

VILNIAUS UNIVERSITETAS

CHEMIJOS FAKULTETAS

ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Aneta Radzevič

Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

**ELEKTROCHEMINĖ B GRUPĖS VITAMINŲ JUNGINIŲ  
POLIMERIZACIJA IR GAUTŲ PLĖVELIŲ  
ELEKTROCHEMINIS CHARAKTERIZAVIMAS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

Dr. Rasa Pauliukaitė

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo  
pedagoginis vardas, vardas, pavardė)

Įvertinimas:

---

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2016

## TURINYS

ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Elektrai laidūs polimerai	5
1.1.1. Savybės ir sintezė	5
1.1.2. Taikymas	10
1.1.3. B grupės vitaminai	11
1.2. Polimero plėvelių tyrimo metodai	13
1.2.1. Elektrocheminė analizė	13
1.2.2. Mikroskopija	16
2. EKSPERIMENTINIO TYRIMO METODIKA	19
2.1. Kopolimero plėvelių nusodinimas	19
2.1.1. Elektrodo paruošimas	19
2.1.2. Tirpalų ruošimas	20
2.1.3. Elektrocheminė kopolimerizacija	20
2.2. Kopolimero plėvelių tyrimas	21
2.2.1. Ciklinė voltamperometrija	21
2.2.2. Kvadratinės bangos voltamperometrija	21
2.2.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija	22
2.2.4. Atominės jėgos mikroskopija	22
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	23
3.1. Folio rūgšties ir riboflavino elektrocheminė kopolimerizacija	23
3.2. Kopolimerų morfologijos tyrimai	26
3.3. Elektrocheminė kopolimerų analizė	29
IŠVADOS	35

SANTRAUKA	36
LITERATŪROS SĄRAŠAS	37
PRIEDAI	41

## IVADAS

Nuo sintetinių polimerų atradimo ir komercializavimo XIX-XX amžiuje jų naudojimas yra plačiai paplitęs. Plastikai yra dielektrikai, dėl ko jie tampa apsauginiais sluoksniais elektros tiekimo ir perdavimo sistemose. Šis paprastas polimerų apibūdinimas, kaip priešingybė metalams, išliko iki pat XX amžiaus pradžios. Tačiau mokslininkai Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ir Hideki Shirakawa pakeitė šį požiūrį atrasdami polimerus, kurie gali būti laidūs elektrai beveik taip pat kaip metalai. Šiai dienai tokie polimerai kartu su antros kartos elektriniais polimerais yra analizuojami chemijoje, fizikoje ir kituose medžiagų moksluose bei pritaikomi praktikoje kuriant įvairiausių elektroninius įrenginius.

(Bio)jutikliai yra vieni iš prietaisų, kuriuose yra naudojami elektrai laidūs polimerai. Šios analizinės sistemos sulaukia vis daugiau mokslininkų dėmesio dėl savo didelio jautrio, atrankumo, stabilumo, pigumo, paprasto mėginio paruošimo ir greito analizinio atsako. Šis yra fiksuojamas renkant informaciją apie sąveiką tarp (bio)jutiklio paviršiaus ir analitės tiek tiesiogiai, tiek esant mediatoriams (šiuo atveju, elektrai laidūs polimerams). Pastarieji junginiai gali būti tirpale arba ant (bio)jutiklio paviršiaus.

Norint užtikrinti arba padidinti sukonstruotos analizinės sistemos stabilumą, jautrį ir paprastumą, svarbu tinkamai mediatoriumi padengti paviršių t.y. pasirinkti ir optimizuoti nusodinimo procesą, įvertinti morfologiją bei tiriamojo metodo parametrus, kurie gali priklausyti nuo mediatoriaus formavimo sąlygų.

Magistrinio darbo metu elektrai laidūs kopolimerai yra formuojami ant elektrodo paviršiaus, o gautos plėvelės yra tiriamos keliais skirtingais metodais. Šie kopolimerai gali būti pritaikomi konstruojant (bio)jutiklius. Panašaus pobūdžio eksperimentus galima rasti 31-35 šaltiniuose.

**Tikslas:** Optimizuoti stabilaus poli(folio rūgšties)-poliriboflavino kopolimero nusodinimo ant stikliškosios anglies sąlygas.

### **Uždaviniai:**

1. Nusodinti skirtingus poli(folio rūgšties)-poliriboflavino kopolimerus ant stikliškosios anglies elektrodo keičiant kopolimerizacijos tirpalo pH ir monomerų santykį.
2. Įvertinti visų kopolimerų morfologiją bei elektrocheminius parametrus.

**Tyrimo objektas:** elektrai laidūs polimerai, elektrocheminė polimerizacija, B grupės vitaminai.

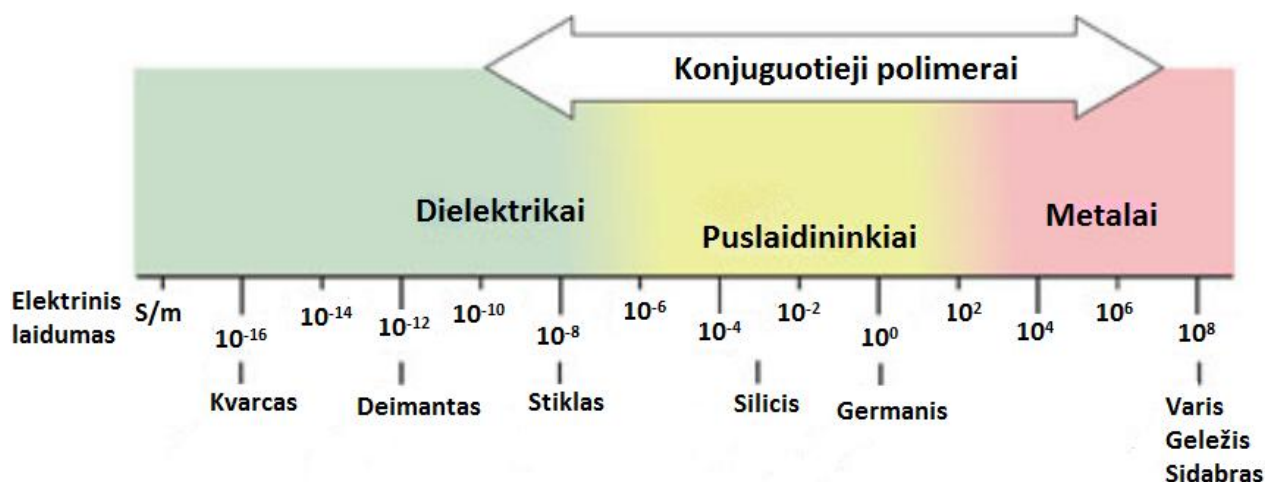
# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Elektrai laidūs polimerai

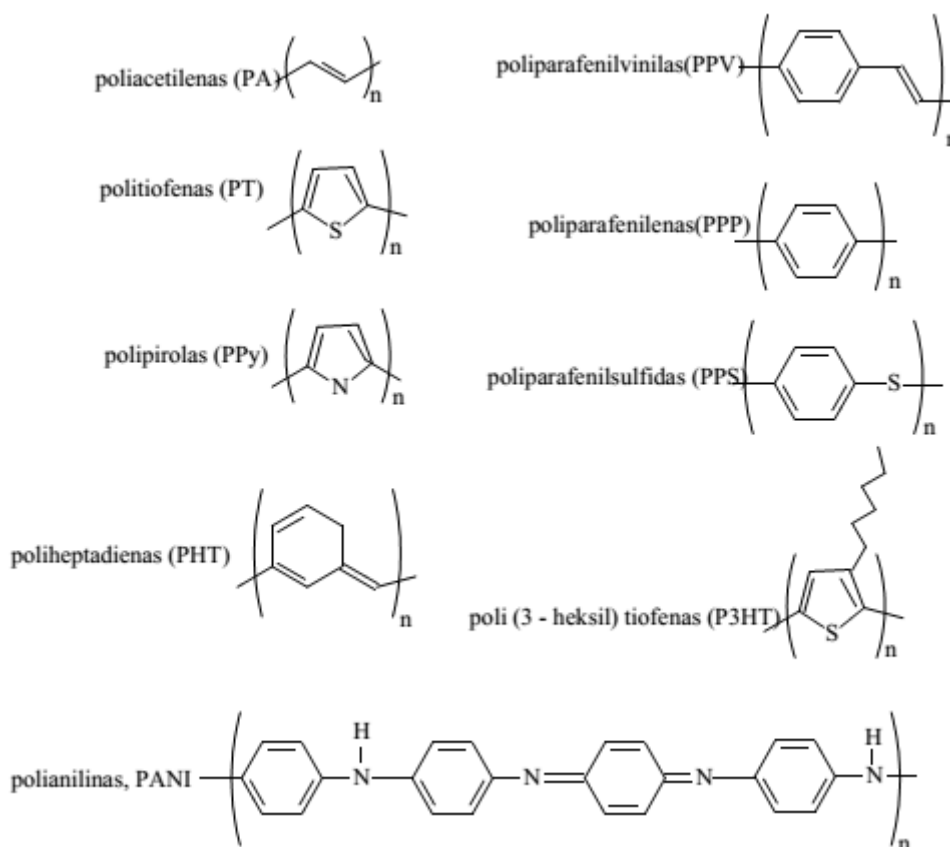
Elektrai laidžių polimerų (angl. *electronically conducting polymers*, toliau - ECP) atradimo epocha prasidėjo nuo poliacetileno sintezės 1958 m. Tuo metu Giulio Natta gautas produktas buvo netvarkios struktūros juodi, šviesai jautrūs, netirpūs milteliai. 1974 m. Hideki Shirakawa su kolegomis adaptavo Ziegler-Natta polimerizaciją (Nobelio premija chemijoje 1966 m.) aiškiai apibrėžtoms poliacetileno plėvelėms gauti. Visgi *cis*- ir *trans*- konformacijų poliacetileno elektrinis laidumas buvo išties nedidelis: vos  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  S·m<sup>-1</sup> ir  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  S·m<sup>-1</sup>, atitinkamai. Pradėjus bedradarbiavimą su mokslininkais Alan J. Heeger ir Alan G. MacDiarmid, kurie tyrinėjo kito polimero -poli(sieros nitrido)- savybes, paaiškėjo, jog modifikavus poliacetileną jodu ar kitu halogenu gauto *cis*- ir *trans*- konformacijų polimero elektrinis laidumas padidėja net  $10^{11}$  ir  $10^9$  kartų, atitinkamai. Toks laidumas (apie  $10^5$  S·m<sup>-1</sup>) beveik prilygsta vario, geležies ir sidabro metalų laidumui ( $10^8$  S·m<sup>-1</sup>). Po 1977 m., kai buvo paskelbti keli Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ir Hideki Shirakawa bendri darbai, prasidėjo intensyvūs polipirolo, politiofeno, polianilino ir kitų polimerų tyrinėjimai, o 2000 metais šie mokslininkai buvo apdovanoti Nobelio premija chemijos srityje. [1]

### 1.1.1. Savybės ir sintezė

**Savybės.** Elektrai laidūs polimerai arba konjuguotieji polimerai – nauja organinių medžiagų klasė. Polimero karkasas yra sudarytas iš ilgų konjuguotų dvigubų jungčių grandinių, kuriose būna keli šimtai monomero molekulių. Būtent dėl anglies atomo sp<sup>2</sup> hibridizacijos ir krūvio delokalizacijos išilgai π-π konjuguotos struktūros ECP pasižymi elektroninėmis savybėmis, kurios yra artimos gamtoje egzistuojantiems metalams ir puslaidininkiams (1 pav.). Tokiomis savybėmis dažniausiai pasižymi polienai ir poliaromatiniai junginiai, tačiau praktiniams tikslams dažniausiai yra naudojami poliacetilenas, poliheterocikliniai ir poliaminoaromatiniai junginiai (2 pav.) dėl gero jų laidumo, stabilumo ir kitų unikalių savybių. Konjuguotojo polimero mechanines, chemines ir fotoelektrines savybes nulemia kiti faktoriai, tokie kaip: laisvų ryšių tarpusavio sąveikos ilgis, sąveikos tarp gretimų polimerinių grandinių stiprumas, grandinių netvarkingas išsidėstymas erdvėje ir pakaitų cheminės bei fizikinės savybės. [1-6]



1 pav. Elektrai laidžių polimerų laidumų palyginimas su dielektrikų, puslaidininkių ir metalų laidumais [1]

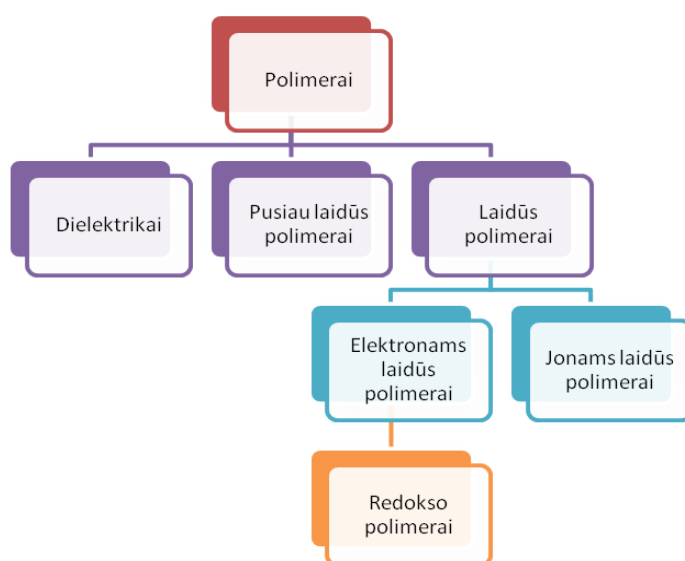


2 pav. Kai kurių elektrai laidžių polimerų molekulinės struktūros [7]

ECP savybės priklauso nuo:

- kokio ilgio polimerinės grandinės sudaro polimero sluoksnį (polimerizacijos laipsnio);
- kaip buvo susintetintas elektrai laidus polimeras;
- kokiais pakaitais modifikuoti monomerai buvo polimerinami;
- kokiomis medžiagomis buvo legiruoti polimerai polimerizacijos metu. [4-5, 7]

Polimerų, kaip ir kitų laidininkų, elektroninės savybės priklauso nuo savitojo elektrinio laidumo ( $\gamma$ ), kuris yra tiesiogiai proporcingas medžiaga tekančios elektros srovės stipriui ( $I$ ) ir netiesiogiai proporcingas elektrinio lauko stipriui ( $E$ ). Pagal  $\gamma$  vertę polimerai yra skirstomi į dielektrikus, pusiau laidžius ir laidžius polimerus (angl. *conductive polymers*, toliau - CP). Pastarieji dar skirstomi į elektronams (ECP) ir jonams (angl. *ion conducting polymers*, ICP) laidžius polimerus. Kaip jau minėta anksčiau CP laidumą elektronams apsprendžia konjuguota struktūra, o CP laidumą jonams apsprendžia sudėtyje esančios jonogeninės grupės, kurios disocijuoja polimerui išbrinkus arba ištirpus poliniuose tirpikliuose. Kaip atskira grupė išskiriami redokso polimerai, kuriuose elektronas yra pernešamas vykstant oksidacijos-redukcijos reakcijoms tarp kaimyninių polimero grandinės fragmentų. Klasifikacija pateikta 3 paveiksle. [1, 4-5, 7-8]



3 pav. Polimerų klasifikacija

**Sintezė.** Skirtingai nuo laidininkų ir puslaidininkų, ECP yra gaunami tik dirbtiniais būdais: cheminiais arba elektrocheminiais. Vienu atveju polimerinės grandinės augimą inicijuoja cheminiai reagentai (dažniausiai oksidatoriai), o kitu – elektrodais tekanti elektros srovė. [4]

Cheminės polimerizacijos metu oksidatoriai (amonio peroksodisulfatas, geležies jonai, permanganato ar bichromato anijonai arba vandenilio peroksidas) oksiduoja monomerus susidarant chemiškai aktyviems monomerų katijon-radikalams, kurie reaguoja su kitomis monomero molekulėmis sudarydami oligomerus ar netirpius polimerus tiek tirpale, tiek ant įvairių medžiagų paviršiaus. Visgi ši sintezė yra sudėtinga, gauti ploną polimero plėvelę yra sunku, ne visuomet patogiu modifikuoti *mikro-* ar *nano-* matmenų paviršius ir gaminant polimero *nano-* ar/ir *bio-*struktūras naudojami reagentai nėra ekologiški [2]. Šiuos iššūkius išsprendžia elektrocheminė (ko)polimerizacija. [9]

Elektrocheminis padengimas tampa vis populiariesnis nei cheminis, nes:

- jis yra greitesnis ir paprastesnis, nes nereikalingi papildomi oksiduojantys agentai, emulsikliai, katalizatoriai ar kiti priedai;
- elektrocheminei polimerizacijai tirpalai gali būti naudojami pakartotinai;
- sintezė leidžia gauti švarų produktą;
- sintezės metu galima lengvai kontroliuoti polimerinės plėvelės savybes ir storį keičiant polimerizacijos sąlygas;
- reakcijos produktas yra plėvelė, lokalizuota ant elektrodo paviršiaus, elektriškai aktyvi ir pralaidi. [5, 10]

Priešingai nei cheminė ECP sintezė, elektrocheminė polimerizacija gali būti vykdoma tik ant laidžių paviršių, tokių kaip metalai ar anglinės medžiagos. Dėl gana aukšto monomero oksidacijos potencialo dauguma metalų arba ištirpsta, arba suformuoja nelaidžius ar/ir mažai laidžius sluoksnius. Todėl elektropolimerizacijai yra naudojami inertiniai elektrodai: Pt, Au, anglinės medžiagos, indžio alavo oksidas ir kiti. [4-5, 10-12]

