Módosított felületű elektródok

Doktori (Ph.D.) értekezés

Budavári Viktória

témavezetők:

Dr. Novák Mihály

Dr. Szűcs Árpád

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Fizikai Kémiai Tanszék

Szeged

2004

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés 1

2. Irodalmi áttekintés 3

2.1. Enzimelektródok irodalmi áttekintése 3

2.2. Fullerének elektrokémiai vizsgálatainak irodalmi áttekintése 6

2.3. Önrendeződő rétegek irodalmi áttekintése 8

3. A doktori munka célkitűzései 11

4. Kísérleti rész 12

4.1. Nafionba ágyazott glükóz-oxidázzal végzett kísérletek körülményei 12

4.1.1. Az elektród előkészítése 12

4.1.2. Felhasznált anyagok 12

4.1.3. Mérések 13

4.2. Fullerén filmekkel végzett kísérletek körülményei 13

4.2.1. Az elektród előkészítése 13

4.2.2. Felhasznált anyagok 13

4.2.3. Mérések 14

4.3. Önrendeződő rétegekkel végzett kísérletek körülményei 14

4.3.1. Az elektród előkészítése 15

4.3.2. Felhasznált anyagok 15

4.3.3. Mérések 17

5. Kísérleti eredmények 18

5.1. Nafionba ágyazott glükóz-oxidáz enzim vizsgálata 18

5.1.1. A mérés háttere 18

5.1.2. Az enzim működését befolyásoló tényezők 19

5.1.3. Az enzimelektród alkalmazhatósága 24

5.2. C_{60} fullerén filmek elektrokémiai viselkedése dimetil-formamid + víz elegyben 25

5.2.1. A vizsgálatok előzményei 25

5.2.2. A fullerén filmek elektrokémiája DMF + víz elegyben 26

5.2.3. A fullerén filmek fotoelektrokémiai viselkedése 35

5.2.4. A redukált fullerén filmek alkalmazási lehetőségei 38

5.3. Önrendeződő rétegek tanulmányozása 41

5.3.1. Felületmódosítás aminotiol vegyületekkel 41

5.3.1.1. Az adszorpció 41

5.3.1.2. Citokróm c módosított felületeken 45

5.3.2. Kinon megkötődése az aminotiol rétegeken 48

5.3.3. Kinon tartalmú önrendeződő rétegek továbbépítése 55

5.3.3.1. Kinon csupasz aranyon 55

5.3.3.2. Merkaptokinon aranyon 57

5.3.3.3. α,ω-amino-alkántiol módosítók 58

5.3.3.4. Gyűrűs felületmódosítók 65

6. Összefoglalás 70

Summary 74

Hivatkozások 78

1. Bevezetés

Az elektrokémiában régóta ismert, hogy ugyanaz az elekronátviteli folyamat különböző elektródfelületeken különböző sebességgel játszódik le. Például a hidrogénfejlődés sebessége platina- vagy higanyelektródon nagyságrendekkel különbözik egymástól. Az elektród felülete nemcsak egyszerűen az elektronátmenetet biztosítja a folyamat során, hanem katalitikus szerepe is van. Ennek megfelelően az elektrokémiai kutatások célja az utóbbi húsz-harminc évben az adott igényeknek megfelelő elektródfajták előállítása volt. Egy új elektród kialakítása során egy alkalmas vezető felületre adszorpcióval vagy kémiai reakcióval olyan anyagot rögzítenek, amely jelentősen befolyásolja az elektród tulajdonságait. A felületmódosítás után az eredeti, beborított felület már csak elektronközvetítő szerepet játszik, a módosított elektród tulajdonságait döntően a módosító anyag jellemzői szabják meg. A kezdeti kutatások újabb és újabb módosítási eljárások kidolgozására, a kialakított elektród viselkedésének tanulmányozására és értelmezésére irányultak. Ezt követően számos olyan közlemény is megjelent, amely az alkalmazási lehetőségeket mutatta be. A kiterjedt és máig is tartó intenzív kutatások és fejlesztések eredményeként nagyon sok területen használnak módosított elektródokat.

A módosított elektródok egyik fontos felhasználási területe kémiai és biokémiai szenzorokként való alkalmazásuk. Ebben az esetben a felületre olyan réteget rögzítenek, amelyben egy adott kémiai vagy biológiai szempontból fontos vegyület becsapdázható. Számos eset ismert szerves vegyületek elektrokémiai szintézisére,

ahol a felület módosításával jobb katalitikus hatás vagy királis szelektivitás érhető el. A felület módosításával az adott fémes vezető korrózió elleni védelme is megvalósítható. Kellő ismeretek birtokában ma már olyan felületeket is ki lehet alakítani, melyek tulajdonságai előre megjósolhatók, egyes határfelületi jelenségek, mint pl. a nedvesítés, adszorpió a kívánt irányba befolyásolhatók. Széles körben alkalmaznak polimerfilm elektródokat, ezeken belül az elektropolimerizációval előállított vezető polimereknek van nagy jelentősége. Az ilyen elektródok kialakításakor vagy már kész polimerrel dolgoznak, vagy a monomer oldatából elektrokémiai polimerizációval választják le a polimert a felületre. A polimerizáció körülményeinek változtatásával befolyásolhatóak a kész polimer tulajdonságai. A polimerbe megfelelő feltételek mellett szerves és szervetlen anyagok is beépíthetők. Amennyiben a beépített vegyület egy enzim, akkor a már korábban említett biokémiai szenzorok közé sorolható enzimelektródról beszélhetünk. Ha a polimerizációval egyidőben fémet is leválasztanak az oldatból, akkor a polimer finom eloszlású fémszemcséket tartalmaz, amely katalizátorként használható.

A módosított elektródok kialakítása sokféleképpen megvalósítható. Ennek módja a rögzítendő anyagtól és a kiválasztott alapelektródtól függ. A módosítási eljárásokat az elektród és a réteg közötti kapcsolat alapján két csoportba oszthatjuk, fiziszorpción vagy kémiai reakción alapuló rétegkialakításról beszélhetünk. Fizikai adszorpcióval nagy molekulákat, elsősorban polimereket, míg kémiai reakcióval kisebb molekulákat köthetünk meg a felületen, utóbbiak megfelelő funkciós csoportjai a felület aktív helyeire kötődnek. Mindkét esetben alapvető követelmény, hogy a film és a felület között a kapcsolat stabilis legyen, ugyanakkor a filmben is elegendően erős kölcsönhatások működjenek, hogy a film ne oldódjon le a felületről.

A SZTE Fizikai Kémiai Tanszék elektrokémiai kutatócsoportjának minden munkatársa valamilyen módon módosított elektródokkal foglalkozik. A már említett kutatási és alkalmazási területeket jól reprezentálják a csoportban folyó kutatási témák. Vizsgálatok folytak/folynak vezető polimerek, korrózióvédelem, enzimelektródok, fullerén elektródok, önrendeződő rétegek területén. Doktori tanulmányaim során az utóbbi három témában végeztem kutatásaimat.

2. Irodalmi áttekintés

Az elektródfelületek sokféle módosítási lehetőségéből adódóan a kapcsolódó irodalom is nagyon tág. A doktori disszertáció keretei nem teszik lehetővé számomra, hogy a felületmódosítások teljes skáláját áttekintsem, így csak az általam is vizsgált rendszerekkel (enzimelektródok, fullerén filmek, önrendeződő monorétegek) szorosabb összefüggésbe hozható irodalmi előzményeket foglalom össze az alábbiakban. Ennek megfelelően az irodalmi áttekintést is e három rendszer köré csoportosítva, ebben a sorrendben mutatom be. Bár az előzményeket egymástól elkülönítve kezelem, az általunk vizsgált rendszerek kezelésében már - remélhetőleg az olvasó számára is – felfedezhetők közös vonások.

2.1. Enzimelektródok irodalmi áttekintése

Amennyiben az elektródfelület módosítása során biológiai anyagokat alkalmazunk, vizsgálatainkkal a bioelektrokémia területére jutunk. A tudomány ezen határterületén alapvetően kétféle kutatási irány különíthető el egymástól. Az egyik a biológiai folyamatok *in vivo* tanulmányozása, a másik biológiai molekulák (fehérjék, enzimek) analitikai célú felhasználása, azaz bioszenzorok kifejlesztése. Az elektrokémiai bioszenzorok kialakításakor egy biokémiai és valamilyen elektrokémiai folyamatot kapcsolnak össze legtöbbször úgy, hogy biológiailag fontos anyagokat kötnek meg elektródfelületen. Ez a módszer az enzimek természetes szubtrátjuk felé

mutatott specificitását az elektrokémiai detektálással kapcsolja össze. Ennek feltétele, hogy az enzim által katalizált folyamat valamely résztvevője elektroaktív legyen. Az enzimelektródok működése alapvetően három csoportba osztható: (i) az elektród az enzimreakció termékét (vagy esetleg reaktánsát) detektálja [1], (ii) homogén fázisú elektronátvivőt, közvetítő anyagot, ún. mediátort alkalmaznak, ami az enzimet alakítja vissza aktív állapotába [2], (iii) maga az enzim reagál az elektródon [3]. Számos enzimelektród kialakítását, vizsgálatát közölték már az irodalomban, melyek közül talán a leggyakrabban tanulmányozott a glükóz-oxidázon alapuló szenzor. A legtöbb enzimelektród az elektródhoz kapcsolódó immobilizált enzimréteget tartalmaz. Az enzimek rögzítését vagy fiziszorpcióval, vagy gyakrabban kémiai kapcsolással valósítják meg. Ez utóbbi polimer mátrixba ágyazással, például a polimer enzim tartalmú monomeroldatából történő polimerizálással[4], vagy ún. molekuláris "drótok" alkalmazásával valósítható meg [5].

Az enzimek elektródfelületen történő rögzítésének kritikus pontja a működőképes aktív állapot, konfiguráció, konformáció megtartása. A felületen fiziszorpcióval kötődő biomolekulák könnyen elvesztik aktivitásukat, állapotuk nagyban függ a környezettől. A citokróm c esetén például kimutatták, hogy az oldat koncentrációja, ionerőssége, pH-ja, hőmérséklete, a minta élettartama jelentős hatással van a működésre, a citokróm c redoxi folyamataira [6,7]. A kísérleti körülmények optimalizálásával sikerült aranyelektród felületeken is stabilis, reverzíbilis elektrontranszfer folyamatot detektálni. Ahhoz, hogy a vizsgálandó rendszer ne legyen ilyen mértékben kitéve a környezet hatásainak, általában nem csupasz elektródra szorbeáltatják a biomolekulákat, hanem valamilyen, az elektród felületére rögzített mátrixba

ágyazzák. Ilyen beágyazott glükóz-oxidázzal és amperometriás detektálással működő glükóz szenzor [8,9] kialakításáról már a 60-as években beszámoltak. A szenzor működése a következő reakciókon alapul:

ahol a glükóz-oxidázt (GO) egy gélben rögzítették és azt egy oxigénelektródra vitték fel. A glükóz az enzimhez diffundál a mátrixban, redukálja az aktív csoportját (flavin-adenin-dinukleotid, FAD). A redukált enzim oxigénnel reagálva regenerálódik. Az el nem reagált oxigén eljut az elektród felületére, ahol redukálódik. Az áram arányos az oxigén mennyiségével, s így csökken a glükózkoncentáció növekedésével. Nyilvánvaló, hogy ez az enzimelektród nagyon kényes az oldat oxigéntartalmára. A fenti enzimreakcióban keletkező hidrogén-peroxid mennyisége elektrokémiai úton is mérhető, mely szintén lehetővé teszi a glükózkoncentráció meghatározását [10], bár ez a meghatározási mód is kényes az oxigéntartalomra. Kevésbé oxigénfüggő GO szenzor volt a ferrocénnel (diciklo-pentadienil-vas) módosított szénelektróddal működő glükóz szenzor [2]. Ebben a rendszerben a glükóz enzimkatalizált oxidációja ferrocínium ionok jelenlétében játszódik le. Az enzim regenerálása során keletkező ferrocén elektrokémiailag oxidálódik vissza ferrocínium ionná, és az így mért áram lesz arányos a glükóz mennyiségével. Az oldott ferrocén alkalmazása *in vivo* nem lehetséges, az adszorbeált ferrocén pedig lassan leoldódik a felületről, ennek megfelelően az elektród élettartama is rövid.

A fent említett rendszerek számos változata megtalálható az irodalomban, amelyek ezen szenzorok valamely hiányosságát igyekeznek kiküszöbölni. Ilyen az enzim kioldódása a módosító rétegből, mely az eddigi példákra is jellemző volt.

Ennek megakadályozására az enzimtartalmú réteget egy védőréteggel, pl. Nafionnal borították be. Ez a kationcserélő tulajdonságú perfluorozott szulfonát polimer kis szénatomszámú alifás alkoholok és víz elegyében feloldva, illetve film formájában kapható a kereskedelmi forgalomban. A Nafion membrán kialakítása az elektród Nafion oldatba mártásával vagy az oldat kis részletének elektródfelületre felvitelével, majd az oldószer elpárologtatásával történhet [11]. Az így kapott film tulajdonságai jelentősen eltérnek a készen megvásárolható film tulajdonságaitól [12], és morfológiájában, rendezettségében is eltér a kereskedelmi Nafion film tulajdonságaitól. Például vizes-szerves és poláros szerves oldószerekben feloldható, a kis molekulák, ionok diffúziósebessége nagyobb, mint a kereskedelmi forgalomban kapható filmben. Hőkezeléssel és a filmképzéshez használt oldószer megfelelő megválasztásával a film rendezettsége növelhető, oldhatósága csökkenthető. Figyelemre méltó, hogy a diffúziósebesség az oldószer és a kezelés hőmérsékletének megválasztásával szabályozható, így lehetőség adódik a transzporttulajdonságok szabályozására az előkezelés során. Megállapították, hogy a molekulaméret a transzportsebességet a várt módon befolyásolja, továbbá a semleges részecskék sebessége kisebb, mint az egyszerű kationoké. A kereskedelemben készen kapható filmekben az oxigéntranszport sebessége közel akkora, mint az ionok oldatbeli sebessége, az oldatból kialakított filmben viszont ennél nagyobb sebességet mértek [13,14]. Az oldott oxigén szolvatációja a Nafionban még nem tisztázott, feltételezik, hogy eltér a glükóz és más nagy molekulák szolvatációjától [15]. Mikroszkópos felvételeken a száraz Nafion felülete szabálytalanul összegyűrt szálak rendezetlen hálózatának látszik, nagyobb nagyítás

mellett a szálak "gyöngyök" láncolatának tűnnek. A nedves film felületén a különálló szálak rendeződnek. Különböző nagyítás mellett párhuzamosan rendeződött szálak jelennek meg, nagyobb felbontás esetén spirális és zegzugos alakzatok is jól láthatók. Úgy találták, hogy a nedvesedés során a szálak kigombolyodnak és bizonyos mértékig megnyúlnak. A szálak átmérője 30-50 nm között változik, ami megegyezik a száraz filmben meghatározott értékkel. Ez azt jelzi, hogy a nedvesedés nem érinti a szálak belső szerkezetét, csak a láncközi érintkezési területet és a közeli spirálok szolvátburkát [16].

A Nafion alkalmazásának előnye, hogy a polielektrolit membrán rögzíti az ionerősséget az elektród felületén és az enzim környezetében. Szintén előnyös tulajdonsága, hogy az emlősök szöveteivel biológiailag összeférhető a felülete, ezért javasolják beépíthető szenzorként. Ezenkívül el-/lezárja az elektródot, megakadályozza a szennyeződést, így növeli az analitikai kimutatási tartományt.

Nafionnal vonták be például azt az elektródot, amelyben poliészter-szulfonát polimerbe (Eastman AQ) ágyazták be az enzimeket. Ebben az esetben a Nafion film csak az enzimtartalmú polimer réteg oldódását akadályozza meg [17]. Szintén Nafionnal vonták be azt az elektródot, amelyben az enzimet és a mediátort szénpasztában rögzítették. A Nafion itt egyrészt szabályozta a szubsztrát hozzáférhetőségét az enzimhez, másrészt együtt tartotta a szénpasztát, így az nem diszpergálódott [18]. *In vitro* és *in vivo* is kipróbálták azt a glükóz szenzort, amely három rétegből állt. A külső réteg biokompatibilis Nafion volt, a belső, poli-(o-fenilén-diamin) réteg teremtett kapcsolatot a platinaelektróddal. Középen helyezték el az albumin/glutaraldehid mátrixba ágyazott enzimet. A kezdeti vizsgálatok alapján az

elektród nagy érzékenységű, jó szelektivitású volt és gyors válaszidővel rendelkezett. A Nafion lebomlása/degradálódása miatt azonban a szelektivitás gyorsan csökkent. A Nafion lebomlását a film 120 ^{o}C-on való hőkezelésével próbálták gátolni. Az immobilizált enzim nem vesztette el aktivitását a hőkezelés során, és a kezelés eredményeként megnőtt a szenzor *in vivo* élettartama és jobb lett a szelektivitása. A hőkezelt Nafion permeábilitása viszont csökkent a glükózra nézve [19]. A fenti irodalmi előzmények alapján működő GO-n alapuló szenzor kialakításának feltétele, hogy aktív állapotban és stabilan rögzíteni tudjuk vezető felületeken az enzimet. Munkám során ennek megoldása volt az egyik feladatom.

2.2. Fullerének elektrokémiai vizsgálatainak irodalmi áttekintése

A fullerének (térbelileg zárt, csak szénatomból álló molekulák) felfedezése [20], és nagy mennyiségben történő előállításának megvalósítása [21] óta számos tudományterületen indultak el olyan kutatások, melyek a szén ezen allotrópjának felhasználási lehetőségeinek felderítésére irányulnak. A C_{60}-nal, mint a legegyszerűbben hozzáférhető, legnagyobb mennyiségben előállítható fullerénnel kapcsolatban jelentek meg az első tanulmányok [22,23], ám hamarosan a nagyobb szénatomszámú fullerénekre is kiterjedtek a kutatások [24].

Kezdetben, az elektrokémia területén, a fullerének olyan alapvető fizikai kémiai jellemzőit tanulmányozták, mint a különböző elektronátviteli folyamatok standard redoxi potenciál értékei, s megerősítették ezen molekulák elméleti alapon jósolt

sajátságait [25,26]. A C_{60} esetén pl. hat egymást követő egy-elektronos redukciós lépést detektáltak [27-29], igazolva a lehetséges C_{60}^{6-} ionok kialakulását. Mivel a fullerének számos oldószerben rosszul oldódnak, így a vizsgálatok köre korlátozott volt. Kísérleteket tettek a C_{60} vízoldhatóvá tételére [30], ám ekkor a molekula irreverzíbilsen reagált [31]. Fullerén származékok, mint pl. hidrogénezett, alkilezett fullerének előállítására is használhatók elektrokémiai reakciók [32,33].

Az elektrokémiai vizsgálatok másik területe nyílt meg azzal a felfedezéssel, hogy ezek a molekulák szilárd fázisban, általában megfelelő vezetőn kialakított filmként, elektrokémiailag redukálhatók és újra oxidálhatók [34,35]. Acetonitrilben az első és második elektronátmenet reverzíbilis nagy méretű tetraalkil-kationok jelenlétében, ugyanakkor a harmadik és további elektronfelvételek után a film oldhatóvá válik és leoldódik a felületről [36]. Megállapították, hogy az elektrokémiai redukció során az oldatban levő kationok a filmbe kerülnek [37,38]. Feltételezték, hogy a film vezetése a folyamat során megváltozik, analóg módon ahhoz, ahogy a félvezetőké szennyezésük (dopping) során [36]. Az ilyen eljárások számos változatát kipróbálták különböző kationok, mint "szennyezők" jelenlétében, ezáltal különböző sajátságú fullerén filmeket állítottak elő [39-44]. Ezeket a filmeket mint lehetséges elektrokatalizátorokat is tanulmányozták és néhány elektrokémiai reakciót is vizsgáltak velük [36,39]. Sajnos az ilyen filmek elektrokatalitikus tulajdonsága önmagában nem vizsgálható, mivel nagyon porózusak, így az elektrolitoldat a film alatt található elektronvezetővel is érintkezhet. Ezen filmek alkalmazásának további hátránya az a feltételezés, hogy ezek a redukált filmek csak nemvizes oldatokban és inert atmoszférában használhatók. Ez abból a megfigyelésből eredt, hogy az oldott

C_{60}^{-} nagyon érzékenynek tűnt vízzel szemben, és hogy az oldott C_{60}^{2-} gyorsan elreagált az oxigénnel [45]. Továbbá, az M_3C_{60} (M: K, Rb, Cs) szupravezetésének tanulmányozása azt mutatta, hogy ezek vezetése gyorsan csökken, ha a filmet víznek és oxigén tartalmú atmoszféra hatásának teszik ki [46]. Mindezek ellenére a C_{60} filmek elektrokémiai redukcióját vizes KOH elektrolitoldatban is tanulmányozták, és megállapították, hogy a filmek redukálhatók ilyen körülmények között is, igaz irreverzíbilisen. A feltételezések szerint hidrogénezett fullerén molekulák, $C_{60}H_{56}$ képződtek [32].

A fullerén filmek egyik lehetséges alkalmazása ezek félvezető sajátságán alapul. Elméleti munkákból és kísérleti eredményekből ismert, hogy pl. a szilárd C_{60} belső (intrinsic) félvezető tulajdonságú [47,48]. Ennek néhány jellemzőjét számos technikát felvonultatva meghatározták [49-52], és fotoelektrokémiai méréseket is végeztek [53]. Ez utóbbi során hátrányos volt a nagyon kis mértékű kvantumhasznosítás.

Ezekre a tanulmányokra alapozva felmerült a vizes közegű mérések kibővítésének lehetősége. A víznek oldószerként számos előnye van az elektrokémiai mérések során. Sem a semleges, sem a redukált C_{60} nem oldódik vízben. Ez azt jelenti, hogy a fullerén és származékai az elektródon maradnak, akár elektródmódosítóként is használhatók. A potenciáltartomány, ahol a víz elektrokémiailag stabilis, változtatható az oldat pH-jának változtatásával vagy olyan elektród használatával, amelyen a hidrogénfejlődés lassú, mint pl. üvegszénen vagy higanyon. Ezenkívül számos fémion oldható vízben, melyek ellenionokként ("szennyezőként") részt vehetnek a fullerén redukciós folyamatában. Megállapították, hogy a legtöbb, korábban nemvizes közegben tapasztalt jelenség vizes közegben is

reprodukálható [54-61]. A különböző kationok jelenlétében lejátszódó redukciós folyamatokat összehasonlítva azt találták, hogy a K^+ jelenlétében történő redukció a legegyszerűbb, és a bruttó folyamat három elektron felvételének felel meg [55]. Megfigyelték, hogy Brønsted savak jelenlétében a redukciós potenciál negatívabb értékek felé tolódott el, és a voltammogram alakja megváltozott [62]. Ugyanakkor feltételezték, hogy ugyanaz a termék keletkezett, mint sav jelenléte nélkül. Megállapították, hogy a sav gátló hatása az alkáliion és proton közötti kompetíció következménye. Ennek megfelelően felmerült a hidrogénezett fullerén kialakulásának lehetősége, ami csak a felületen játszódik le, de nem terjed tovább a film belsejébe. Mindezek alapján tisztázatlan maradt a vizes közegű fullerén redukció mechanizmusa és a fullerén filmek tömbi fázisú hidrogénezésének lehetősége. Doktori munkám során ennek beható megismerése volt a másik kutatási területem.

2.3. Önrendeződő rétegek irodalmi áttekintése

Az önrendeződő monorétegek (self-assembled monolayer, SAM) vizsgálata az utóbbi húsz évben intenzívvé vált. Ezen a területen elsőként megjelent munka 1946-ra tehető, amikor Zisman tiszta fémfelületen felületaktív anyag adszorpciójával monomolekuláris réteg kialakításáról számolt be [63]. Ekkor azonban még az önrendeződő rétegekben rejlő lehetőségeket nem ismerték fel, a megjelent publikáció csak kisebb érdeklődést váltott ki. A 80-as évek elején már az alkántiolátok önrendeződő rétegeinek kialakításáról közöltek eredményeket [64].

Azóta számos önrendeződő rendszert vizsgáltak, többek között zsírsavakból, szerves szilícium- és kéntartalmú vegyületekből, alkánláncokból, szerves difosz-forsavakból kialakított rétegeket [65]. Az ilyen rétegek lehetőséget biztosítanak a szerkezet - tulajdonság viszony és a felületi jelenségek közötti kapcsolat megértésére. A molekulák felülethez kapcsolódó és láncvégi csoportjainak megválasztásával a SAM-ok ideális rendszert biztosítanak az olyan jelenségek tanulmányozásához, melyek az intermolekuláris, a molekula-szubsztrát, illetve a molekula-oldószer kölcsönhatásokat befolyásolják.

Az egyik sokat vizsgált rendszer a kéntartalmú vegyületekből, tiolokból, diszulfidokból kialakított önrendeződő rétegek aranyelektród felületeken. A tiolokból, diszulfidokból Au(I)-tiolát (AuSR) keletkezik a szorpció során [66,67]. A rétegek nagyobb sebességgel alakulnak ki tiolból, mint diszulfidból. Az egyenes láncú tiolokból és diszulfidokból kialakított rétegek nem, míg az elágazó tiolokból és analóg elágazó diszulfidokból kialakított rétegek különböznek egymástól. Az utóbbi kisebb borítottságot ad, mint az egyenes láncú analógja [68]. A kialakításhoz használt vegyületek tisztasága - rokon vegyületek szennyezése - nagymértékben befolyásolja a kialakított SAM jellemzőit [69]. Az elektródfelület hatásának vizsgálatára irányuló kutatások részben a különböző fémek (általában Au és Ag) összehasonlítására [70-74], részben az önrendeződő rétegek oxidált felületen való kialakítására illetve oxidálhatóságára vonatkoznak [75-77]. Az oxidáció nagymértékben függ az arany morfológiájától [76]. Vizsgálták az alkántiolok oxidatív és reduktív deszorpcióját is Au (111) felületen [77]. A réteg oxidatív deszorpciója egy többlépéses folyamat, amelyben C-S kötés szakadást feltételeztek, a reduktív deszorpció sokkal

egyszerűbb, egy-elektronos reakció, mely során a rétegből tiolát vegyületek távoznak az Au-S kötés felszakadása után.

