

УДК 543.55

СПОНТАННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ

А.О. Гусар¹, И. В. Сёменова², аспирант¹ 02.00.02 3 курс,
студент² 18.03.01. 4 курс

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск

Ароматические соли диазония (АСД) являются перспективными электродными модификаторами в электроанализе [1]. В результате модификации новые электродные материалы используются как для создания электрохимических биосенсоров, где АДС выполняют функцию линкера [2], так и в качестве органо-модифицированных электродов для целей количественного определения БАВ в разных объектах [3-4].

На сегодняшний день существует два метода модификации электродных поверхностей АСД: адсорбционный метод с образованием не прочных физических связей [5-9] и метод создания ковалентных прочных связей между поверхностью и органической молекулой модификатора [10-13]. Известно, что реализация второго способа модификации осуществляется с использованием двух подходов: электрохимическая модификация при поляризации электродов и химическая или спонтанная модификация.

Электрохимическое восстановление АСД [1] является привлекательным методом, который был реализован для углеродных электродных материалов [14]. Однако, вопрос регулирования толщины слоя органического модификатора с сохранением токопроводящих свойств является дискуссионным, т.к. в большинстве случаев, электрохимическая модификация приводит к быстрому образованию многослойных АСД, которые снижают электрохимическую активность поверхностей электродов. Известны работы по спонтанной модификации углеродсодержащих электродов. Авторы отмечают простоту спонтанного способа модификации углеродсодержащих электродов с получением более тонких и токопроводящих моно или поли [15] слоев АСД модификаторов. Как правило, процедура модификации электродов—АСД заключается в простом погружении электрода на определенное время в растворы АСД. Однако, дискуссионным остается вопрос контроля толщины слоя модификатора в зависимости от концентрации модификатора и времени выдерживания электрода в соответствующем растворе. Кроме того, важным является влияние природы модификатора в отношении наличия функциональных группы в *n*-положении АСД на токопроводящие свойства поверхности электрода после модификации. Вопрос механизма образования слоев модификатора в зависимости от его природы остается открытым.

Новизна данной работы обусловлена подбором оптимальных условий спонтанной химической модификации СУЭ йодатными солями арилдиазония без наложения потенциала.

В качестве модификаторов для изучения влияния функциональных групп на природу сигнала был взят ряд йодатных солей арилдиазония (арендиазония), содержащих карбокси-, циано-, нитрогруппы АСД без радикала (рис 1).

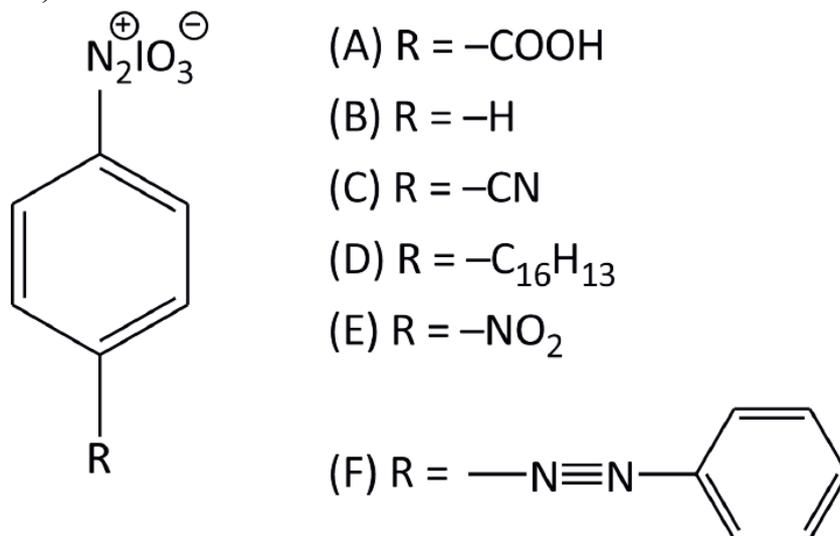


Рисунок 1. Структурные формулы арилдиазониевых солей:

- А) 4-карбоксибензодиазониум йодат;
 В) йодат арилдиазония; С) 4-цианобензодиазониум йодат; D) 4-гексадецилбензодиазониум йодат; Е) 4-нитробензодиазониум йодат;
 F) 4-(фенилдиазенил)бензодиазониум йодат.

