzenie czy cząsteczka TCNQ może być stosowana jako próbnik redoks do badania przeniesienia kationu z fazy wodnej do organicznej w układzie TPE. W tym celu zbadałem reakcje przeniesienia różnych kationów organicznych i nieorganicznych zachodzące podczas redukcji TCNQ. Otrzymane wyniki wskazują, że reakcje redukcji TCNQ do $TCNQ^{\cdot-}$ i $TCNQ^{2-}$ skutkowały przeniesieniem zredukowanych związków do fazy wodnej, a nie tak jak zakładano pierwotnie transportem kationów do NOP. Świadczył o tym spadek wartości natężania prądu w kolejnych cyklach pomiarowych oraz brak zmiany wartości potencjału przejścia dla różnych kationów obecnych w fazie wodnej. Ponadto zauważyłem, że potencjał reakcji redukcji TCNQ do $TCNQ^{\cdot-}$ zmieniał się zależnie od hydrofobowości anionu obecnego w fazie wodnej, co związane było z tzw. efektem wysalania. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem że TCNQ nie jest odpowiednim próbniakiem redoks do badań w układzie typu TPE.

Trzecia część prac eksperymentalnych przedstawiona w tej rozprawie obejmuje badania na granicy trzech faz z przeniesieniem anionów. W trakcie realizacji mojej pracy doktorskiej badałem liofilowy kompleks rutenu(II) $[Ru^{II}(LR)(L)]^0$ z podstawionymi dwoma ligandami trójwartościowymi: 2,6-bis(1-(2-oktyldodekanu))benzimidazol-2-ilo)pirydyna (LR) i 2,6-bis(benzimidazol-2-ilo)pirydyna (L). Do tej pory w celu badania przeniesienia anionów w układzie z granicą trzech faz stosowano powszechnie dostępny dekametyloferrocen (DMFc) i kompleksy metali z tetrafenyloporfirydami (TPP-metal). Na podstawie przeprowadzonych prac udowodniono, że utleniona forma DMFc może przechodzić z fazy organicznej do wodnej gdy w tej ostatniej obecne są aniony hydrofilowe (Cl^-). Wykazano również, że możliwe jest oddziaływanie kompleksów TPP-metal z anionami nukleofilowymi (F^- i SCN^-), przenoszonymi z fazy wodnej do organicznej – co jest zjawiskiem niepożądanym. Niezbędne było zatem

otrzymanie nowego próbnika redoks, który posiadałby właściwości lipofilowe i jednocześnie nie oddziaływał z transportowanymi z fazy wodnej anionami. Synteza takiego związku była kolejnym celem mojej pracy doktorskiej. W trakcie zagranicznego stażu w Japonii zsyntezowałem związek kompleksowy rutenu: $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LR})(\text{L})]^0$, którego właściwości elektrochemiczne zbadałem w układzie typu TPE (elektroda GC|nitrobenzen(NB)|faza wodna). Zgodnie z oczekiwaniami reakcji utlenienia $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LR})(\text{L})]^0$ do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{LR})(\text{L})]^+$ zachodzącej w NB, towarzyszyło przeniesienie anionów z fazy wodnej do organicznej. W celu pełnego scharakteryzowania otrzymanego próbnika redoks zbadałem jak hydrofobowość oraz stężenie anionów obecnych w fazie wodnej wpływa na potencjał utleniania $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LR})(\text{L})]^0$. Należy podkreślić że zazwyczaj związki kompleksowe rutenu nie są wykorzystywane w badaniach nad przeniesieniem anionów, ponieważ w układach typu TPE utlenianie wody jest bardziej prawdopodobne niż reakcja utlenienia Ru^{II} do Ru^{III} . Jednak zsyntezowany przeze mnie związek $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LR})(\text{L})]^0$, zawiera w swojej strukturze ligandy oparte na bis(benzimidazolilo)pirydynie przez co wykazuje się nie tylko wysoką lipofilowością, ale również posiada znacznie niższy potencjał utleniania centrum metalicznego niż inne związki kompleksowe rutenu.

W ostatnim rozdziale części eksperymentalnej niniejszej rozprawy opisane są badania przeprowadzone w układach mikroprzepływowych o różnych geometriach. W układach mikroprzepływowych, granica trzech faz tworzy się między strumieniami fazy wodnej i organicznej oraz elektrodą wbudowaną w układ dzięki czemu możliwe jest badania przeniesienia jonów w warunkach hydrodynamicznych. W grupie badawczej, w której wykonywałem swoją pracę doktorską podjęliśmy się porównania dwóch układów typu TPE, pierwszy z nich oparty był na kropli i badaniach opisanych powyżej, drugi powstawał w specjalnie do tego celu przygotowanych mikroukładach. Zbadałem wpływ szybkości przepływu cieczy na rejestrowany prąd graniczny. Stworzyłem również specjalne układy z mikrokanalami w kształcie litery T, w których tylko faza wodna była ruchoma. Aby uniknąć tworzenia mikroemulsji w takim układzie oraz aby ustabilizować fazę organiczną zwiększyłem hydrofobowość mikrokanalów poprzez ich chemiczną modyfikację. Niestety nie udało się osiągnąć stabilnej granicy trzech faz, co powodowało brak powtarzalności uzyskiwanych wyników. Ponadto ani zwiększenie hydrofobowości mikrokanalów, ani wykorzystanie podłoża wykonanego z PDMS nie zapobiegło drobnym i niepożądanym mikro drganiom granicy faz.