Az egyenes láncú, különböző lánchosszúságú alkántiolok rétegeit összehasonlítva megállapították, hogy a lánchosszúságnak fontos szerepe van a kialakuló réteg rendezettségében, tömöttségében. A hosszú láncú tiolokból adszorbeálódott réteg sűrű és kristályszerű rendezettséget mutat, a láncok dőlésszöge 20-30° a felület normálisához képest. A lánchosszúság csökkenésével a szerkezet egyre rendezetlenebbé válik, a rétegek kisebb borítottságot mutatnak [78,79]. A rétegek tulajdonságaiban jelentős változást az 5-11 szénatomszámú (n=5-11) alkánok esetén kaptak, a jelentős eltérések a különböző mérési technikákkal kapott eredmények különbözőségéből adódtak [78]. A kialakuló rétegek szerkezete a szorpció során is változik. Megfigyelték, hogy a szorpció két lépésre bontható, az első, gyors adszorpciós folyamat során az alkilláncok még kusza rendezetlenséget mutatnak, ekkor a szorpció körülbelül 80 %-ban játszódik le és Langmuir kinetikával írható le. Az adszorpció második, lassúbb szakaszában a film rendeződik, tömöttebbé válik [80]. A láncok közötti kölcsönhatások szintén befolyásolják a kialakuló réteg szerkezetét. Sok, különböző ω-funkciós csoportot tartalmazó tiolvegyületet, aromás gyűrűket [70,73,81-83], valamint pl. amid csoportot tartalmazó vegyület önrendeződő rétegeinek [84-86] szerkezetét és elektrokémiai viselkedését jellemezték. A megjelent közleményekben gyakran csak egy adott vegyületből kialakított réteg több kísérleti technikát felvonultató vizsgálatának eredményeiről számolnak be. Ritkábban fordul elő, hogy egy adott vegyülettípus különböző származékaiból kialakított rétegek tulajdonságait hasonlítják össze. Emiatt

előfordulhat, hogy ugyanannak a vegyületnek a különböző származékait egymástól teljesen független kutatócsoportok tanulmányozzák (pl. benzotiol [87], 4-amino-tiofenol [88], 4-nitro-tiofenol [89]). A tiol vegyületek széles választékából adódóan számtalan lehetőség áll rendelkezésre az önrendeződő rétegek kialakítására. A változatok száma a vegyes - két vagy több, hasonló vagy teljesen eltérő szerkezetű vegyületből felépíthető - rétegek kialakításával tovább nő [90-95]. A vegyületválasztás természetesen nem öncélú, vagy a vizsgálandó vegyület iránti érdeklődés vagy a módosított felülettől elvárt tulajdonságok elérése motiválja. Ez utóbbi függ a rétegen belül kialakuló kölcsönhatásoktól, mint pl. a láncok közötti H-kötés vagy az aromás gyűrűk közötti kölcsönhatás. Amid láncokból kialakított rétegek esetén figyelték meg, hogy a rétegben a láncok orientációja, a réteg stabilitása és elektrokémiai viselkedése megváltozott a H-kötés hatására [84-86].

Az aromás rendszerekkel foglalkozó tanulmányok között gyakran szerepel a hidorkinon-benzokinon redoxi rendszer, amelyet évtizedek óta vizsgálnak a szerves redoxi rendszerek viselkedésének feltárása végett. A kinont tartalmazó felületi rétegek alkalmas modelnek bizonyultak a protonátadással járó töltésátviteli folyamatok szabályozott molekuláris környezetben történő tanulmányozásához. A legtöbb esetben terminális kinon egységet tartalmazó molekulát kötöttek a felülethez. A 2-merkapto-hidrokinon vegyület redoxi viselkedésének aranyfelületen történő vizsgálata során a hidrokinon egységet egy kénatom kapcsolja a felülethez [96], míg pl. naftokinont aminoalkántiol önrendeződő rétegen keresztül rögzítették az arany-elektródhoz [97]. Az így rögzített kinon alkalmas fehérjék immobilizálására, ezáltal elektroaktív önrendeződő monorétegeket [98] vagy fotoszintetikus

reakcióközpontokat kialakítva [99]. Az 1,4-benzokinon aminokkal lejátszódó szubsztitúciós reakciója már régóta ismert, és alapvetően 2,5-diszubsztituált kinon származékot eredményez [100]. Kinon és valamely diamin egymást követő ismételt reakcióival amino-kinon láncokat lehet előállítani [101], a képződött polimer azonban a legtöbb oldószerben oldhatatlan, így nehezen vizsgálható. Erre a problémára megoldást jelenthet, ha szilárd felületen építenek ki poli-amino-kinon molekuláris láncokat. Az eljárást eredetileg Katz és Schmidt javasolta [102], majd ezt alkalmazva Lukkari és munkatársai alakítottak ki aranyfelületen p-merkapto-anilinen rögzített amino-kinon láncokat [103]. Nafto- és antrakinont tartalmazó amino-kinon filmeket is tanulmányoztak, bár ebben az esetben a filmek kialakítása nem fenti eljárással, hanem amino-naftokinon és amino-antrakinon monomerek elektrokémiai oxidációjával történt [104].

3. A DOKTORI MUNKA CÉLKITŰZÉSEI

Doktori munkám során az SZTE Fizikai Kémiai Tanszék elektrokémiai csoportjában folyó kutatásokhoz kapcsolódva felületmódosított elektródok kialakításával és vizsgálatával foglalkoztam. Célunk az volt, hogy olyan elektródfelületeket alakítsunk ki, amelyek az általunk kiválasztott elektrokémiai rendszerekben specifikus alkalmazást tesznek lehetővé.

Első célunk olyan enzimelektród kialakítása volt, amelyben az enzim (glükóz-oxidáz) rögzítése az elektródfelületre fiziszorpcióval kötődött Nafion polimerbe ágyazással történt. Tanulmányozni kívántuk az enzim működését befolyásoló tényezőket, különös tekintettel a filmképző oldat összetételére, pl. a Nafion és víztartalomra. Az enzimelektród alkalmazhatóságát tanulmányozva célunk volt az enzim rögzítettségének, valamint az elektród ismételt felhasználhatóságának vizsgálata is.

További cél volt olyan fiziszorbeált felületi rétegek vizsgálata, amelyek önmagukban is elektroaktívak, s elektrokémiai átalakításuk elektrokatalikus tulajdonságú felületek kialakításához vezethet. Ebből a szempontból doktori munkám során célul tűztük ki C_{60} fullerén rétegek csökkentett víztartalmú rendszerekben való viselkedésének tanulmányozását különböző oxidációs állapotú C_{60} filmek előállítása végett. Célunk volt továbbá a C_{60} új, szilárd fázisú vegyületeinek kialakítása, esetleges elektrokatalitikus aktivitásuk vizsgálata.

A harmadik fő célkitűzésünk olyan kemiszorbeált önrendeződő rétegek kialakítása volt, amelyek esetén lehetőség adódik elektroaktív vegyületek felületre

rögzítésére, s így esetlegesen hosszabb vezető láncok kiépítésére. Ilyen molekuláris "drótok" alkalmasak lehetnek különböző vegyületek, pl. enzimek felületi megkötésére, biztosítva egyben az elektromos kapcsolatot is. Célul tűztük ki különböző aminotiol vegyületek kemiszorpciójának tanulmányozását (borítottság, rétegszerkezet) aranyfelületen, majd ezekre a módosított felületekre az aminocsoport és a kinon közötti reakcióval benzokinon rögzítését. Meg kívántunk határozni, mely aminotiol vegyületek legalkamasabbak a kinon erős rögzítésére, hogyan változik a reaktivitás a szerkezet függvényében s milyen hatással van a kinon elektrokémiájára a felületmódosító, rögzítő molekula. A molekuláris "drótok" kialakítása szempontjából vizsgálni szándékoztunk különböző diamino vegyületekkel történő lánctovábbépítést a minél hosszabb láncok kialakítása céljából.

4. Kísérleti rész

4.1. Nafionba ágyazott glükóz-oxidázzal végzett kísérletek körülményei

4.1.1. Az elektród előkészítése

A mérésekhez 2 mm átmérőjű üvegszénrudat (Tokay) használtunk, mely 5 mm átmérőjű teflonrúdba volt beágyazva. Az elektród felületét minden mérés előtt analitikai tisztaságú cink-oxidon (Reanal) csiszoltuk, majd ultrahangos rázatással tisztítottuk. A Nafion réteget az enzimet és a Nafiont is tartalmazó oldatból alakítottuk ki. A kísérleti munka kezdeti szakaszában az elektródot belemártottuk a filmképző oldatba, majd a későbbiekben a rétegvastagság jobb reprodukciója érdekében 10 µl oldatot pipettáztunk az elektród felületére, és függőleges pozícióban rászárítottuk.

4.1.2. Felhasznált anyagok

Elektrolitként analitikai tisztaságú KH_2PO_4-ot és Na_2HPO_4-ot (Reanal) használtunk. A méréseket 0,1 M (mol/dm^3) foszfát pufferben (pH=7) végeztük el, az oldatok elkészítéséhez Millipore, Milli-Q vizet használtunk. A vizsgálatok során penészgombából (Aspergillus Niger) kinyert glükóz-oxidázzal (GO) (Sigma, Type X-S) dolgoztunk. Az elektródmódosításhoz szükséges oldatot az alábbi eljárás szerint készítettük el: először az enzimet a pufferben feloldottuk, majd a Nafion (Aldrich, 5%-os alkoholelegyes oldat) oldatával elegyítettük (I. típus). A Nafion oldatot nagyobb

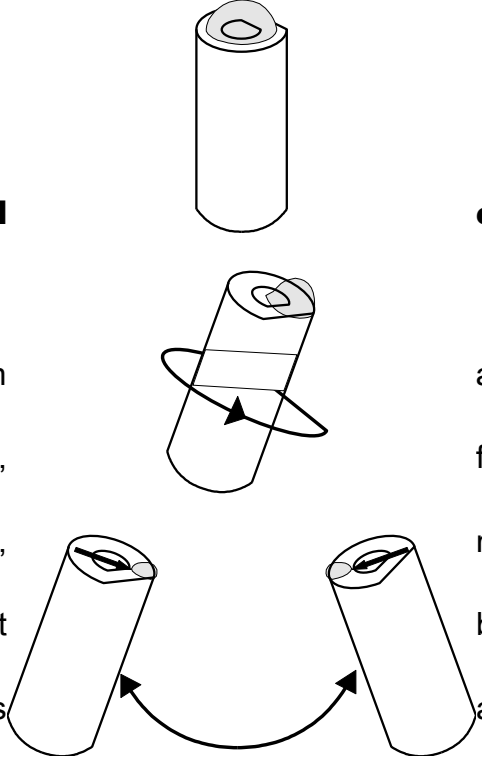
Nafion koncentrációjú (2% feletti) filmképző oldat összeállításakor módosítás nélkül, kisebb Nafion tartalmú oldat esetén etanollal 1:1 arányban hígítva használtuk fel. A kész oldat pH-ját $(NH_4)_2CO_3$-tal pH=5-7 tartományba állítottuk. Szerves oldószer tartalmú filmképző oldat összeállításakor a szerves oldószert a pufferben oldott enzimhez adtuk, majd ezután kevertük össze a Nafionos oldattal (II. típus). Az 1 M koncentrációjú glükóz (D(+)-glükóz, Reanal, analitikai tisztaságú) törzsoldatot a mérés előtti napon el kellett készíteni, hogy az α és β-izomerek közötti mutarotációs egyensúly beálljon. Erre azért volt szükség, mert a glükóz-oxidáz a β-D-glükózzal reagál. A cukoroldat bakteriális fertőzését elkerülendő a méréshez szükséges koncentrációjú (0,04 M) glükózoldatot a mérés előtt hígítottuk, a törzsoldatot hűtőszekrényben tároltuk.

4.1.3. Mérések

Az elektrokémiai méréseket egyterű cellában végeztük el. Az ellenelektród platina, a referenciaelektród telített Ag│AgCl elektród volt. A méréseket levegővel vagy oxigénnel telített oldatban végeztük el. A kísérletek során a Gamry Instruments Incorporation PC3/750 potenciosztátját és CMS100 programcsomagját alkalmaztuk. A vizsgálatokat szobahőmérsékleten, ≈25 ^{o}C-on végetük el.

4.2. Fullerén filmekkel végzett kísérletek körülményei

4.2.1. Az elektród előkészítése



A mérésekhez 3 mm átmérőjű üvegszénelektródot (Metrohm, forgó korongelektród) használtunk, mely 10 mm átmérőjű teflonrúdba volt beleágyazva. Az elektród felületét 0,05 μm-es aluminán (Al_2O_3) (Buehler) és cink-oxidon (Merck) políroztuk. A fullerén filmet a C_{60} diklór-metános oldatából, az elektród folyamatos forgatásával alakítottuk ki (4.2.1. séma) [54]. A C_{60} (MER, 99,99% tisztaságú) 150 μM koncentrációjú diklór-metános (Sigma, HPLC tisztaságú) oldatából 25 μl-t szárí-tottunk az elektród felületére. Az így kialakított film $5{,}3\times10^{-8}$ mol cm^{-2} felületi koncentrációjú. Az ezzel az eljárással kialakítható filmek morfológiáját már korábban vizsgálták [62,105]. A leválasztott filmről készített atomi erő mikroszkópos (Atomic Force Microscopy, AFM) felvételeken jól látható volt, hogy a diklór-metán gyors elpárolgása miatt homogénebb filmet sikerült kialakítani, a kivált részecskék finomabban vannak szétoszlatva a felületen, mint a toluolos leválasztás esetén. A film porozitását vizsgálva azonban azt figyelték meg, hogy a film jelenléte ellenére az elektród kb. 20-35 %-ban közvetlenül hozzáférhető maradt.

4.2.2. Felhasznált anyagok

Elektrolitként analitikai tisztaságú KCl-ot, KOH-ot, K_2SO_3-ot, HCl-at, H_2SO_4-at, etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTA) és aszkorbinsavat (Reanal) használtunk. Spektroszkópiai tisztaságú dimetil-formamidot (DMF, Merck) és Millipore Milli-Q vizet használtunk az oldatok elkészítéséhez. Az oldatok összetételét a DMF-ra vonatkozó térfogatszázalékos összetételben adom meg.

4.2.3. Mérések

Az elektrokémiai mérésekhez egyterű cellát használtunk. Az ellenelektród platina, a referenciaelektród KCl-dal telített kalomelelektród volt. Vizes oldatokban a referenciaelektród potenciálja 0,245 V standard hidrogénelektróddal (SHE) szemben [106]. A potenciált az oldószerelegyekben az oldott ferrocén oxidációs-redukciós reakciója alapján számoltuk át. A ferrocén standard redoxipotenciáljának az anódos és katódos csúcsok potenciálértékének átlagát vettük. Ez a standard redoxipotenciál a SHE-dal szemben 0,400 V [106]. A potenciálértékeket ebben a fejezetben a SHE-hoz viszonyítva adom meg. Az elektrokémiai méréseket számítógéppel vezérelt potenciosztáttal (Elektroflex 450) végeztük el.

A fotoelektrokémiai mérések során az elektród felületét 50 W-os wolfrám-halogén lámpa (Tungsram) fehér fényével világítottuk meg. Ez vízszűrőn keresztül történt, hogy a felület felmelegedését megakadályozzuk. A filmet 0,5 s-ig világítottuk meg, majd 2,5 s-ig sötétben hagytuk. Így egyidejűleg meg tudtuk mérni a sötétáramot és a potenciálfüggő fotoáramot a diffúziós réteg kiürítése nélkül.

Az infravörös reflexiós-abszorpciós színképeket Bio-Rad Digilab Division FTS-

65A/896 Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektrométeren vettük fel, a Bio-Rad Univerzális reflexiós feltét (*Universal Reflection Accessory* - URA) reflexiós-abszorpciós (vagy spekuláris reflexiós) üzemmódjában. A feltét 2,5-szeres fényszűkítőként is működött. A fénysugár átmérőjét a feltét blendéje segítségével az elektród méretének megfelelő átmérőjűre tovább szűkítettük. A sugár beesési szöge 30° volt. A színképeket 4 cm^{-1} optikai felbontás mellett DTGS (deuterált triglicil-szulfát) detektorral mértük. A spektrumakkumuláció mértéke 1024 volt, hogy megfelelő jel/zaj viszonyt biztosítsunk. Háttérként a kezeletlen elektródfelület egysugaras színképét használtuk.

4.3. ÖNRENDEZŐDŐ RÉTEGEKKEL VÉGZETT KÍSÉRLETEK KÖRÜLMÉNYEI

4.3.1. Az elektród előkészítése

A méréshez 3 mm átmérőjű aranyelektródot (Metrohm, forgó korongelektród) használtunk, ami 10 mm átmérőjű teflonrúdba volt ágyazva. Az elektródot 0,05 µm szemcseméretű aluminán (Buehler) és cink-oxidon (Aldrich) políroztuk, majd perklórsavban és vízben ultrahanggal tisztítottuk. A tiolok adszorpciójához az elektródot 0,05 M tiol etanolos oldatába merítettük. A kinon aminotiolhoz kötődésének kialakításához az elektródot 0,8 M p-benzokinon acetonitril + foszfát puffer 1:1 térfogatarányú elegyében 30 percig áztattuk. Az amin láncvég kialakításához 1 M diamino vegyület etanolos oldatát használtuk fel, a reakció lejátszódására 20 percet vártunk. Vizsgálataink alapján azt találtuk, hogy hosszabb

várakozás a reakciók lejátszódásában nem okozott mérhető változást. Minden mérés előtt az elektródot a megfelelő oldószerrel és vízzel leöblítettük.

4.3.2. Felhasznált anyagok

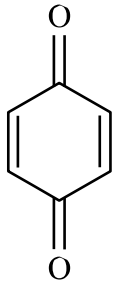
A felhasznált vegyületek neve és szerkezete a 4.3.1. sémán látható. A vegyszereket a Sigma cégtől szereztük be és további tisztítás nélkül használtuk fel. A kereskedelemben két anyagot (8-amino-oktántiolt, AOT, valamint a merkapto-benzokinont, MBQ) nem tudtunk beszerezni, ezeket magunk állítottuk elő[1]. Az előállításuk az alábbi receptek alapján történt.

8-amino-oktántiol: Először 1-ftálimido-8-bróm-oktánt kellett előállítani kálium-ftálimid (150 mmol) és 1,8-dibróm-oktán (6 mol) reakciójában DMF-ban (150 cm^3). A reakcióelegyet 5 percig refluxálva melegítettük, majd a csapadékot leszűrtük és a szűrletet vákuumban szárítottuk. A maradékot etanolból kikristályosítva diftál-imid származékot kaptunk. Ezután n-2-ftálimido-oktil tiuronium bromidot állítottunk elő az 1-ftálimido-8-brómoktán (36 mmol) és tiourea (55,5 mol) etanolos (300 cm^3) reakciójában. A reakcióelegyet 4 órán keresztül refluxáltuk, majd vákuumban szárítottuk. A maradékot EtOAc - n-C_6H_{14}-ból kikristályosítottuk. A kapott n-2-ftálimido-oktil tiuronium bromidot (25 mmol) etanolban (100 cm^3) feloldottuk és hidrazin hidrátot (50 mmol) adtunk hozzá, majd a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 24 órán át kevertük. Ezután NaOH-t (5 mmol) adva a rendszerhez az elegyet 30 percig reflux alatt melegítettük. Az oldatot vákuumban

[1]A 8-amino-oktántiolt Somlai Csaba (SZTE Orvosi Vegytani Intézet) állította elő. Munkájáért e helyen is kifejezzük köszönetünket.

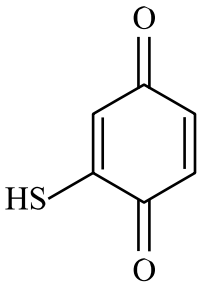
szárazra pároltuk. A maradékot 5 M ecetsavval (30 cm^3) kezeltük, majd leszűrtük. Az ecetes szűrletet EtOAc-tal extraháltuk, hogy eltávolítsuk a melléktermékeket, majd 5 M NaOH oldatot adtunk hozzá, és a vizes fázist ismét EtOAc-tal extraháltuk. A szerves fázist vízzel mostuk, Na_2SO_4-tal szárítottuk és HCl-val oldottuk dietil-éterben.

merkapto-kinon: Benzokinont (18 mmol) tömény ecetsavban (15 cm^3) feloldottunk, szobahőmérsékletűre hűtöttük. Ehhez hozzáadtunk nátrium-tioszulfát (32 mmol) ecetsavas (10 cm^3) oldatát. A képződött csapadékot leszűrtük, sósavas közegben cink porral redukáltuk. A kicsapódó merkapto-kinont leszűrtük, vízzel mostuk [107].

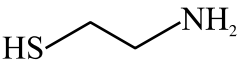


1,4-benzokinon (BQ)

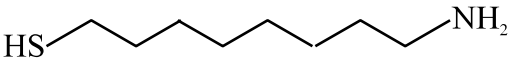
1,3-diaminopropán (DAP)



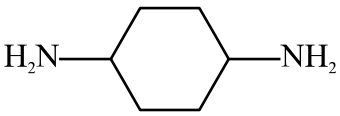
merkapto-benzokinon (MBQ)



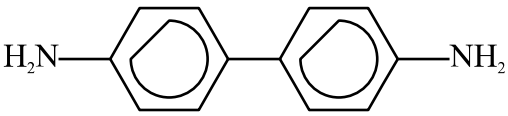
2-amino-etántiol (AET)



8-amino-oktántiol (AOT)



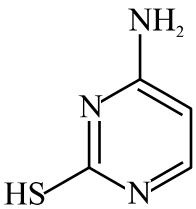
1,4-diamino-ciklohexán (DACH)

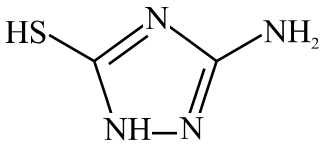


benzidin
4,4'-diamino-biszfenil (DABF)

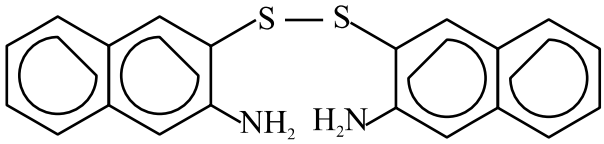
4-amino-tiofenol (ATF)

4-amino-2-merkapto-pirimidin (AMP)

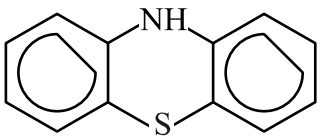




3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (AMT)



4,4'-ditiobisz(1-naftilamin) (DTNA)



fenotiazin (FT)

4.3.3. Mérések

Az elektrokémiai méréseket egyterű cellában végeztük. Az ellenelektród platina, a referenciaelektród NaCl-dal telített kalomelelektród (SSCE) volt. A redoxi potenciálokat az 5.3. fejezetben az SSCE-vel szemben adom meg. Az oldatokat nagytisztaságú nitrogénnel oxigénmentesítettük. Az oldatok előállításához Millipore Milli-Q vizet használtunk.

A különböző aminotiolok adszorbeált mennyiségét az Au-S kötés egy-elektronos redukciójával 0,1 M KOH oldatban határoztuk meg [108-112]. A módosított elektródokkal 0,1 M foszfát pufferben (pH=7) és 0,5 M $HClO_4$ oldatban végeztünk méréseket.

Az XP spektrumokat Kratos XSAM 800 berendezéssel, Al Kα(hv=1486,6 eV) nem monokromatikus sugarzást alkalmazva vettük fel. A röntgenágyú teljesítménye 225 W (15 kV, 15mA) volt. Az ún. *pass energy* (a felbontásra jellemző paraméter) 40 eV, az energia lépésköz 50 meV volt, a beütéseket egy csatornában 300 ms-ig gyűjtöttük. Általában 10 ciklus összegzésével kaptunk meg egy spektrumot. A kötési energiákat az Au $4f_{7/2}$ kötési energiájához viszonyítottuk, ennek értékét 83,8 eV-nak vettük. Az adatgyűjtést és feldolgozást a VISION Szoftver (Kratos) segítségével végeztük el.

Az infravörös reflexiós-abszorpciós színképeket a fullerén filmeknél leírt körülményeknek megfelelően vettük fel. Az egyetlen eltérés, hogy a sugár beesési szöge 80° volt.

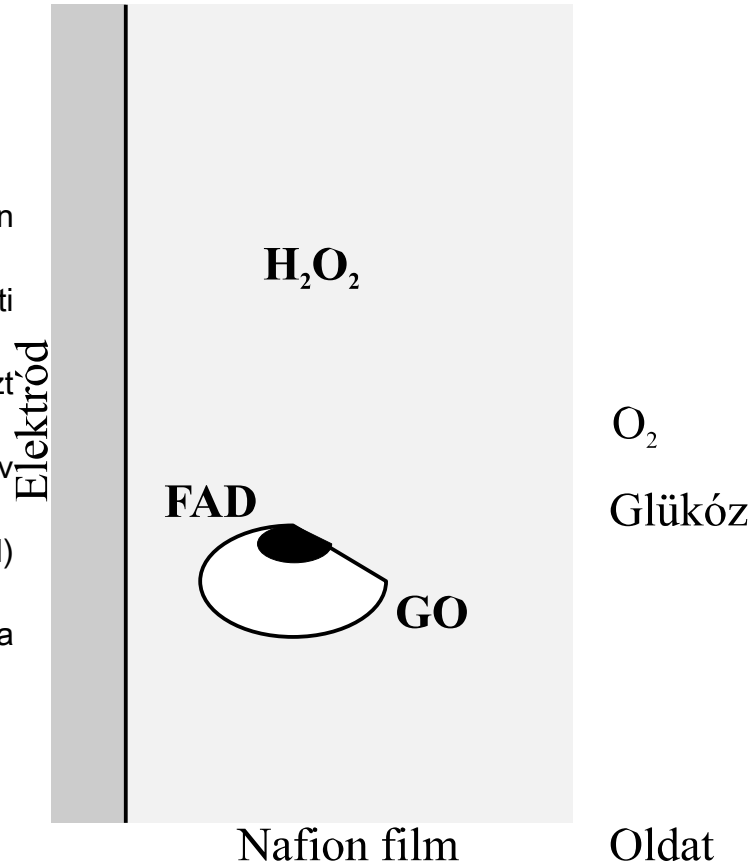
5. Kísérleti eredmények

5.1. Nafionba ágyazott glükóz-oxidáz enzim vizsgálata

Az irodalmi áttekintésben a bioszenzorok kialakításának több lehetőségét is ismertettem, valamint a Nafion polimer alkalmazásának előnyeit is bemutattam. Ezek alapján felmerült az általunk vizsgálandó enzim, a glükóz-oxidáz (GO) közvetlenül Nafion rétegben történő beágyazásának lehetősége. Feltételezésünk az volt, hogy Nafion oldatból megfelelő eljárással kialakítható egy olyan enzimtartalmú oldat, melyet az elektród felületére rászárítva aktív enzimet tartalmazó filmet kaphatunk. Egy így kialakított módosított elektród bioszenzorként ismeretlen koncentrációjú glükóz mennyiségének meghatározására használható, ha az elektróddal a glükóz koncentrációjával arányos áramot mérhetünk. Ebben a fejezetben az ezzel kapcsolatos vizsgálatainkat mutatom be.