Elektrocheminė polimerizacija vyksta monomerų tirpale ant darbinio elektrodo taikant vieną iš elektrocheminių metodų: galvanostatinį, potenciostatinį ar potenciodinaminį [2, 4, 10-15]. Nors kiekvieno monomero polimerizacijos mechanizmas yra skirtingas, tačiau žinoma, jog iš pradžių įvyksta monomero oksidacija elektrodo paviršiuje susidarant katijon-radikalui. Jis gali nulemti tolimesnę elektropolimerizacijos eigą. Jeigu šis radikalas yra per daug reaktyvus, jis gali jungtis prie kito monomero skirtingų pozicijų. Jeigu katijon-radikalas yra per daug stabilus, monomeras gali difunduoti nuo elektrodo paviršiaus prieš jam toliau reaguojant su kitais monomerais ir polimerinė plėvelė nebus nusodinama. Polimero augimas vyksta, kai katijon-radikalai reaguoja su kitais monomerais ar katijon-radikalais sudarydami dimerus. Šie gali vėl oksiduotis ir reaguoti su kita oksiduota grupe suformuodami trimerus, tetramerus ir t.t. Procesas tęsiamas tol, kol ant elektrodo paviršiaus suformuojama netirpi polimerinė plėvelė. [3]

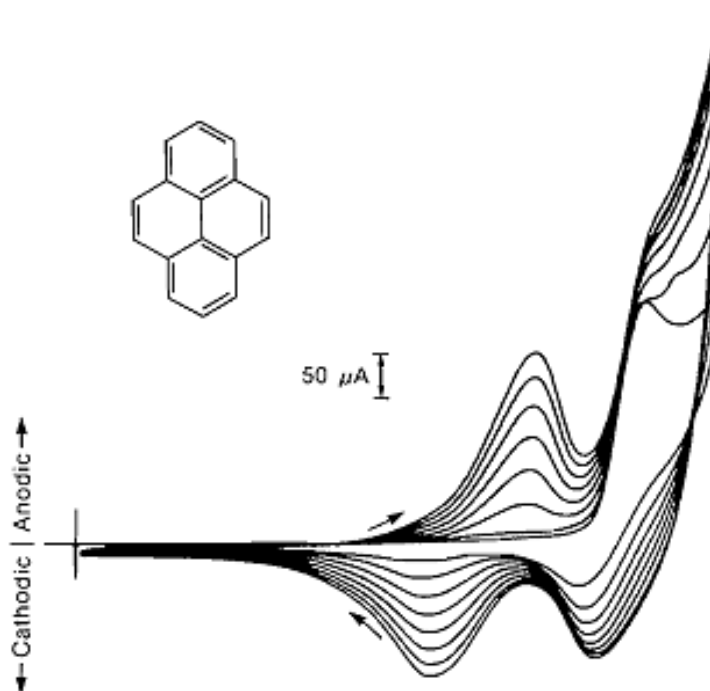
Galvanostatinės polimerizacijos metu sistemoje visą laiką yra palaikoma pastovi srovė ir yra registruojama potencialo priklausomybė nuo laiko. Jeigu reakcijos metu potencialas pradeda smarkiai didėti, polimeras gali degraduoti, reaguoti su tirpikliu arba priemaisomis. Taip pat, jeigu elektrocheminėje celėje yra mažai monomero arba darbinio elektrodo plotas yra per didelis, gali vykti pašalinės reakcijos. Dėl šios priežasties galvanostatiniumi metodu nusodintų ECP laidumas, morfologija ir kokybiškumas yra prastesni palyginus su kitais metodais. [2, 11-13, 15]

Potenciostatinė polimerizacija vykdoma esant pastoviam teigiamam potencialui (oksidacinė polimeriacija) ir yra registruojama srovės priklausomybė nuo laiko. Polimerizacijos inicijavimui reikalingas gana aukštas potencialas, tačiau taip pat pakankamai žemas, jog būtų išvengta pašalinių reakcijų. Skirtingai negu galvanostatinis nusodinimas, elektropolimerizacija esant pastoviam



potencialui leidžia lengviau valdyti reakcijos mechanizmą, tačiau sunku kontroliuoti polimerinės plėvelės storį. [2, 11-13, 15]

Potenciodinaminis metodas remiasi ciklinės voltamperometrijos metodu (žr. 1.2.1. poskyrį) taikymu. Poliarizuojant elektrodą anodine kryptimi registruojamas srovės stiprio atsakas, kuris nusako monomero arba polimero oksidaciją (4 pav.). Susidarę katijon-radikalai ant elektrodo paviršiaus yra linkę labiau susiporuoti negu redukuotis skleidžiant potencialą katodine kryptimi. Todėl polimeras ant elektrodo auga, o oksidacijos ir redukcijos srovės atsakas didėja. Po kelių ar keliolikos skenavimų srovės kitimas su kiekvienu ciklu gali ilginiui sumažėti. Tai rodo, jog monomero oksidacija ir nusodintas polimero kiekis ant elektrodo sumažėja. Visgi polimerinės plėvelės storis priklauso nuo skenavimo ciklų skaičiaus. Kuo jis didesnis, tuo storesnė polimero plėvelė bus nusodinta. [2, 11-13, 15]



4 pav. Pireno elektrocheminė polimerizacija [3]

Svarbiausi parametrai, kurie įtakoja ECP sluoksnių formavimąsi yra:

- elektrocheminis polimerizacijos metodas;
- polimerizacijoje dalyvaujančių monomerų koncentracija;
- polimerizacijos sąlygos (potencialas, srovės stipris, laikas ir t.t.);
- temperatūra;
- tirpiklis (foninis elektrolito tirpalas). [2, 4-5, 11-13]

### 1.1.2. Taikymas

Elektrai laidūs polimerai yra taikomi ne tik buityje, bet ir daugelyje mokslo ir aukštųjų technologijų srityse. Pradėjus kontroliuoti polimero laidumą pridėdant priemaišų, atsirado galimybė susintetinti polimerus, kurie elektriniu laidumu nenusileidžia net metalams, ir juos naudoti elektronikoje ir technikoje t.y. korozijos inhibitoriuose, antistatinėse dangose, išmaniuosiuose ekranuose, *foto-* ir daugkartinio naudojimo galvaniniuose elementuose, elektromagnetiniuose ekranuose, nepastebimų lėktuvų padengimui ir panašiai [1, 4, 6, 13]. Konjuguotų polimerų elektrocheminis aktyvumas leidžia naudoti juos lazerių, kondensatorių, kuro elementų gamyboje bei konstruoti polimerines, netgi saulės baterijas [4, 13, 16]. Dar platesnes ECP panaudojimo perspektyvas atvėrė sukurti polimerai, pasižymintys *n-* ir *p-* tipo puslaidininkių savybėmis. Taip sukurti ant lankstaus pagrindo polimeriniai, šviesą emituojantys diodai bei lauko tranzistoriai [4, 13]. Kadangi ECP gali būti lengvai integruojami į elektroninius prietaisus, jie dažnai naudojami (bio)jutiškuose kaip chemiškai jautrūs komponentai, taip pat naudojami vaistų transportavimo sistemose, kuriant „dirbtinius raumenis“. Šis pritaikymas apima klinikinę diagnostiką (žr. 1 priedą), aplinkos monitoringą (žr. 2 priedą), maisto pramonę ir biotechnologijas [2, 4, 10, 13, 17].

Biojutiklis yra analitinis prietaisas, sudarytas iš jautriojo biologinės kilmės elemento ir signalo keitiklio. Jutiklis yra toks pat analitinis įrenginys tik sistemoje nėra biologinės kilmės elemento. Jo paskirtis yra atpažinti substrato (tiriamosios medžiagos) koncentraciją ar aktyvumą, o signalo keitiklio - jautriojo elemento sugeneruotą signalą paversti į praktiškesnę jo formą (dažniausiai elektrinę). Signalo konversija gali vykti elektrocheminiu, optiniu ar masės variacijos būdu.

Elektrocheminiai (bio)jutiškiai yra vieni iš plačiai kuriamų ir tobulinamų analizinių prietaisų, kuriuose pritaikomi ECP. Juose konjuguotieji polimerai naudojami kaip elektronų pernešėjai t.y. mediatoriai (angl. *mediator*, toliau – M), kurie užtikrina greitą elektronų pernašą nuo substrato aktyvaus centro prie elektrodo paviršiaus. Biojutišklyje substrato oksidacijos metu fermento kofaktorius (E) yra redukuojamas ir elektronai yra perduodami tarpininkui (M), kuris atiduoda elektronus elektrodui ir tokiu būdu yra registruojama srovė (žr. 3 priedo A). Jutiklio atveju substrato oksidacijos metu M yra redukuojamas ir elektronai yra tiesiogiai perduodami elektrodui (žr. 3 priedo B). [4, 18]

Idealaus mediatoriaus savybės:

- mažai tirpus tiriamojoje aplinkoje;
- mažas redokso potencialas ir jo nepriklausymas nuo terpės pH;
- greita ir grįžtama elektrocheminė reakcija;
- oksiduota ir redukuota formos turi būti stabilios;
- redukuota forma neturi reaguoti su deguonimi;

- netoksiškas;
- neturi dalyvauti pašaliniuose procesuose. [4, 18-19]

Elektrai laidūs polimerai (bio)jutiškiuose naudojami ne tik elektronų pernašos pagreitinimui, bet ir padidinti analizinės sistemos jautrį, universalumą, stabilumą, atsikartojamumą, pagerinti biosuderinamumą ir pan. ECP taip pat naudojami kaip tinkama matrica biologiškai aktyvaus komponento imobilizacijai. [10]

### 1.1.3. B grupės vitaminai

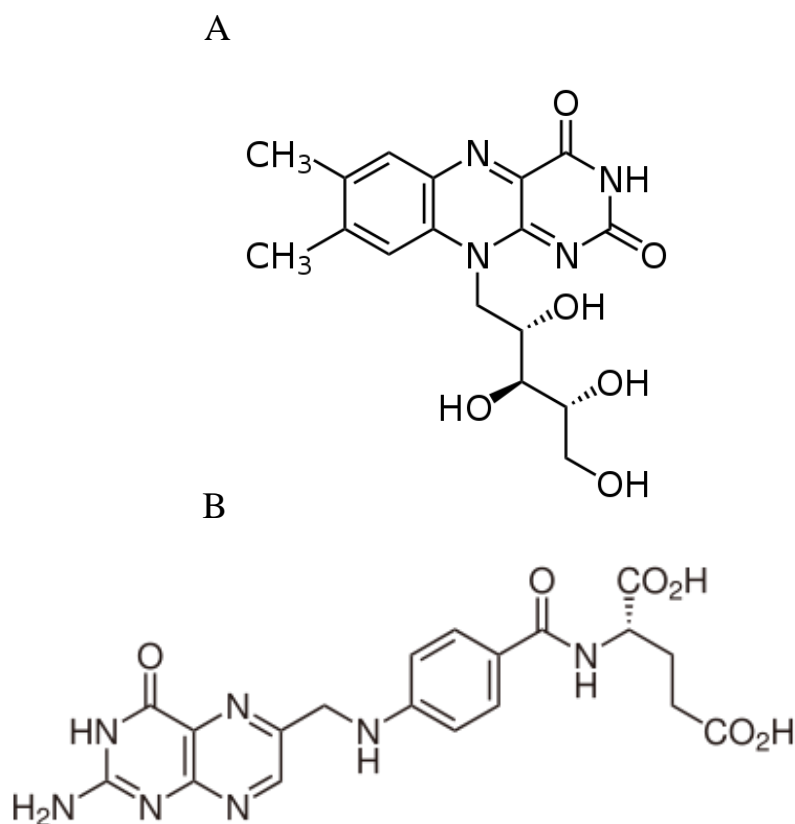
Vitaminai – smulkiamolekuliniai organiniai junginiai, kurių žmogaus organizmas visiškai negamina arba pernelyg mažais kiekiais, todėl jie turi būti gaunami su maistu. B grupės vitaminai yra viena iš vitaminų grupių, kurie yra ne tik randami tame pačiame maiste, bet ir dalyvauja kartu metabolizmo procesuose. Visi B grupės vitaminai yra tirpūs vandenyje, todėl jų atsargos turi būti papildomos kiekvieną dieną, o perteklius pašalinamas su šlapimu.

Riboflavinai (angl. *riboflavin*, toliau – RF, Vit. B<sub>2</sub>) (5 pav. A) – antrasis B grupės vitaminų atstovas, atrastas 1926 m. mokslininkų D. T. Smith ir E. G. Hendrick. Vitamino B<sub>2</sub> vaidmuo organizme yra išties svarbus: jis yra flavino adenindinukleotido (FAD) ir flavino mononukleotido (FMN) kofermentų sudedamoji dalis; skatina glikogeno susidarymą kepenyse; turi įtakos augimui (baltymų apykaitai); svarbus susidarant purinui, apsaugant regėjimo tinklainę nuo ultravioletinių spindulių pertekliaus; palaiko normalias odos ir gleivinių funkcijas; veikia riebalų pasisavinimą ir sintezę; svarbus raudonųjų kraujo kūnelių formavimuisi, kaulų čiulpų funkcijai, antikūnių gamybai; būtinas norint išlaikyti sveiką odą, nagus, plaukus. Trūkumas sukelia odos pažeidimus (ariboflavinozė), nuovargį, neveiklumą, gerklės ir akių perštėjimą. RF šaltiniai: pieno produktai, mėsa, grūdai, daržovės. [20-22]

Folio rūgštis (angl. *folic acid*, toliau – FA, Vit. B<sub>9</sub>) (5 pav. B) – devintasis B grupės vitaminų atstovas, atrastas 1933 m. mokslininkės L. Wills. Vitaminas B<sub>9</sub> dalyvauja nukleo- ir amino- rūgščių metabolizme; svarbus fosfolipidų sintezėje, augimo ir vystymosi procesams; taip pat dalyvauja ląstelių dalijimosi ir atsinaujinimo procesuose; kartu su vitaminu B<sub>12</sub> folio rūgštis reikalinga raudonųjų kraujo kūnelių brendimui kaulų čiulpuose. Trūkumas sukelia anemiją, leukemiją, skrandžio ir virškinimo sutrikimus. Perteklius neigiamai veikia motinos vaisių nėštumo metu, slopina vitamino B<sub>12</sub> trūkumo simptomus. FA šaltiniai: žalios daržovės, apelsinai, riešutai, ankštinės daržovės, nesmulkinti grūdai, pienas, mėsa. [20-21, 23]

Dėl abiejų vitaminų svarbaus vaidmens organizmo augimo ir vystymosi procesuose, jie yra nustatomi kaip analitės žmogaus skysčiuose ir maisto produktuose [24-26]. Tačiau literatūroje yra aprašoma, jog B grupės vitaminai gali būti panaudojami kaip (bio)jutiškių komponentai kitoms

analitėms nustatyti. Yra aprašyta atvejų, kuomet RF yra absorbuotas [27-28], o FA yra kovalentiškai prijungiamas [29-30] prie modifikuoto elektrodo. Visgi neseniai pastebėta, kad galima kitokiu būdu gauti riboflavino ir folio rūgšties sluoksnį analiziniuose įrenginiuose. Pagal chemines struktūras, pateiktas 5 paveiksle, matyti, jog vitaminai B<sub>2</sub> ir B<sub>9</sub> priklauso heterociklinių junginių grupei (azoto, sieros, deguonies turintys junginiai), kurie yra tirpūs vandenyje ir elektrochemiškai aktyvūs. Dėl delokalizuotų elektronų suteikto elektrocheminio aktyvumo šiuos vitaminus galima elektrochemiškai polimerizuoti ir tokiu būdu gauti elektrai laidaus polimero sluoksnį ant elektrodo paviršiaus [31-35]. Kaip jau buvo minėta 1.1.2. skyrelyje, elektrocheminės sintezės metu susintetinti ECP yra naudojami (bio)jutiškiuose kaip mediatoriai ar/ir imobilizacijos matrica.



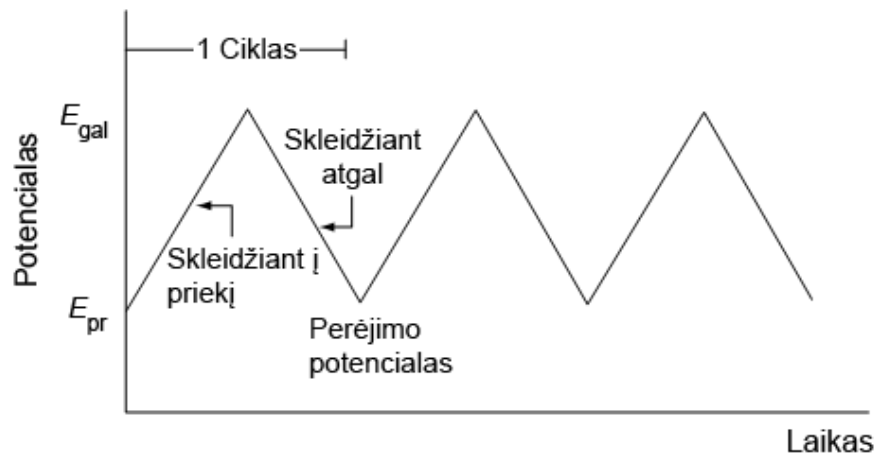
5 pav. Riboflavino (A) ir folio rūgšties (B) cheminės struktūros [20]

Šio magistrinio darbo metu iš pradžių, pagal literatūroje aprašytus 33 ir 35 šaltinių eksperimentus, atskirai yra nusodinama stabili poliriboflavino (angl. *polyriboflavin*, toliau – PRF) ir poli(folio rūgšties) (angl. *poly(folic acid)*, toliau - PFA) plėvelė ant stikliškosios anglies elektrodo (angl. *glassy carbon electrode*, toliau – GCE). Tuomet keičiant foninio tirpalo pH ir FA bei RF monomerų koncentracijų santykį elektrocheminės polimerizacijos potenciodinaminiu metodu ant paties elektrodo yra nusodinami skirtingi PFA-PRF kopolimerai. Gautos plėvelės yra tiriamos keliais elektrocheminiais metodais, o optiniams tyrimo metodams kopolimerai yra nusodinami ant ypatingai tvarkaus pirolitinio grafito (angl. *highly ordered pyrolytic graphite*, toliau – HOPG).