В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Для подбора оптимальных условий спонтанной модификации СУЭ йодатными солями арилдиазония изменялась концентрация модификатора (мг/л) и время выдерживания СУЭ в растворах соответствующих модификаторов (с). Рабочими концентрациями растворов диазониевых солей для модификации были выбраны 10, 30, 60 мг/л. Время выдерживания СУЭ в растворах модификаторов составляло 2, 5, 10, 30, 60, 120 секунд. Для оценки обратимости электродных процессов на СУЭ до и после химической модификации записывались циклические вольтамперограммы (ЦВА) гексацианоферратных солей Fe(CN)₆^{3-/4-} 0,25 М (фон 0,5 М КСl).

Для оценки эффективности модифицирования СУЭ разными модификаторами в условиях изменения концентрации модификатора и времени выдерживания СУЭ была рассчитана величина ΔI (%):

$$\Delta I = \frac{(I_1 - I_0)}{I_0} * 100\%, \text{ где:}$$

I₀ – ток Fe(CN)₆^{3-/4-} без модификатора

I₁ – ток Fe(CN)₆^{3-/4-} после выдерживания в растворе модификатора

В ходе исследования (рис.2 а, б), установлено, что токи окисления и восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ максимальны для $[\text{COONHC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OI}_3$ модификатора СУЭ при времени выдерживания электрода в его растворе в течение 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л ($\Delta I = 230\%$ катодная развертка и $\Delta I = 185\%$ анодная развертка).

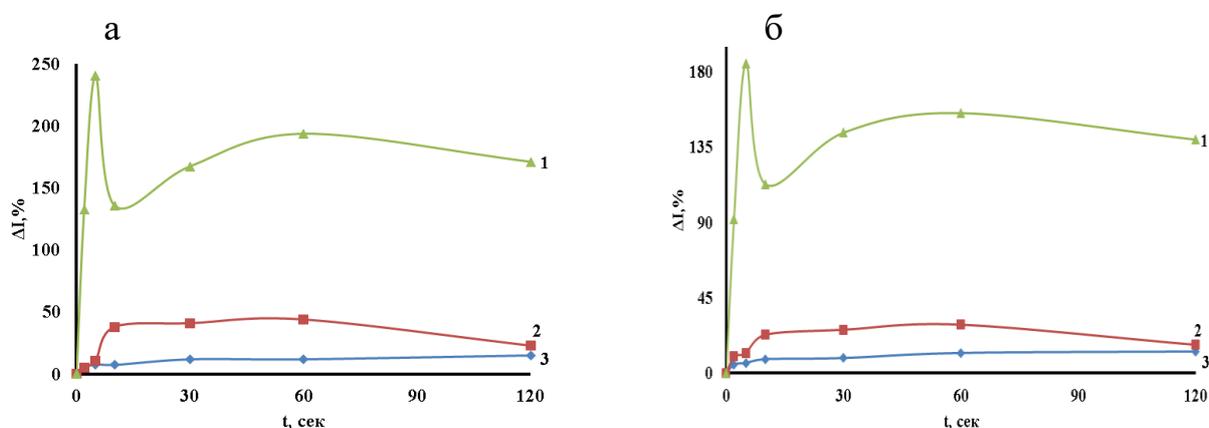


Рисунок 2. Зависимость изменения токов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($\Delta I, \%$) от времени выдерживания СУЭ в растворе $[\text{COONHC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OI}_3$ модификатора при разных концентрациях:

1–10 мг/л; 2–30 мг/л; 3–60 мг/л

(а-катодная развертка потенциала; б-анодная развертка потенциала).