5.1.1. A mérés háttere

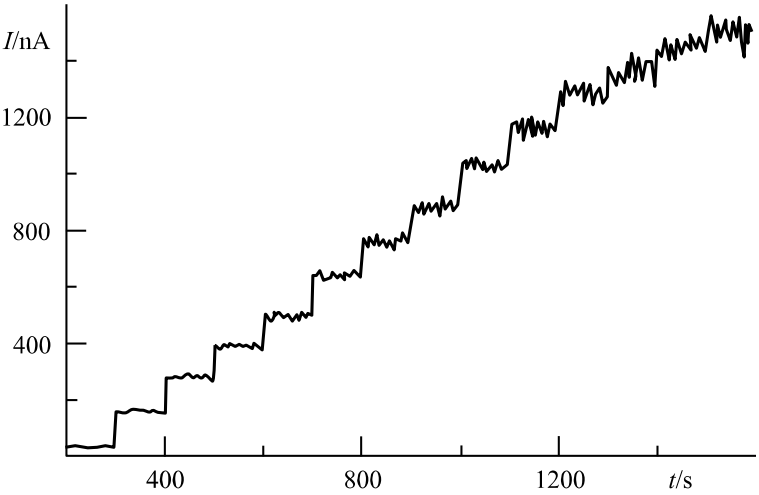
Az elektród felületén rögzített glükóz-oxidáz a felületi rétegbe diffundált glükózt oxidálja, mialatt az enzim aktív FAD (flavin-adenin-dinukleotid) csoportja redukált állapotba



kerül. Az enzim akkor képes újabb szubsztrát molekulákat oxidálni, ha közben regenerálódik, ismét oxidált állapotba kerül. A regenerálódás történhet valamilyen közvetítő, ún. mediátor (pl. ferrocínium-ion) segítségével, mely szintén a felületi Nafion rétegbe becsapdázható. Ekkor, oxigénmentes környezetben, a mediátor elektrokémiai visszaoxidálására fordított áram ismeretében lehet az átalakított glükóz mennyiségét meghatározni. Amennyiben nem sikerül tökéletesen oxigénmentes körülmények között végrehajtani a mérést, az enzimet részben az oldatban, s így a rétegben is jelenlévő oxigén oxidálhatná vissza. Ez azt jelentené, hogy a kapott áram nem egyenesen arányos a regenerálandó mediátor, így a glükóz mennyiségével, hanem a mindenkori (és változó) oxigén koncentrációjával változna. Mi egy egy-szerűbb megoldást választottuk, amikor nincs szükég az oldat oxigénmentesítésére, hanem épp az oldatban jelenlevő oldott oxigén regenerálja az enzimet, miközben hidrogén-peroxid képződik. A keletkezett H_2O_2 az elektród felületén oxidálható vagy redukálható, és a kapott áram arányos az elreagált szubsztrát mennyiségével (5.1.1. séma). Mi a H_2O_2 +0,8 V-on mérhető oxidációs áramát tekintettük legjobb módjának az enzimműködés mérésének.

A képződött H_2O_2 az elektród felé illetve az oldattér felé is diffundál a meglevő koncentrációgradiens miatt, ugyanakkor feltételezhetjük, hogy +0,8 V-on az oxidációja már elég gyorsan játszódik le ahhoz, hogy a képződött mennyiség állandó hányada érje el az elektród felületét. A mérhető áram nagysága egyenesen arányos az elektródfelületre jutó hidrogén-peroxid mennyiségével, és így a glükóz koncentrációjával.

5.1.2. Az enzim működését befolyásoló tényezők



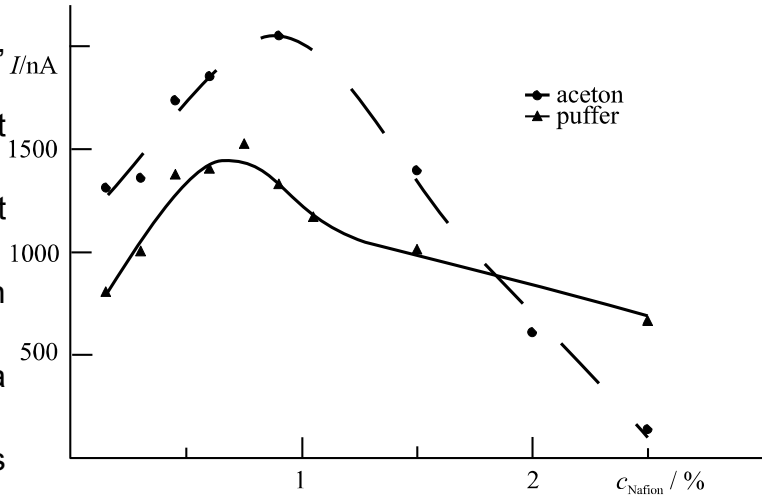
Az enzimelektródot olyan enzimtartalmú oldatból lehet kialakítani, melyben az enzim megőrzi aktivitását. Ha az enzimet közvetlenül a készen vásárolható alkoholos bázisú Nafion oldatban próbáltuk feloldani, akkor az a denaturálódásához vezetett. Az enzimet először pufferben kell oldani, majd aztán lehet Nafion oldattal elegyíteni a vizes enzimoldatot (I. típusú elektród). Ebben az esetben (3 mg/ml enzimkoncentráció, 0,9 % Nafion tartalom, oxigénnel telített oldatban) 0,8 V-os polarizációnál az 5.1.1. ábrán látható áramlépcsőket kaptunk a glükóz egymást követő beadagolásainak hatására. A glükózadagolás a 0,8 V-os polarizáció hatására kialakuló Faraday áram stabilizálódása után, a mérés ötödik percétől 100 másodpercenként történt. Jól látható, hogy gyors áramnövekedés mérhető az egyes beadagolások után. Azt is láthatjuk, hogy a fokozatos glükózkoncentráció növekedés mellett az áramnövekedés egyre kisebb, a mérhető áram egyre zajosabb lett. Ennek részben az enzim regenerálódáshoz szükséges oxigén hiánya lehet az oka. Megfigyeltük, hogy levegővel telített oldatban hasonló enzimelektród csak 5-6 glükózadagolás hatását képes követni. Ezért a további méréseinket mindig oxigénnel telített oldatban végeztük el, későbbiekben ezt a körülményt külön már nem jelölöm. Az enzimelektród válaszáramának romlását a rétegben felhalmozódó hidrogén-

peroxid is zavarhatja, mely nagy koncentrációban feltételezhetően károsítja a réteget.

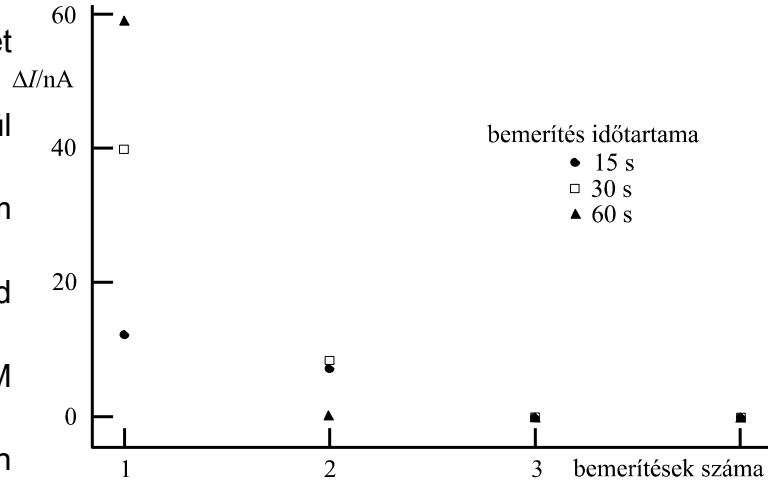
Módosított elektródjaink glükóz-válaszát és stabilitását a film kialakításához használt oldat összetételének változtatásával javítani tudtuk. Ehhez különböző szerves oldószerek alkalmazásával kisebb víztartalmú filmképző oldatokból alakítottunk ki enzimelektródokat, hogy módosítsuk a filmek sajátságait. Etanol, aceton, acetonitril, dimetil-szulfoxid és formamid hatását vizsgáltuk ebben a vonatkozásban. Utóbbi három esetén azt tapasztaltuk, hogy nem lehetett kis víztartalmú oldatban az enzimet aktív állapotban megőrizni. Etanol és aceton esetén az I. típusú elektródhoz képest vizsgálataink szempontjából kedvezőbb tulajdonságú filmeket kaptunk. Részletes vizsgálatainkat a későbbiekben csak az acetonos enzimoldattal folytattuk (II. típus), mivel egy orosz kutatócsoport az etanollal kialakított hasonló filmek számos jellemzőjét már leírta [11]. Eredményeink további bemutatása során a puffert és acetont is tartalmazó enzimoldatból kialakított Nafion film viselkedését mutatom be.

Először megvizsgáltuk az aceton + víz oldószer elegy víztartalmának hatását állandó Nafion tartalom mellett. Említettem a fejezet elején, hogy szükséges az enzimet először hidratálni, mielőtt a szerves fázissal hozzuk érintkezésbe. Azt tapasztaltuk, hogy 3,5 - 14 v/v % víztartalom esetén a kialakított enzimelektródok viselkedése nagyon hasonló, de az enzim aktívabbnak mutatkozott, mint az I. típusú elektródnál. A továbbiakban 10,5 % víztartalmú acetonos enzimoldatból állítottuk össze a film kialakításához szükséges oldatot. (Ez a kis térfogatú oldat összeállítása-nak könnyebb kezelhetősége miatt volt célszerű.)

A film szerkezetét, ezáltal az enzim rögzítését valamint hozzáférhetőségét befolyásolhatja a film Nafion tartalma is, amelynek értékét a filmképző oldatban 0,15 % és 2,5 % között változtattuk állandó, 3 mg/ml enzimkoncentráció mellett. A különböző Nafion tartalmú filmekkel - mind a pufferes enzimoldatból (I. típus), mind az acetont is tartalmazó (II. típus) oldatból kiindulva - végeztünk méréseket. 4 mM glükózkoncentrációhoz tartozó áramlépcső értékeket a Nafion koncentráció függvényében ábrázolva maximumgörbét kaptunk (5.1.2. ábra). A II. típus esetén sokkal nagyobb változást tapasztaltunk a Nafion koncentráció függvényében, mint az I. típus esetén. Ugyanakkor az előbbi film esetén 1,8 % Nafion tartalomig nagyobb áram értékeket mértünk, ebben az esetben az enzimelektród aktivitása nagyobb volt. A maximális áramértéket hasonló Nafion tartalom mellett kaptuk, ahogy várható is, ha az enzim hozzáférhetősége alapvetően a Nafion tartalom által meghatározott. Továbbiakban általában a maximumhoz tartozó 0,9 % Nafion tartalmú rétegképző oldattal dolgoztunk, amennyiben nem, azt külön említem. Fenti eredményeink alapján az acetonos enzimoldatból kialakított módosított elektródoknál az aktivitás növekedés oka nem a Nafion tartalom különbözőségében keresendő, hanem vagy az enzim rögzítettségének vagy az enzim aktivitásának eltéréséből adódhat.

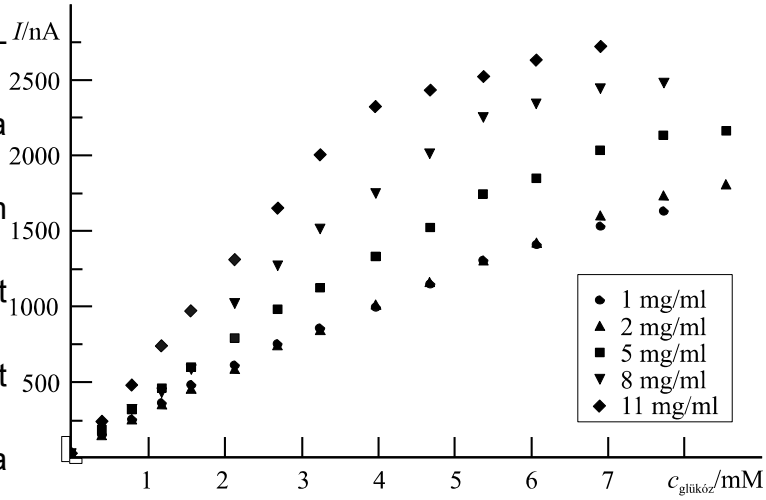


Az enzim rögzítettségét annak kiáramlásán keresztül vizsgáltuk, a kioldódott enzim által termelt hidrogén-peroxid oxidációs áramát mérve 4 mM koncentrációjú glükózoldatban

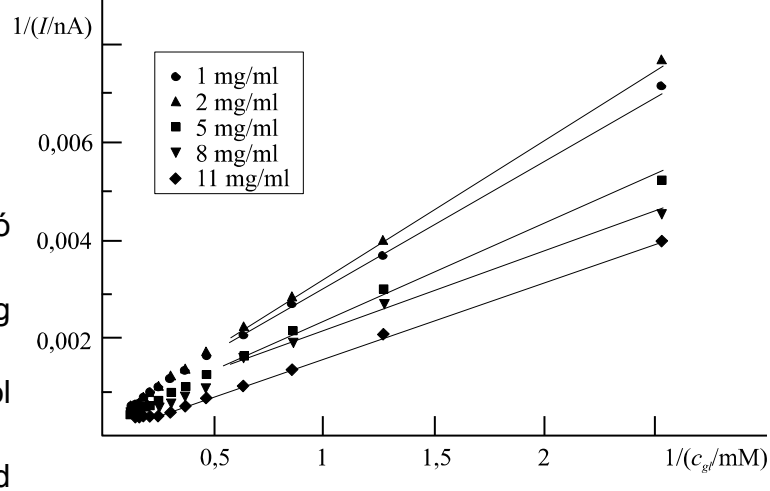


egy segédelektróddal (5.1.3. ábra). Az ábrán látható, hogy az enzimelektród 60 másodperces áztatása esetén már a második méréskor nincs detektálható áramnövekedés. Ugyanakkor a 15 másodperces áztatás esetén az első bemerítés során a 60 és 30 másodpercesnél kisebb, de még a második bemerítéssel is közel azonos nagyságú áramnövekedés detektálható. Miután az ismételt bemerítések során további kioldódást már nem észleltünk, a módosított elektródot munkaelektródként kapcsolva az 5.1.1. ábrán bemutatott áramlépcsőkhöz hasonló változást mértünk. Ez alapján feltételezhető, hogy az enzim egy része kevésbé rögződik a rétegben, s az elektród oldatba merítésének már az első percében kioldódik. A kioldódott és a rétegben levő enzim által termelt hidrogén-peroxid oxidációjának árama nem összemérhető, így a szokásos mérések során a kioldódott enzim mennyisége nem is befolyásolja a mérést. A fenti mérést 0,9 % Nafion tartalmú, pufferes enzimoldatból kialakított filmmel végeztük el. Vizsgáltuk a különböző Nafion tartalmú filmek esetén mérhető kioldódást is. A vártnak megfelelően a legkisebb, 0,3 % Nafion tartalmú film mutatta a legrosszabb viselkedést az enzim rögzítettségével kapcsolatban, míg a 2,0 %-os hasonló eredményt mutatott mint a 0,9 %-os. A II. típus esetén a kioldódás egy

nagyságrenddel kisebb áramot okozott, mint analóg pufferes film esetén, azaz az enzim rögzítettsége jobb volt a II. típus esetén.



Az enzimelektród válaszáramának nagysága függ a felületen rögzített enzim mennyiségétől is, amely két módon változtatható. Egyrészt adott rétegvastagságnál a filmképző oldat enzimkoncentrációjának változtatásával, a másik lehetőség az adott enzimkoncentrációjú oldatból vastagabb film kialakítása. (A film vastagságát azáltal növeltük, hogy ugyanarra az elektródfelületre újabb és újabb filmet alakítottunk ki az előző száradása után.) Az 5.1.4. ábrán a különböző enzimtartalmú oldatból kialakított filmekkel végzett mérések eredményeit foglaltam össze. Kisebb enzimtartalom esetén közel lineáris válaszáramokat mértünk a glükózkoncentráció növelésével, noha az érzékenység ezekben az esetekben kisebb. Jól látható, hogy az enzimtartalom növelésével az azonos glükózkoncentrációhoz tartozó válaszáramok nagysága nő. Ezt az eredményt a kisebb glükózkoncentrációjú ismeretlen minta analízisénél lehet felhasználni, miszerint nagyobb enzimtartalmú filmmel módosított elektróddal végezve a mérést nagyobb, azaz megbízhatóbban mérhető áramokat kaphatunk. Mivel a mi célunk nem az analízis, hanem az elektród viselkedésének további tanulmányozása volt, a továbbiakban is az eddigihez hasonló, 3 mg/ml tömegkoncentrációjú oldatból alakítottuk ki a módosító réteget. A különböző rétegvastagságú filmek esetén várható, hogy bizonyos rétegvastagság



felett már nem tapasztalható változás, mert a nagyon vastag filmben a felülettől távol keletkező hidrogén-peroxid nem jut el az elektródfelületre olyan gyorsan, hogy annak oxidációja a glükóz beadagolást követően azonnali válaszként jelentkezzen, sőt az oldatba és az elektródfelületre diffundáló H_2O_2 aránya is megváltozik, a teljes mennyiség kisebb hányada jut el a felületre. Méréseink szerint négyszeres rétegvastagságig a többlet enzim jelenléte még detektálható volt.

A különböző enzimkoncentrációjú filmekkel végzett mérések eredményeit kinetikai szempontok alapján is megvizsgáltuk. Kiváncsiak voltunk, hogy az általunk mért áram, mely az enzimreakció sebességének mértéke, mennyiben felel meg a Michaelis-Menten kinetikának. Meg kell jegyeznünk, hogy a Nafion rétegben különböző transzportfolyamatok is lejátszódnak (ld. 5.1.1. séma), így pl. a hidrogén-peroxid elektród felületéhez történő transzportja is része annak az összetett folyamatnak, mely eredményeként a glükózadagolás hatására áramnövekedést detektálhatunk. Ezek alapján feltételezhető, hogy azokban az esetekben várható egyezés a mechanizmussal, ahol a többi folyamat biztosítja az enzim zavartalan működését és/vagy a hidrogén-peroxid gyors transzportját a felülethez. A Michaelis-Menten kinetika ((5.1.2.) egyenlet) szerint az enzim (E) a szubsztráttal (S) egy előegyensúlyi folyamatban átmeneti komplexet (ES) képez, majd ez továbbalakul a termékké (P), miközben az enzim szabaddá válik.

A termék keletkezésének sebessége (v) az alábbi egyenlettel adható meg:

ahol V_{max} - a szubsztrátkoncentrációtól független maximális sebesség ($k_b \cdot [E]_o$), $[E]_o$ - az enzim kezdeti koncentrációja, [S] - a szubsztrát koncentrációja, K_M - a Michaelis-Menten állandó

k_a - az előegyensúly előre mutató folyamatának sebességi állandója, k'_a - az előegyensúly vissza irányú folyamatának sebességi állandója, k_b - az ES köztitermék továbbalakulásának sebességi állandója. Az (5.1.3.) egyenlet linearizált formája ((5.1.4.) egyenlet) szerint a sebesség (áram) reciprokát ábrázolva a szubsztrát (glükóz) koncentráció reciprokának függvényében egyenest kapunk, ha a Michaelis-Menten kinetika zavartalanul érvényesül.

Az 5.1.5. ábrán látható mérési eredményeink annál jobban közelítik az egyenest, minél nagyobb volt a film enzimtartalma. Ekkor az egyéb folyamatok kinetikai befolyásoló hatása a legkisebb lehet.

5.1.3. Az enzimelektród alkalmazhatósága

Az általunk kialakított módosított elektród a bioszenzorokkal szemben támasztott több követelménynek is megfelelt. A módosított elektródot egyszerűen, gyorsan ki lehet alakítani. A beadagolt glükóz hatására gyors, és a glükóz koncentrációjával arányos áramnövekedés mérhető. További fontos elvárás a módosított elektród többszöri felhasználhatósága, tárolhatósága. Mind pufferes, mind acetonos enzimoldatból kialakított filmmel elvégeztük az 5.1.1. ábrán látható mérést

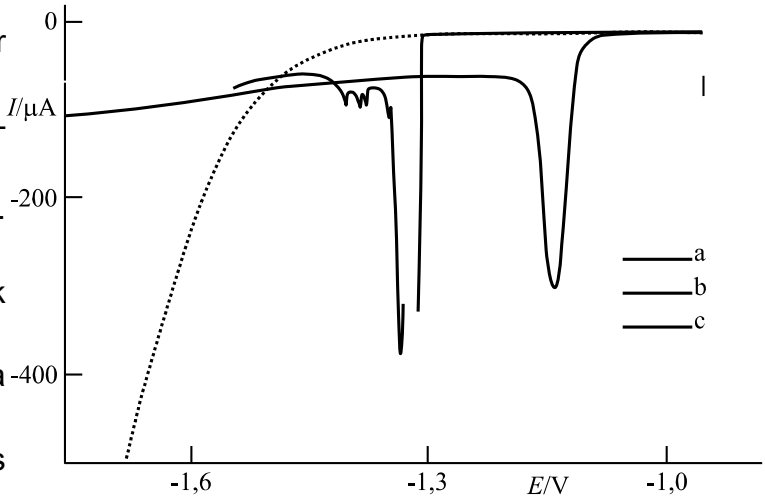
egymás után többször megismételve. Az elektród az ismételt felhasználás során hasonló áramlépcsőkkel válaszolt az analóg glükózadagolásokra. Azonban az egymást követő mérések során a jel-zaj viszony fokozatosan romlott, ami az elektród sokszori, ismételt felhasználását sajnos korlátozza. Ez feltételezésünk szerint a hidrogén-peroxid roncsoló hatásának tulajdonítható.

Egy egyszerű eljárással Nafion filmbe ágyazott enzimet tartalmazó módosított elektródot alakítottunk ki. A vizes bázisú és kis víztartalmú oldatból kialakított módosított elektródok tulajdonságait összehasonlítva az utóbbi kedvezőbbnek adódott az enzim aktivitása, rögzítettsége alapján. Az elektródok többszöri használatra is alkalmasak voltak.

5.2. C_{60} FULLERÉN FILMEK ELEKTROKÉMIAI VISELKEDÉSE DIMETIL-FORMAMID + VÍZ ELEGYBEN

Munkám során a másik vizsgált, elektródfelületen fiziszorbeált anyag a C_{60} fullerén volt. Ebben az esetben az előző fejezetben tárgyalt enzimelektróddal ellentétben a C_{60}-ból kialakított film egyben az elektroaktív anyag is. A film Brønsted savak jelenlétében lejátszódó elektrokémiai redukciójáról-oxidációjáról, az itt szerzett tapasztalatainkról és fontosabb megállapításainkról, zömében a folyamat során tapasztalt szerkezeti átrendeződésről és annak következményeiről lesz szó ebben a fejezetben.

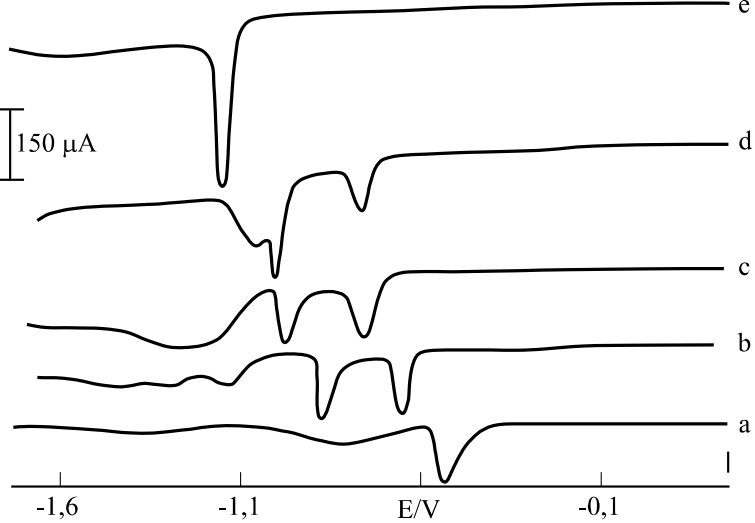
5.2.1. A vizsgálatok előzményei



A kutatócsoportban már régebb óta folynak fullerén filmekkel kapcsolatos kutatások. Megállapították, hogy a filmek vizes közegben redukálhatók, a redukció jellege és a redukciós töltés az oldatban jelenlevő kationtól függően változik [55]. Az 5.2.1.(a) ábra mutatja a C_{60} legegyszerűbb, K^+ jelenlétében lejátszódó redukciójának voltammogramját. A −1,15 V körüli potenciálon található csúcs a C_{60} molekula 3 elektronos redukciójának felel meg, ami alapján a K_3C_{60} só képződése feltételezhető.

(A redukció irreverzíbilis, csak nagyon pozitív potenciálon látható oxidáció, ezt nem tüntettük fel az ábrán.) Az oldathoz savat adva, az (5.2.2.) egyenlet szerint hidrogénezett fullerén kialakulása is feltételezhető lenne:

A mérések alapján azonban a redukciós potenciál eltolódott negatív irányba, a csúcs élesebb és "zajosabb" lett (5.2.1.(b) ábra), ugyanakkor a redukciós töltés és a redukált film jellemzői (pl. színe, oxidálhatósága, elektrokatalitikus és fotoelektrokémiai viselkedése) ugyanazok maradtak, mintha H^+ hozzáadása nélkül történt volna a redukció. Úgy tűnik, hogy a H^+ befolyásolja a redukciót, valamilyen módon részt vesz benne, de ahelyett, hogy hidrogénezett fullerén film alakulna ki, csak a K^+ jelenlétében lejátszódó redukciót gátolja. Ha a H^+ koncentráció elég nagy volt, vagy csak H^+ volt jelen az oldatban, nem játszódott le a redukció, csak hidrogénfejlődést tapasztaltak (5.2.1.(c) ábra). (Ugyanez a film savmentes oldatban redukálható volt, épp úgy, ahogy azt az 5.2.1.(a) ábrán láthattuk, azaz a film a hidrogénfejlődés során is változatlan maradt.) A redukció módosulása, a potenciál eltolódása pH=3 alatt volt mérhető. Efelett az érték felett a folyamat pH független volt, ami alapján feltételezhető, hogy a H^+ megfelelően nagy koncentrációban kell jelen legyen ahhoz, hogy a folyamatot befolyásolja. (Meg kell jegyezni, hogy hasonló viselkedést találtak más protondonor kationok jelenlétében, mint pl. NH_4^+, vagy hidratált Al^{3+}, azaz $Al(H_2O)_6^{3+}$. Úgy tűnik, hogy a pozitív töltésű Brønsted savak képesek befolyásolni a redukciót [62].) Feltételezhető volt, hogy a sav jelenlétében egy kevés H_nC_{60} kialakul a film felületén, de a kialakulása nem terjed tovább a film belsejébe. Ennek valószínű oka a H_nC_{60} rossz (elektron és/vagy ion-) vezetése [62,113]. A H_nC_{60} kialakulása ebben az esetben csak gátat jelent, a további redukció



már túlfeszültséget igényel. Ezután felmerült, hogy a kísérletekben addig használt oldószer, a víz maga is gyenge sav, így szintén gátló hatást fejthet ki a reakció alapján. Ez alapján vizsgáltuk a víznek a fullerén filmek redukciójára gyakorolt hatását.