## 1.2. Polimero plėvelių tyrimo metodai

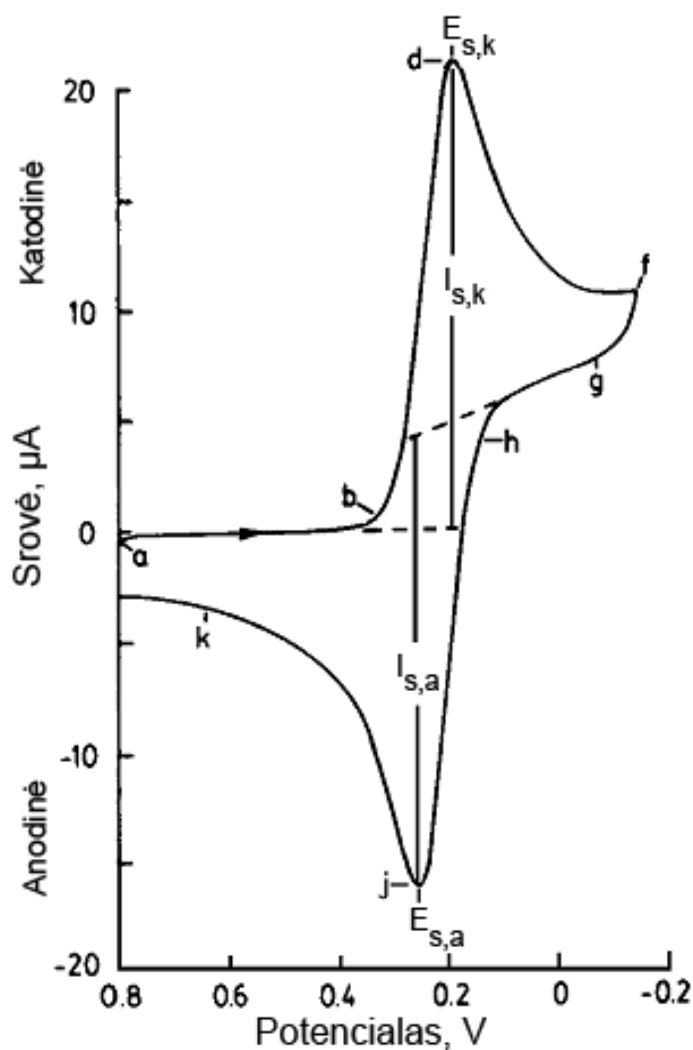
### 1.2.1. Elektrocheminė analizė

**Ciklinė voltamperometrija** (angl. *cyclic voltammetry*, toliau – CV) yra plačiai pritaikomas elektrocheminis analizės metodas. Jis naudojamas dažniau kokybiniam nei kiekybiniam elektrocheminės sistemos įvertinimui. Atliekant analizę tiriamasis-darbinis elektrodas yra poliarizuojamas t.y. tolygiu greičiu skleidžiamas potencialas nuo pradinio ( $E_{pr}$ ) iki galutinio ( $E_{gal}$ ), o po to atgal. Toks potencialo skleidimas yra trikampio formos (6 pav.) ir atitinka 1 ciklą. Analizės rezultatų interpretacijai ir išvadų sudarymui yra naudojamas dalinis, pilnas arba daugiau ciklų. Iš ciklinės voltamperogramos (angl. *cyclic voltammograms*, toliau – CVs) (darbinio elektrodo srovės stiprio priklausomybė nuo suteikiamo potencialo) galime spręsti apie vykstančius oksidacijos-redukcijos procesus, jų grįžtamumą, oksidacijos-redukcijos smailių padėčių potencialus, būdingus konkrečiai medžiagai, krūvių pernašos procesus, medžiagos kiekį ant elektrodo paviršiaus ir t.t.



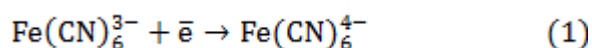
6 pav. Potencialo kitimas laike ciklinėje voltamperometrijoje [36]

Darbiniam elektrodai suteikiami poliarizacijos impulsai tiesiškai keičiasi iš pradžių katodine, po to anodine kryptimi arba atvirkščiai. Grįžtamojo vyksmo metu medžiaga, kuri redukuojasi per katodinę poliarizaciją, dėl spartaus potencialo kitimo nespėja pasišalinti nuo elektrodo paviršiaus iš difuzijos sluoksnio, todėl vėl oksiduojasi kitoje ciklo pusėje, skleidžiant potencialą nuo galutinio link pradinio. Gaunamos dvi skirtingo poliškumo srovės smailės (7 pav.). Priklausomai nuo vykstančių procesų tiriamojoje sistemoje kreivės įgauna kitokias formas.



7 pav. Grįžtamojo vyksmo ciklinė voltamperograma:  $c(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , elektrolitas –  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KNO}_3$ ;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , palyginamasis elektrodas – sotusis kalomelio elektrodas [36]

Ši voltamperograma rodo tipinę  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  redokso poros grįžtamąją reakciją ant darbinio elektrodo. Pradedant skleisti potencialą (taškas *a*) nuo 0,8 V srovė nekinta iki taško *b*, po kurio elektrodas tampa pakankamai stiprus reduktorius, kuris gali redukuoti  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  kompleksą (1 lygtis).



Jo koncentracija greitai mažėja elektrodo paviršiuje, todėl katodinė srovė padidėja. Ji didėja iki taško *d*, kur  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  koncentracija elektrodo paviršiuje tampa žemiausia, o voltamperogramoje atsiranda smailė. Srovė pradeda mažėti (nuo taško *d* iki *g*), nes tirpale prie elektrodo dar yra  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  jonų, kurie pradeda konkuruoti su  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  jonais dėl padėties ant elektrodo paviršiaus. Kai pasiekiami -0,15 V įtampa (taškas *f*), potencialas skleidžiamas priešinga kryptimi.

Visgi potencialas vis dar pakankamai neigiamas, kad redukuotų  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  jonus, todėl katodinė srovė vis dar dominuoja tirpale, net kai potencialas skleidžiamas teigiama kryptimi. Kai elektrodas tampa pakankamai stiprus oksidatorius, jis oksiduoja šalia esančius  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  jonus. Tai sukelia anodinės srovės atsiradimą. Ji kyla iki tol (nuo taško  $h$  iki  $k$ ), kol  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  jonų koncentracija ant elektrodo paviršiaus sumažėja. Toliau tirpale srovė mažėja, kol visi  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  jonai prie elektrodo oksiduojasi iki  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , ir pasiekia pradinį 0,8 V potencialą.

Svarbūs CV parametrai yra smailių potencialai ( $E_{s,k}$  ir  $E_{s,a}$ ) ir atitinkamai katodinių ir anodinių smailių srovės stipriai ( $I_{s,k}$  ir  $I_{s,a}$ ). Jeigu elektronų perdavos procesas yra greitas palyginus su kitais procesais (kaip difuzija), teigiama, jog reakcija yra elektrochemiškai grįžtama, o jų katodinių ir anodinių smailių potencialų skirtumas ( $\Delta E_p$ ) bus lygus:

$$\Delta E_p = |E_{s,a} - E_{s,k}| = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F}, \quad (2)$$

čia  $R$  – molinė dujų konstanta ( $8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  – temperatūra (K),  $n$  – elektronų skaičius, dalyvaujantis redokso procese,  $F$  – Faradėjaus konstanta ( $96485,3328 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Esant grįžtamai redokso reakcijai  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ir dalyvaujant  $n$  elektronams, potencialų skirtumas  $\Delta E_p$  bus lygus  $0,0592 \text{ V} \cdot n^{-1}$  arba  $59 \text{ mV}$  vienam elektronui. Praktikoje šią reikšmę pasiekti sunku, dėl pavyzdžiui celės varžos. Kuomet reakcija yra pusiau grįžtama, tuomet  $\Delta E_p$  siekia  $100 \text{ mV}$ , o negrįžtamos reakcijos atveju  $\Delta E_p$  didesnis negu  $100 \text{ mV}$ . Esant aukštam potencialo skleidimo greičiui, elektronų perdava yra daug didesnė t.y.  $\Delta E_p > 0,0592 \text{ V} \cdot n^{-1}$ .

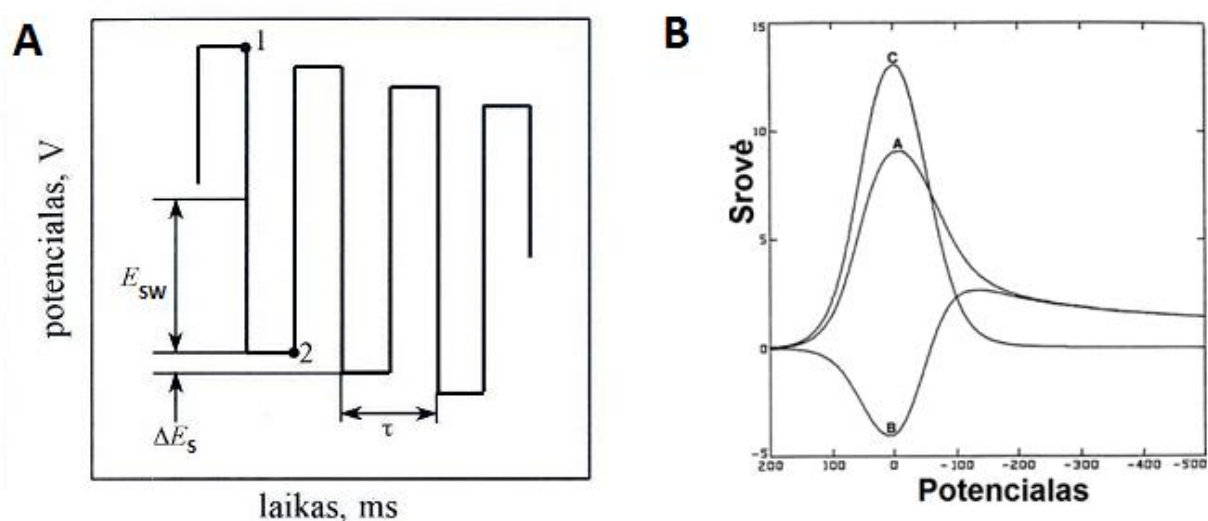
Kitas svarbus parametras yra elektrodo elektroaktyvus paviršiaus plotas. Pagal Randles-Ševčik'o lygtį (3 lygtis), kurioje srovės stipris tiesiogiai proporcingas koncentracijai ir skleidimo greičiui, galima įvertinti elektrodo elektroaktyvų paviršiaus plotą, jeigu elektrocheminis procesas yra kontroliuojamas difuzijos, o sistema yra elektrochemiškai grįžtama. Šis parametras suteikia informacijos apie elektrocheminės sistemos tikrąjį plotą.

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot \sqrt[3]{n^2} \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{d} \cdot A \cdot c, \quad (3)$$

čia  $I_p$  – redokso smailės srovės stipris (A),  $n$  – elektronų skaičius, dalyvaujantis redokso procese,  $v$  – potencialo skleidimo greitis ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $d$  – elektroaktyvios medžiagos difuzijos koeficientas ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $A$  – elektrodo elektroaktyvus paviršiaus plotas ( $\text{cm}^2$ ),  $c$  – elektroaktyvios medžiagos koncentracija ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). [36, 38]

**Kvadratinės bangos voltamperometrija** (angl. *square-wave voltammetry*, toliau – SWV) yra impulsinės voltamperometrijos rūšis. Šis metodas taikomas norint sužinoti tikslesnes potencialų

vertes, kuriose vyksta elektrocheminės reakcijos, kiek elektronų dalyvauja jose, kokie procesai kontroliuoja šias reakcijas t.y. elektrodų mechanizmų tyrimuose. Analizė atliekama tiriamajam darbiniam elektrodai suteikiant potencialą, kuris formuojamas sumuojant laiptinės formos potencialo sklaidimą su kvadratinės bangos kintamąja įtampa, kurios periodas ( $\tau$ ) yra lygus potencialo laiptelio trukmei (8 pav. A). Kintamosios įtampos dažnis gali siekti kelis šimtus hercų, o amplitudė paprastai parenkama iš 10-100 mV intervalo. Kvadratinės bangos voltamperograma (angl. *square-wave voltammograms*, toliau – SWVs) tai srovių skirtumo, tarp anodine ir katodine kryptimis sklindančių impulsų pabaigoje, priklausomybė nuo sklaidžiamo potencialo (8 pav. B). [37-38]



8 pav. (A) Kvadratinės bangos voltamperometrijos įtampos signalo forma:  $E_{SW}$  – kvadratinės bangos amplitudė,  $\Delta E_s$  - įtampos laiptelio aukštis,  $\tau$  – periodas, 1,2 – srovės matavimo taškai [37]. (B) Grįžtamosios reakcijos kvadratinės bangos voltamperogramos: A – anodinė srovė, B – katodinė srovė, C – anodinės ir katodinės srovių skirtumas [38]

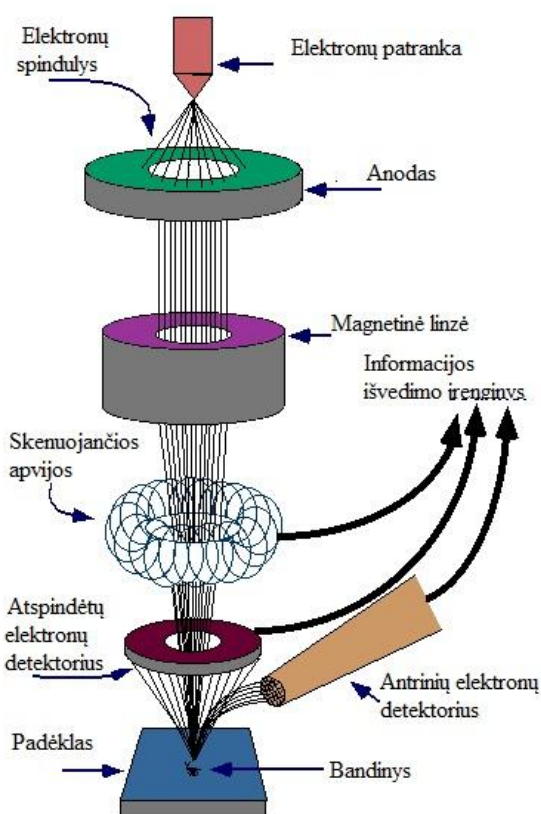
### 1.2.2. Mikroskopija

Mikroskopija – tai mažų objektų tyrimo mokslas. Mikroskopas (iš graikų *mikrós*: mažas; *skopein*: stebėti) yra optinis prietaisas, skirtas plika akim neįžiūrimų objektų arba jų struktūros detalių vaizdui gauti.

**Skenuojantis elektronų mikroskopas** (angl. *scanning electron microscope*, toliau - SEM) leidžia analizuoti *mikro*- ar *nano*- metrinio dydžio bandinius su aukšta skiriamąja geba. Didinimas yra nuo 10 iki 500 000 kartų. Pats metodas naudojamas tik laidžių ir puslaidininkinių paviršių struktūros ir morfologijos tyrimams, tuo tarpu dielektrinių medžiagų analizė gali būti atlikta tik specialiai paruošus bandinius t.y. turi būti padengti plonu laidininko sluoksniu.



SEM veikimo schema pavaizduota 9 paveiksle. Vakuume yra generuojamas pirminių elektronų pluoštelis, kuris gaunamas elektroninėje patrankoje. Joje pirminiai elektronai yra emituojami iš katodo. Tam yra naudojami įvairių tipų katodai. Veikiamas anodo elektronų pluoštelis sklinda vertikaliai išilgai mikroskopo kolonos, praeina pro elektromagnetines linzes, kurios fokusuoja ir nukreipia spindulį į tiriamą pavyzdėlį. Detektoriai surenka antrinius arba atspindėtus elektronus ir keičia juos į signalą, tinkamą vaizdui suformuoti. Pirmasis detektorius, dar vadinamas antrinių elektronų detektoriumi, reaguoja į elektronus, emituotus iš tiriamo bandinio, kai pastarasis sąveikauja su pirminių elektronų pluoštelio. Antriniai elektronai patenka į detektorių, kuris registruoja jų energijas ir emisijos kampus. Taip suformuojamas vaizdas. Antrasis detektorius yra pirminių arba išsklaidytų elektronų detektorius. Jis registruoja pirminius elektronus, kurie atsispindi nuo tiriamo objekto, ir pagal sklaidos kampus suformuoja vaizdą. [39]



9 pav. SEM veikimo schema [39]

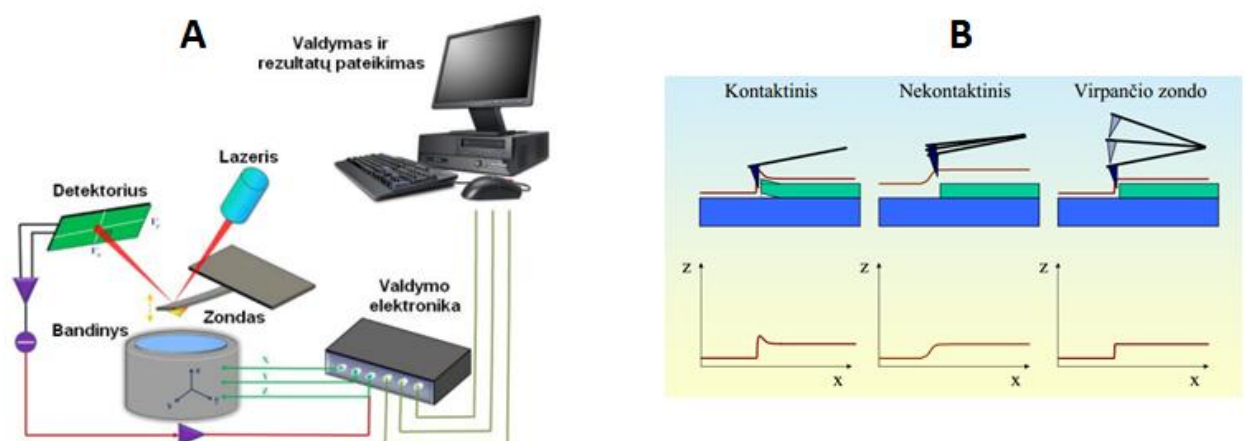
**Atominės jėgos mikroskopas** (angl. *atomic force microscope*, toliau – AFM) bene universaliausias iš skenuojančiojo zondo mikroskopų. Keleto nanometrų skersmens smaigalio adata (zondas) yra pritvirtinta prie lankstaus liežuvėlio ir kontaktuoja su paviršiumi, o grįžtamojo ryšio mechanizmas palaiko vienodą sąveikos jėgą tarp zondo ir paviršiaus skenavimo metu. Sąveikos jėga proporcinga liežuvėlio atsilenkimui, kuris registruojamas optiškai panaudojant lazerio spindulį. Šis, atsispindėjęs nuo liežuvėlio, patenka į keturias dalis padalintą šviesos fotodetektorių, kuriame

yra registruojamas skirtuminis signalas tarp fotodetektoriaus dalių (10 pav. A). Geriausių atominės jėgos mikroskopų horizontali skiriamoji geba siekia  $0,1 \text{ \AA}$ , vertikali –  $0,01 \text{ \AA}$  (vakuume). Stebint bandinį ore, ant jo susidaro plonas vandens kondensato sluoksnis, kuris ženkliai sumažina mikroskopo skiriamąją gebą. Todėl ore mikroskopo horizontali skiriamoji geba neviršija  $10\text{--}20 \text{ \AA}$ , o vertikali yra apie  $1 \text{ \AA}$ . Yra keletas AFM darbo režimų: kontaktinis, nekontaktinis ir virpančio zondo (10 pav. B). [40]

Mikroskopui veikiant kontaktiniu režimu zondas skenuoja paviršių priartintas mažesniu nei  $1 \text{ \AA}$  atstumu, jog veiktų stūmos jėgos. Šiuo režimu gaunama didžiausia skiriamoji geba, tačiau jo taikymą riboja keletas trūkumų. Sąveikos jėgos tarp zondo ir bandinio vertikaliaja kryptimi yra ganėtinai didelės (iki keleto nN), taip pat zondui slenkant paviršiumi, dėl adhezijos atsiranda santykinai didelės horizontaliosios jėgos, todėl galima pažeisti minkštus bandinius, o adatos gali greitai užsiteršti.