Фоновый электролит – $\text{KCl } 0,5 \text{ M}$; $W = 80 \text{ мВ/с}$

Для более точного описания механизма протекающих на электроде процессов потребовалось проведение исследования морфологии электродной поверхности. Исследования проводились с применением сканирующего (растрового) электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA и вольтамперометрического анализатора ТА-2 (производства ООО НПП «Томьаналит», Томск, Российская Федерация).

Первый образец представляет собой поверхность чистого СУЭ, до добавления в ячейку обратимой пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. На поверхности образца наблюдается выборочная микропористость (рис. 3 А). Размер пор не превышает 10 мкм. На поверхности наблюдается небольшое загрязнение посторонней фазой, имеющей вид глобулярных частиц. Предположительно, данная фаза представляет собой частицы соли, входящей в состав фонового электролита.

Второй образец представляет собой поверхность СУЭ после внесения в ячейку обратимой пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. На микроскопическом снимке наблюдаются агрегаты $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ на поверхности электрода, закрывающие микропоры стеклогуглерода.

Наблюдаются участки с вкраплениями сферической формы (рис. 3 Б). Предположительно, эта фаза соответствует железосодержащему гексацианоферату.

Третий образец представляет собой поверхность СУЭ после модификации 4-карбоксивбензодиазониум йодатом (10 мг/л) в течение 5 сек.

На микроскопическом снимке (рис. 3 В) наблюдаются слоистые агрегаты неправильной формы, подтверждающие протекание адсорбции на поверхности электродной подложки, что доказывает факт протекания химической реакции на поверхности СУЭ между углеродом и диазониевым модификатором. Очевидно, что ковалентная модификация СУЭ возможна и без наложения потенциала в очень короткий промежуток времени. Кроме того, после модификации отмечен рост токопроводящих свойств СУЭ за счет увеличения токов обратимой пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ при потенциалах 0,15 В и 0,35 В в оптимальных условиях модификации.

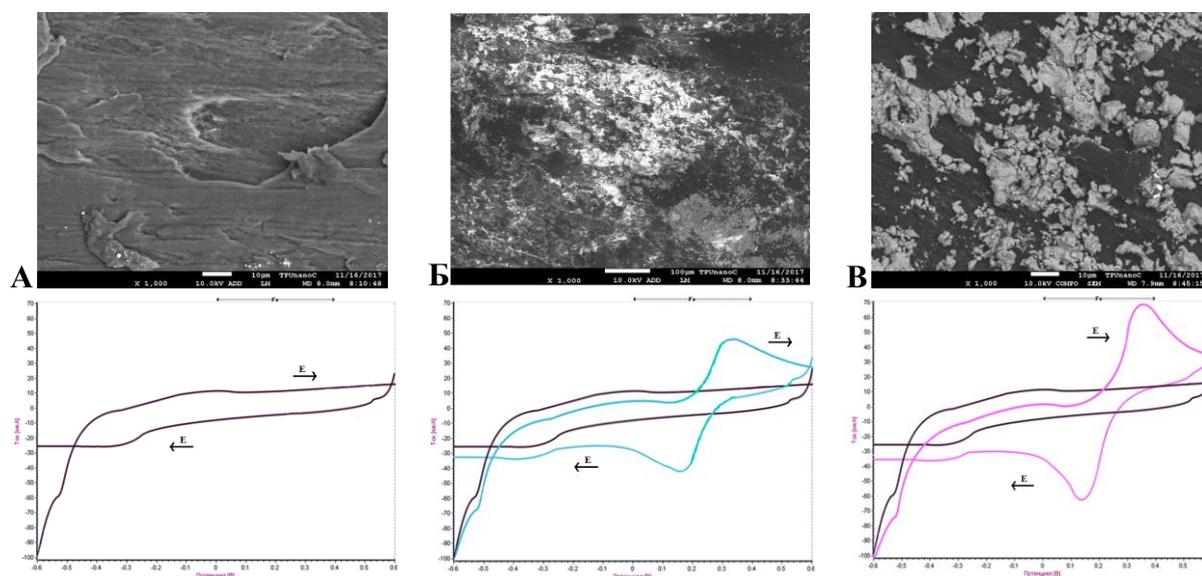


Рисунок 3. Сканирующая электронная микроскопия поверхностей СУЭ и ЦВА $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$:

А – поверхность СУЭ без модификатора;

Б – поверхность СУЭ после добавления в ячейку обратимой пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$;

В – поверхность СУЭ после модификации растворе модификатора 4-карбоксивбензодиазониум йодата (10 мг/л) в течение 5 сек.

Таким образом, установлено, что наиболее подходящим материалом рабочего электрода является СУЭ, а максимальные значения токов достигаются при использовании модификатора 4-карбоксивбензодиазониум йодата.

Оптимальными условиями модификации были выбраны: концентрация 4-карбоксивбензодиазониум йодата 10 мг/л, время выдерживания электрода 5 сек.

Список литературы:

1. Delamar M., Hitmi R. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazo-nium salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V.114. – P.5883-5884.
2. Md. Mohibul Islam Khan,^[a] Mithrabinda K. Poduval,^[a] Tae-Hyun Kim,^[a] and Kyuwon Kim*^[a], Dually Electroactive Disulfide-Confined Aryldiazonium Salt Used as a Linker Molecule for Preparing Immunosensor Platforms. *Electroanalysis* 2015, 27, 1952-1959.
3. Liu G., Gooding J.J. An interface comprising molecular wires and poly(ethylene glycol) spacer units self-assembled on carbon electrodes for studies of protein electrochemistry // *Langmuir*. – 2006. – 22. – 17. – 7421-7430.
4. Nassef H.M., Civit L. and other. Amperometric sensing of ascorbic acid using a disposable screen-printed electrode modified with electrografted o-aminophenol film // *Analyst*. – 2008. – 133. – 1736-1741.
5. Belder D., Ludwig M. Surface modification in microchip electrophoresis // *Electrophoresis*. – 2003. – 24. – 3595-3506;
6. Huang H., Pierstoff E. and all. Active Nanodiamond Hydrogel for Chemotherapeutic Delivery // *Nano Lett.* – 2007. – 7. – 11. – 3305-3314.
7. Wan S., Huang J. and all. Biocompatible superparamagnetic iron oxide nanoparticle dispersions stabilized with poly (ethylene glycol)-oligo(aspartic acid) hybrids // *J. Biomed. Mat. Res. A*. – 2006. – 80A. – 4. – 946-954.
8. Ackerson C.J., Sykes M.T., Kornberg R.D. Defined DNA/nanoparticles conjugates // *PNAS*. – 2010. – 102. – 38. – 13383-13385.
9. Lemarchand C., Gref R., Couvreur P. Polysaccharide-decorated nanoparticles // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2004. – 58. – 327-341.
10. Alexis F., Basto P. and all. HER-2-targeted nanoparticle affibody bioconjugates for cancer therapy // *ChemMedChem*. – 2008. – 3. – 1839-1843.
11. Kato K., Sato H., Iwata H. Immobilization of histidine-tagged recombinant proteins onto micropatterned surfaces for cell-based functional assays // *Langmuir*. – 2005. – 21. – 16. – 7071-7075.
12. Ma Y., Yue B. Yu L. and all. Artificial construction of the magnetically separable nanocatalyst by anchoring nanoparticles on functionalized carbon-encapsulated nickel nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – 112. – 472-475.
13. Hong S.Y., Tobias G. and all. Atomic-scale detection of organic molecules coupled to single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129. – 36. – 10966-10967.
14. Marcoux P.R., Hapiot P., Batail P., Pinson J. *New journal of chemistry* 2004, 28 (2), 302-307.
15. Anariba F., DuVall S.H., McCreery R.L., *Analytical Chemistry* 2003 (75) 3837.