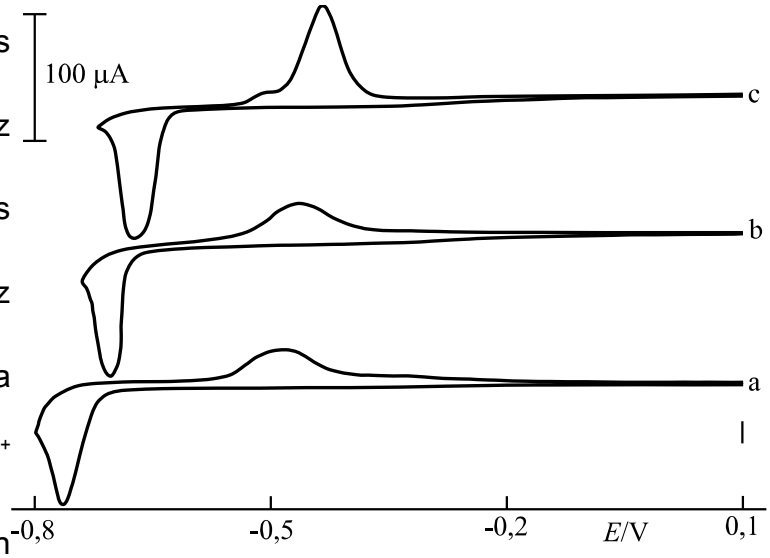
5.2.2. A fullerén filmek elektrokémiája DMF + víz elegyben

A víztartalom hatását különböző összetételű dimetil-formamid (DMF) + víz elegyekben vizsgáltuk. Bár a fullerén filmek viselkedését gyakran acetonitrilben, mint aprotikus oldószerben tanulmányozzák, úgy találtuk, hogy a mi céljainknak a DMF jobban megfelel. A C_{60} filmek elektrokémiai viselkedése nagyon hasonló tiszta DMF-ban és tiszta acetonitrilben. Ugyanakkor a C_{60} DMF-ban gyakorlatilag oldhatatlan, valamint a víz a DMF-dal minden arányban tökéletesen elegyedik, míg az acetonitrillel magasabb elektrolitkoncentrációk esetén szételegyedés történhet.

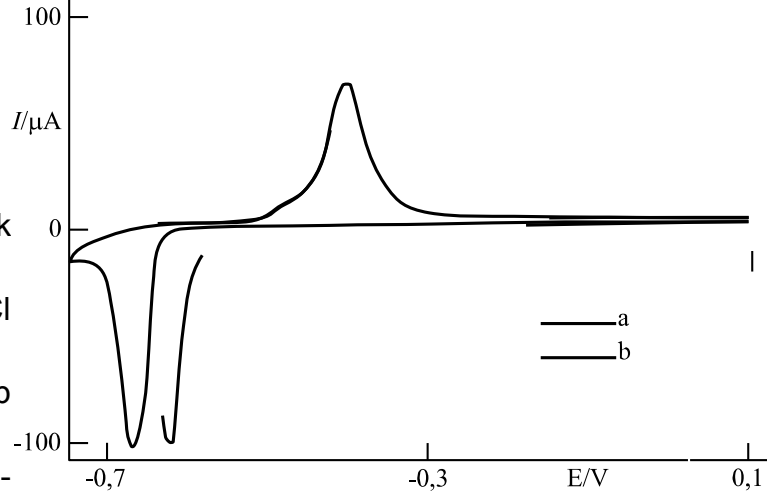
Vízmentes DMF oldatban egy redukciós folyamat figyelhető meg -0,5 V körül, amely felületi folyamathoz rendelhető (5.2.2.(a) ábra). Az elektródra felvitt fullerén anyagmennyisége és a redukciós töltés mérése segítségével megállapítottuk, hogy ez a C_{60} egy-elektronos redukciójának felel meg. Ez hasonló az acetonitrilben tetraalkil-ammónium ion jelenlétében bekövetkező változásnak. DMF-ban további reakciók is megfigyelhetők (az 5.2.2. ábrán, a -0.8 V és -1.4 V körüli potenciáltar-

tománynál), azonban ezek már az oldatba került anyagfajtákhoz rendelhetőek, mivel a redukció után a film láthatóan leoldódik a felületről. (A mérés oxidációs szakaszán is csak az oldott anyag reakciója látható. Ha az elektródunkat forgattuk, az oxidációs oldalon nem látható semmilyen átalakulás, hiszen a felület közeléből eltávolítottuk a leoldódott anyagot. Az egyszerűség kedvéért az oxidációt az ábrán nem is mutatjuk.) Ha a DMF-ot vízzel elegyítjük, két jól elkülöníthető változás történik. Ahogy a redukált film oldhatósága a növekvő víztartalommal csökken, a felületen maradó film további reakcióit figyelhetjük meg. Nagyobb víztartalom mellett egy újabb egy-elektronos redukciós lépés jelenik meg a voltammogramon (5.2.2.(b) és (c) ábrák). Magasabb víztartalomnál egy harmadik csúcsot is detektáltunk a film leoldódása előtt, mely részben átlapolódott a második csúccsal (5.2.2.(d) ábra). A másik jellegzetes változás a növekvő víztartalom mellett tapasztalható negatív irányú potenciáleltolódás. Ez az eltolódás elég nagy lehet ahhoz, hogy a csúcsokat egybetolja, és egyetlen éles, három elektront jelentő redukciónak megfelelő csúcsot kapjunk tiszta vízben (5.2.2.(e) ábra). Ez megfelel annak az állapotnak, amit már korábban az 5.2.1.(a) ábrán bemutattunk. Említettük, hogy hasonló változást tapasztaltunk más, erősebb Brønsted savak jelenlétében is [62], ami a redukált C_{60} hidrogéneződése és K-sójának kialakulása közötti versengés eredménye, és a sav illetve az ellenion koncentrációviszonyától függ. Ugyanakkor a víz is gyenge Brønsted sav. Ezek alapján feltételeztük, hogy a víz koncentrációjának változása okozza a redukciós csúcs potenciáljának eltolódását. Ahhoz, hogy ezt a feltevést igazolhassuk, különböző mennyiségű erős savat, sósavat adagoltunk egy adott összetételű DMF + víz elegyhez. A kiindulási állapot megfelelt a 5.2.2.(b) ábrán

bemutatott esetnek. Itt két egy-elektronos redukció játszódott le a film leoldódása előtt. Ehhez az összetételű oldathoz sósavat adagolva megfigyelhető volt, hogy a kevésbé negatív potenciálon megjelenő redukciós csúcs potenciálja folyamatosan csökkent, majd a második csúccsal átlapolódott. Végül ez az összetolódott csúcs csúszott tovább még negatívabb irányba nagyobb sav koncentrációnál, mely már a tiszta vizes állapotnak megfelelő redukciót adta vissza. Mivel a sav koncentrációjának változtatása ugyanazt a változást idézte elő, amit különböző összetételű DMF + víz elegyekben láttunk, a fenti feltételezés igazolódni látszik.

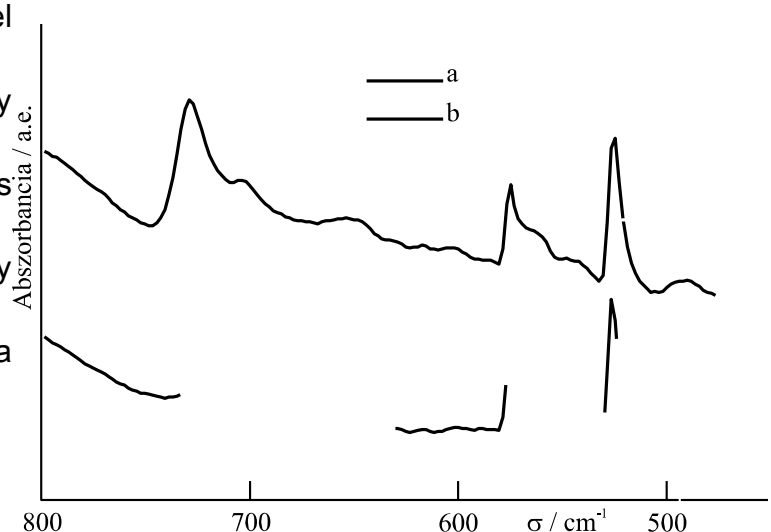


A potenciáleltolódás nemcsak a sav, hanem az ellenion koncentrációjától is függ. Ezt a hatást DMF + víz elegyben vizsgálva megállapítottuk, hogy a K^+ koncentráció növelése valóban egy pozitív irányú potenciáleltolódást váltott ki (5.2.3.(a)-(c) ábrák), mely megerősíti a kompetíciós elképzelést. Az ábrákról az is jól látszik, hogy az első redukciós lépés után ha megfordítjuk a potenciálváltoztatás irányát, a redukált film szilárd fázisú oxidációját is detektálhatjuk közepes víztartalom mellett. Ha a film nem oldódik le az első redukció után (ez a DMF + víz elegy összetételétől függ), a ciklikus voltammogramon az oxidációs töltés közel megegyezik a redukciós töltéssel (annak 90-99 %-a). Ez alapján feltételezhető, hogy a folyamat kémiailag reverzíbilis, a semleges C_{60} filmet kapjuk vissza. Az 5.2.3. ábrán az is látható, hogy a KCl

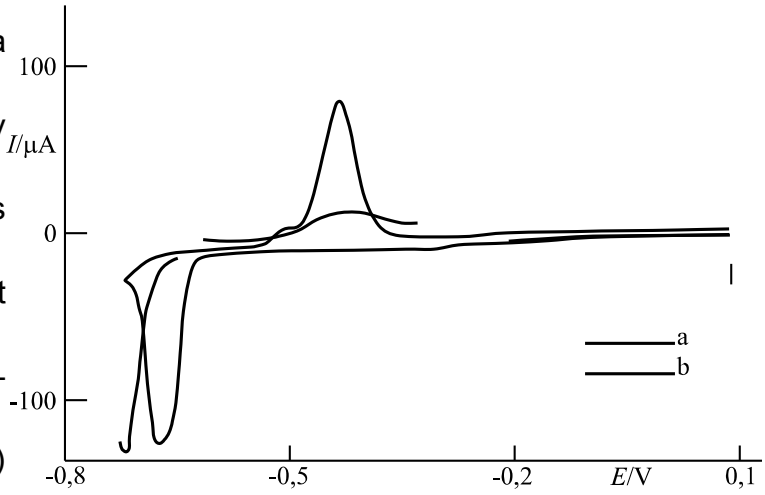


mennyiségétől függően változik az oxidáció jellege is. Nagy KCl koncentráció mellett élesebb csúcsot kapunk, melyet egy kisebb váll (lépcső) előz meg. Kisebb koncentrációnál az oxidációs csúcs kisebb, melyet egy laposabb, szélesebb csúcs követ. A nagyobb csúcs potenciálja a KCl koncentráció hatására hasonló irányba tolódik el, mint a redukciós csúcs, mintha a potenciálskála a KCl koncentrációjával eltolódna. Ilyen hatást azzal a feltételezéssel értelmezhetünk, hogy a töltéssel rendelkező film kationcserélő membránként viselkedik, és a Donnan-potenciál kialakulása okozza a potenciálskála eltolódását [55]. Itt az immobilis töltött részecske a redukált C_{60}, valószínűleg C_{60}^{-}.

A szélesebb oxidációs csúcs nagyobb KCl koncentráció mellett is jelentkezik, több egymást követő ciklus után. Általában is igaz, bármilyen víz és KCl tartalom mellett megfigyelhető volt, hogy az első ciklus után megváltozik a voltammogram alakja. A redukciós csúcs mindig eltolódott pozitív irányba (5.2.4. ábra). Korábban az ilyen változásokat a fullerén film lehetséges szerkezeti átrendeződésével magyarázták, ami az ellenion be- és kiáramlására, valamint a filmkészítés során becsapdázódott oldószer kiáramlására vezethető vissza. Felvéve a filmek IR spektrumait, azt találtuk, hogy a 730 cm^{-1}-nél található C-Cl sáv [114] egy redukciós-oxidációs ciklus után eltűnt (5.2.5. ábra). Úgy tűnik, a film kialakítása



közben becsapdázódott diklór-metán az elektrokémiai átalakítás közben kiszabadult a filmből. Az is jól látszik a spektrumokon, hogy a C_{60} sávok gyakorlatilag nem változtak, ami a kémiailag reverzíbilis redukciós-oxidációs ciklust igazolja. (Meg kell említeni, hogy a C_{60} mind a négy IR sávját (1429, 1183, 577, 528 cm^{-1} [115]) detektáltuk, de csak a két kisebb energiájú sávot tüntettük fel az ábrán.) Az egymást követő folyamatos ciklusok során a szélesebb oxidációs csúcs válik egyre meghatározóbbá és az összes oxidációs és redukciós töltés jelentősen csökken. (Érdemes megjegyezni, hogy az első ciklus jellege alig változik az oldatban jelenlevő oxigén mennyiségével, független attól, hogy az oldat oxigénmentes, levegővel vagy oxigénnel telített-e. Ugyanakkor az elektrokémiai aktivitáscsökkenés oxigén jelenlétében sokkal gyorsabb, és oxigénnel telített oldatban már a második ciklus során nem mérhető elektrokémiai oxidáció. Úgy tűnik, az oxigén a redukált filmmel irreverzíbilisen reagál, bár ez a folyamat csak a film szerkezeti átrendeződése után gyors. Ennek megfelelően az ábrák többsége levegővel telített oldatban végzett mérést mutat be, ám a több ciklust tartalmazó mérések oxigénmentesített oldatokban történtek.

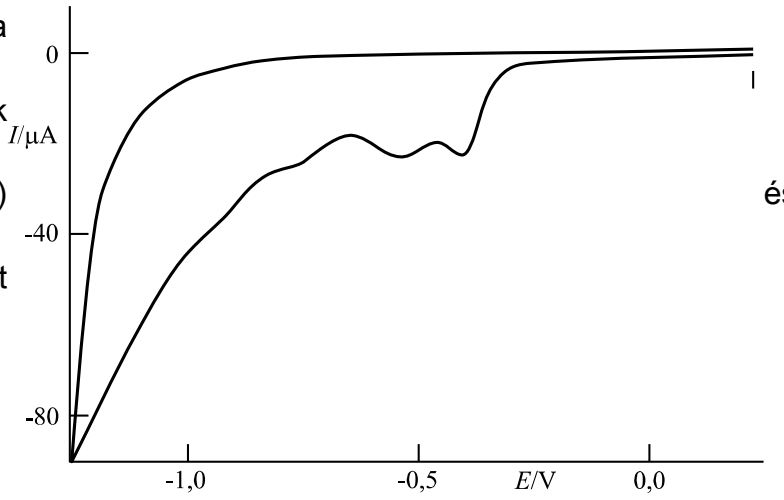


Növelve a víztartalmat a DMF + víz elegyben, még nagy KCl koncentrációk mellett is dupla oxidációs csúcsot figyelhetünk meg a voltammogramon (5.2.6.(a) és (b) ábrák). A második, szélesebb oxidációs csúcs a víz, mint gyenge sav hatását jelzi,

azaz meg kell feleljen a HC_{60} oxidációjának. (Meg kell jegyezni, hogy IR spektroszkópiai vizsgálatokkal nem sikerült a HC_{60} jelenlétét igazolni, a fullerén filmre jellemző sávok ugyan változtak, de a terméket sajnos nem sikerült egyértelműen azonosítani.) Ez a vegyület válik dominánsá, ha nagyobb az elegy víztartalma vagy a film vízáteresztőképessége az átrendeződés után nagyobb. A negatívabb potenciálú oxidációs csúcs a KC_{60} átalakulásához tartozik. A KC_{60} oxidációja két módon játszódhat le. Vagy a K^+ távozik a filmből, vagy az oldatban jelenlevő anion (pl. Cl^-) jut be a filmbe, hogy a bent maradó K^+ pozitív töltését kiegyenlítse, miközben C_{60} -KCl vegyület jön létre. A K^+ melletti különböző anionokkal elvégezve a redukciós-oxidációs átalakítást, azt találtuk, hogy $EDTA^{4-}$ jelenlétében a váll hiányzott a voltammogramról. Úgy gondoljuk, hogy ez az anion elég nagy ahhoz, hogy ne férjen be a filmbe (vagy a bejutása túl lassú). Ez alapján a váll az anion beáramlással együttjáró oxidációnak, a csúcs a "normális" kation kiáramlásnak felelhet meg.

Nagyobb víztartalomnál (5.2.6.(b) ábra) csak egy redukciós folyamatot detektáltunk, míg az oxidációs folyamatok jól elkülönülten jelennek meg. Ez azt jelenti, hogy a két termék, a HC_{60} és a KC_{60} ugyanazon a potenciálon alakul ki, vagy ioncsere során egymásból alakulnak ki. Mi az utóbbi lehetőséget tartjuk valószínűbbnek. Ahogy már említettem, a folyamat pH=3-ig nem pH függő. Kisebb pH mellett az első redukció potenciálja csökken. Ugyanakkor a folyamat alapján a potenciálnak ellenkező irányba kellene változnia, azaz a H^+ koncentráció növekedésével nőnie kellene. Bár az 5.2.6.(b) ábrán látható két oxidációs folyamat közel azonos töltést jelent, a két folyamat aránya megváltoztatható. Ha az elektródot a negatívabb potenciálhatáron különböző ideig

polarizáljuk (időt hagyva ezáltal a folyamatok teljesebb lejátszódásának) és utána indítjuk el a mérést különböző potenciálváltoztatási sebességgel, akkor jelentős



különbségeket kaphatunk. Azt találtuk, hogy az első csúcs rövid (1-2 s) polarizációs idő után, a második hosszabb idejű polarizáció után válik nagyobbá. Ugyanakkor hosszabb idejű polarizáció után különböző potenciálváltoztatási sebességgel végrehajtva a mérést, a kisebb sebesség (2-5 mV s^{-1}) mellett az első csúcshoz tartozó folyamat játszódott le, míg nagy potenciálváltoztatási sebesség (50-100 mV s^{-1}) mellett a második csúcs lett a meghatározó. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy az elsődleges redukciós termék a KC_{60}, mely viszonylag lassú ioncsere során HC_{60}-ná alakul át (polarizáció során időt hagyunk ennek a folyamatnak). Ez a folyamat visszafelé is lejátszódhat, azaz kis potenciálváltoztatási sebesség esetén van ideje a HC_{60} oxidációjának az alábbi sorrendben lejátszódni:

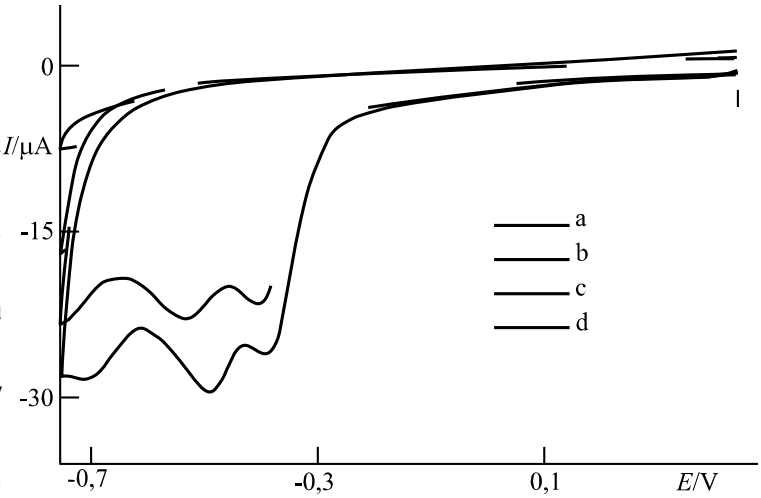
Nagyobb polarizációs sebesség esetén a HC_{60} közvetlenül oxidálódik:

de pozitívabb potenciálon. Ebből következik, hogy az (5.2.4.) reakció termodinamikailag lejátszódhat, ugyanakkor nem detektálható közvetlenül a:

reakció előtt. A HC_{60} kialakulását vezetőképességi problémák gátolhatják, ahogy azt már korábban feltételeztük [55]. A redukció nem kedvez a vezető sajátságot nem

mutató termék képződésének. Ha a HC_{60} képződés kedvezményezettebb (sav hozzáadására, több víz vagy kevesebb kation jelenlétében) az gátolja a KC_{60} képződését, jelentős negatív irányú potenciáleltolódást okozva ezáltal. Feltételezzük, hogy az (5.2.4.) reakció kisebb mértékben lejátszódik, de ezt "rövidre" zárja az ioncsere (5.2.5.) és a KC_{60} oxidációja ((5.2.6.) egyenlet). Ez a rövidre zárt állapot addig tart, amíg a potenciál negatívabb nem lesz, mint a KC_{60} oxidációs potenciálja.

A fullerén film felületén blokkoló HC_{60} képződést feltételezve felmerült a kérdés, hogy a szerkezetileg átrendeződött, nagyon porózus, nagy belső felülettel rendelkező filmben milyen módon és mértékben játszódhat le a savas közegű redukció. Ezek alapján megvizsgáltuk milyen hatással van a fullerén film hidrogénezhetőségére a közepes víztartalmú DMF + víz elegyben előzetesen végrehajtott redukciós-oxidációs ciklus (5.2.4.(a) ábra, továbbiakban előkezelés). Az előkezelt film csak H^+-t tartalmazó oldatban is redukálható volt (5.2.7. ábra, v.ö. az 5.2.1.(c) ábrával). Három átlapolódó csúcsot láthatunk a hidrogénfejlődés megindulása előtt, ami feltehetően a hidrogénezett C_{60} konszekutív kialakulásához rendelhető. Ez a folyamat kb. 0,8 V-tal pozitívabb potenciálon indult el, mint a tiszta vizes közegű K^+ jelenlétében lejátszódó redukció, és kb. 0,3 V-tal pozitívabb potenciálon, mint a K^+ tartalmú DMF + víz elegyben. Ugyanakkor úgy tűnik, hogy nem vesz részt a folyamatban az egész film, a redukciós töltés mindig kisebb, mint a felületi C_{60}



mennyiségéből és a konszekutív reakciósorozatból adódóan várható lenne. Ez a töltés a H^+ koncentráció növekedésével nő (5.2.8. ábra). A redukciós csúcspotenciál értékek nőnek, a csúcsszeparáció csökken, ahogy a H^+ koncentrációja nő. Mintha az előkezelt filmben a gyorsabb redukció jobban terjedne. A H^+ koncentrációt 1 mM alá csökkentve nem lehet ebben a potenciáltartományban redukciós folyamatot detektálni, a lassú hidrogéneződés önmagát leblokkolja. A tapasztaltak értelmezéséhez figyelembe kellett venni a korábbi oldatbeli és szilárd fázisú fullerén hidrogénezésre irányuló kísérleteket, tapasztalatokat. A C_{60} hidrogénezése volt az első fullerénes kémiai reakció [25]. A Birch redukció (Li, folyékony NH_3, t-butil-alkohol) $H_{36}C_{60}$ terméket adott [25,116]. Hasonló mértékű hidrogénezettséget eredményezett a gyökindukált hidrogénezés [117] és a fullerén 9,10-dihidroantracénnel történő hidrogénezése [118]. Későbbiekben $H_{18}C_{60}$-t is sikerült előállítani. A fullerén szilárd fázisú, nagy nyomáson, magas hőmérsékleten végrehajtott hidrogénezése H_nC_{60} (n=2-18) keverékhez vezetett [119]. Enyhébb körülmények mellett kisebb mértékű hidrogénezettséget értek el. Zn + sav jelelétében lejátszódó redukció során H_nC_{60} (n=2-8) oldható keveréket alakítottak ki [120], míg BH_3-tetrahidrofurán toluolos közegben reagáltatva és a terméket hidrolizálva H_2C_{60} képződött [121]. Szintén H_2C_{60}-t eredményezett a trifluor-ecetsav tartalmú oxigénmentesített benzonitrilben látható fény hatására lejátszódó 10-metil-9,10-dihidroakridin fotokémiai reakciója [122]. A fenti eredményekből kitűnik, hogy a hidrogénezettség mértéke a rendszer "redukciós potenciáljának" változtatásával jól szabályozható. A redukció körülményeinek szabályozására az egyik lehetőség az elektrokémia alkalmazása. Oldatfázisban a C_{60} redukcióját C_{60}^-, C_{60}^{2-}, stb. ionokká

valóban HC_{60}, H_2C_{60} képződés követi savas közegben [123, 124]. Ezek alapján nem meglepő, hogy szilárd fázisban is elő lehet állítani hidrogénezett fulleréneket. Ugyanakkor a szilárd fázisú reakcióhoz mind az elektron, mind a proton filmen keresztüli transzportja szükséges. A kezdeti eredményeink (vagy inkább az eredmények hiánya, 5.2.1.(c) ábra) azt jelentik, hogy ezek egyike gátolt volt a filmben, így a film nem tudott hidrogénezett fullerénné alakulni. A szerkezeti átrendeződés egy egyszerű redukciós-oxidációs ciklus során megnyitotta a filmet (5.2.4. és 5.2.5. ábrák). Valószínű, hogy ez a változás nem az elektronvezetést javította (azt esetleg rontotta is), hanem az ionok filmbeli mozgékonyságát változtatta meg. Ez lehet a szilárd fázisú hidrogénezés értelmezésének alapja. Az oldatbeli vizsgálatok azt mutatták, hogy a C_{60} elsődleges redukciós terméke, a C_{60}^- gyenge bázis, amely erős sav jelenlétében protonálódhat [123, 124].