Mikroskopui veikiant nekontaktiniu režimu zondas yra gana toli nuo bandinio paviršiaus ( $10\text{--}25 \text{ nm}$  atstumu). Tokiu atstumu zondas su bandiniu sąveikauja Van der Waalso jėgomis, todėl šiuo atveju vyrauja silpna (apie  $100\text{--}200 \text{ pN}$ ) traukos jėga. Dirbant šiuo režimu beveik neįmanoma pažeisti bandinio paviršiaus, tačiau tokiu būdu vaizdas gali būti gaunamas blankus ir netikslus.

Virpančio zondo kontaktavimas yra universaliausias, nes apima kontaktinio ir nekontaktinio režimų privalumus. Mikroskopui veikiant šiuo režimu, liežuvėlis su zondų virpinamas tam tikru rezonansiniu dažniu. Zondui tapšnojančiam bandinį beveik visiškai eliminuojamos horizontaliosios adhezijos jėgos, todėl sumažėja vandens kondensato ant bandinio paviršiaus įtaka. Šiuo būdu skiriamoji geba yra pasiekama artima kontaktiniam režimui. [41]



10 pav. AFM veikimo schema (A) [40] ir darbo režimai (B) [41]

## 2. EKSPERIMENTINIO TYRIMO METODIKA

### 2.1. Kopolimero plėvelių nusodinimas

#### 2.1.1. Elektrodo paruošimas

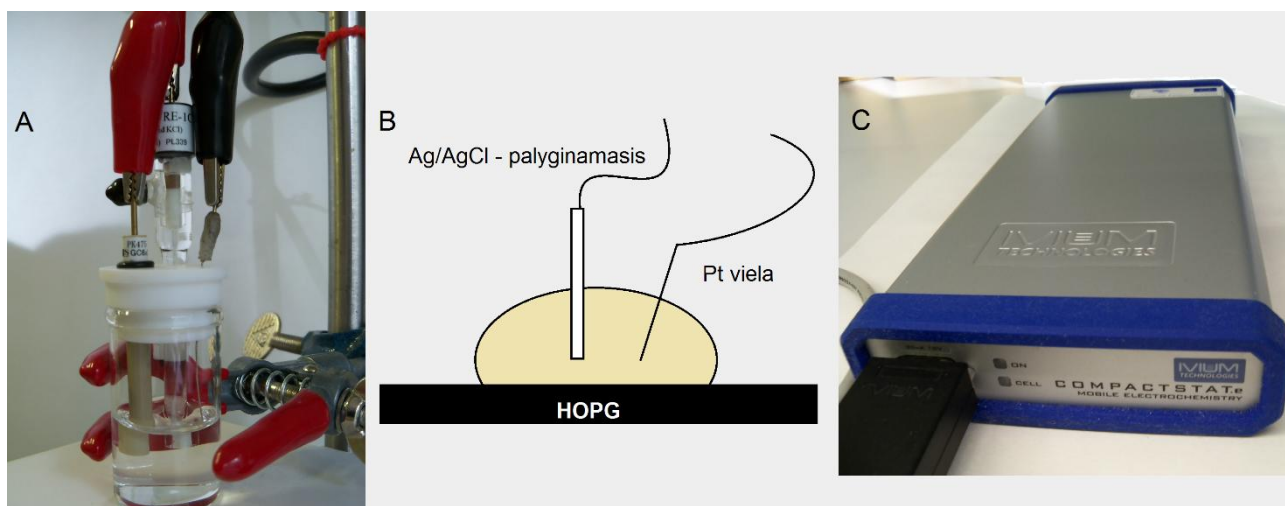
**GCE** (ALS Co. Ltd) (11 pav. A), kurio diametras yra 3 mm, yra paruošiamas darbui t.y. nuvalomas mechaniškai ir elektrochemiškai. Mechaninis poliravimas atliekamas sukamaisiais judesiais su 1 ir 0,05  $\mu\text{m}$  dydžio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensija ant poliravimo mikroaudinio apie 5 minutes. Po kiekvieno poliravimo GCE plaunamas MiliQ vandeniu, veikiamas ultragarsu 1 minutę iš pradžių MiliQ vandenyje, po to etanolyje. Tuomet elektrodas poliruojamas elektrochemiškai: registruojami CV ciklai 0,1  $\text{mol l}^{-1}$  KCl tirpale, sklaidžiant potencialą 0,1  $\text{V s}^{-1}$  greičiu nuo -1,00 V iki +1,00 V, kol nusistovi srovės atsakas. Taip paruoštas GCE nuplaunamas MiliQ vandeniu ir nudžiovinamas  $\text{N}_2$  srove.

**HOPG** (NT-MDT Co.) (11 pv. B), kurio matmenys yra 10 x 10 mm, yra paruošiamas darbui mechaniškai atsluoksniuojant paviršių „lipnios juostos“ metodu. Taip paruoštas HOPG nuplaunamas MiliQ vandeniu ir dvipuse lipnia plėvele nedarbinis HOPG paviršius prikljuojamas prie stiklo, padengto elektrai laidžiu indžio-alavo oksido sluoksniu (angl. *indium-tin oxide*, ITO).



11 pav. GCE (A) ir HOPG (B) nuotraukos

Poliravimo, kopolimerizacijos ir tolimesni elektrocheminiai eksperimentai atliekami trijų elektrodo celėje kambario temperatūroje. Darbiniu elektrodu naudojamas švarus ir modifikuotas GCE (12 pav. A) arba švarus HOPG (12 pav. B), pagalbinis – Pt viela, o palyginamuoju – Ag/AgCl elektrodas, užpildytas sočiuoju KCl tirpalu. Visi potencialai magistro darbe pateikiami pagal šį palyginamąjį elektrodą. Voltamperogramos registruojamos CompactStat potenciostatu (12 pav. C), valdomu Ivium Soft (Ivium Technologies) programine įranga.



12 pav. Trijų elektrodų celė su GCE (A) arba HOPG (B) darbinio elektrodu ir CompactStat potenciostatas (C)

### 2.1.2. Tirpalų ruošimas

**Poliravimo ir tyrimo tirpalas:**  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  KCl (Sigma Alrich) tirpalas.

**Kopolimerizacijos ir tyrimo tirpalai:**  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  fosfatinis buferis, pH 5,0 ir 6,0, kuriame yra  $0,15 \text{ mol l}^{-1}$  NaCl (toliau – PBS). Bevandenis mononatrio fosfatas įsigytas iš Fluka Analytical, bevandenis dinatrio fosfatas - iš Sigma Aldrich, o NaCl - iš Roth.

**Monomerų tirpalai:**  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  FA (Alfa Aesar) ir  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  RF (Alfa Aesar). 20 % NaOH (Roth) tirpalas naudojamas abiejų monomerų tirpumui padidinti.

### 2.1.3. Elektrocheminė kopolimerizacija

**GCE.** FA ir RF elektrocheminė kopolimerizacija ant GCE atliekama 10 ml kopolimerizacijos ir monomerų tirpale užrašant 32 CV ciklus potencialų intervale nuo  $-1,00 \text{ V}$  iki  $+1,50 \text{ V}$ , kai potencialo sklaidimo greitis yra  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

**HOPG.** FA ir RF elektrocheminė kopolimerizacija ant HOPG atliekama  $100 \mu\text{l}$  kopolimerizacijos ir monomerų tirpalo laše užrašant 10 CV ciklų potencialų intervale nuo  $-1,00 \text{ V}$  iki  $+1,50 \text{ V}$ , kai potencialo sklaidimo greitis yra  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

Iš viso buvo atliekamos trys elektrocheminės kopolimerizacijos skirtingų pH  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  PBS tirpaluose ir kintant monomerų santykiui. 1 lentelėje pateikiamos kopolimerizacijos salygos ir gautų kopolimerinių plėvelių trumpiniai.

Po kopolimerizacijos elektrodai yra nuplaunami MiliQ vandeniu ir paliekami džiūti tamsoje kambario temperatūroje.

1 lentelė. Kopolimerizacijos sąlygos ir nusodintų kopolimerinių plėvelių trumpiniai

Kopolimerizacijos tirpalas	Kopolimerizacijos tirpalo pH	Monomerų santykis, FA:RF	Kopolimerinė plėvelė
0,1 mol·l <sup>-1</sup> PBS	5	1:10	PFA-PRF(5)1:10
	6	1:10	PFA-PRF(6)1:10
	6	1:5	PFA-PRF(6)1:5

## 2.2. Kopolimero plėvelių tyrimas

### 2.2.1. Ciklinė voltamperometrija

CV metodas atliekamas su nemodifikuotu ir modifikuotu visomis trimis kopolimero plėvelėmis GCE. Į 10 ml 0,1 mol·l<sup>-1</sup> KCl tirpalą pridedama 2 mmol·l<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich) druskos. Tuomet nuo -0,20 V iki +0,70 V potencialų intervale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams: 5, 25, 50, 75, 100, 150, 200 ir 300 mV·s<sup>-1</sup>, registruojamos CVs. Iš jų nustatomi katodinių ir anodinių smailių potencialai ( $E_{red}$  ir  $E_{ox}$ ) ir atitinkamai jų srovės stipriai ( $I_{red}$  ir  $I_{ox}$ ). Taip pat apskaičiuojami katodinių ir anodinių smailių potencialų skirtumai ( $\Delta E_p$ ) ir srovės stiprių santykiai. Gauti duomenys surašomi į lentelę ir panaudojami grafiko „srovės stipris – kvadratinė šaknis iš potencialo skleidimo greičio“ sudarymui bei elektroaktyvaus paviršiaus ploto (A) skaičiavimuose.

### 2.2.2. Kvadratinės bangos voltamperometrija

Norint sužinoti tikslesnes potencialų vertes ( $E_{ox}$ ), kuriose vyksta oksidacijos reakcijos, ir jų srovės stiprius ( $I_{ox}$ ) 10 ml 0,1 mol·l<sup>-1</sup> PBS buferio, pH 5,0 ir 6,0, tirpaluose užrašomos SWVs, kai potencialo intervalas yra nuo -1,00 V iki +1,50 V, amplitudė 10 mV, o kvadratinės bangos dažnis 20 Hz. Programinės įrangos pagalba nustatomos anodinių smailių potencialų vertės ( $E_{ox}$ ) ir jų srovės stipriai ( $I_{ox}$ ).

Kopolimerų stabilumo įvertinimui 10 ml 0,1 mol·l<sup>-1</sup> PBS buferio, pH 5,0 ir 6,0, tirpaluose tomis pačiomis sąlygomis kaip prieš tai buvusiame eksperimente 5 kartus iš eilės užrašomos SWVs. Programinės įrangos pagalba nustatomi smailių srovės stipriai ir jų pokyčiai.

SWVs registruojamos 10 ml 0,1 mol·l<sup>-1</sup> PBS buferio, pH 5,0 ir 6,0, tirpaluose nuo -1,00 V iki +1,50 V potencialų intervale, esant 10 mV amplitudei ir skirtingiems kvadratinės bangos dažniams:

5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 Hz. Programinės įrangos pagalba nustatomos smailių potencialų vertės ir jų srovės stipriai. Iš gautų duomenų brėžiamas grafikas „srovės stipris – potencialo skleidimo greitis“.

### **2.2.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija**

HOPG bandiniai su kopolimerais naudojami vaizdinimo tyrimui su JSM-6490 LV SEM (JEOL). Analizė atliekama be papildomo bandinių paruošimo vakuume suteikiant katodui 5-12 kV energiją.

### **2.2.4. Atominės jėgos mikroskopija**

Kopolimerų plėvelės vizualizuojamos su Nano Wizard3 AFM (JPK). Tyrimas atliekamas ore esant kambario temperatūrai. Vaizdai gaunami su PPP-XYNCSTR adata (Nanosensors), kuri kontaktuoja su bandiniu virpančio zondo režimu.

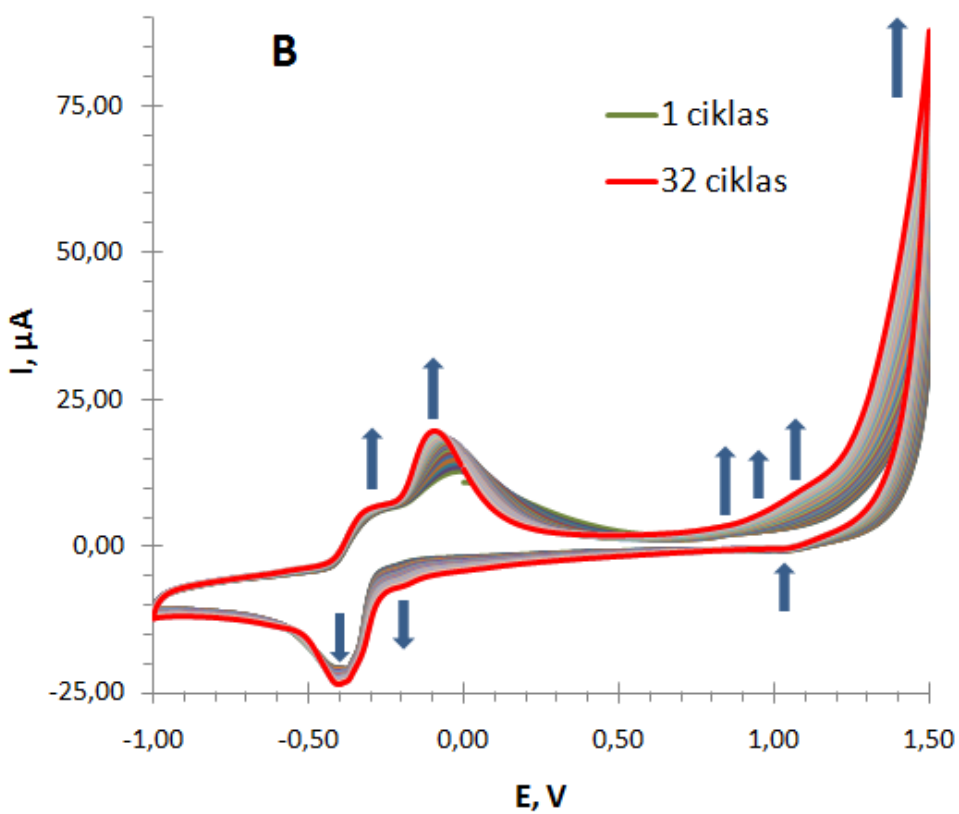
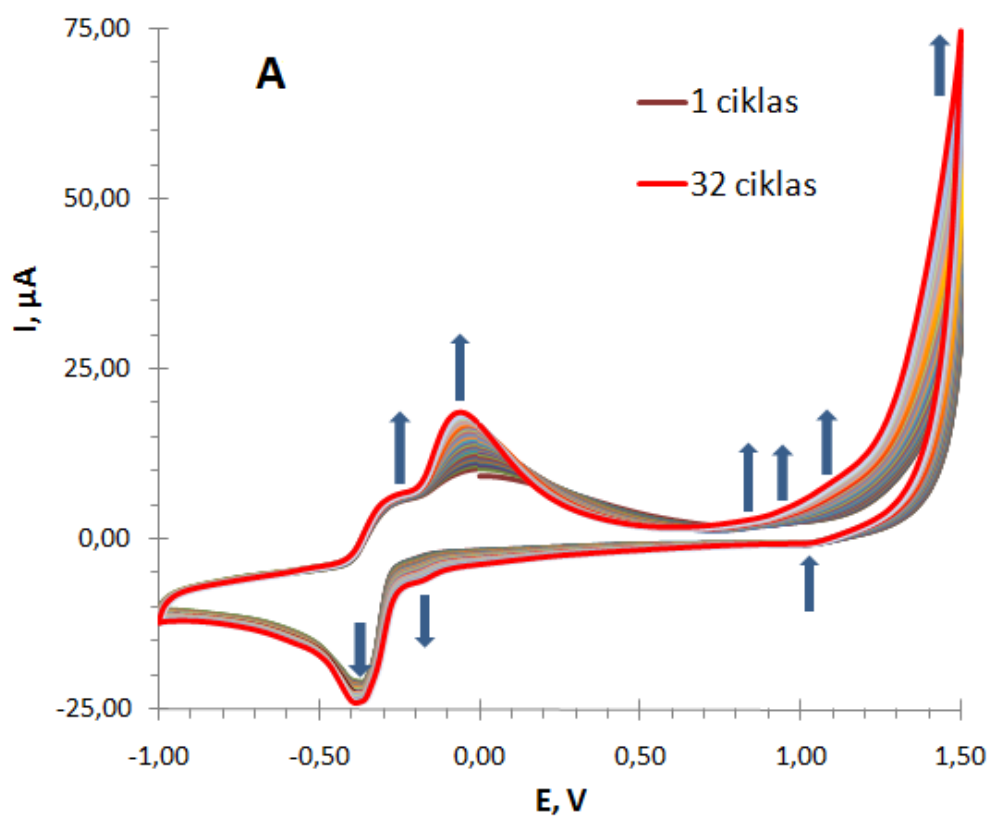
### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Folio rūgštis ir riboflavino elektrocheminė kopolimerizacija

Ant stikliškosios anglies elektrodo buvo vykdoma vitaminų B<sub>9</sub> ir B<sub>2</sub> elektrocheminė kopolimerizacija. Ši sintezė buvo atliekama potenciodinaminiu metodu. Visi PFA-PRF(5)1:10, PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimerų kopolimerizacijos ciklai pavaizduoti 13 ir 14 paveiksluose. Pirmų ciklų metu stebimos oksidacijos ir redukcijos smailės, kurios charakterizuoja 1.1.1. poskyryje aprašytus elektrocheminės polimerizacijos požymius. Kopolimerų nusodinimui ant GCE užteko 32 ciklų, nes toliau registruojant potencialo skenavimo ciklus srovės stiprio atsakas beveik nebekito. Atlikus visas PFA-PRF kopolimerų bei atskiras PFA ir PRF polimerų (žr. 4 priedą) sintezes galima spręsti apie monomerų koncentracijos įtaką kopolimerizacijos smailėms bei kuris monomeras kurią kopolimerizacijos smailę atspindi.