A HC_{60}/HC_{60}^- pár redoxi potenciálja szinte teljesen azonos a C_{60}/C_{60}^- pár potenciáljával [124], így a HC_{60}

redukciója ugyanazon a potenciálon lejátszódhat, amelyen képződött, amennyiben a proton koncentráció elég nagy. A képződött HC_{60}^- szintén gyenge bázis, protonálódni képes,

és elektrokémiailag továbbreagál az előző reakciók potenciáljához közeli értéken [124, 125],

vagy diszproporcionálódhat, pl.

A $H_2C_{60}^-$ is protonálódhat,

vagy vissza is alakulhat C_{60}^--á [125,126].

Ezt a reakciósorozatot oldatfázisban tételezték fel, és megjegyezték, hogy az elektrokémiai hidrogénezés összetett folyamat. A lejátszódása függ a H^+ koncentrációjától, a protonálódás sebességétől és a többi olyan folyamattal való kompetíciótól, melyekben a kiindulási C_{60} képződik ((5.2.13.) és (5.2.15.) egyenletek). Szilárd fázisban ehhez még hozzájárulnak az új anyagfajta kialakulását követő rácsbeli változások. Ez befolyásolhatja a fent bemutatott reakciók energetikáját, a szükséges elektródpotenciált. Azt is figyelembe kell venni, hogy a pH az oldatfázisban eltérhet a filmbeli lokális pH értékétől. Ha a fullerén film tömör, csak kicsi a protonra vonatkozó áteresztőképessége, akkor a film belsejében lejátszódó gyors protonálódási folyamatoknak kicsi lesz a valószínűsége még nagy oldatbeli H^+ koncentráció esetén is. Így az (5.2.13.) és (5.2.15.) egyenlettel jelölt folyamatok gátolják vagy leállítják a teljes film hidrogéneződését (5.2.1.(b) és (c) ábrák). A szerkezet megnyílása után a lokális pH hasonló lesz az oldat pH-jához, a hidrogéneződési reakciók lejátszódhatnak ((5.2.7.) és (5.2.8.) ábrák). (Meg kell jegyezni, hogy a nyitott szerkezet a beágyazódott új anyagfajtáknak is nagyobb mozgékonyságot biztosít. Ugyanakkor, mivel a reakció szilárd fázisban levő részekre vonatkozik, ezek a szilárd fázis átrendeződését is okozzák. Ez az átrendeződés azt is jelentheti, hogy a kezdetben nyitott szerkezet ismét visszazárul, és ezáltal a reakció gátolja önmagát, ahogy azt feltételeztük. A blokkoló hatás mértéke attól függ, hogy a szerkezeti átrendeződés a reakciókhoz képest mennyire gyors.) Úgy véljük, hogy a tapasztalt pH=3 határ, ahonnan a hidrogéneződés detektálható volt, azt jelenti, hogy itt a C_{60}^-, mint gyenge bázis protonálódása már elég jelentős ahhoz, hogy beindítsa a

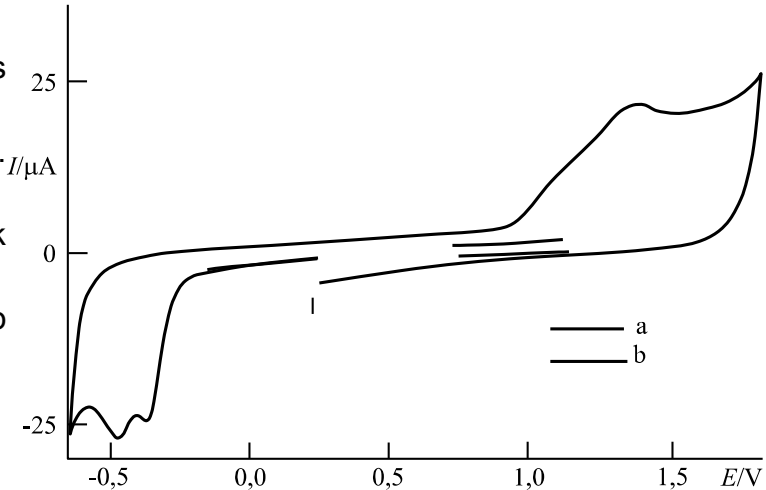
hidrogéneződés reakciósorozatát a kompetíciós reakciók mellett.

Meg kell említeni, hogy előkezelt filmek esetén semleges vagy lúgos oldatban detektálható volt egy újabb redukció -0,8 V-on. Ez jóval hamarabb játszódik le, mint a K^+ jelenlétében lezajló tömbi redukció (5.2.1.(b) ábra). A csúcspotenciál a pH-tól és a K^+ koncentrációjától független, de csökkentve a víz mennyiségét negatívabb értékek felé tolódik el. Ezek alapján feltételezhető, hogy a C_{60} redukciója során itt a víz a közvetlen reakciópartner. A redukciós töltés alapján azt mondhatjuk, hogy a filmnek csak nagyon kis hányada vesz részt a folyamatban. A reakció kémiailag reverzíbilis, ugyanakkor az oxidáció már pH függő, mintha a H^+ részt venne a folyamatban. Az alábbi reakciókat figyelembe véve a tapasztalatok értelmezhetővé válnak:

Feltételezzük, hogy a C_{60}^- alig protonálódik ebben az esetben, a második folyamat csak azért játszódhat le, mert a K^+ beépülése sokkal nagyobb energiát igényelne (K^+ jelenlétében negatívabb potenciálon detektálható a fullerén redukció, 5.2.1.(b) ábra). A további reakciók ((5.2.10.)-(5.2.12.) egyenletek) lejátszódása gátolt, víz reakciópartner esetén a redukció leáll a HC_{60} állapotnál. Mindemellett a részben protonált C_{60}^-- t oxidáljuk, ami a folyamat pH függését okozza.

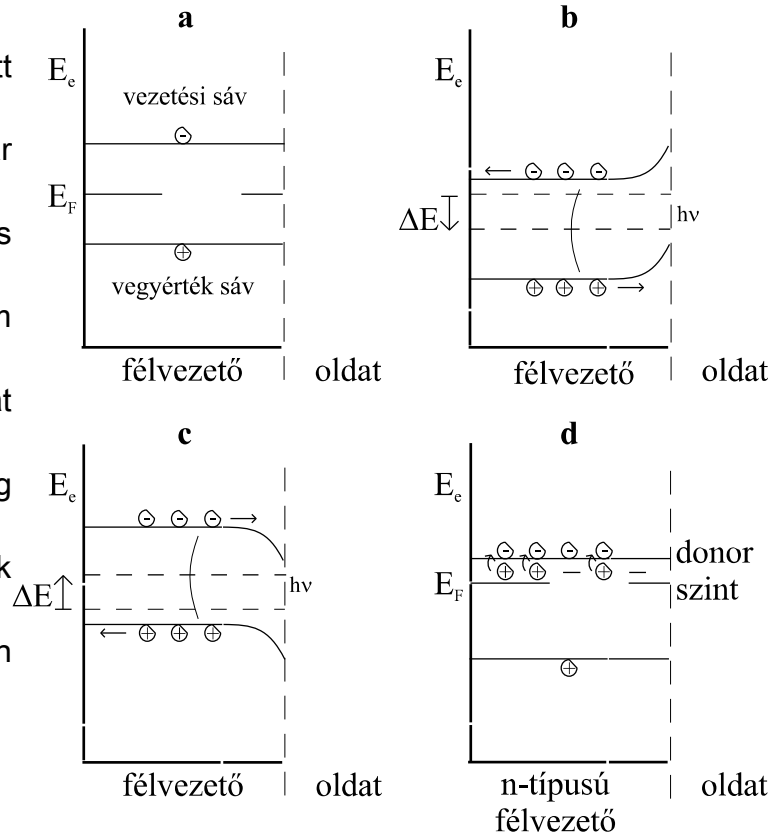
5.2.3. A fullerén filmek fotoelektrokémiai viselkedése

Az előkezelt filmek savas közegű redukciója után (5.2.7. és 5.2.8. ábrák) azok viselkedését tovább



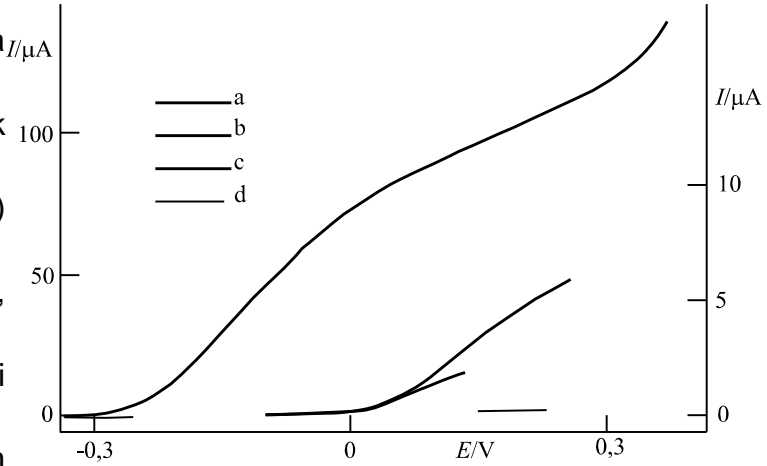
tanulmányoztuk. Azt tapasztaltuk, hogy ezek nagyon pozitív potenciálon, kb. 1,0 V-tól kezdődően oxidálhatók (5.2.9. ábra). A redukciós és oxidációs töltéseket összehasonlítva azonban jelentős töltéstöbbletet detektáltunk (>200 %) az oxidáció során, jelezve, hogy az oxidáció terméke nem a semleges C_{60} volt. (IR mérések is alátámasztották ezt. A C_{60} sávjainak intenzitása jelentősen csökkent egy ilyen túloxidálás után, de a termékeket nem tudtuk azonosítani.) A fullerén filmek korábbi tanulmányozása során, amennyiben jelentős oxidációs töltéstöbbletet tapasztaltak, az minden esetben n-típusú félvezető kialakulására utalt [56]. Ez alapján megvizsgáltuk a hidrogénezett film fotoelektrokémiai tulajdonságait is.

Ha egy félvezetőt a vegyérték és vezetési sávja energiakülönbözetének (azaz a tiltott sáv energiájának) megfelelő vagy annál nagyobb energiájú fénnyel besugározzuk, a vegyértéksávból elektronok gerjeszthetők a vezetési sávba. A magasabb energiájú elektronok, vagy a vegyértéksávban képződött lyukak a félvezető felületére eljutva az oldatban levő redukálható vagy oxidálható anyaggal elreagálhatnak (fotoredukció vagy fotooxidáció), ezáltal fotoáramot mérhetünk. A besugárzás hatására kialakított elektron-lyuk pár rekombinációja is lehetséges, s ilyenkor külső változást nem észlelünk. A két folyamat viszonya, a fotohatékonyság mértéke attól függ, hogy a lyuk vagy az elektron milyen



mértékben képes eljutni a szilárd│oldat határfelületre, hogy az oldatbeli anyaggal elreagálhasson, mielőtt rekombinálódna. Ahhoz, hogy a töltéshordozók a szilárd fázisban elmozduljanak, a szilárd fázison belül kialakított potenciálkülönbség szükséges. A félvezetőt munkaelektródként kapcsolva, a munka- és a referenciaelektród között különböző potenciálértéket állíthatunk be. A potenciál változtatásával befolyásoljuk a félvezető belsejében levő elektronok energiáját. A sima sáv (flatband) potenciálnak (E_{fb}) megfelelő állapotban mind a vezetési, mind a vegyértéksáv energiája állandó a félvezető és oldat határfelülettől a szilárd fázis belseje felé haladva, a sáv nem hajlik el (5.2.1.(a) séma.). Ha a munka- és referenciaelektród közé kapcsolt potenciál pozitívabb E_{fb} értékénél, a vezetési és vegyértéksávok energiája a felülettől mért távolság függvényében csökken, a szilárd fázis belsejében pozitívabb potenciálú, azaz kisebb elektronenergiájú állapotot hozunk létre. Ebben az esetben fénnyel történő gerjesztés hatására elektronokat juttatva a vezetési sávba, azok a szilárd fázis belseje felé fognak elmozdulni, míg a vegyérték sávban létrehozott lyukak a felület felé mozdulhatnak el (5.2.1.(b) séma). Ha az oldatban oxidálható anyag (pl. aszkorbinsav) van, az oldatban levő vegyület oxidálódni fog, fotooxidációs áramot mérhetünk. (A mérhető áram telítést mutat, amennyiben az összes kialakított lyuk az oldatban levő oxidálható anyaggal reagál, vagy ha a szilárd│folyadék határfelület közelében az összes oxidálható anyag elreagált már és a további reakciókat a diffúzió szabályozza.) Amennyiben a munka- és referenciaelektród közötti potenciálkülönbség a E_{fb} értéknél kisebb, a helyzet fordított. A sávelhajlás következtében a szilárd fázisban nagyobb elektronenergiájú helyek állnak az elektronok rendelkezésére, ebből következően a vezetési sávba

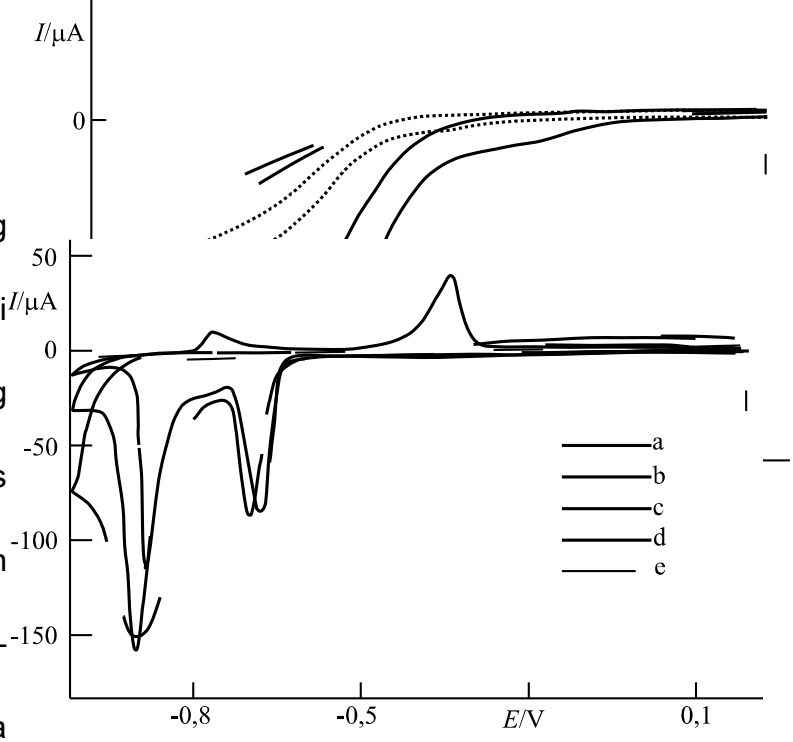
gerjesztett elektronok a szilárd│folyadék határfelület felé mozdulnak, az oldatban található redukálható anyagokkal (pl. $[Fe(CN)_6]^{3-}$) elreagálnak, fotoredukciós áramot mérhetünk (5.2.1.(c) séma). Szennyezett (gerjesztett, doppingolt,˝doppeď) félvezetők esetén a tiltott sávban is lehetnek az elektronok számára betölthető energiaállapotok. Az n-típusú félvezetők esetén ezek a vezetési sávhoz közeli donor szintek, így már akár a hőmozgás is elegendő az elektronok számára a vezetési sávba jutáshoz (5.2.1.(d) séma). Ezek tehát redukciós folyamatokban vezetőként, oxidációs folyamatokban pedig félvezetőként viselkednek. Az új pályák megjelenését az eredeti rácsban okozhatja egy saját (belső, ˝intrinsič) i-típusú félvezető (pl. szilícium) szennyezése egy másik elemmel (pl. foszfor), vagy a szintén saját félvezető fullerén film esetén önmaga redukciója.



Az 5.2.10. ábra mutatja a fotoelektrokémiai méréseink eredményeit. Az 5.2.10(a) ábrán az előkezelés nélküli, azaz a kialakítása utáni állapotban levő fullerén filmen mérhető fotooxidációs áramot láthatjuk aszkorbinsav jelenlétében. A megvilágítás hatására mérhető áramváltozás kb. 0,0 V-nál pozitívabb potenciáloknál tapasztalható. Ez azt jelenti, hogy a C_{60}˝flatbanď potenciálja 0,0 V. Az előkezelés nem változtatja meg ezt az értéket (5.2.10.(b) ábra), jelezve, hogy a film továbbra is C_{60} molekulákból áll, ugyanakkor a fotoáram több mint egy nagyságrenddel megnőtt. (Az 5.2.10.(a) és (b) ábra áramskálája különböző!) Ez egyértelműen a film szerkezeti átrendeződésé-

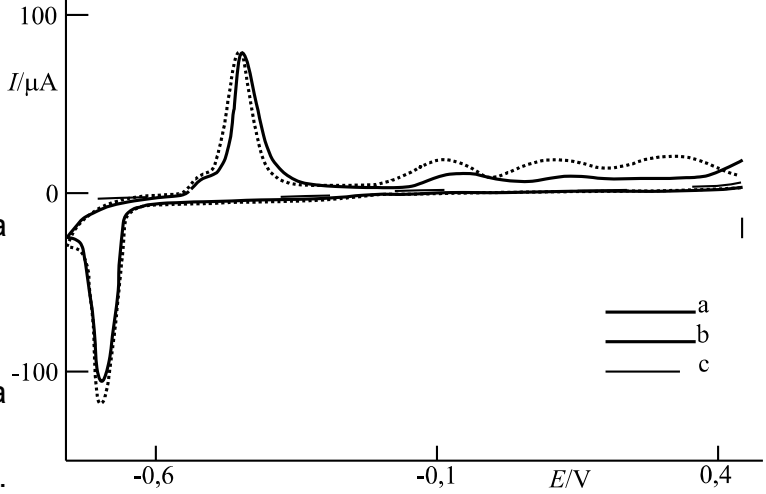
nek hatására utal. A kationok becsapdázódása és kiáramlása, illetve a filmben maradt oldószer molekulák kiáramlása miatt a film nagyon porózussá válik, az aszkorbinsav bejuthat a film belsejébe. Így a fény hatására kialakult lyukak aszkorbinsav által történő befogása a hatalmas belső felületen nagyobb, a lyuk-elektron rekombináció kisebb valószínűséggel játszódik le, a fotohatékonyság nagy mértékben megnő. A film redukciója után (az aszkorbinsav volt a fotooxidáció során a reaktáns és ez H^+-t is biztosított a hidrogéneződéshez, így ugyanazt a filmet felhasználhattuk az 5.2.10.(a-c) ábrákon bemutatott mérések során) a flatband potenciál kb. -0,3 V-t eltolódott, jelezve, hogy egy új anyag, egy új félvezető, mégpedig a redukció miatt egy n-típusú félvezető alakult ki. Úgy tűnik, hogy a H_nC_{60} fotohatékonysága még a C_{60}-nál is jobb, a fotoáram még nagyobb volt, bár (mint a töltésmérleg kapcsán említettem) a redukció nem terjedt ki a teljes filmre. Viszonyítási pontként feltüntettük a hidrogénezett C_{60} film sötét-(megvilágítás nélküli) áramát is (5.2.10.(d) ábra). Látható, hogy megvilágítás nélkül nem mérhető oxidációs áram. (A 0,4 V körül megjelenő áramnövekedés a fullerén film alatt levő üvegszénelektródhoz rendelhető, mivel a film nem fedi be tökéletesen a felületet, ilyen potenciálon már lejátszódhat az aszkorbinsav oxidációja az üvegszénen is.)

5.2.4. A redukált fullerén filmek alkalmazási lehetőségei



A különböző mértékig redukált filmek alkalmazási lehetőségei a redukáltság fokától és a redukálás körülményeitől függően változnak. A közepes víztartalmú DMF + víz elegyben a redukált filmmel kapcsolatban (ld. 5.2.6. ábra) a KC_{60} és HC_{60} egymásba alakulásának lehetőségeit már tárgyaltuk. Ha az oldatban alkalmas redukálható molekulák vannak jelen, akkor ez az egymásba alakulás elmarad, a HC_{60} redukálni fogja azokat. Kísérletileg úgy tűnik, mintha a film hirtelen vezetővé vált volna még a tömbi redukció előtt, a HC_{60} elektrokatalizátorként működik. Ez jól látható az oxigén redukciójának vizsgálatából (5.2.11. ábra). Üvegszénelektródon az oxigén redukciója lassú (5.2.11. (a) ábra), C_{60} filmen a katalitikus hatás jól látszik a részlegesen redukált állapotban (5.2.11.(b) ábra). Még nagyobb ez a hatás egy redukciós-oxidációs ciklus után (5.2.11.(c) ábra). Valószínűleg a film szerkezeti átrendeződése tette lehetővé az oxigén számára a HC_{60} jobb hozzáférését.

A redukciós lépések szeparálása lehetőséget biztosít a fullerén lehetséges alkalmazására. A formaldehid katalitikus redukciója például lejátszódhat egy ilyen filmen. Formaldehid jelenlétében a második redukciós csúcs jelentősen, a formaldehid koncentrációjával arányos mértékben megnő (5.2.12. ábra). Sajnos, ahogy a redukcióval a film leoldódik a felületről, a folyamat részletei nem vizsgálhatóak tovább. Mivel a metanol nem reagált ugyanilyen filmeken, azt téte-



lezhetjük fel, hogy a formaldehid→metanol átalakulás katalizátora lehet a C_{60}^{2-} (5.2.18.,5.2.19. egyenletek).

Egy további érdekes eredményre lettünk figyelmesek, amelyben a redukált és visszaoxidált filmen katalitikus oxidáció játszódik le. Amikor lúgos, pl. K_4EDTA oldatot alkalmaztunk, a DMF lassú hidrolízise dimetil-amint eredményezett. Észrevettük, hogy ez a vegyület egy redukciós-oxidációs ciklus után oxidálható (5.2.13.(a) ábra). Ez a folyamat elég összetett, legalább három lépést lehetett megkülönböztetni, melyek részben átlapolódnak egymással. (Csupasz üvegszénen vagy az eredeti fullerén filmen semmilyen változás nem tapasztalható ebben a potenciáltartományban.) A három oxidációs lépés valószínűleg a fullerén származékaihoz, mint elektrokatalizátorokhoz rendelhetők, mivel hasonló mintázatot mutatott egy másik oxidálható komponens, a SO_3^{2-} reakciója is (5.2.13.(b) ábra). Feltételezhető, hogy a redukált C_{60} film oxidálása nagyrészt a fullerén filmek semleges C_{60}-ná visszaalakulására irányul, ugyanakkor előfordulhatnak olyan mellékreakciók, amelyek termékei ennyivel magasabb potenciálon oxidálhatóak. Ezeknek lehet az elektrokatalitikus hatást tulajdonítani. Felmerült a C_{60} esetleges oligomerjeinek kialakulása a C_{60}^{-} gyökionok reakciója eredményeként, de ezt még nem tudtuk bizonyítani.

C_{60} fullerén filmek redukcióját vizsgáltuk különböző összetételű DMF + víz elegyekben. Az elegy víztartalmától, illetve a jelenlevő elektrolit minőségétől és koncentrációjától függően eltérő elektrokémiai viselkedést állapítottunk meg. A C_{60} redukciója összetett folyamat. Megfelelő előkezelés után hidrogénezett fullerén filmet alakítottunk ki, mely félvezető tulajdonságú, megnövekedett fotohatékonyságot mutat. Bemutattunk néhány alkalmazási lehetőséget a fullerén filmek katalitikus hatására vonatkozóan.

5.3. Önrendeződő rétegek tanulmányozása

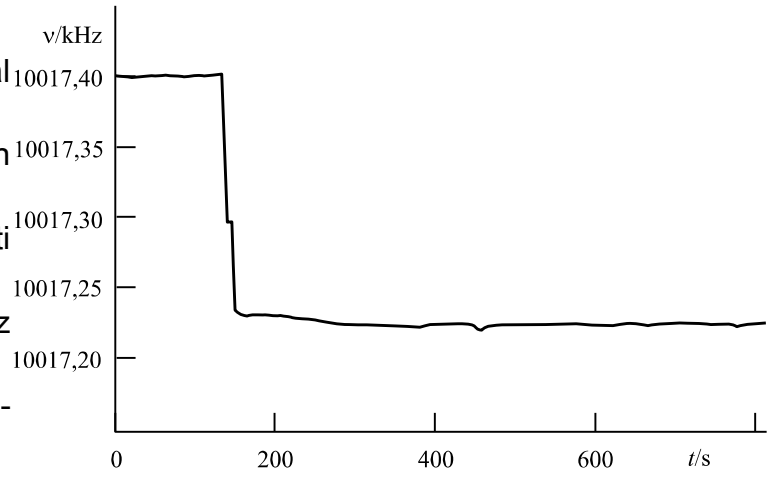
Doktori munkám egy szakaszában kemiszorbeált rétegekkel borított elektródfelületeket tanulmányoztam. A szorpciót a felületi atomok és a rögzítendő molekulák funkciós csoportja közötti kötés, a mi esetünkben az Au-S kölcsönhatás biztosítja. A tiol vegyületek számtalan származéka ismert, mi aminotiolok tulajdonságait vizsgáltuk. A kialakított réteg a tiolcsoporton keresztül az aranyfelülethez kötődik, a láncvégi aminocsoport egyéb kölcsönhatásaiban vizsgálható. Kísérleteink során aminocsoport nélküli vegyületekkel is dolgoztunk, hogy az aminocsoportok hatását kimutathassuk. Az aminok kinonnal történő reakciója során az aminotiol alaprétegek továbbépíthetők. A rétegben kötött kinon diaminnal ismét reakcióba vihető, így több kinon egységet is tartalmazó felületi réteg építhető fel. A kialakított rétegek tulajdonságait tanulmányoztuk, az ezzel kapcsolatos eredményeket a következőkben mutatom be.

5.3.1. Felületmódosítás aminotiol vegyületekkel

Az aminotiolokkal módosított felületek szisztematikus vizsgálatához számos vegyületet felhasználtunk. A különböző hosszúságú amino-alkántiolokkal a lánc hosszának hatását vizsgáltuk a réteg szerkezetére, mely eredményeket az alkántioloknál tapasztaltakkal összevetve a láncvégi aminocsoportok hatására következtethettünk. Tanulmányoztunk több, gyűrűs aminotiol származékot is.

Következtetéseket vontunk le a szerkezet és a kialakítható réteg sajátságai között.

5.3.1.1. Az adszorpció



A tiolok kén atomjukkal spontán és irreverzíbilisen kötődnek felületi aranyatomokhoz. Az adszorpció vizsgálata során ismertté vált, hogy a szorpció két egymást követő lépésre bontható. Az első, gyors lépésben kb. 80%-os borítottság alakul ki, majd egy lassúbb folyamat során a réteg tömörsége nő [80]. Ezt a jellegzetességet a mi esetünkben is megfigyelhettük. Kvarckristály mikromérleggel[2] követhető a 8-amino-oktántiol szorpciója során bekövetkező frekvenciaváltozás (5.3.1. ábra). Jól látható, hogy a gyors frekvenciaesést (tömegnövekedést) egy hosszabb ideig tartó lassú frekvenciacsökkenés követi, melyek az aminotiol láncoknak a felülethez való gyors, majd lassú kötődését jelzik.

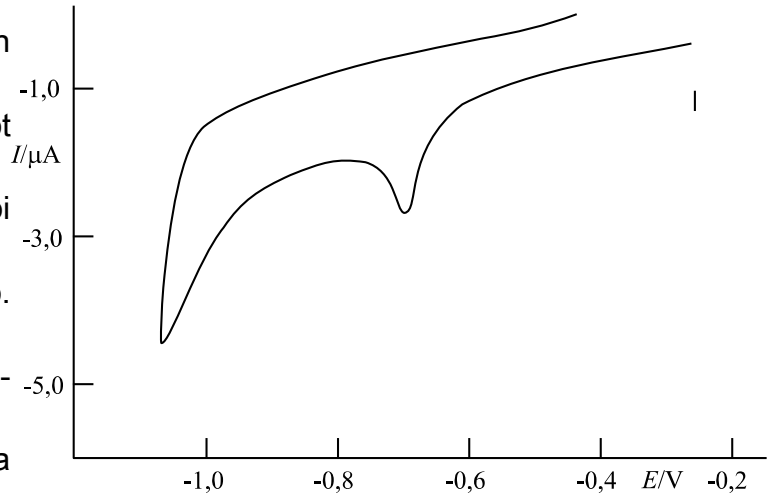
A tiolrétegek szerkezetének tanulmányozására különböző felületvizsgálati technikák is alkalmasak. Mi az atomi erő mikroszkópia (Atomic Force Microscopy, AFM) segítségével vizsgáltuk a csupasz és az amino-alkántiol rétegekkel borított aranyfelületek közötti különbségeket[3]. Az elkészített felvételek alapján nagy

[2] A bemutatott, 8-amino-oktántiol adszorpcióját követő frekvenciaváltozást Szabó Annamária vizsgálta diplomamunkája elkészítése során. Munkáját ezúton is köszönöm.

[3] A felvételeket Mechler Ádám (SZTE, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) készítette. Munkájáért ezúton is köszönet illeti.

valószínűséggel állítható, hogy a rövidebb láncok (AET, ld. 4.3.1. séma) bokrosan helyezkednek el a felületen, míg a hosszabb láncból álló réteg (AOT, ld. 4.3.1. séma) eloszlása egyenletesebb.

A szorbeált felületi anyag mennyiségéről illetve a kialakult réteg tömöttségéről információt kaphatunk elektrokémiai módszerek segítésével. A módosító anyagok felületi mennyisége az Au-S kötés egy-elektronos elektrokémiai redukciója (5.3.1.) során mért töltéssel meghatározható [108-112].



Az 5.3.2. ábra az AET esetén felvett ciklikus voltammogramot mutatja, mely jellegében a többi aminotiol vegyületre is jellemző. Eltérés a redukciós csúcspotenciál értékében, illetve a csúcs alatti területből számolható töltés nagyságában van, melyből kiszámítható a szorbeált anyagok felületi mennyisége. Az általunk használt módosítókra meghatározott csúcspotenciál értékeket és a felületi anyagmennyiségeket az 5.3.1. táblázatban foglaltam össze. A borítottság adatok több mérés átlagából származnak, és az aktuálisan használt felület nagyságától (érdességétől) függően változhatnak. Ez utóbbit 0,1 M foszfát pufferben csupasz aranyon leválasztott oxidréteg redukciója alapján becsültük meg. Figyelembe véve, hogy az oxid redukciós töltése 0,43 mC/cm^2 [127], az elektródunk érdességi faktora 1,3 körüli érték, azaz $N_{Au} = 1,2 \times 10^{15}$ $atom/cm^2$ (2×10^{-9} mol cm^{-2}) felületi atommal számolhatunk átlagosan. Ez az érték ±20

%-kal változhat, az egyes kísérleteket megelőző polírozásból adódó felületi érdesség eltérése miatt.

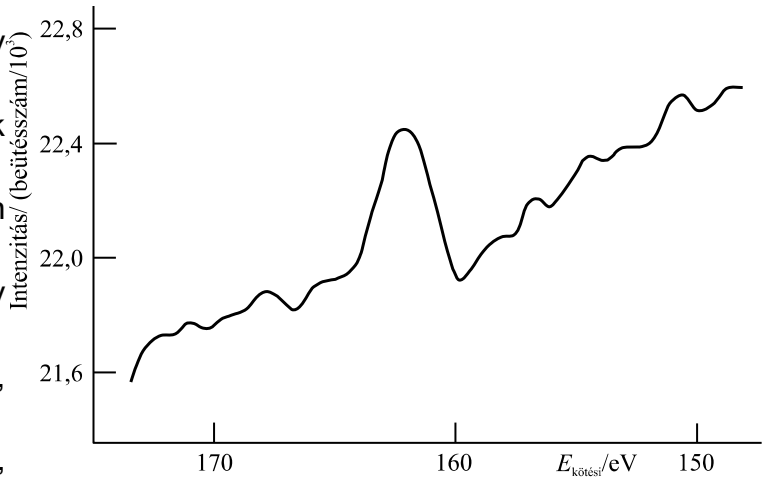
Réteg	E_p/V	Au-S kötés redukció	
		$N_{Au-S}/10^{14}$ cm^{-2}	N_{Au-S} / N_{Au}
AET	-0,70	1,1	0,09
AOT	-0,92	1,5	0,125
ATF	-0,77	2,3	0,19
AMP	-0,73	2,1	0,175
AMT	-0,55	3,0	0,25
DTNA*	-	?	?
FT*	-	?	?

5.3.1. táblázat A felületi módosító rétegek redukciós csúcspotenciáljának és felületi borítottságának összehasonlítása. A rövidítésekhez tartozó vegyületek pontos neve és szerkezete a 4.3.1. sémán látható.

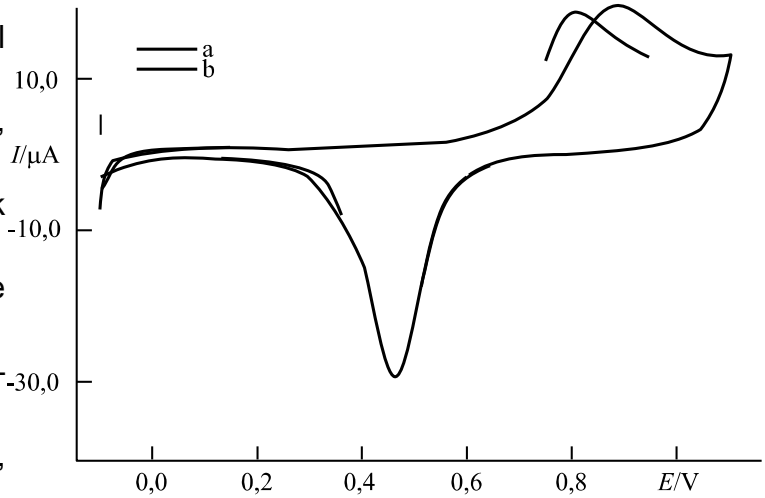
* nem volt meghatározható

A redukció az adott vegyülettől függően különböző potenciálon mehet végbe. A két többgyűrűs aminotiol származék (2,2'-ditiobisz(1-naftil-amin), DTNA; fenotiazin FT) esetében nem tudtuk a reduktív deszorpciót végrehajtani, melynek több oka is lehet. Lehetséges, hogy a redukció sokkal negatívabb potenciálon lejátszódott volna, itt azonban már a hidrogénfejlődés miatt nem lehet detektálni a Au-S kötés hasadását. Másik lehetőség szerint a felületen vagy egyáltalán nem szorbeálódott az adott vegyület, vagy nem alakult ki Au-S kötés, azaz az aromás gyűrűkön keresztül kötődik a vegyület a felületre.

Annak érdekében, hogy a felmerült problémát tisztázzuk röntgen fotoelektron spektroszkópiás (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) méréseket végeztünk[4], mely során a felületen jelenlevő S atomok jelét kerestük. (Bár vákuumban történtek a mérések, a "tiszta" aranyfelületen is volt mindig valamennyi C, N, O, így ezek jelenléte, mennyisége alapján nem lehetett volna biztosan eldönteni az aminotiol vegyületek jelenlétét.) A többgyűrűs aminotiol származékok esetén is láttuk a kén jelenlétét igazoló, S 2p-hez rendelhető csúcsot kb. 162 eV-nál, mely a kén kétszeresen negatív oxidációs állapotára jellemző (5.3.3.ábra). Mivel a kemiszorpció során a kén oxidációs állapota nem változik meg, így arra a kérdésre, hogy a két vegyület (DTNA, FT) a kénatomon keresztül köt-e a felületre, biztonsággal nem tudunk válaszolni, de jelenlétüket sikerült igazolnunk.

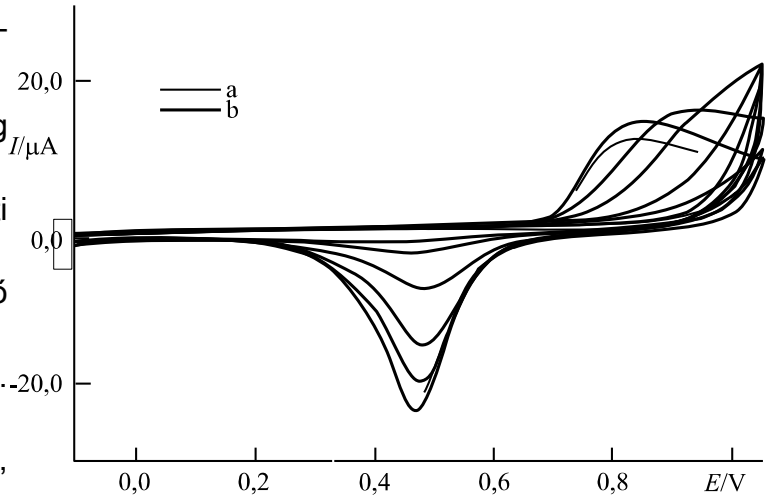


A felület borítottságáról további információt nyerhetünk, ha elektrokémiai tesztreakciók lejátszódását hasonlítjuk össze csupasz és módosított felületeken. Ezáltal megtudhatjuk, hogy mennyire zárja le a réteg a felületet, illetve, hogy a láncok mennyire alkotnak



[4]A röntgen fotoelektronspektroszkópiás méréseket Oszkó Albert (SZTE Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék) végezte. Segítségét ezúton is megköszönöm.

tömör réteget. Tesztreakcióként az aranyfelület oxidációját és az így képződött termék redukcióját, illetve a hexaciano-ferrát(II)/hexaciano-ferrát(III) redoxi átalakulást vizsgáltuk ciklikus voltammetriás módszerrel. Előbbi esetben a víz molekulának, utóbbi esetben pedig a nagyobb méretű és töltéssel rendelkező komplex-ionnak kell eljutni az elektród felületére ahhoz, hogy a reakció lejátszód-hasson. Amennyiben ezek elektródfelülethez jutása gátolt, kisebb áramokat és/vagy lassúbb reakciót várhatunk. A vizsgálatokat AET, AOT, ATF és FT-nal módosított felületeken végeztük el, így az egyenes láncú, aromás és többgyűrűs aminotiolra is van információnk (ld. 4.3.1. séma). Az AET-lal módosított felület nem gátolja az oxid kialakulását (5.3.4. ábra). Az első potenciálciklus során azonban tapasztalható egy többlet oxidációs töltés, amely a további ciklusok során már nem detektálható, ezért az aminotiol lánc deszorpciójához rendelhető. Azaz az AET oxidatív deszorpciója az első ciklus során megtörtént és teljes.



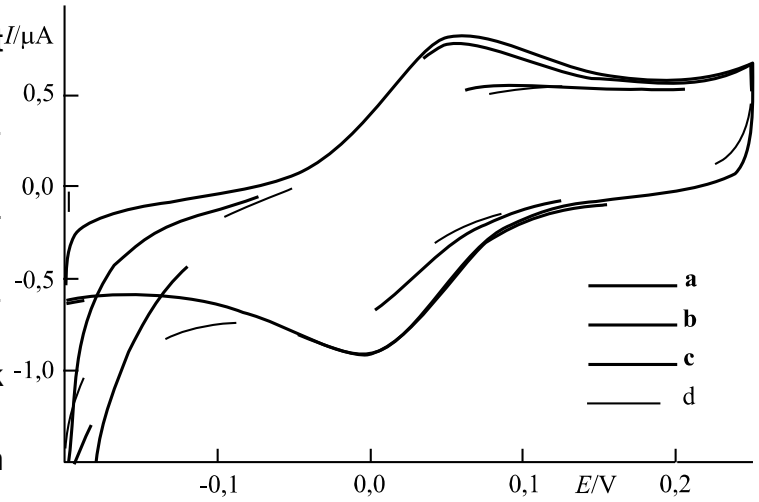
Ezzel szemben az AOT jelenléte gyakorlatilag megakadályozza a felületi oxidréteg kialakulását az első ciklus során (5.3.5.(b) ábra). Meg kell azonban jegyezzük, hogy több egymást követő potenciálciklus során ez a tiol is folyamatosan leválik a felületről, az oxid kialakulása és redukciója egyre határozottabban jelentkezik. (Az 5.3.5. ábrán a nyilak az egymást követő ciklusok során bekövetkező változásokat - az áramcsúcsok növekedését, az oxidáció kedvezőbbé válását - mutatják.) Az

aromás ATF mellett az arany oxidációja kb. 100 mV-tal pozitívabb potenciálon játszódik le, ugyanakkor egy oxidációs lépcső figyelhető meg az első ciklus során, mely a továbbiakban már nem jelentkezik. Az első ciklus során tapasztalható oxidációs többlettöltés itt is a felületi módosítóanyag oxidatív deszorpciójára fordítódik. FT a tesztreakciót nem befolyásolta. Érdekes, hogy amíg az arany oxidációjára / redukciójára a különböző módosító rétegek különböző hatást gyakoroltak, addig a hexaciano-ferrát redoxi átalakulása szinte zavartalanul játszódhatott le a borított felületeken is. Ennek oka az eltérő mechanizmus lehet. Míg az arany-oxid kialakulásánál szükséges a víz elektródfelülethez jutása, addig utóbbi esetben elegendő lehet az elektronok láncon keresztüli eljutása a felülethez, ami azt jelenti, hogy a hexaciano-ferrátnak nem kell átjutnia a rétegen.

5.3.1.2. Citokróm c módosított felületeken

A felületmódosítás célja mindig egy olyan felület előállítása, melyen egy adott, valamilyen szempontból fontos reakció lejátszódása kedvezőbbé tehető. Ebből a szempontból mi egy biológiailag aktív vegyület, a citokróm c (cit.c) reakcióját tanulmányoztuk. A citokróm c viszonylag kis (kb. 12 400) relatív molekulatömegű redoxi fehérje, amely az élő szervezetben az elektrontranszferben játszik fontos szerepet. Elektrokémiai vizsgálata során nagyon fontos az elektródfelület milyensége. Vizsgáltak szorbeált és oldatban levő cit.c-t is, s kiderült, hogy a cit.c elektrokémiai viselkedése nagyon érzékeny a körülményekre. Reverzíbilis, stabilis jelet csak optimalizált feltételek mellett mérhetünk. Csupasz aranyon határozták meg

azokat a kísérleti paramétereket, melyek mellett ez elérhető [128,129]. Csupasz elektródok helyett általában valamilyen módosított felülettel igyekeznek ezt a jól körülhatárolt feltételrendszert kialakítani. Felmerült a kérdés, hogy az általunk használt aminotiol módosító rétegek hogyan viselkednek cit.c esetében. ATF-ra ismert volt, hogy a cit.c jelét, redoxi átalakulását stabilizálja [130-134]. Míg csupasz aranyon az egymást követő voltammetriás ciklusok során az oxidációs-redukciós csúcsok egyre jobban ellaposodtak és eltolódtak, a reakció egyre irreverzíbilisebbé vált [128,129], addig a módosított felületen stabilis, reverzíbilis jelet kaptak. Ezt a mérést reprodukálni tudtuk, majd a többi általunk használt aminotiol származékkal is elvégeztük a kísérletet.



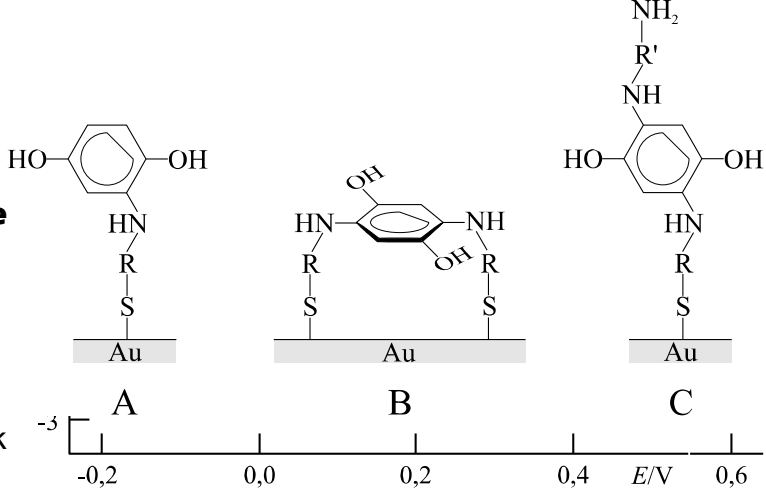
Hasonló stabilizáló hatást tapasztaltunk AMT (5.3.6. ábra), AMP, DAMP (4.3.1. séma) módosított felületeken is. A többgyűrűs tiolszármazékok a citc. c reakcióját nem javították, de nem is rontották a csupasz aranyhoz képest. Az AOT úgy tűnik, egyszerűen lezárta a felületet a cit. c elől. Hasonlóan csak gátlást tapasztaltunk olyan tiolok esetén is, melyek nem tartalmaztak aminocsoportot (pl. a tiofenol, illetve 2-merkato-benzotiazol esetén). A tapasztaltak alapján feltételezhető, hogy a terminális aminocsoport szükséges, de nem elegendő feltétele annak, hogy a citokróm c elektrokémiai reakciója kedvezőbben játszódhasson le, mint csupasz felületen. Feltételezzük, hogy a felületi réteg tömöttsége és az aminocsoportok

protonáltsága együttesen határozza meg a módosító anyag hatását. A tömöttségre vonatkozóan már láthattuk az AOT réteg eltérő viselkedését a többi réteggel szemben (ld. arany-oxid kialakulás gátlását). Az aminrétegek protonáltságát a módosított felületek impedancia értékeinek meghatározásával próbáltuk megállapítani. Impedancia spektroszkópiás méréseket végeztünk különböző pH-jú oldatokban és különböző elektródpotenciálokon, hogy információt kaphassunk arról, hogy a rétegben kötött láncok aminocsoportjai milyen pH-n válnak protonálttá, és erre az elektród potenciáljának változtatása hatással van-e. Sajnos az eredmények értelmezése nem volt egyértelmű. Ezért csak oldott állapotban meghatározott protonálódási állandókra támaszkodhatunk. (Ezek nem feltétlenül megbízhatóak felületi csoportok protonálódási viszonyainak megítélésében.) Feltételezzük, hogy az általunk használt pH=7 foszfát pufferben az alifás primer aminok (pK=10-11 [135]) protonált formában lehetnek jelen, mely nem befolyásolja kedvezően a citokróm c elektrokémiai átalakítását, sőt egyszerűen blokkolja. Az aromás primer aminok (pK=4-5[135]) az Au-S kötésből kiinduló konjugáció miatt megtartják kötetlen elektronpárjukat, s ezzel a parciális negatív töltéssel, kölcsönhatva a pozitív töltésű cit. c molekulával, biztosítják annak kedvező, konformációváltozás nélküli adszorpcióját és elektrokémiai átalakulásait a felületen [128,129].

Számos alifás és aromás aminotiol vegyület önrendeződő rétegét tanulmányoztuk. Reduktív deszorpciós vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy az aromás aminotiolok felületi anyagmennyisége kb. kétszerese az amino-alkántiolokénak, a redukciós csúcspotenciálok értéke pedig a módosító anyagok

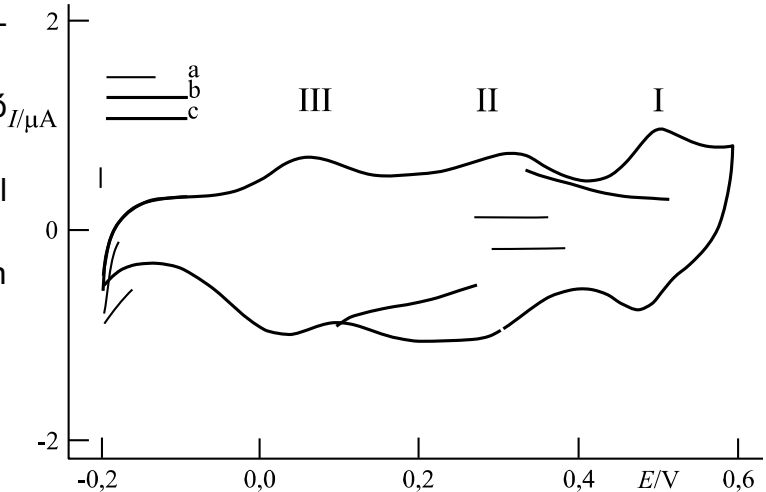
szerkezetétől függően változik. A vizsgált többgyűrűs tiolok esetén ezeket nem tudtuk meghatározni, de felületi jelenlétüket XPS mérésekkel igazoltuk. Felületi tesztreakciókat (pl. arany-oxid kialakítása és redukciója) a 8-amino-oktántiollal borított felület gátolta legjobban, azaz csak a borítottság adatok összehasonlítása nem ad elegendő információt a felületi rétegek módosító hatásáról, szerkezeti különbségeket is figyelembe kell venni. A citokróm c molekula redoxi átalakulását az aromás primer aminok stabilizálták, az amino-alkántiolok és aminocsoportot nem tartalmazó tiol vegyületek rontották.

5.3.2. Kinon megkötődése az aminotiol rétegeken



Az aminotiol alaprétegek sajátságainak megismerése után megvizsgáltuk azok kinonnal való reakcióit. Az aminocsoport és a kinon közötti redoxi reakció lehetőséget biztosíthat elektroaktív kinon egység megkötésére. Ez lehet az alapja a felületi réteg továbbépítésével elektronvezető molekuláris "drótok" kialakításának. Ebben a fejezetben az AET és AOT módosított felületek kinonos kezelésének tapasztalatait mutatom be, majd a következő fejezetben tárgyalom a többi módosított felületen kapott eredményeket.

Az adszorbeált felületi rétegen megkötődött kinon elektrokémiai viselkedését az 5.3.7. és a 5.3.8. ábra mutatja. Látható, hogy sem az arany, sem az AET a vizsgált potenciáltarto-mányban nem mutat elektrokémiai aktivitást (5.3.7.(a) és 5.3.7.(b) ábra). (A további ábrákon a módosítatlan aranyelektród elektrokémiai viselkedését már nem tüntetem fel.) Az AET-lal módosított felületen a kinon reakciója után két jól elkülöníthető, reverzíbilis folyamat játszódik le. Az oxidációs csúcsok 0,50 V (I csúcs) és 0,27 V (II csúcs) potenciálértéknél jelennek meg, míg 0,05 V (III csúcs) körül egy kevésbé jól definiált folyamat detektálható (5.3.7.(c) ábra). A 0,27 V körül jelentkező (II) csúcs a monoaminohidrokinon oxidációjához rendelhető [103], mely az aminotiol aminocsoportja és a kinon

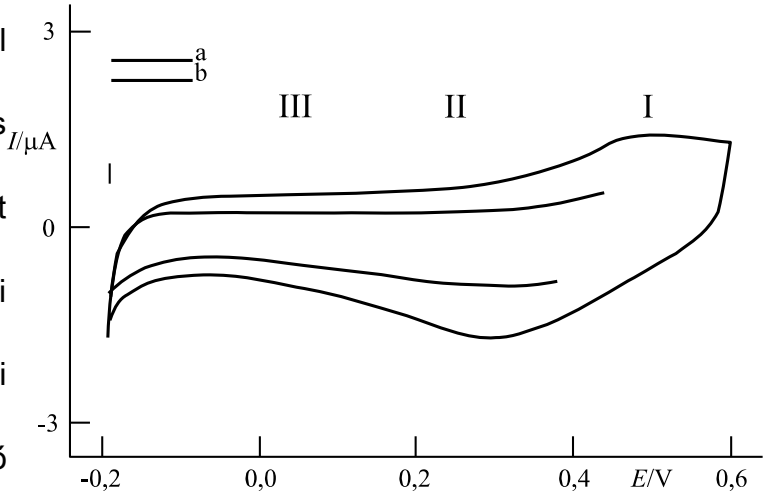


közötti reakció eredményeként alakul ki (5.3.1.A séma). (A reakció során a kinon redukált, hidrokinon formába kerül, ahogy ezt az sémán is jelöltük. Az egyszerűség kedvéért a további, rétegeket bemutató sémákon is így járunk el. Ugyanakkor meg kell jegyeznünk, hogy az aminokinon redoxi potenciálja kisebb, mint a kinoné. Így az oldatban feleslegben levő kinon az aminohidrokinont aminokinonná oxidálhatja.) A 0,05 V-nál jelentkező elektrokémiai reakció (III) a diaminohidrokinonhoz rendelhető [103]. Ez úgy alakulhat ki, ha a kinon két megfelelő távolságra lévő amino-alkántiol lánc aminocsoportjával reagálni tud (5.3.1.B séma). Az 1,3-diaminopropánnal való reakció után a 0,05 V körüli csúcs jelentősen megnőtt és a 0,27 V körüli csúcs jelentősen lecsökkent (5.3.7.(d) ábra), jelezve, hogy ebben a reakcióban a diaminokinon származék a monoaminokinonból épül tovább (5.3.1.C séma). Az is jól látható, hogy a 0,5 V-nál levő csúcs eltűnt.