PFA-PRF(5)1:10 elektrocheminėje kopolimerizacijoje (13 pav. A) galima išskirti keturias oksidacijos smailes teigiamoje potencialų srityje. Pirmosios smailės (0,89 V ir 0,97 V), kurios priskiriamos folio rūgščiai, iki dvylikto potencialų skenavimo ciklo mažėja, nes monomeras yra naudojamas katijon-radikalo formavimui (žr. 5 priedą) ant elektrodo paviršiaus. Po to, didėjant potencialo skenavimo ciklų skaičiui, srovės atsakas didėja dėl susidariusios kopolimero plėvelės, kurios sluoksnis vis storėja, oksidacijos. Kitos dvi smailės (1,10 V ir 1,35 V) priklauso riboflavino monomero galimai –OH ir =O grupių oksidacijai ir galimam katijon-radikalo formavimuisi [35]. Šios smailės viso proceso metu didėja, nes besiformuojančio kopolimero oksidacija užgožia monomero ir katijon-radikalo oksidaciją. Dar dvi oksidacijos smailės pastebimos neigiamų potencialų srityje. Viena iš jų, ties -0,30 V, yra įtakojama kopolimero oksidacijos ir didėja nežymiai. Ties -0,06 V esanti smailė didėja kopolimerizacijos metu sparčiai ir slenkasi į neigiamesnių potencialų sritį. Šis poslinkis parodo, jog kiekvieno ciklo metu elektrodo paviršius kinta ir yra padengiamas vis storesniu kopolimero sluoksniu. Ties 0,99 V esanti redukcijos smailė mažėja dėl mažėjančio RF monomero kiekio. Kitos redukcinės (-0,39 V ir -0,18 V) smailės iki dvylikto potencialų skenavimo ciklo mažėja dėl tos pačios priežasties kaip ir 0,99 V smailė, bet nuo trylikto ciklo dėl kopolimero augimo didėja.

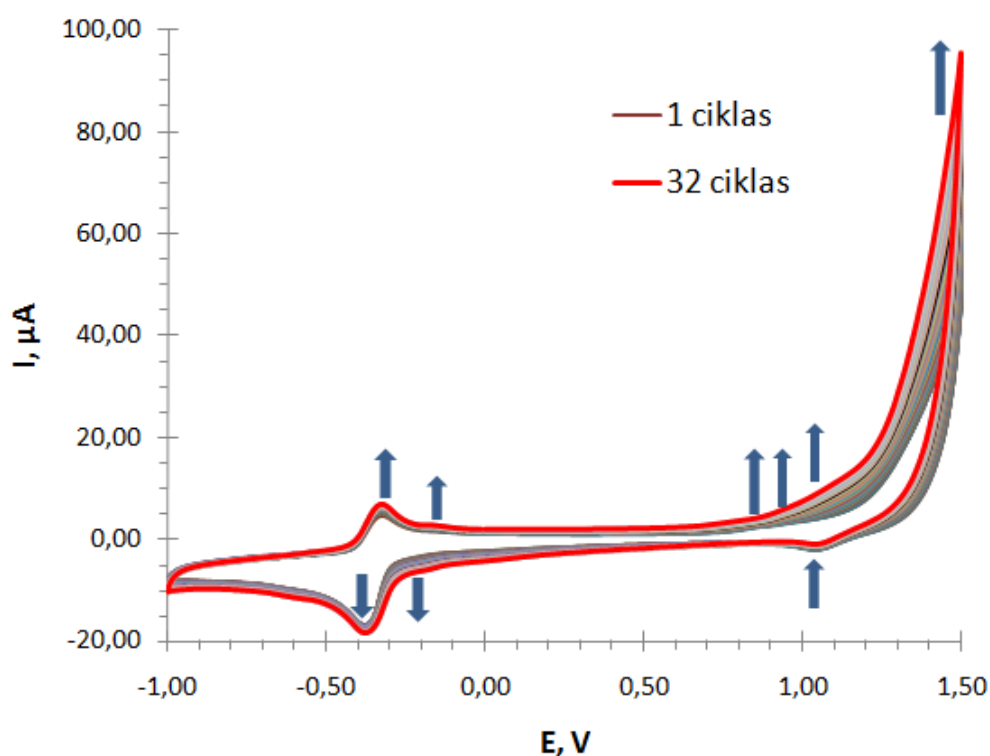
PFA-PRF(6)1:10 elektrocheminė kopolimerizacija pateikta 13 paveikslu B dalyje. Nors ir pakeitus sintezės tirpalo pH kopolimerizacijos CVs išlieka labai panašios į PFA-PRF(5)1:10 kopolimero, tačiau pastebimas nežymus smailių pokytis.



13 pav. Elektrocheminė FA ir RF kopolimerizacija, kai monomerų santykis atitinkamai yra 1:10, o foninis tirpalas –  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  PBS pH 5,0 (A) ir 6,0 (B) buferis



Galimos FA (0,89 V ir 0,97 V) ir RF (1,10 V ir 1,35 V) monomero ir katijon-radikalo formavimosi atitinkamai, vėliau kopolimero, oksidacijos smailės kinta taip pat kaip ir PFA-PRF(5)1:10 kopolimero atveju. Kopolimero oksidacijos (-0,30 V ir -0,09 V) smailės kopolimerizacijos metu didėja dėl storėjančios kopolimero plėvelės ant elektrodo paviršiaus. Taip pat matomas -0,09 V smailės poslinkis į neigiamesnių potencialų sritį dėl besikeičiančio elektrodo paviršiaus ir sparčiai didėjančio kopolimero plėvelės storio. RF redukcijos banga (1,02 V) didėjant skenavimų ciklų skaičiui mažėja dėl mažėjančio monomero kiekio ant elektrodo paviršiaus. Kopolimero redukcijos (-0,40 V ir -0,19 V) smailės sintezės metu didėja, nes kiekvieno ciklo metu nusodinamas vis storesnis kopolimero sluoksnis.



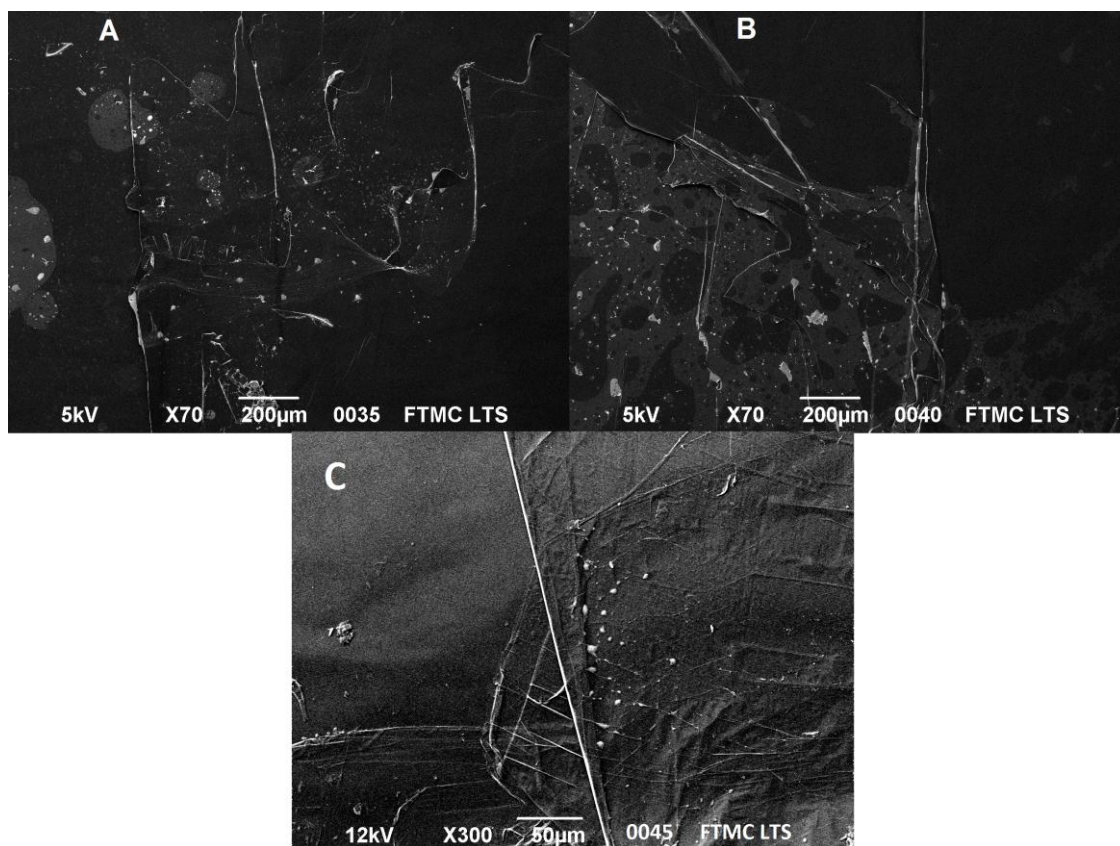
14 pav. Elektrocheminė FA ir RF kopolimerizacija, kai monomerų santykis atitinkamai yra 1:5, o foninis tirpalas - 0,1 mol l<sup>-1</sup> PBS pH 6,0 buferis

Palikus tą patį foninio tirpalo pH, tik sumažinus RF monomero koncentraciją, kopolimero PFA-PRF(6)1:5 elektrocheminės kopolimerizacijos CVs pakinta (14 pav.). FA (0,86 V ir 0,96 V) ir RF (1,10 V ir 1,35 V) monomero ir katijon-radikalo oksidacijos smailės atitinkamai dėsningai didėja visos kopolimerizacijos metu. Susidariusio kopolimero sluoksnis storėja nuo pat sintezės pradžios ir jo oksidacija užgožia FA ir RF oksidacinius procesus. Kopolimero oksidacijos smailės, esančios -0,32 V ir -0,16 V, taip pat didėja kopolimerizacijos metu. Redukcijos smailė ties 1,04 V potencialu mažėja dėl sunaudojamo RF monomero kopolimero formavimui. Kopolimero redukcijos

(-0,38 V ir -0,20 V) smailės didėja dėl storėjančio kopolimero plėvelės sluoksnio, tačiau nežymiai. Pastebėta, jog oksidacijos smailių (-0,32 V ir -0,16 V) srovės stipris yra dvigubai mažesnis, o redukcijos smailės (1,04 V) - du kartus didesnis palyginus su PFA-PRF(5)1:10 ir PFA-PRF(6)1:10 kopolimerų ties šiais potencialais esančiomis smailėmis. Šis skirtumas atsiranda dėl perpusę mažesnės RF monomero koncentracijos.

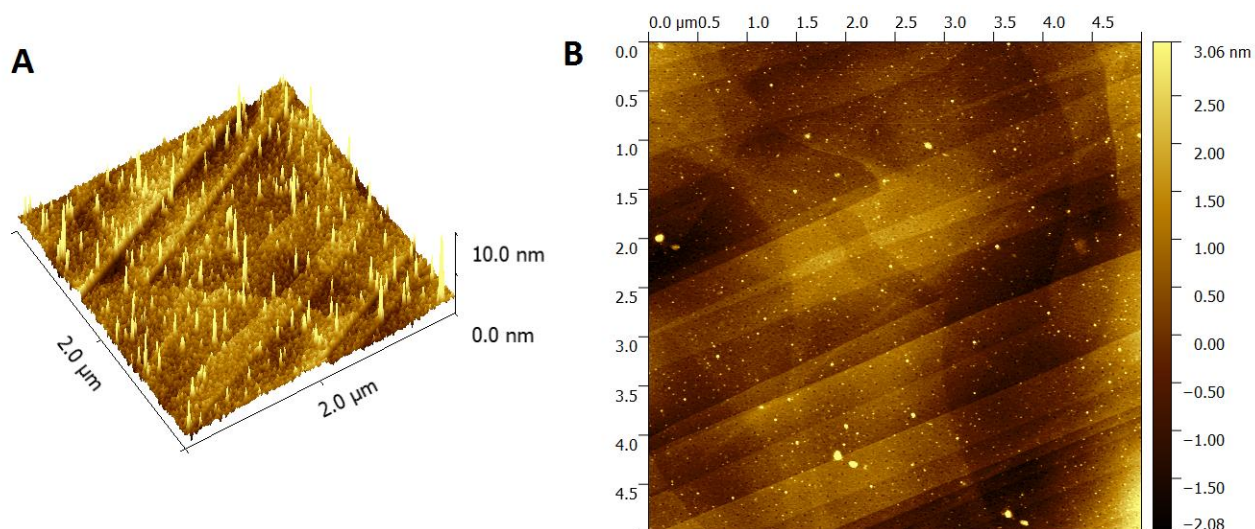
### 3.2. Kopolimerų morfologijos tyrimai

Optiniams tyrimo metodams PFA-PRF(5)1:10, PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimerai buvo nusodinami ne ant stikliškosios, bet ant kito tipo anglinio elektrodo – ypatingai tvarkaus pirolitinio grafito. SEM nuotraukose (15 pav.) matomos atskiros HOPG paviršiaus ir kraštų plokštumos, kurios yra padengtos struktūromis (pilkai ir balkšvai matomos sritys). Tačiau iš SEM analizės sudėtinga išskirti skirtumus tarp skirtingų kopolimerų ir pastebėti, kokias struktūras jie suformuoja. Taip pat sunku analizuoti nuotraukas dėl balkšvos spalvos struktūrų, kurios priskiriamos po kopolimerizacijos likusiems buferio druskos kristalams. Jie gali būti pašalinami nuo paviršiaus atlikus daugiau nei du bandinio plovimus su MiliQ vandeniu.

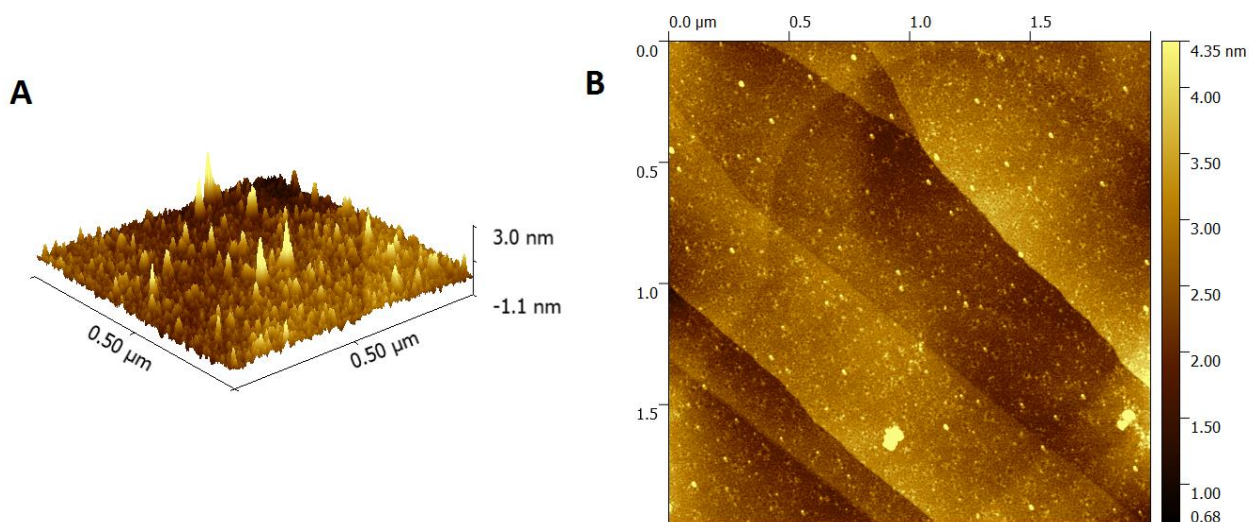


15 pav. Kopolimerų PFA-PRF(5)1:10 (A), PFA-PRF(6)1:10 (B) ir PFA-PRF(6)1:5 (C) SEM nuotraukos

Detalesniam kopolimerų vaizdavimui buvo atlikta analizė su AFM. Gautuose vaizduose (16-18 pav.), kaip ir SEM analizėje, matomos HOPG paviršiaus ir kraštų plokštumos, kurios yra padengtos aiškiais struktūromis. PFA-PRF(5)1:10 kopolimeras formuoja struktūras, panašias į smailėjančius kūgius (16 pav. A), kurių aukštis svyruoja nuo kelių iki dešimties nanometrų ir yra statmenos HOPG paviršiaus plokštumai. Iš 2-dimensinio AFM vaizdo (16 pav. B) matyti, jog HOPG paviršiaus padengimas PFA-PRF(5)1:10 kopolimeru nėra tankus.



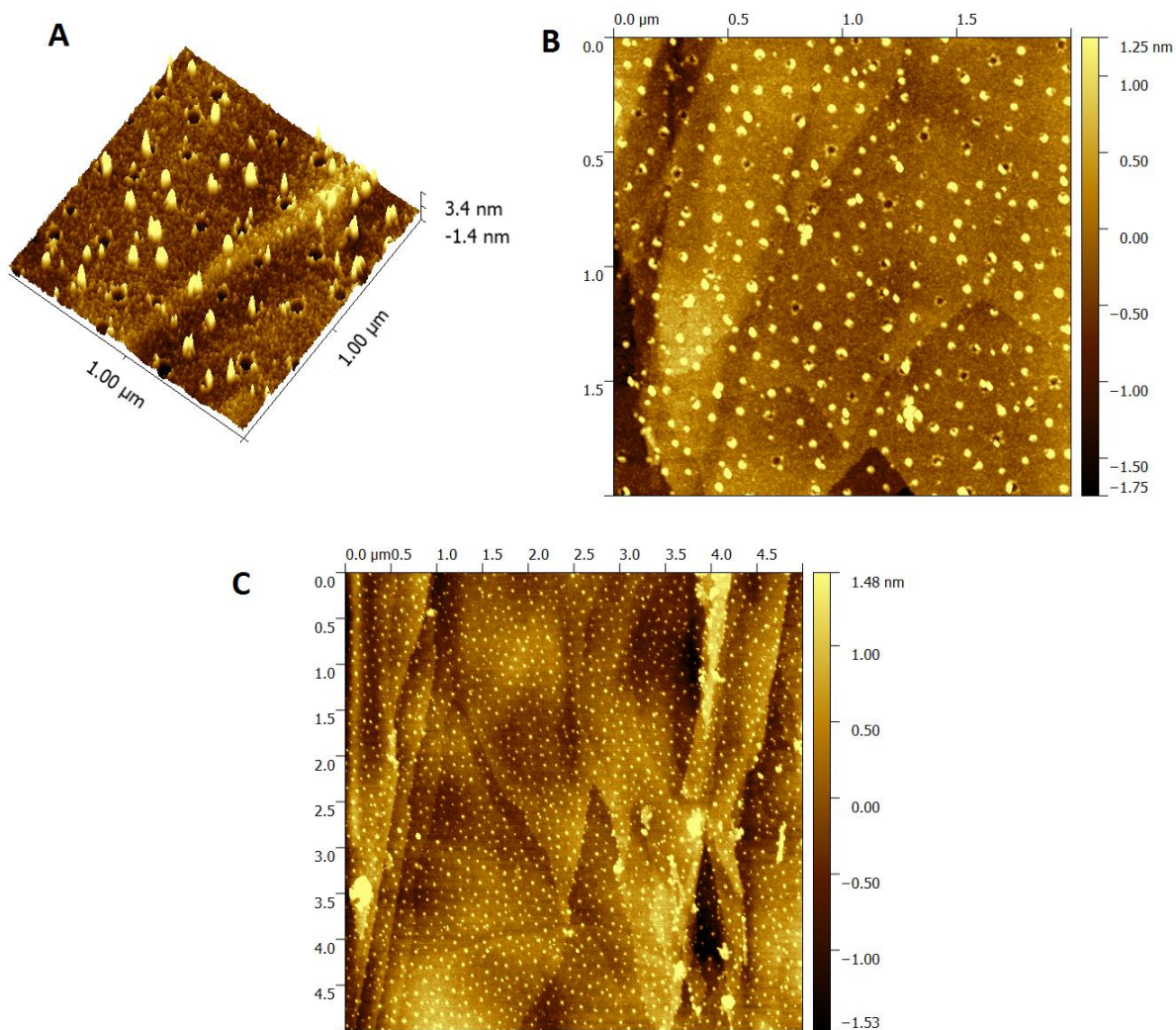
16 pav. PFA-PRF(5)1:10 kopolimerio 3D (A) ir 2D (B) AFM vaizdai, esant skirtingiems matymo laukams



17 pav. PFA-PRF(6)1:10 kopolimerio 3D (A) ir 2D (B) AFM vaizdai, esant skirtingiems matymo laukams

PFA-PRF(6)1:10 kopolimeras yra išsidėstęs per visą HOPG paviršių ir formuoja plėvelę, kuri sudaryta iš iki kelių nanometrų aukščio kūgio formos struktūrų (17 pav. A). Esant 2,0 x 2,0 μm matymo laukui (17 pav. B) matomos tik aukščiausios plėvelės struktūros. PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(5)1:10 kopolimerų struktūros ir HOPG padengimas jomis yra panašus, kaip ir elektrocheminės kopolimerizacijos rezultatai (13 pav.). Visgi PFA-PRF(6)1:10 kopolimero suformuotos struktūros yra mažesnės nei PFA-PRF(5)1:10 kopolimero atveju.

PFA-PRF(6)1:5 kopolimeras formuoja kalno formos kauburiukus (18 pav. A). Taip pat HOPG paviršiuje atsiranda įdubimų, kurių skersmuo vidutiniškai yra apie 50 nm, o kraštuose matomos kopolimerų užuomazgos. 18 paveikslo B dalyje matyti, jog dalis įdubimų yra pusiau arba beveik užpildyti kopolimeru, kuris toliau kopolimerizacijos metu taip pat formuoja kalno formos struktūras. Kopolimero struktūros HOPG paviršiuje yra išsidėsčiusios žymiai tankiau (18 pav. C) palyginus su PFA-PRF(5)1:10 ir PFA-PRF(6)1:10 kopolimerais.

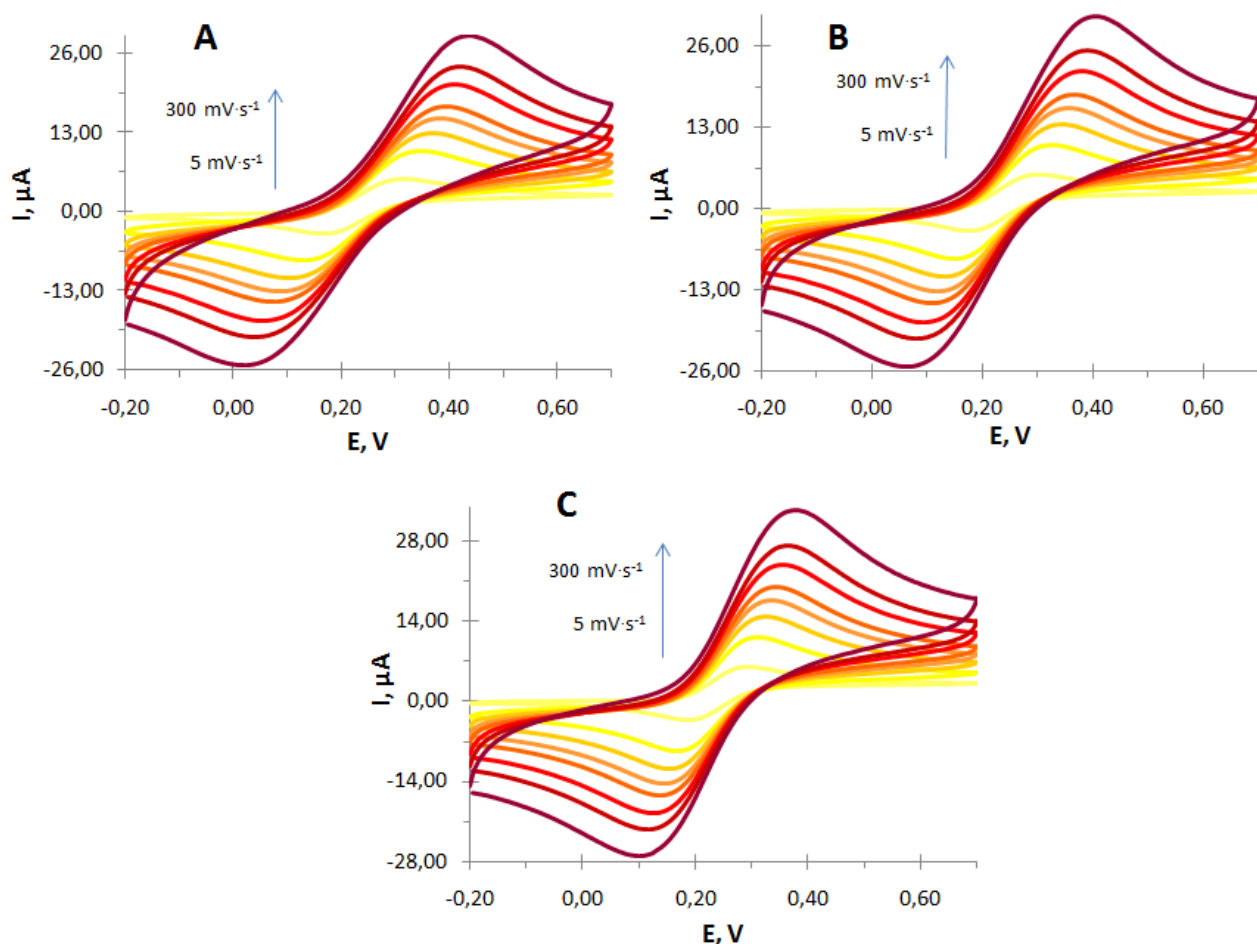


18 pav. PFA-PRF(6)1:5 kopolimero 3D (A) ir 2D (B, C) AFM vaizdai, esant skirtingiems matymo laukams

### 3.3. Elektrocheminė kopolimerų analizė

Po elektrocheminės kopolimerizacijos ant GCE PFA-PRF(5)1:10, PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimerai buvo analizuojami keliais elektrocheminiais metodais.

**Ciklinė voltamperometrija.** Iš pradžių kopolimerai buvo tirti CV metodu. CVs esant skirtingiems potencialo skenavimo greičiams pateiktos 19 paveiksle. Oksidacijos ir redukcijos smailių didėjimą voltamperogramose lemia potencialo skleidimo greičio didinimas.



19 pav. Ciklinės voltamperogramos 0,1 mol $\text{l}^{-1}$  KCl tirpale su 2 mM  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams, kai GCE yra modifikuotas PFA-PRF(5)1:10 (A), PFA-PRF(6)1:10 (B) ir PFA-PRF(6)1:5 (C) kopolimerais

Iš voltamperogramų, pateiktų 19 paveiksle, nustatomi katodinių ir anodinių smailių potencialai ( $E_{red}$  ir  $E_{ox}$ ), atitinkamai jų srovės stipriai ( $I_{red}$  ir  $I_{ox}$ ) ir santykiai (2 lentelė). Pagal 2 lygtį (žr. 1.2.1. poskyrį) apskaičiuojamos  $\Delta E_p$  vertės.

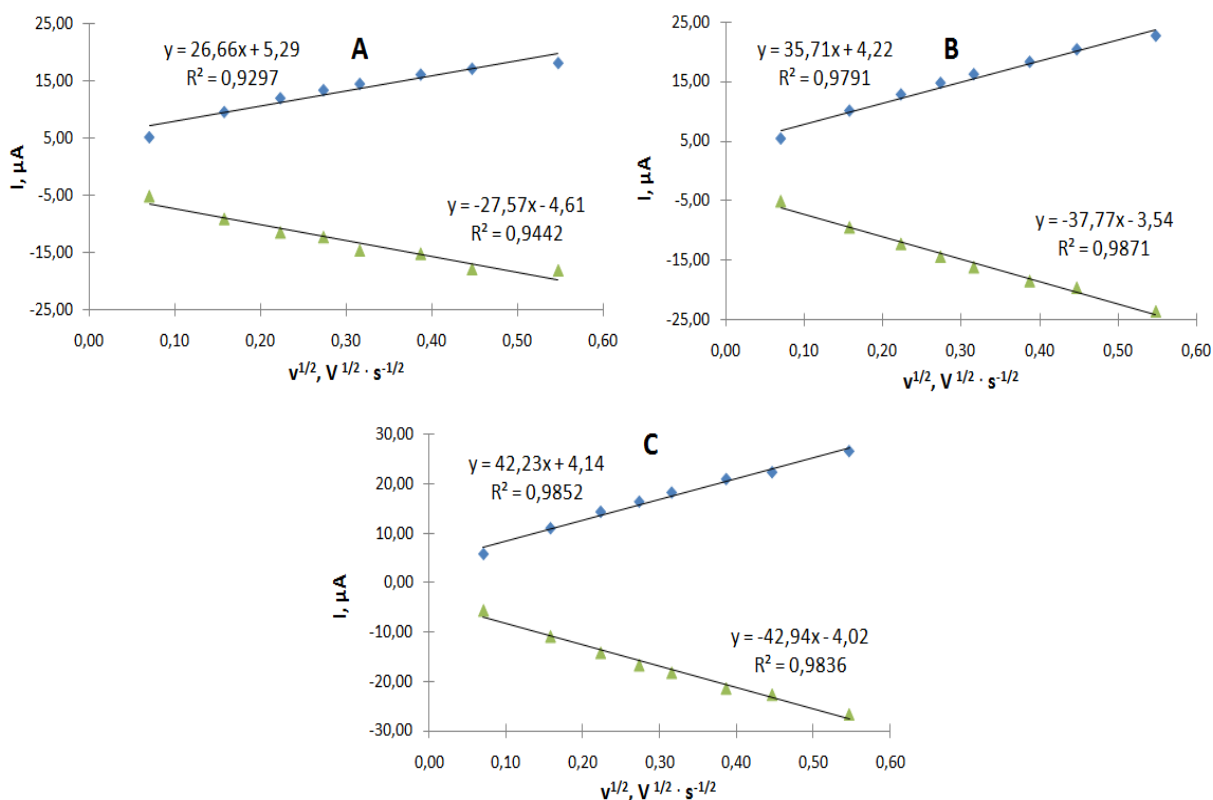
2 lentelė. Duomenys, išskaičiuoti iš 19 paveikslo CVs, kai GCE yra modifikuotas skirtingais kopolimerais

Kopolimeras	$\nu$ , $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_{\text{ox}}$ , mV	$I_{\text{ox}}$ , $\mu\text{A}$	$E_{\text{red}}$ , mV	$I_{\text{red}}$ , $\mu\text{A}$	$\Delta E_p$ , mV	$ I_{\text{red}}/I_{\text{ox}} $
PFA-PRF(5)1:10	5	315	5,26	170	-5,14	145	0,98
	25	340	9,67	135	-9,10	205	0,94
	50	360	12,11	115	-11,48	245	0,95
	75	375	13,51	105	-12,29	270	0,91
	100	380	14,62	90	-14,62	290	1,00
	150	395	16,25	80	-15,18	315	0,93
	200	400	17,27	65	-17,87	335	1,03
	300	415	18,27	50	-18,11	365	0,99
PFA-PRF(6)1:10	5	300	5,36	180	-5,19	120	0,97
	25	325	10,06	155	-9,58	170	0,95
	50	340	12,79	135	-12,36	205	0,97
	75	350	14,72	130	-14,52	220	0,99
	100	355	16,19	120	-16,28	235	1,01
	150	370	18,26	105	-18,60	265	1,02
	200	380	20,36	100	-19,73	280	0,97
	300	390	22,65	80	-23,72	310	1,05
PFA-PRF(6)1:5	5	300	5,75	190	-5,65	100	0,98
	25	310	10,99	170	-10,90	140	0,99
	50	320	14,31	160	-14,19	160	0,99
	75	330	16,37	150	-16,70	180	1,02
	100	335	18,23	145	-18,22	190	1,00
	150	350	20,95	135	-21,38	215	1,02
	200	355	22,33	125	-22,64	230	1,01
	300	370	26,60	115	-26,62	255	1,00

Iš 2 lentelės matyti, jog GCE, modifikuoto PFA-PRF(5)1:10 ir PFA-PRF(6)1:10 kopolimerais, katodinių ir anodinių smailių skirtumas yra didesnis nei 100 mV t.y. elektronų perdavos procesas yra negreitas. PFA-PRF(6)1:5 kopolimero atveju tik esant mažiausiam potencialo skleidimo greičiui ( $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )  $\Delta E_p$  lygus 100 mV, tačiau didinant greitį šis skirtumas didėja ir elektronų pernaša lėtėja, panašiai kaip pusiau grįžtamose elektrocheminėse sistemose. Šį lėtėjimą tikriausiai įtakoja difuzija ar kiti veiksniai, nes katodinės ir anodinės smailių aukščių

santykis, kuris yra artimas vienetui, rodo, jog elektrocheminė reakcija yra grįžtama. Atsižvelgus į šiuos parametrus, GCE, modifikuotas PFA-PRF(5)1:10, PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimerais, yra grįžtama elektrocheminė sistema.

Taipogi iš 2 lentelės duomenų brėžiamos srovės stiprio priklausomybės nuo kvadratinės šaknies iš potencialo skleidimo greičio (20 pav.). Tiesinė priklausomybė įrodo, jog elektrocheminiai redokso procesai yra kontroliuojami difuzijos.