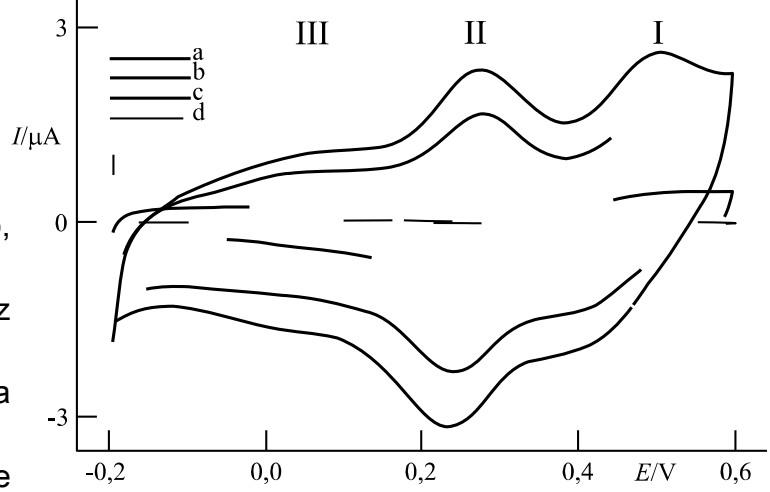
AOT módosított felületen hasonló viselkedést figyelhettünk meg. Kinonnal való reakció után három elektrokémiai folyamatot detektálhattunk (vö. 5.3.8.(a) és 5.3.8. (b) ábrák). Ebben az esetben a 0,05 V körüli folyamat sokkal kifejezettebb, mint AET esetén, jelezve a diszubsztituált kinon kialakulásának nagyobb valószínűségét (5.3.1.B séma). Ez az AOT rendezettebb felületi rétegével értelmezhető. Az 1,3-diamino-propánnal való reakció után a diszubsztituált kinon mennyisége megnő, növelve ezáltal a 0,05 V körüli (III) csúcsnak megfelelő töltést, míg a 0,3 V körüli (II) csúcs kisebb lett, és a 0,50 V körüli (I) csúcs eltűnt (5.3.8.(c) ábra).

Az 5.3.7.(c) és 5.3.8.(b) ábrákon látható 0,50 V körüli (I) áramcsúcsokat módosított felületeken korábban nem figyelték meg. Ezt a kinon származékot csak az aminoszubsztituált kinonok figyelembevételével nem lehet értelmezni. Mivel a

kinonok redoxi potenciálja csökken a szubsztitúció mértékének növekedésével [136,137], feltételezhetjük, hogy ez a csúcs valamely nemszubsztituált kinon töltésátviteli folyamatához rendelhető. Kísérleteket végeztünk annak kiderítésére, hogy ez milyen állapotot jelenthet.



A kinon borítatlanul maradt aranyfelületen is megkötődhet, hiszen mindkét tiol esetében a felületi borítottság kisebb az elméleti teljes borítottságra jellemző értéknél ($4{,}8\times10^{18}$ molekula/cm^2 alkántiolokra [138-140]). A kinon képes az arany-felületen szorbeálódni (5.3.9.(a) ábra) és a szorbeált kinon oxidációs csúcsa (I) közel azon az értéken található, amit tiollal borított felületen is mértünk (ld. 5.3.7.(c) és 5.3.8.(b) görbéket). Ugyanakkor a voltammogramon jól látható, hogy ez a folyamat sokkal irreverzíbilisebb, mint akár az AET, akár AOT módosított felületen. A katódos csúcs az AET módosított felületen tapasztalthoz képest kb. 100 mV-tal, az AOT módosított felületen tapasztalthoz képest pedig kb. 200 mV-tal eltolódott. Továbbá, a töltéseket összehasonlítva kiderül, hogy a csupasz aranyfelületen csak $2{,}1 \times 10^{13}$ molekula/cm^2 adszorbeált kinon található, míg pl. AET módosított felületen $3{,}3 \times 10^{13}$ molekula/cm^2 nemszubsztituált kinon volt számítható. (A felületi mennyiség meghatározásakor a kinon két-elektronos oxidációjával számoltunk.) A megnövekedett reverzíbilitás és a nagyobb felületi mennyiség alapján feltételeztük, hogy a kinon nem közvetlenül az aranyon, hanem az amino-alkántiol rétegen kötődik



meg. Ez a feltevés igazolható, ha a kinon megkötődését az AET-hoz hasonló, de aktív, a kinon kémiai megkötésére alkalmas aminocsoportot nem tartalmazó vegyülettel, propántiollal (PT) módosított felületen ismételjük meg a kísérletet. Megmértük, hogy a PT hasonló borítottságot mutat az aranyfelületen mint az AET, ám annak jelenléte az adszorbeált kinon mennyiségét kb. harmadára csökkentette a csupasz aranyon megállapított értékhez képest (5.3.9.(b) ábra). Ugyanakkor az AET mellett jelenlevő nemszubsztituált kinon mennyisége kb. négyszer nagyobb, mint PT mellett. Joggal következtethetünk arra, hogy a megkötődött nemszubsztituált kinon nagyobb része a módosító alaprétegen és nem az aranyfelületen található. Hosszú alkántiolt, oktadekántiolt alkalmazva módosító vegyületként, egyáltalán nem tudtuk kinon jelenlétét kimutatni. Feltételezhető, hogy az AOT rétegen detektált nemszubsztituált kinon teljes mértékben az alaprétegen, s nem az aranyon található.

A nemszubsztituált kinon molekulák az alaprétegekhez különböző módon kapcsolódhatnak. Becsapdázódhatnak az alkánláncok közötti hidrofób környezetben, kötődhetnek az elreagálatlan amin láncvégekhez vagy a kovalensen kapcsolódott kinonokhoz. Az amino-alkántiolokkal végzett kísérletek alapján (pl. propántiol, 5.3.9. (b) ábra) az első lehetőséget kizárhatjuk. Úgy tűnik az alkánláncok nem kötik meg a kinont és nem biztosítanak jobb lehetőséget az adszorpcióra. Ezt akkor látjuk egyértelműen, ha vegyes, amino-alkántiolt és alkántiolt tartalmazó módosító réteggel végezzük el a vizsgálatot, mint ahogy az az 5.3.10. ábrán látható. A

felületmódosításhoz AET és oktadekántiol (ODT) közös oldatát használtuk, melyben a teljes tiolkoncentráció megegyezik a korábban használt oldatokéval, de a két vegyület arányát változtattuk. Az AET mennyiségének csökkenésével a megkötődött kinon mennyisége is csökken (vö. 5.3.10.(a) ábrát az 5.3.10.(b) és 5.3.10.(c) ábrákkal). Amikor csak az alkántiolt használtuk a módosításhoz egyáltalán nem láttuk a megkötődött kinon reakciójára jellemző áramcsúcsokat (5.3.10.(d) ábra). Az ábrán az is látható, hogy a nemszubsztituált kinon mennyisége (I csúcs töltése) arányosan csökken az amin láncvégű módosító vegyület és a kovalensen kötött, monoszubsztituált kinon mennyiségével (II csúcs töltésével) (5.3.2. táblázat).

AET : ODT	Q_{mono} (μC cm^{-2})	Q_{nem} (μC cm^{-2})	Q_{nem}/Q_{mono}
1: 0	15,1	10,7	0,71
2:1	11,3	6,9	0,61
1:4	3,4	1,8	0,53

5.3.2. táblázat A nemszubsztiutált (Q_{nem}) és monoszubsztituált (Q_{mono}) kinonok egységnyi felületre jutó töltéseinek összehasonlítása a különböző rétegeken.

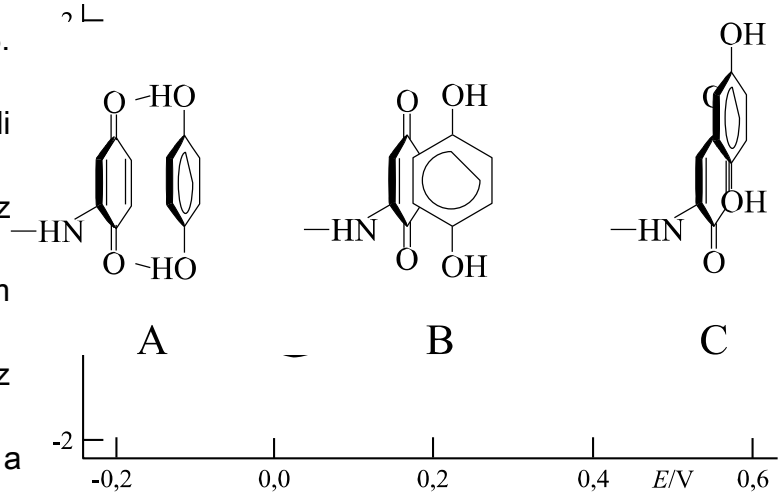
A felületen szorbeált kinonok mennyiségét összehasonlítva eldönthetjük, hogy az aminocsoport vagy a kovalensen kötött kinon határozza-e meg a nemszubsztituált kinon mennyiségét (5.3.3. táblázat).

Alapréteg	$N_{Au\text{-}S}/(2 \times N_{di} + N_{mono})$	$N_{Au\text{-}S}/N_{mono}$	$N_{Au\text{-}S}/N_{nem}$
AET	2,0	2,3	3,3
AOT	2,5	8,8	15

5.3.3. táblázat A különböző kinonok felületi mennyiségének összehasonlítása a különböző amino-alkántiolok felületi mennyiségével.

Az alapréteg és a kovalensen kötött (mono- és diamino) kinon mennyiségének aránya AET esetén 2,0, AOT esetén 2,5. Ez azt jelenti, hogy a két amino-alkántiol reaktivitása kinonnal szemben gyakorlatilag nem különbözik. (A táblázatban megadott értékek kiszámításánál figyelembe vettük, hogy a diszubsztituált kinon két adszorbeált amin lánchoz kötődik.) A monoszubsztituált kinon aránya ugyanakkor különböző a két alapréteg esetén, hiszen AOT-on sokkal több diszubsztituált származék alakulhatott ki. Az 5.3.3. táblázat azt mutatja, hogy a nemszubsztituált kinonok mennyiségét sokkal inkább a monoszubsztituált származék mennyisége határozza meg, mint az aminocsoportoké vagy a diszubsztituált kinonoké. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy a nemszubsztituált kinon a monoszubsztituált kinonhoz kötődik.

Az 5.3.7. és 5.3.8. ábrán látható töltésátviteli folyamatok stabilisak az ismétlődő ciklusok során. Nem változnak akkor sem, ha az elektródokat különböző ideig a nemszubsztituált kinon oxidációs potenciáljánál negatívabb értéken polarizáljuk. Ugyanakkor az adszorbeált mennyiségek csökkenését figyelhetjük meg, ha olyan potenciálon polarizáljuk az elektródot, ahol mindhárom kinonszármazék oxidált



állapotban van. Az 5.3.11. ábra a nemszubsztituált kinon mennyiségének csökkenését mutatja AOT alapréteg esetében. Úgy tűnik, az oxidált állapotú nemszubsztituált származék lassan deszorbeálódik a felületről. Feltételezhető, hogy redukált állapotában sokkal erősebben kötődik a felülethez. Ugyanez a hatás figyelhető meg AET módosító esetén is, bár ebben az esetben a polarizáció hatására a monoszubsztituált kinon mennyisége is csökken. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy az AET érzékenyebb az oxidációs hatásokkal szemben, azaz a teljes lánc távozik a felületről a C-S kötés oxidációja miatt (ld. az 5.3.4. ábrát). (Meg kell jegyeznünk, hogy az anódos polarizáció nem befolyásolta a csupasz aranyon szorbeált kinon voltammogramját.)

A redukált állapotú, nemkovalensen kötött kinon nagyobb stabilitása hidrogénkötés (5.3.2.A séma) jelenlétét sejteti a hidrokinon és a monoaminokinon között. Mindamellett úgy tűnik, más kölcsönhatásokat is figyelembe kell venni, mivel az oxidált állapotban levő nemszubsztituált kinon mennyisége gyorsabban kellene csökkenjen, ha csak H-kötésről beszélhetnénk. Az aromás gyűrűk egymás közötti kölcsönhatásairól számos lehetőséget felvetettek [141-148]. Az aromás gyűrűk él-lap elrendezésben egymásra merőlegesen, T-alakban (5.3.2.B séma), illetve eltolva, a gyűrű lapjával párhuzamosan (5.3.2.C séma) helyezkedhetnek el egymáshoz képest. Mivel az aromás gyűrűt úgy modellezhetjük, mint két negatívan töltött π-elektron szegmenst, ami körbefogja a viszonylagosan pozitív töltésű σ-gyűrűt, az eltolt, párhuzamos illeszkedés elektrosztatikai szempontból nem kedvező a π-elektronok taszítása miatt. A szubsztituensek polarizálják az aromás rendszert és módosítják a gyűrűk közötti kölcsönhatást. Az elektronküldő csoportok, mint amilyenek az NH_2

csoportok, növelik a gyűrű elektronsűrűségét, ezáltal a taszító hatást.

A mi esetünkben mind a merőleges, mind a párhuzamos kapcsolódás számításba vehető a nemszubsztituált kinon kapcsolódásának értelmezésében. Figyelembe véve, hogy a kötődés oxidált, azaz kinon állapotban kevésbé stabilis, a merőleges elrendeződés valószínűbb, hiszen az él pozícióban levő oxidált gyűrű a pozitív töltésű σ-vázat kettős kötésű π-elektronokkal helyettesíti.

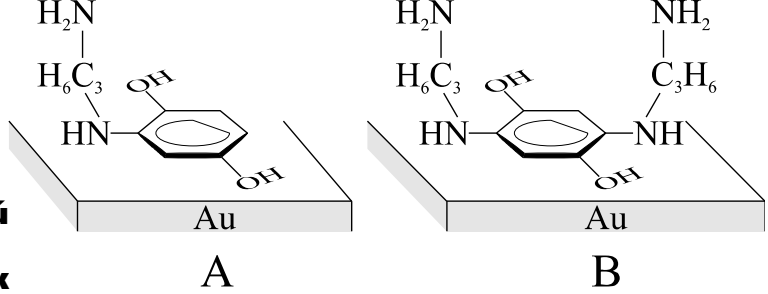
A nemszubsztituált kinon molekula kötődése az alapréteghez természetesen sokkal gyengébb, mint a kovalens kötés. Ebből adódóan ezeket a kinon molekulákat könnyebb eltávolítani a rétegről pl. a diaminnal lejátszódó reakció során. Az 5.3.7.(d) és 5.3.8.(c) ábrákról egyértelműen látható, hogy a nemszubsztituált kinon (I csúcs) teljesen eltűnik a réteg és diaminopropán reakciója után. Ugyanakkor meg kell jegyeznünk, hogy ismét megjelenik, ha az elektródot kinon oldatba mártjuk, a réteget újabb kinon egységgel építjük tovább.

Az aminotiolokkal módosított felületen megkötődött kinon származékok elektrokatalizátorként szerepelhetnek olyan rendszerekben, amelyekben a mérendő anyag mellett más zavaró komponensek is lehetnek, s az elektród aktivitását finoman "hangolni" kell. Mivel a felületi rétegben különböző mértékben szubsztituált kinonok vannak, melyek redoxi potenciálja eltérő, lehetőség van egy adott rendszeren belül "szelektív" mérésekre. Pl. a vércukor közvetlen vérből történő meghatározása során fontos a vérben jelenlevő zavaró komponesek hatásának kiküszöbölése. Alkalmas glükóz szenzor kialakítása történhet a korábban említett glükóz-oxidáz enzim rögzítésével az aminotiol alapréteg aminocsoportján, illetve a felületen kötött kinon csoporton keresztül. Előbbinél semmilyen hatást nem tapasztaltunk, utóbbi esetben a

monoszubsztituált kinonhoz rendelhető oxidációs-redukciós csúcsok a ciklikus voltammogramon kiszélesedtek, ellaposodtak, de az enzim jelenlétét sajnos nem sikerült egyértelműen igazolni. A glükózadagolás hatására bekövetkező változást és a monoaminokinon elektronátmenettel járó folyamatait nem tudtuk elkülönítve kezelni. Mivel a kezdeti kísérletek nem adtak bíztató eredményeket és a kísérleti munka ezen szakaszában a réteg továbbépítése fontosabb volt számunkra, ezt a rendszert nem vizsgáltuk a továbbiakban.

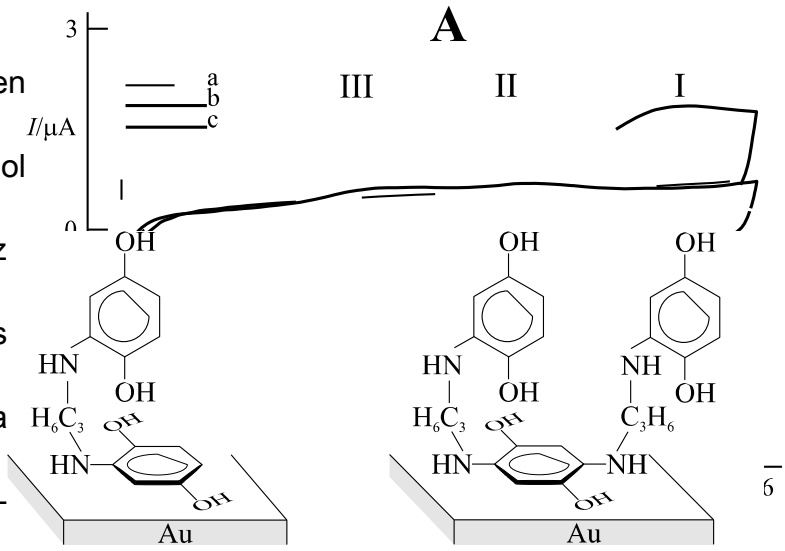
Az amino-alkántiollal módosított aranyfelületre megkötődött kinon elektrokémiai viselkedésének tanulmányozása során három különböző kinon származékot detektáltunk. Megállapítottuk, hogy ezek di-, mono-, illetve nemszubsztituált kinon molekulák. Méréseink szerint a nemszubsztituált származék a monoamino-kinon láncvéghez kötődik nemkovalens kölcsönhatással.

5.3.3. Kinon tartalmú önrendeződő rétegek továbbépítése

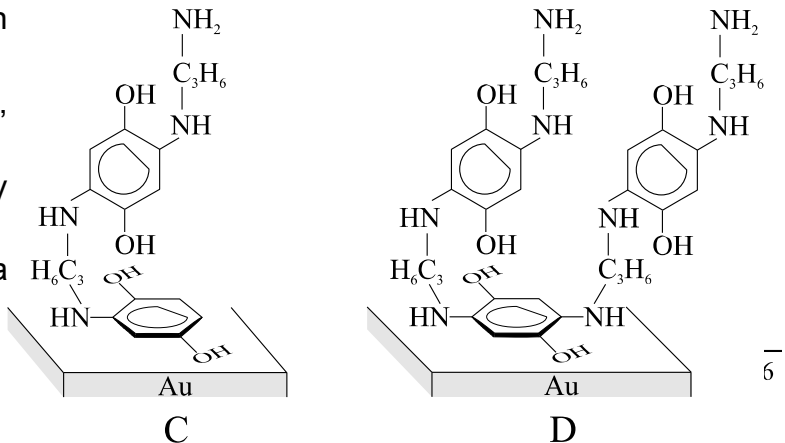


Felmerült az a lehetőség, hogy a felületen megkötődött kinont tovább reagáltassuk diamin vegyületekkel, majd a láncvégi aminocsoportot ismét kinonnal, így a felülettől egyre távolabbi kinon egységet is tartalmazó rétegeket alakítsunk ki. Ezzel az volt a célunk, hogy hosszabb molekuláris "drótokat" építsünk fel. Megvizsgáltuk, hogy mely vegyületek a legalkalmasabbak az ilyen jellegű továbbépítésre.

5.3.3.1. Kinon csupasz aranyon



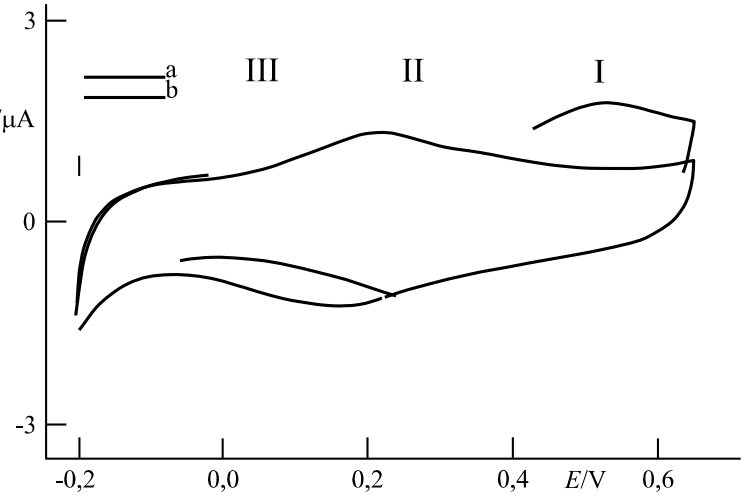
Az előző fejezetekben láthattuk, hogy az aminotiol vegyületek nem biztosítják az elektródfelület teljes borítottságát, és a kinon a csupasz aranyfelületen is képes adszorbeálódni. Ezek alapján először a benzokinon viselkedését vizsgáltuk, hiszen előfordulhat, hogy bármely módosító mellett a



borítatlan felületen a kinon megragad, és a rétegépítések után mért voltammogramokat módosítja. Csupasz aranyelektródot kinon oldatba mártva az 5.3.12.A(b) ábrán látható irreverzíbilis reakcióra (I csúcs) jellemző voltammogramot kaptunk. Az anódos töltés 6,6 μC cm^{-2}, melyből kiszámítva a felületen szorbeált anyagmennyiség $3{,}4 \times 10^{-11}$ mol cm^{-2}, az elektród geometriai felületét figyelembe véve. A felületi aranyatomok száma és a fenti borítottság alapján azt mondhatjuk, hogy átlagosan 60 aranyatomra jut egy kinon molekula, azaz a borítottság kicsi. A kinon molekulák valószínűleg gyenge kölcsönhatással, fiziszorpcióval tapadnak a felületre. Miután az elektródot diamino-propán (DAP, ld. 4.3.1. séma) oldatba mártottuk, a kinon nagy részét eltávolítottuk a felületről (5.3.12.A(c) ábra). A di- és monoszubsztituált kinonhoz rendelhető (III és II) csúcsok alatti töltés az eredetinek csupán 1/4-1/5-e. A polírozott aranyfelület feltételezhetően elég heterogén, azaz eltérő tulajdonságú helyeket biztosít a fiziszorpció számára. A legerősebben kötődött kinon molekulák képesek a felületen maradni az aminos reakció után, de a felületen csak aminoszubsztituált kinon lesz jelen (5.3.3. séma). A monoszubsztitúció teljes, a diszubsztitúció nem. Ezután a diaminnal kezelt felületet kinonnal reagáltattuk. Az 5.3.12.B(a) ábrán látható, hogy a diszubsztituált kinon (III) mennyisége változatlan maradt, míg a monoszubsztituálté (II) nőtt, valamint a nemszubsztituált kinon (I) ismét megjelent. Az 5.3.4.A és 5.3.4.B sémák mutatják a lehetséges reakciótermékeket. A kinon mind a mono-, mind a diszubsztituált molekulák amin láncaival képes reagálni, azaz a felülettel már nem érintkező monoaminokinon egység jön létre. Az 5.3.12.B(a) ábrán a monoszubsztituált kinonhoz rendelhető (II) csúcs így két külöböző típusú monoszubsztituált származék reakciójának eredője. Az egyik közvetlenül a felülethez

kapcsolódik (5.3.3.A séma), a másik nem (5.3.4.A és 5.3.4.B séma). Ezek redoxi potenciáljai alig különböznek egymástól, így csak egy csúcs párt figyelhetünk meg a voltammogramon. A nemszubsztituált kinon (I csúcs) megjelenése lehet a kinon aranyfelületen történő szorpciójának eredménye, ahogy azt az 5.3.12.A(a) ábrán is láthattuk. Ugyanakkor az elektrokémiai reakció megnövekedett reverzíbilitása inkább a kinon réteghez kötődésére utal, ahogy azt az előző fejezetben már tárgyaltuk. Az elektródot ismét DAP-nal reagáltatva az 5.3.12.B(b) ábrán bemutatott eredményt kaptuk. Az aminos reakció során bármely monoszubsztituált kinonból diszubsztiutált képződhet (5.3.4.C, 5.3.4.D séma), ennek megfelelően a diszubsztituált származékhoz rendelhető (III) csúcs megnő, a monoszubsztituált kinon mennyisége pedig csökken. A reakció a nemszubsztituált kinonokat eltávolította a felületről, függetlenül azok kötődési helyétől. A második aminos reakció után már kétféle diszubsztituált kinon van, az egyik a felülethez kötődve (5.3.3.B és 5.3.4.B séma), másik a rétegben (5.3.4.C, 5.3.4.D séma). Ezek redoxi tulajdonságai szintén nagyon hasonlóak, ahogy azt a különböző típusú monoszubsztituált kinonoknál láthattuk. Meg kell jegyeznünk, hogy az 5.3.12.B(b) ábrán a monoszubsztituált kinon jele is különböző típusú molekuláktól származhat, mivel az aminos reakcióban a diszubsztitúció nem teljes. A felületi rétegépítés folyamata további kinonos és aminos rekaciókkal folytatható, jellegében az 5.3.12. ábrán látható változásokat figyelhetünk meg. Kialakíthatunk felváltva kinonos illetve aminos láncvégű rétegeket, melyek - mivel a diszubsztitúciós folyamat nem teljes - különböző hosszúságú láncokat tartalmaznak.

5.3.3.2. Merkaptokinon aranyon



Ahogy láthattuk, az aranyfelületre fiziszorbeált kinon legnagyobb része eltűnik az aminos kezelés hatására, ezért a kemiszorbeált merkaptokinon (MBQ, 4.3.1. séma) elektrokémiai viselkedését is megvizsgáltuk. Ez a vegyület a tiolcsoportján keresztül is megkötődhet az aranyfelületen. Az 5.3.13.(a) ábrán látható, hogy az adszorbeált merkaptokinon elektrokémiai viselkedése nagyon hasonló a szorbeált kinonéhoz. Széles oxidációs és redukciós csúcs (I csúcs) figyelhető meg, de kicsit pozitívabb potenciálon, mint a szorbeált kinonnál tapasztaltuk. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy a tiolszubsztitúció nem változtatta meg annyira a kinon redoxi potenciálját, mint ahogy azt az aminoszusztitúció esetén láttuk. A hasonló irreverzíbilis elektrokémiai viselkedés alapján feltételezhetjük, hogy a merkaptokinon gyűrű (is) közvetlenül kapcsolatban van az arannyal. Ugyanakkor jelentős eltérést tapasztalhatunk, amikor a réteget DAP-nal reagáltatjuk. A merkaptokinon nem deszorbeálódott a reakció során (5.3.13.(b) ábra). Ez igazolja azt a feltételezést, hogy a merkaptokinon a kénatomon keresztül irreverzíbilisen kötődött. Az aminoszubsztitúció egy új csúcspárt eredményezett, a merkaptokinonénál negatívabb potenciálon. Ennek a tio- és aminoszubsztituált kinonnak a redoxi potenciálja a mono- és diaminoszubsztituált származék potenciálja között van (vö. 5.3.13.(b) és 5.3.12.A(b) ábrákat). Ez a réteg is továbbépíthető kinon-

nal, ekkor további monoaminokinon és nemszubsztituált kinon alakul ki, éppúgy, ahogy azt az adszorbeált kinon esetén láttuk. DAP-nal történő reakció során diaminoszubsztituált kinon is kialakul a láncban, és a nemszubsztituált kinon eltűnik, ahogy az a korábbi tapasztalatok alapján várható volt. A mono- és diaminoszubsztituált kinonok redoxi potenciálja megegyezik az adszorbeált kinonon felépíthető lánc szubsztituált egységeinek potenciálértékeivel.