20 pav.  $K_4Fe(CN)_6$  druskos oksidacijos (mėlyni rombai) ir redukcijos (žali trikampiai) smailių srovės priklausomybė nuo kvadratinės šaknies iš potencialo skenavimo greičio, kai GCE yra modifikuotas PFA-PRF(5)1:10 (A), PFA-PRF(6)1:10 (B) ir PFA-PRF(6)1:5 (C) kopolimerais

Iš CV metodu gautų rezultatų galima apskaičiuoti elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą, jei elektrocheminis procesas yra kontroliuojamas difuzijos, o sistema yra elektrochemiškai grįžtama. Pasinaudojus 3 lygtimi (žr. 1.2.1. poskyrį) ir gautais 20 paveikslu oksidacijos ir redukcijos kreivių nuolinkio kampais, apskaičiuojami kopolimerais modifikuoto ir nmodifikuoto GCE elektroaktyvūs paviršiaus plotai (3 lentelė). Palyginimui yra pateiktas geometrinis GCE plotas, kuris nekinta modifikavimo metu. Pagal lentelės duomenis matyti, jog elektrodo padengimas kopolimeru sumažina elektroaktyvų jo paviršiaus plotą. Visgi PFA-PRF(6)1:5 kopolimeru modifikuotas GCE paviršius turi didžiausią elektroaktyvų plotą ir sumažina švaraus GCE

elektroaktyvų plotą mažiausiai t.y. apie 1,3 karto. Didesnis kopolimero elektroaktyvus paviršiaus plotas užtikrina greitesnę elektronų pernašą nuo mediatoriaus prie elektrodo paviršiaus.

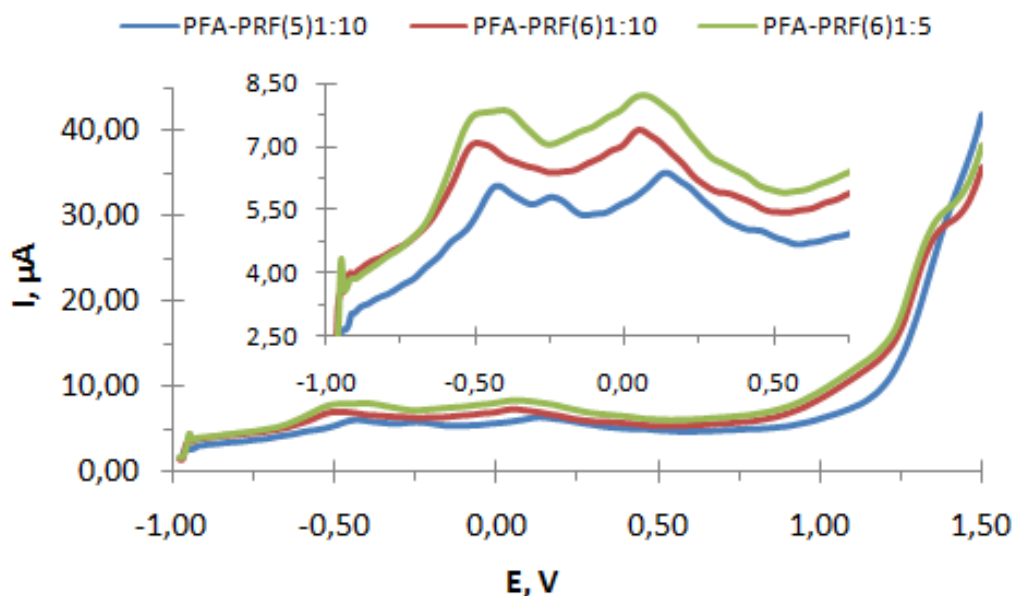
3 lentelė. Kopolimerais modifikuoto ir nmodifikuoto GCE (geometrinis plotas yra 0,070 cm<sup>2</sup>) elektroaktyvus plotas

Elektrodo sudėtis	Elektroaktyvus plotas, cm <sup>2</sup>
GCE	0,054±0,004
PFA-PRF(5)1:10/GCE	0,033±0,007
PFA-PRF(6)1:10/GCE	0,036±0,005
PFA-PRF(6)1:5/GCE	0,041±0,003

**Kvadratinės bangos voltamperometrija.** PFA-PRF(5)1:10, PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimerų SWV analizė buvo atlikta tokio pat pH buferio tirpaluose, kuriuose buvo atliekama kopolimerizacija (21 pav.). Didinant tirpalo pH ir mažinant RF monomero kiekį kopolimere oksidacijos smailių srovės stipriai didėja ir slenkasi į neigiamesnių potencialų pusę. Šis kitimas atsiranda, nes didėja elektrodo paviršiaus padengimas kopolimeru ir elektroaktyvaus paviršiaus plotas. Neigiamų potencialų srityje esančios dvi smailės, kurios charakterizuoja kopolimero oksidaciją ant elektrodo paviršiaus, PFA-PRF(5)1:10 kopolimero atveju atsiskiria tarpusavyje, tačiau PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimeruose šios smailės susilieja ir interpretuojamos kaip viena. Apie 1,35 V esanti oksidacijos smailė rodo, jog po 32 kopolimerizacijos ciklų paviršiuje liko RF monomerų radikalų, kurie gali toliau polimerizuotis vykdant tolimesnę kopolimerų sintezę. Ši smailė atsiranda tik PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimeruose.

Išnagrinėjus SWVs, kuriose stebimi kopolimerus charakterizuojančių smailių pokyčiai po 5 matavimų, gauti duomenys yra pateikiami 4 lentelėje. Smailių padidėjimai po 5 matavimų yra žymimi + ženklu, o sumažėjimai - ženklu. Atsižvelgus į pateiktas smailės, matyti, kad mažiausi pokyčiai vyksta tiriant PFA-PRF(6)1:5 kopolimerą. Tai rodo, jog šis kopolimeras yra stabiliausias t.y. nepasišalina nuo GCE paviršiaus tyrimų metu, tai pat nekinta jo elektrocheminės savybės.





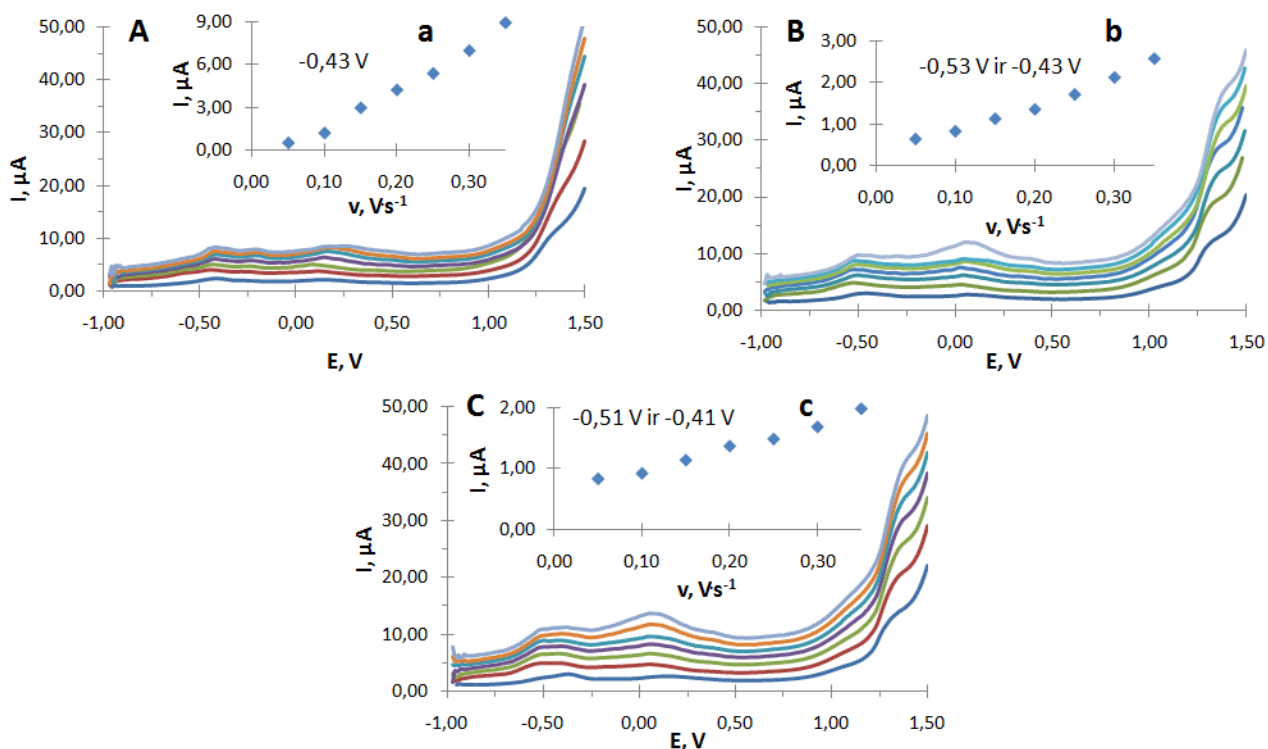
21 pav. Kopolimerų kvadratinės bangos voltamperogramos, registruotos 0,1 mol<sup>l</sup><sup>-1</sup> PBS buferio, pH 5,0 ir 6,0, tirpaluose

4 lentelė. Kopolimerų SWVs duomenys

Kopolimeras	Smailės padėtis, V	Smailės aukštis, µA	Santykinis smailės aukštis po 5 ciklų, %
PFA-PRF(5)1:10	-0,43	0,50	-6,20
	-0,21	0,16	-17,10
	1,02	0,18	-48,50
PFA-PRF(6)1:10	-0,53 ir -0,43	0,67	-41,85
	1,04	0,63	+7,80
	1,38	5,76	-0,35
PFA-PRF(6)1:5	-0,51 ir -0,41	0,53	+9,21
	1,05	0,78	+6,60
	1,34	5,89	-0,40

SWV metodu buvo užrašytos voltamperogramos esant skirtingiems potencialo skenavimo greičiams (22 pav. A, B ir C), kuriose srovės smailių didėjimą lemia greičio didinimas. Tačiau pasiekus didesnę negu 350 mV·s<sup>-1</sup> greitį didėjimas sulėtėja, sustoja ar priešingai atsiranda mažėjimas ir voltamperogramos iškraipymai. Todėl paveiksluose maksimalus potencialo skenavimo greitis yra 350 mV·s<sup>-1</sup> ir visų kopolimerų duomenų analizė atliekama iki šio greičio. Smailės, charakterizuojančios PFA-PRF oksidaciją (apie -0,50 V ir -0,40 V), pasirenkamos norint nustatyti, kas kontroliuoja šį elektrocheminį procesą. PFA-PRF(5)1:10 kopolimero oksidacijos smailės tiesinė priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio (22 pav. a) įrodo, jog limituojanti stadija yra adsorbcija. Kadangi PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimero dvi oksidacinės smailės

susiliejusios, jos priimamos kaip viena smailė, kuri turi du potencialus. Šių kopolimerų oksidaciją taip pat riboja adsorbpcija (22 pav. b ir c).



21 pav. Kvadratinės bangos voltamperogramos esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams, kai GCE yra modifikuotas PFA-PRF(5)1:10 (A), PFA-PRF(6)1:10 (B) ir PFA-PRF(6)1:5 (C) kopolimerais ir atitinkamai (a, b, c) kiekvieno kopolimero oksidacijos smailių srovės priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio

Atliktų eksperimentų rezultatai leidžia daryti išvadą, jog elektrocheminės kopolimerizacijos metu suformuota poli(folio rūgštis)-poliriboflavino kopolimerinė plėvelė yra tankiai išsidėsčiusi ant elektrodo paviršiaus, stabili, elektrochemiškai grįžtama ir tiktų (bio)jutiklių gamybai.

## IŠVADOS

Šio magistrinio darbo metu atlikus PFA-PRF(5)1:10, PFA-PRF(6)1:10 ir PFA-PRF(6)1:5 kopolimerų sintezes ir tyrimus prieita prie šių išvadų.

1. Ant HOPG paviršiaus suformuoto PFA-PRF(5)1:10 kopolimero struktūros yra panašios į retai išdėstytus kūgius, kurių aukštis yra iki dešimties nanometrų. Padidinus pH iki 6, PFA-PRF(6)1:10 kopolimeras per visą elektrodo paviršių jau formuoja plėvelę, kuri sudaryta iš 3 kartus mažesnių kūgio formos struktūrų. PFA-PRF(6)1:5 kopolimero atveju ant HOPG paviršiaus matomi ne tik tankiai išsidėstę kalno formos kopolimero kauburiukai, bet ir 50 nm skersmens įdubimai, kurie pilnai ar dalinai yra užpildyti kopolimeru.
2. PFA-PRF(6)1:5 kopolimeru modifikuoto GCE elektroaktyvus paviršiaus plotas ( $0,041 \text{ cm}^2$ ) yra 1,3 ir 1,1 karto, atitinkamai, didesnis nei PFA-PRF(5)1:10 ir PFA-PRF(6)1:10 kopolimerais modifikuoto GCE.
3. Kopolimerų oksidacijos smailių pokyčiai kvadratinės bangos voltamperogramose rodo, jog kopolimerų stabilumas didėja didinat kopolimerizacijos tirpalo pH ir mažinant riboflavino kiekį.
4. Visais kopolimerais padengti GCE yra elektrochemiškai grįžtamos sistemos, o kopolimerų oksidaciją elektrodo paviršiuje riboja adsorbcijos procesas.
5. Optimaliausias PFA-PRF kopolimeras ant GCE gaunamas, kai elektrocheminė kopolimerizacija atliekama užrašant 32 ciklinės voltamperometrijos ciklus potencialų intervale nuo  $-1,00 \text{ V}$  iki  $+1,50 \text{ V}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS buferyje, pH 6, kai folio rūgšties ir riboflavino monomerų santykis yra 1:5.

Kuo didesnis kopolimero elektroaktyvus paviršiaus plotas, tuo jis užtikrina spartesnę elektronų pernašą link elektrodo paviršiaus, didesnę analizinį atsaką ir analizinės sistemos jautrį. Kopolimero stabilumas užtikrina analizinės sistemos stabilumą ir atsikartojamumą. Biologinės kilmės kopolimeras taip pat gali būti naudojamas kaip biosuderinama matrica biologiškai aktyvaus komponento imobilizacijai. Dėl šių savybių magistrinio darbo metu poli(folio rūgšties)-poliriboflavino kopolimeras gali būti panaudojamas konstruojant (bio)jutiklius.

VILNIUS UNIVERSITY  
FACULTY OF CHEMISTRY  
DEPARTMENT OF ANALYTICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Aneta Radzevič

# **ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF B-GROUP VITAMINS AND CHARACTERIZATION OF OBTAINED POLYMER FILMS**

## Summary

Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa discovered that a polymer, polyacetylene, can be made conductive almost like a metal. From this unexpected discovery in the late seventies, the field of electronically conducting polymers started to expand rapidly. These polymers are extensively investigated due to numerous perspective properties in practical applications such as: electronic devices, laser technologies, (bio)sensors, antistatic coatings, etc.

Electronically conducting polymers can be synthesized by both chemical and electrochemical procedures. Electropolymerization has its advantages: it avoids usage of oxidants, leading to increased polymer purity; the formed product is electroactive, conductive layer on the selected surface; polymer properties are easy to control, etc.

In this work, copolymers of natural origin are formed on glassy carbon electrode by electrochemical synthesis changing copolymerization solution pH and monomer ratio. The formed copolymer layers are investigated microscopically and electrochemically.

The most stable copolymer is formed when copolymerization is carried out in 0,1 molL<sup>-1</sup> phosphate buffer with 0,15 molL<sup>-1</sup> of NaCl, pH 6, and when folic acid:riboflavin monomer ratio is 1:5. Also, electrode modified with this copolymer has the biggest electroactive surface area (0,041 cm<sup>2</sup>) as well as thickest copolymer film comparing to other synthesized copolymers.

Glassy carbon electrode modified with B-Group vitamins could be used further for (bio)sensor development where copolymer would serve as redox mediator and/or biologically active molecules immobilization matrix.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. The Nobel prize in chemistry, 2000: conductive polymers. [interaktyvus, žiūrėta 2016 m. birželio 1 d.]. Prieiga per internetą:  
[http://www.kva.se/globalassets/priser/nobel/2000/sciback\\_ke\\_en\\_00.pdf](http://www.kva.se/globalassets/priser/nobel/2000/sciback_ke_en_00.pdf)
2. Balint R., Cassidy N. J., Cartmell S. H. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 10, 2014, p. 2341-2353.
3. Waltman R. J., Bargon J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Canadian journal of chemistry*, 64, 1986, p. 76-95.
4. Ramanavičius A. Elektrai laidūs polimerai elektrocheminiuose biologiniuose jutikliuose: mokomoji knyga. Vilnius: Vilniaus universiteto I-kla, 2006. 71 p.
5. Brazdžiuvienė K. Elektrodo, modifikuotų laidžiųjų polimerais, tyrimas ir taikymas elektroanalizės tikslams. Daktaro disertacija: fiziniai mokslai, chemija (03 P). Vilniaus universitetas ir Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas. Vilnius, 2010.
6. 1995 m. patentas. Laidžios elektrai kombinuotos polimerinės medžiagos ir jų gavimo būdas. [interaktyvus, žiūrėta 2016 m. birželio 1 d.]. Prieiga per internetą:  
[http://www.tb.lt/PIC/Fondas/isradimai/Pilni%20aprasymai/LIETUVOS%20PARAISKOS/1994\\_10\\_25/LT435.PDF](http://www.tb.lt/PIC/Fondas/isradimai/Pilni%20aprasymai/LIETUVOS%20PARAISKOS/1994_10_25/LT435.PDF)
7. Žemaitaitis A. Polimerų fizika ir chemija: vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams. Kaunas: Technologija, 2001. 567 p.
8. Inzelt G. Conducting polymers: a new era in electrochemistry. Berlin: Springer, 2012, 7-82 p.
9. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42, 2001, p. 3957-3972.
10. Gerard M., Chaubey A., Malhotra B. D. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors & bioelectronics*, 17, 2002, p. 345-359.

11. Gvozdenović M. M., Jugović B. Z., Stevanović J. S., Grgur B. N. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers. *Hemijska industrija*, 6, 2014, p. 673-684.
12. Ling X. Formation of polymer coatings by electropolymerization. A thesis of doctor: chemical engineering. University of Waterloo. Ontario, 1998.
13. Cosnier S., Karyakin A. Electropolymerization: concepts, materials and applications. Weinheim: Strauss gmbh, 2010, 280 p.
14. Blecha T., Hamáček A., Řeboun J. Creating of thin film sensor layer by electropolymerization. [interaktyvus, žiūrėta 2016 m. birželio 1 d.]. Prieiga per internetą: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/385/r1c1c4.pdf?sequence=1>
15. O'Neil K. D. Scanning probe microscopy studies of the properties of conducting polymers. A thesis of doctor: chemistry. University of Western Ontario. London, 2012.
16. Holze R., Wu Y. P. Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: trends and progress. *Electrochimica acta*, 122, 2014, p. 93-107.
17. Schab-Balcerzak E. Electropolymerization. Rijeka: Intech, 2011, 187-198 p.
18. Araminaitė R. Elektrokatalizinių procesų tyrimas ant berlyno mėlynuoju modifikuoto stiklo anglies elektrodo. Daktaro disertacija: fiziniai mokslai, chemija (03 P). Vilniaus universitetas ir Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas. Vilnius, 2010.
19. Voronovič J. Aukso nanodalelių ir  $\pi$ - $\pi$  konjuguoto polimero polipirolo taikymas gliukozės biologiniuose jutikliuose. Daktaro disertacija: fiziniai mokslai, chemija (03 P). Vilniaus universitetas ir Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas. Vilnius, 2014.
20. Preedy V. R. B vitamins and folate: chemistry, analysis, function and effects. Cambridge: The royal society of chemistry, 2012, 855 p.
21. Caballero B., Finglass P. M., Toldrá F. Encyclopedia of food and health. Oxford: Academic press, 2015, 4024 p.

22. Preedy V. Handbook of nutrition, diet and the eye. Oxford: Academic press, 2014, 123-130 p.
23. Mortensen J. H. S., Øyen N., Fomina T., Melbye M., Tretli S., Vollset S. E., Bjørge T. Supplemental folic acid in pregnancy and maternal cancer risk. *Cancer epidemiology*, 39, 2015, p. 805-811.
24. Revin S. B., John S. A. Simultaneous determination of vitamins B<sub>2</sub>, B<sub>9</sub> and C using a heterocyclic conducting polymer modified electrode. *Electrochimica acta*, 75, 2012, p. 35-41.
25. Kotkar R. M., Desai P. B., Srivastava A. K. Behaviour of riboflavin on plain carbon paste and aza macrocycles based chemically modified electrodes. *Sensors and actuators B*, 124, 2007, p. 90-98.
26. Xiao F., Ruan C., Liu L., Yan R., Zhao F., Zeng B. Single-walled carbon nanotube-ionic liquid paste electrode for the sensitive voltammetric determination of folic acid. *Sensors and actuators B*, 134, 2008, p. 895-901.
27. Roushani M., Karami E., Salimi A., Sahraei R. Amperometric detection of hydrogen peroxide at nano-rutheniumoxide/riboflavin nanocomposite-modified glassy carbon electrodes. *Electrochimica acta*, 113, 2013, p. 134-140.
28. Roushani M., Abdi Z. Novel electrochemical sensor based on graphene quantum dots/riboflavin nanocomposite for the detection of persulfate. *Sensors and actuators B*, 201, 2014, p. 503-510.
29. Wang Z., Zhou C., Xia J., Via B., Xia Y., Zhang F., Li Y., Xia L. L. Fabrication and characterization of a triple functionalization of graphene oxide with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, folic acid and doxorubicin as dual-targeted drug nanocarrier. *Colloids and surfaces B: biointerfaces*, 106, 2013, p. 60–65.
30. Campos B. B., Oliva M. M., Contreras-Cáceres R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-Jiménez J., da Silva J. C. G. E., Algarra M. Carbon dots on based folic acid coated with PAMAM dendrimer as platform for Pt(IV) detection. *Journal of colloid and interface science*, 465, 2016, p. 165–173.

31. Ivanova Y. N., Karyakin A. A. Electropolymerization of flavins and the properties of the resulting electroactive films. *Electrochemistry communications*, 6, 2004, p. 120–125.
32. Nellaiappan S., Kumar A. S. Selective flow injection analysis of iodate in iodized table salts by riboflavin immobilized multiwalled carbon nanotubes chemically modified electrode. *Electrochimica Acta*, 109, 2013, p. 59–66.
33. Celiešiūtė R., Venckus T., Vaitekoniš Š., Pauliukaitė R. Electrosynthesis and characterization of poly(folic acid) films. *Electrochimica acta*, 138, 2014 p. 62-68.
34. Venckus T., Celiešiūtė R., Radzevič A., Rakickas T., Vaitekoniš Š., Ruželė Ž., Pauliukaitė R. Application of polyfolates in the development of electrochemical glucose biosensors. *Electroanalysis*, 26, 2014, p. 2273-2282.
35. Radzevič A., Rakickas T., Celiešiūtė R., Pauliukaitė R. Electrosynthesis of conducting polymer films from natural monomer – riboflavin. Submitted.
36. Mickevičius D. *Cheminės analizės metodai*. Vilnius: Žiburio 1-klasė, 1999. 2 dalis. 352 p.
37. Panašikaitė E. *Mangano ir chromo nustatymo inversiniais elektroanalizininiais metodais tyrimai*. Daktaro disertacija: fiziniai mokslai, chemija (03 P). Vilniaus universitetas. Vilnius, 2012.
38. Wang J. *Analytical Electrochemistry*. New York: Willey, 2000, 209 p.
39. Skenuojantis elektroninis mikroskopas. [interaktyvus, žiūrėta 2016 m. birželio 1 d.]. Prieiga per internetą:  
<http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
40. Guo D., Xie G., Luo J. Mechanical properties of nanoparticles: basic and application. *Journal of physics D: applied physics*, 47, 2014, p. 1-25.
41. Rotomskis R., Karabanovas V., Poderys V., Bagdonas S., Didžiapetrienė J. Įvadas į nanomediciną. Vilnius: Lietuvos mokslas, 2008. 97-98 p.



## 1 PRIEDAS

### Elektrai laidžių polimerų pritaikymas klinikinėje diagnostikoje [17]

analyte	monomer	linearity or detection limit
glucose	toluidine blue O	0.1-1.2 mM
	preoxidized catecholamines	0.3 $\mu$ M
	thioaniline functionalized gold nanoparticle	0-200 mM
	1,3-phenylenediamine	0.25 $\mu$ M - 18 mM
	thioaniline-modified glucose oxidase	
dopamine	N-methylpyrrole	0.1- 10 $\mu$ M
	aniline/gold nanoparticles	3-115 $\mu$ M
	1-aminoanthracene	0.56-100 $\mu$ M
	acid chrome blue K	1.0 - 200.0 $\mu$ M
prostate specific antigen	poly(1,2-diaminobenzene) as the template for the electropolymerization of polyaniline	1-100 pg/mL
uric acid	3-aminophenol	
	2-aminophenol	0.5 - 0.9 mM
DNA	pyrrole	3.7-370 nM
		0.16 -3.5 fmol
		0.1-200 nM
	ferrocene-functionalized pyrrole	0.1-200 nM
	gold nanoparticles/p-aminobenzoic acid/carbon nanotubes	1.0 fmol -50 nM
	gold nanoparticles/L-lysine	0.1 - 10 fmol
silver nanoparticles/3-(3-pyridyl) acrylic acid/carbon nanotubes	9.0 fmol-9.0 nM	
leptin	Au-pyrrole propylic acid-pyrrole nanocomposite	10-100000 ng/mL
Human IgG	pyrrole-3-carboxylic acid	
urea	styrene sulphonate-aniline	0-75 mM
hemoglobin	pyrrole-gold nanoparticles	60-180 $\mu$ g/mL
Myeloperoxidase	o-phenylenediamine/multi-wall carbon nanotubes -ionic liquid/gold nanoparticles	0.25-350 ng/mL
17- $\beta$ estradiol	3,4-ethylenedioxythiophene/gold Nanocomposite	
nitric oxide	eugenol or o-phenylenediamine	
	poly(toluidine blue)	0.18-86 $\mu$ M
	m-phenylenediamine, 2,3-diaminonaphthalene, and 5-amino-1-naphthol polymers	From nM to $\mu$ M
	meldola blue/chitosan	10 nM-600 $\mu$ M
cholesterol	2-mercaptobenzimidazole	5-30 $\mu$ M
nicotinamide	phenothiazine	70 nM
adenine dinucleotide	pyronin B	1.0 - 500 $\mu$ M
interleukin 5	pyrrole-pyrrolepropylic acid-gold nanocomposite	10 fg/mL

## 2 PRIEDAS

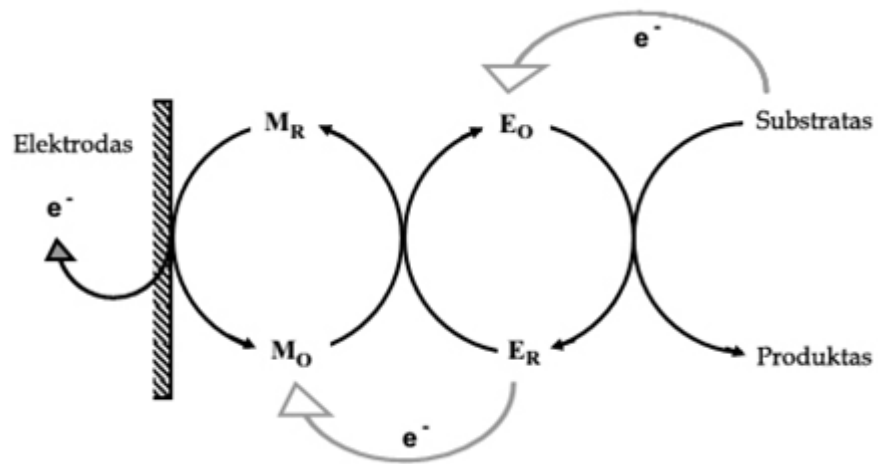
### Elektrai laidžių polimerų pritaikymas aplinkos monitoringe [17]

Analyte	monomer	linearity or detection limit
Hg <sup>2+</sup>	2-mercaptobenzothiazole	1.0-160.0 nM
	2,6-diaminopyridine	10 μ M -0.1 M
	3-methylthiophene	1.4 μg/ L
nitrite	methylene blue-carbon nanotubes-ionic liquid	0.5-67.9 μ M
	carbon nanotube-anillin	0.2μM -3.1 mM
	pyrrole	10μM -1 mM
	functionalized thiadiazole	0.05 -16μM
ammonia	pyrrole	10- 200 μM
Ca <sup>2+</sup>	melatonin	6.2×10 <sup>-7</sup> - 1.0×10 <sup>-4</sup> M
Cu <sup>2+</sup>	2-aminothiazole)-multi-walled carbon nanotubes	0.1 - 20 μM
	pyrrole	50 nM- 0.01 M
sulfite	copper salen (salen=N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato))	4.0 -69μM
	aniline	0.006-5 mM
methyl-parathion para-nitrophenol	para-phenylenediamine	0.01 to 10 mg/L
microbial	4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine (SNS-NH2) polymer	0.1-2.5 mM
chloride	3-octylthiophene	10 <sup>-8</sup> - 10 <sup>-1</sup> M
4-nitrophenol	carmine	50 nM - 10μM

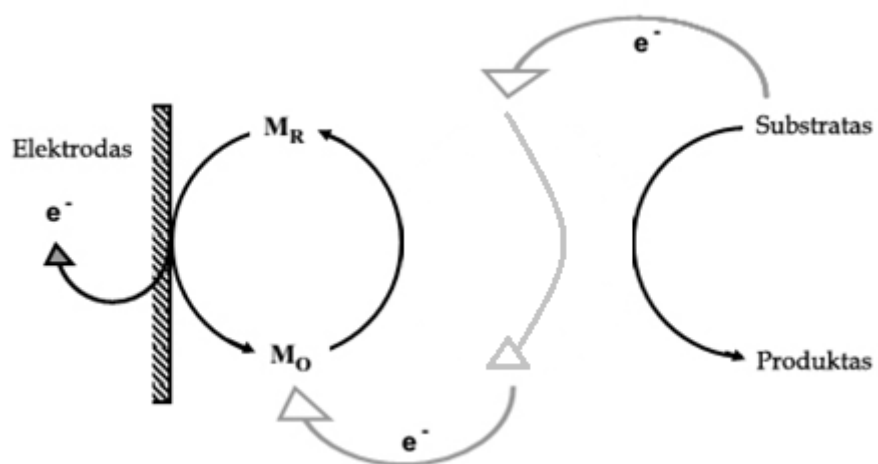
### 3 PRIEDAS

Bendra biojutiklio reakcijų schema esant elektronų pernašos tarpininkui (M)

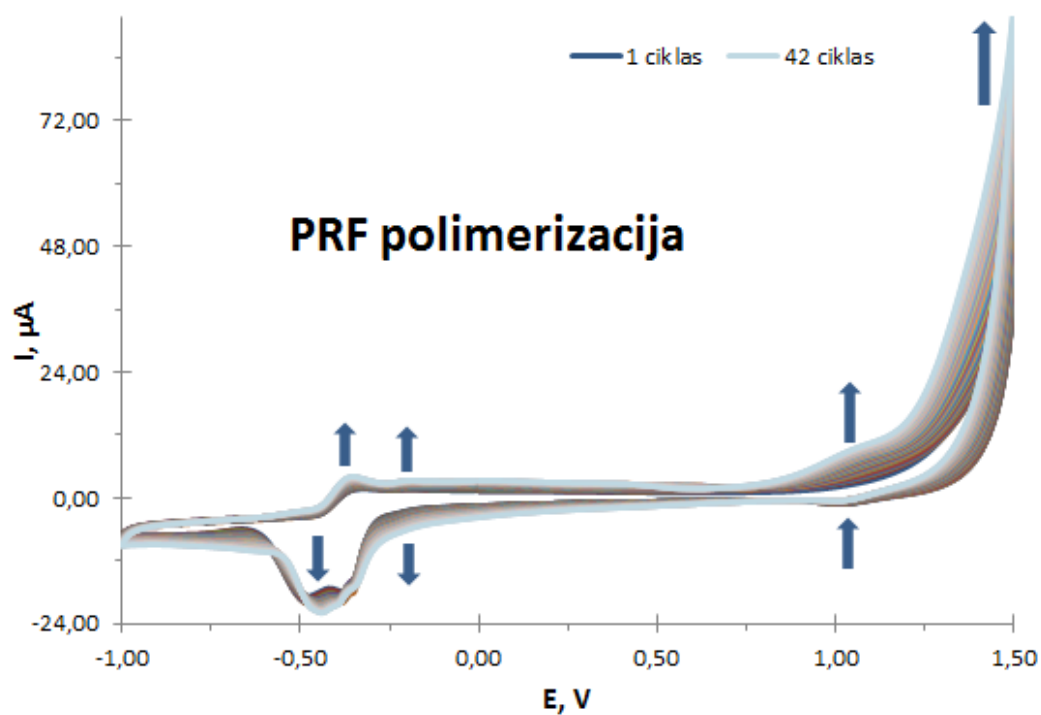
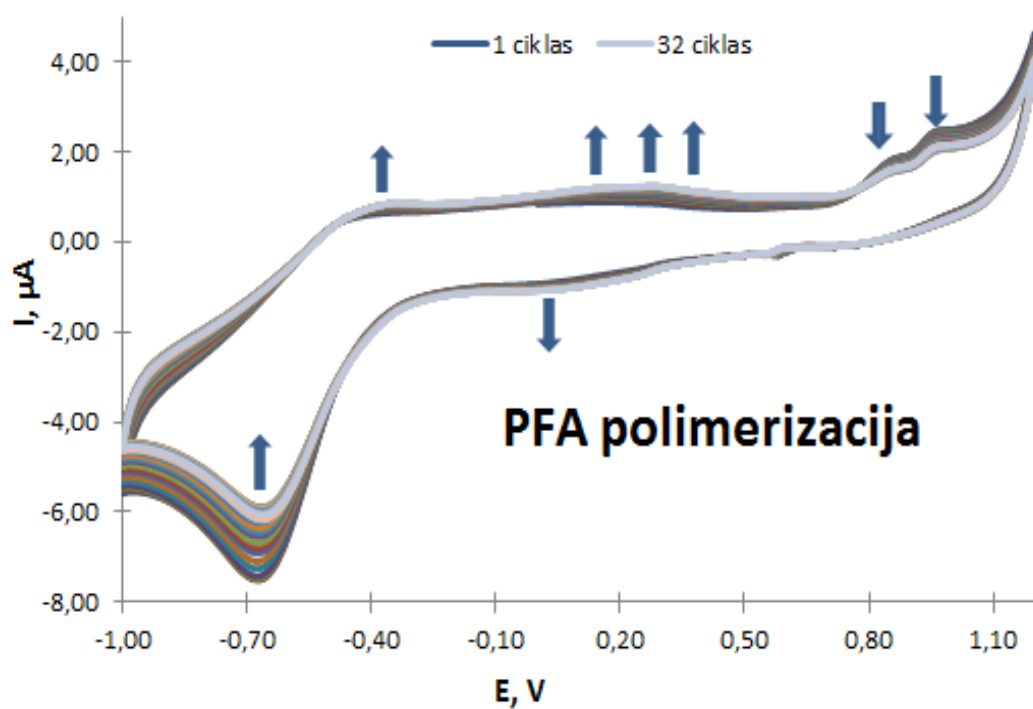
[18]



Bendra jutiklio reakcijų schema esant elektronų pernašos tarpininkui (M) [18]



#### 4 PRIEDAS



## 5 PRIEDAS

### Folio rūgšties katijon-radikalo susidarymas [34]