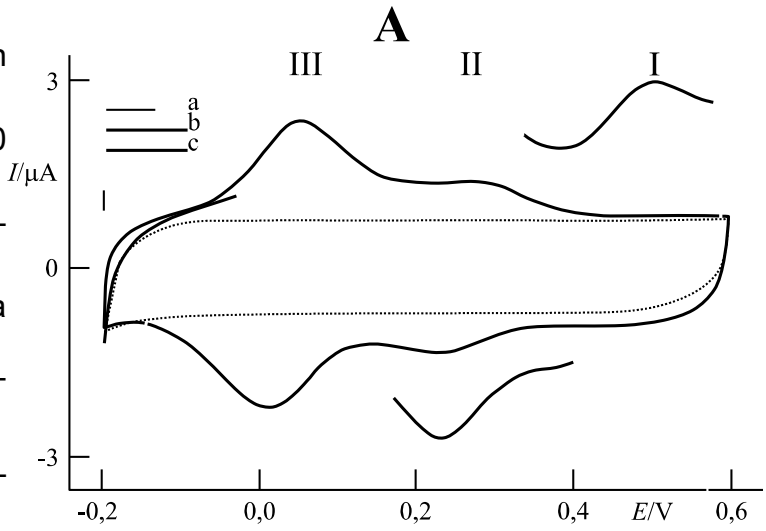
5.3.3.3. α,ω-amino-alkántiol módosítók

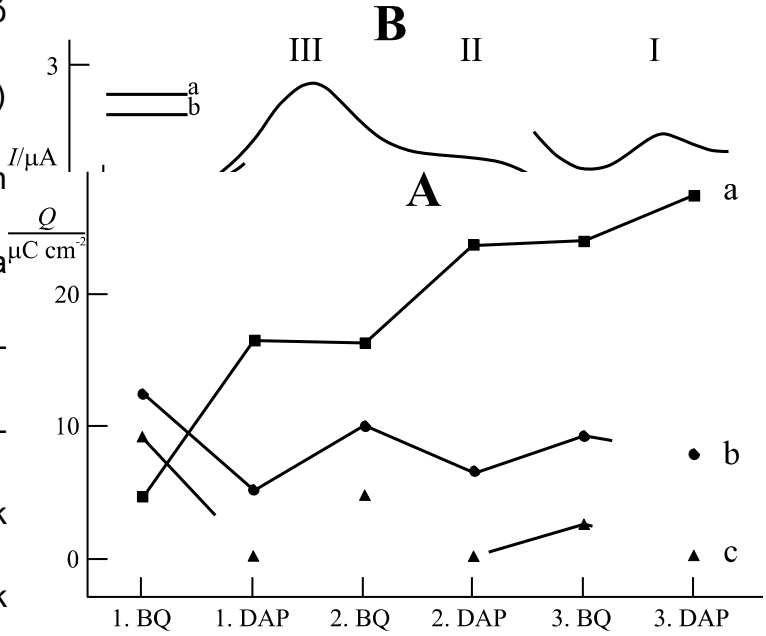
A kinon felületen történő rögzítéséhez a közvetlen, illetve a tiolcsoporton keresztüli szorpció helyett különböző távolságtartó egységeket építhetünk be az aranyfelület és az elektroaktív molekula közé. Ezek alkalmazásával a kinon reaktivitása és elektrokémiai viselkedése megváltoztatható. Először a különböző lánchosszúságú amino-alkántiolokkal (AET, AOT) módosított felületen történő továbbépítés lehetőségét vizsgáltuk.

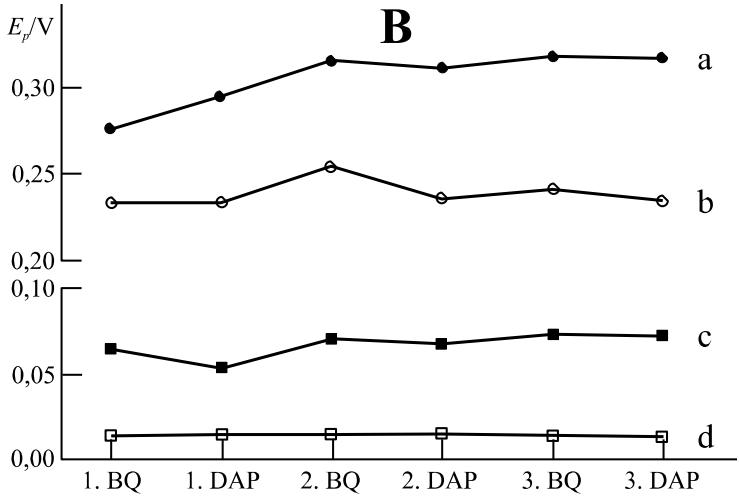
A kinon megkötődését és kapcsolódási lehetőségeit bemutató fejezetben a rétegépítés első, az alapréteg és a kinon reakciójának kvalitatív eredményéről már beszéltem. Mivel itt a továbbépítés lehetőségeit szeretném bemutatni, most célszerű a kvantitatív eredmények ismertetése is.

2-amino-etántiol

Az 5.3.1. fejezetben bemutattam, hogy körülbelül 10 aranyatomra jut egy 2-amino-etántiol (5.3.1. táblázat), azaz a borítottság nem teljes. Az AET módosított felületet kinon oldatba mártva két jól elkülöníthető csúcs (I és II) és egy váll (III) látható a voltammogramon (5.3.14. A(b) ábra), melyek a nemszubsztituált, mono- és diszubsztituált kinonhoz rendelhetőek. A szubsztituált kinonok töltését és az Au-S kötések mennyiségét figyelembe véve megállapítottuk, hogy az AET molekuláknak kb. a fele reagált el a kinonnal (5.3.3. táblázat). DAP-nal lejátszatott reakció után a diszubsztituált kinon mennyisége nő, a monoszubsztituálté csökken, azonban valamennyi monoszubsztituált egység a reakció után is megmarad (5.3.14.A(c) ábra). A diaminokinon kialakulása nem teljes, ahogy







azt már korábban is láthattuk pl. a szorbeált kinon esetén. A réteghez gyengébben kötött nemszubsztituált kinon teljesen eltűnik. A teljes töltés az aminos reakció során körülbelül a felére csökken. A réteget ismét kinonnal reagáltatva az 5.3.14.B (a) ábrán látható voltammogramot kapjuk. A diszubsztituált kinon mennyisége nem változott, a monoszubsztituált származéké nőtt, és a nemszubsztituált kinon ismét megjelent, megnövekedett reverzíbilitással. Mivel a diaminoszubsztituált kinon kialakulása nem teljes, feltételezzük, hogy különböző aminoszubsztituált kinon egységeket tartalmazó láncok alkotják a felületi réteget ebben az állapotban (5.3.5.A-D sémák). Ezzel megmagyarázható, hogy miért nem duplázódott meg az összes töltés a második kinon réteg megjelenése után, ahogy az teljes továbbépülés esetén várható lett volna. A nemszubsztituált kinon redoxi átalakulásának megnövekedett reverzíbilitása itt is jelzi, hogy a kinon nem közvetlenül az aranyfelületre, hanem a rétegben kötött monoszubsztituált kinonhoz kapcsolódik. További DAP reakció eredményét mutatja az 5.3.14.B(b) ábra. Ismét a várható viselkedést tapasztaltuk, a diaminokinon mennyisége nőtt, valamennyi monoszubsztituált kinon maradt, a nemszuszbsztituált kinon eltűnt. A rétegépítés tovább folytatható újabb kinon majd újabb amin reakciókkal. Az 5.3.15.A ábra illusztrálja a különbözően szubsztituált kinon származékok töltéseinek alakulását a kinonos és aminos reakciók után. Jól látszik, hogy az egymást követő reakciók során a töltésváltozás egyre kisebb mértékű lesz. Azt találtuk, hogy a rétegek négy-öt kinon egységnél gyakorlatilag nem építhetőek tovább, ekkor már szinte nincs változás a töltés értékekben. A rétegépítés során van egy szisztematikus változás az egyes kinonszármazékok csúcspotenciál értékeiben a láncvégi csoporttól függően (5.3.15.B ábra). Az amin láncvég mindegyik

elektroaktív csoport csúcspotenciálját csökkenti, mintha a potenciálskála negatív irányba tolódott volna el. A kinon láncvég ellenkező irányú elcsúszást okoz. Úgy gondoljuk, hogy ez a változás az amin láncvég protonálódásával van összefüggés-ben. A DAP elég erős bázis, pK_1=10,94, pK_2=9,03 [135], így ennek szabad aminocsoportja feltételezhetően még a rétegben is protonált formában van jelen. A protonálódás egy pozitívan töltött réteg kialakulását jelenti, változtatva a teljes potenciál értékét a munka- és referenciaelektród között, előidézve ezzel egy adott potenciáleltolódást. Ez a hatás egyre kisebbé válik, ahogy az amin láncvégi csoportok mennyisége nem nő olyan mértékben, mint a rétegépítés elején.

A rétegek teljesebb körű jellemzése érdekében reakciósebességi adatokat is meghatároztunk a különböző kinonok esetében. Mértük a csúcspotenciálok változását a potenciálváltoztatási sebesség függvényében 2,5 V s^{-1} értéktől 100 V s^{-1} értékig. A Laviron egyenleteket (5.3.2., 5.3.3.) alkalmaztuk [149], amely katódos esetben:

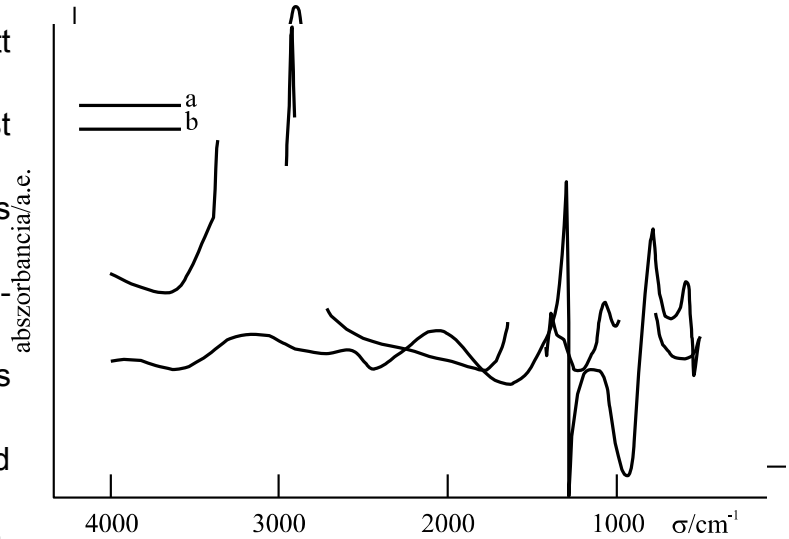
anódos esetben:

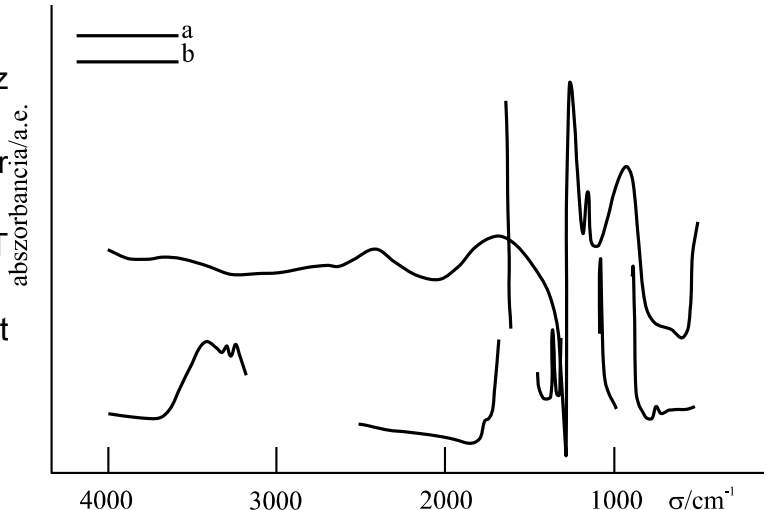
ahol

és E_p - a csúcspotenciál, E^j - a standard redoxi potenciál, R - a gázállandó, T - a hőmérséklet, n - folyamatban résztvevő elektronok száma, F - a Faraday-állandó, k_s - reakciósebességi állandó, v - a potenciálváltoztatás sebessége, α - a töltésátviteli folyamat átlépési tényezője. Az 5.3.2., 5.3.3. egyenletek segítségével kiszámítottuk a monoaminoszubsztituált kinon átlépési tényezőjét, valamint a sebességi állandót. Előbbi 0,6-nek, utóbbi 450 s^{-1}-nek adódott az első kinon réteg kiépítése után. A második kinon réteg beépítésével α nem változott, k_s pedig 140 s^{-1}-re csökkent. Meg

kell jegyezni, hogy az utóbbi esetben már két különböző monoszubsztituált egység van (5.3.5.A és D séma), így a meghatározott értéket ezekre jellemző értékek átlagaként lehet tekinteni. Mindazonáltal jelzi, hogy a reakciósebességi állandó nem csökken túl nagy mértékben a rétegépítés során. Diaminoszubsztituált kinonra az átlépési tényező 0,6, a reakciósebességi állandó 140 s^{-1} az első DAP reakció után. Előbbi nem változott a második kinon reakció után, de a reakciósebességi koefficiens 100 s^{-1}-re csökkent a második DAP rétegben. Itt is látható, hogy a réteg továbbépítése nem nagyon befolyásolja a kinetikai paramétereket. Ezek az adatok összemérhetőek az antrakinon vegyületek savas oldatban meghatározott sebességi állandóival [150], és körülbelül egy nagyságrenddel nagyobbak a pH=7 oldatban meghatározott adatoknál [151]. Ez a különböző pH-kon történő kinon reakciók eltérő mechanizmusával értelmezhető [152].

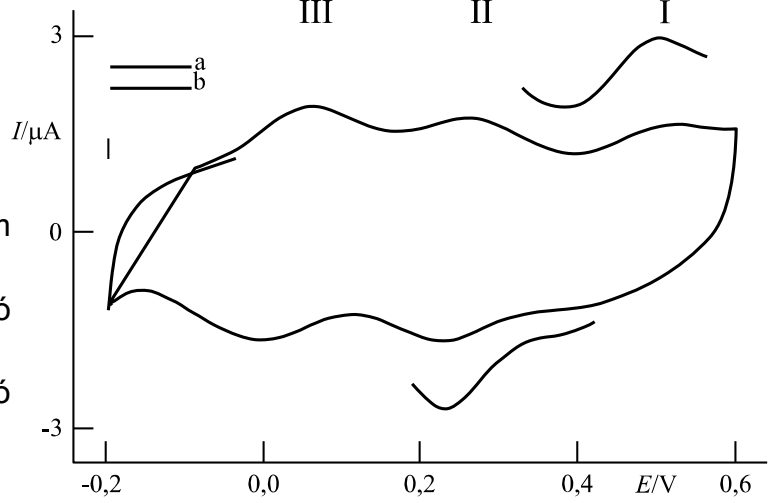
Az AET módosított felületen történő rétegkiépítést infravörös spektroszkópiás (FTIR) technikával is vizsgáltuk. A rétegépítést a szokásos módon hajtottuk végre, majd az egyes lépések után felvettük az IR spektrumokat. Az 5.3.16.(a) ábra a KBr pasztillában rögzített AET abszorpciós spektrumát





mutatja. Két jellemző hullámszám tartományban láthatunk elnyelési sávokat, 3000 cm^{-1} körüli tartományban a CH, 1600 cm^{-1} körül az NH_2 rezgési sávjai látahtóak. Az aranyon szorbeált AET esetén az 5.3.16.(b) ábrán látható spektrumot kaptuk. Ezen a CH és NH_2 tartományban csak széles sávok láthatók, melyek feltételezhetően a szorbeált 2-amino-etántiolhoz rendelhetők. Kinonnal továbbépítve az AET módosított felületet az 5.3.17.(b) ábrán látható spektrumot detektáltuk. (Az 5.3.17.(a) ábra az önálló kinon spektrumot mutatja.) Az 5.3.17.(b) abszorciós spektrum az AET módosított felület kinonos reakciója utáni és előtti spektrumok különbségi spektruma, azaz a spektrum a rétegben kötött kinonhoz rendelhető. Az 1000 cm^{-1} körüli tartományban láthatunk egyedül eltérést, melyet a benzokinonhoz lehet hozzárendelni, bár az nem egyértelmű, hogy adszorbeált vagy kötött kinonról lehet-e szó. A felbontás nem elég ahhoz, hogy ezt a kérdést megválaszolhassuk. A DAP reakció után kapott különbségi spektrum az 5.3.18. ábrán látható. A CH abszorpció-hoz rendelhető 3000 cm^{-1} körül látható abszorbancia növekedés a megjelenő propán-nak tulajdonítható, ugyanakkor az 1000 cm^{-1} körül abszorbanciacsökkenés figyelhető meg, amely alapján korábban a kinon jelenlétét sejtettük. Ez kinon távozását jelentheti a felületről, mely a korábban látott ciklikus voltammogramok szerint a nemszubsztituált kinon lehet. Egy széles új sávot találtunk 2000 cm^{-1} körül, mely egy újonnan kialakult vegyülethez rendelhető, ezt azonban nem sikerült azonosítanunk. Ezek az eredmények nem erősítik meg egyértelműen az amin és kinon egységek között kialakuló kovalens kötést. Az FTIR spektroszkópiával nyert adatok csupán a felületi vegyületek detektálására alkalmasak, melyeket már elektrokémiailag azonosítottunk. Pontosabb, nagyobb felbontású méréseket pedig nem tudtunk

végezni a zavaró víztartalom miatt. Emiatt a többi módosító esetén nem végeztünk hasonló vizsgálatokat.



Megvizsgáltuk milyen következménnyel jár, ha a rétegépítésben használt diaminopropánt más diamino vegyületekkel cseréljük fel. A különböző lánchosszúságú α,ω-diaminoalkán vegyületekkel, diaminoetánnal (DAE), diaminobutánnal (DAB), és diaminodekánnal (DAD) végzett hasonló rétegépítések esetén nem tapasztaltunk lényegi eltérést a korábban bemutatott DAP-hoz képest. Feltételezhető, hogy a DAE-nal és DAB-nal épített láncokban az egy metiléncsoport eltérés nem okozott jelentős változást a réteg továbbépítésében. DAD esetén már jelentős a lánchosszbeli eltérés a DAP-hoz képest, azonban a DAD nem biztosít merev szerkezetet, így feltételezhető, hogy a lánc megcsavarodhat, tényleges távolságnövelő hatása nincs. Az 5.3.19. ábra a DACH-nal (diamino-ciklohexán, 4.3.1. séma) reagáltatott kinon réteg voltammogramját mutatja AET módosított felületen. Kevesebb aminoszubsztituált kinon reagált el, és így kevesebb diaminoszubsztituált kinon (III csúcs) keletkezett a reakció során, sőt a nemszubsztituált származékból (I csúcs) is maradt (5.3.19.(b)). Bár a diamino-ciklohexán flexibilis molekula, a nagyobb mérete sztérikusan gátlást jelenthet. Feltételezhetően kevesebb kinon hozzáférhető ezen diamin számára. Ez igazolható, ha a már diamino-ciklohexánnal kezelt felületet DAP-nal reagáltatjuk tovább. A kisebb molekula képes elérni az elreagálatlanul maradt monoaminokinon egységeket, és reagálva velük jelentős töltésváltozásokat okoz a különbözően szubsztituált kinon származékokra vonatkozóan. Egy még

merevebb diamino vegyülettel, benzidinnel (4,4'-diamino-biszfenil, 4.3.1. séma) is elvégeztük a rétegépítést. Ez alig reagált el a kinonnal, az aktivitása még a DACH-nál is sokkal kisebb volt. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy a kisméretű DAP bizonyult a legalkalmasabbnak a rétegek továbbépítésére. Ugyanilyen tapasztalatot szereztünk a többi felületmódosító esetén is, ezért a továbbiakban csak a DAP-nal épített rétegekről lesz szó.

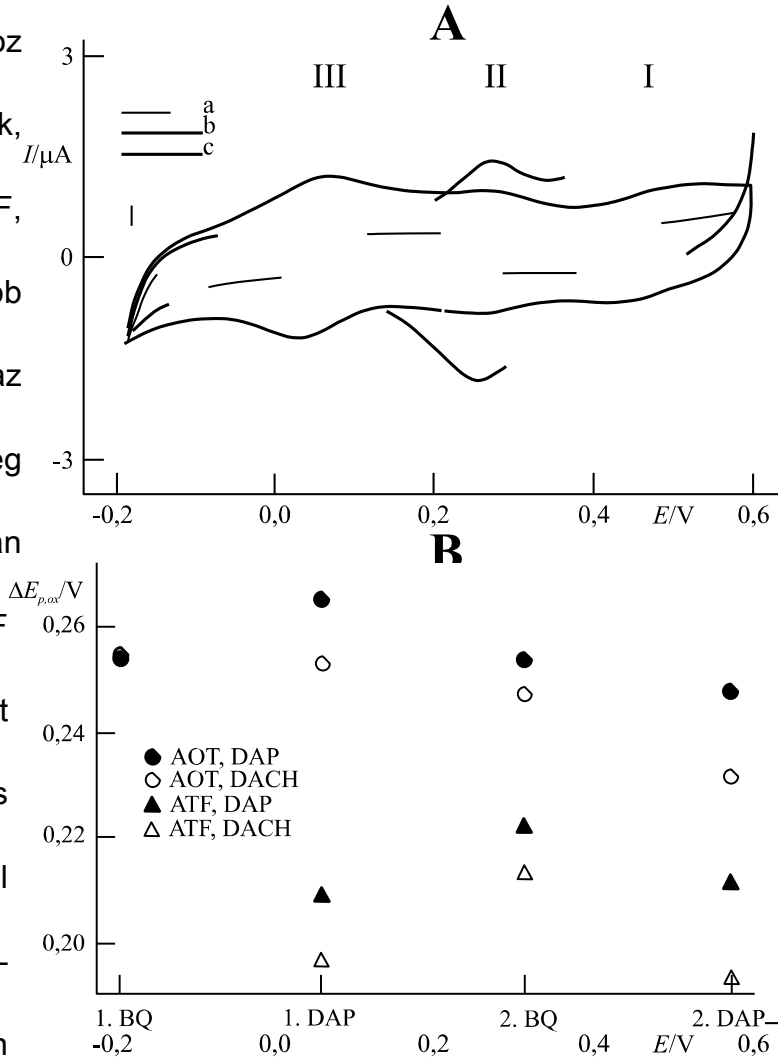
8-amino-oktántiol

A hosszabb láncú 8-amino-oktántiollal módosított felület kinonos reakciójának eredményét szintén láttuk már (5.3.8. ábra). Fő vonásaiban az AOT módosított felületen a kinon elektrokémiai viselkedése megegyezik az AET módosított felületen látott jellegzetességekkel. Bár a két amino-alkántiol alapréteg borítottsága hasonló, az AOT kompaktabb alapréteget képez, mely az 5.3.7. (illetve 5.3.14.A) és 5.3.8. ábrán látható voltammogramok néhány eltérő vonását okozza. Ilyen eltérés a nagyobb mértékben lecsökkentett kapacitív tag, a diszubsztituált kinonok (III) nagyobb mennyiségben történő megjelenése, valamint már az első kinon rétegben a nemszubsztituált kinonhoz (I) rendelhető sokkal reverzíbilisebb elektrokémiai viselkedés. Azonban a további rétegépítés során már hasonló viselkedést mutat a két réteg. Meghatároztuk a AOT módosított felületen is a kinetikai paramétereket, a reakciósebességi állandók hasonlónak adódtak, a 150-250 s^{-1} tartományba estek a különböző szubsztituált származékokra.

5.3.3.4. Gyűrűs felületmódosítók

4-aminotiofenol

Az amino-alkántiolokhoz képest a gyűrűs aminotiolok, köztük a 4-aminotiolfenol (ATF, 4.3.1. séma), merevebb összekötők, távolságtartók az aranyfelület és a kinon egység között. Az 5.3.1. táblázatban láthattuk, hogy az ATF borítottsága valamelyest nagyobb, mint amit az AET és AOT esetén. Az ATF-lal borított arany voltammogram-ját az 5.3.20.A(a) ábrán



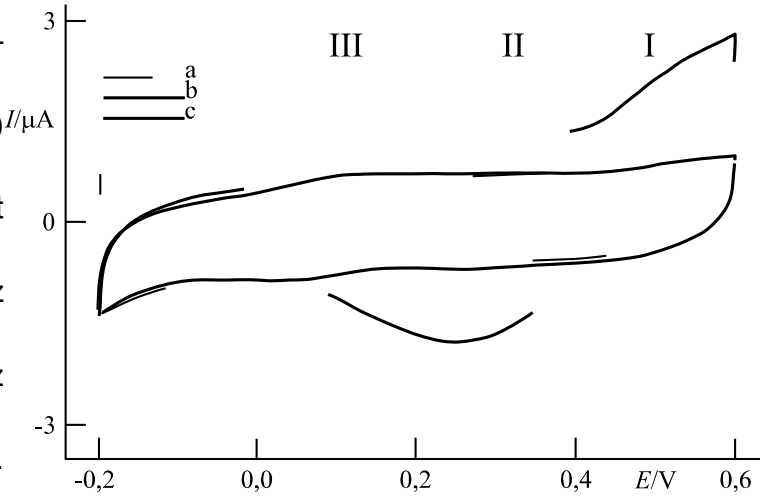
láthatjuk, az ATF a vizsgált potenciáltartományban nem elektroaktív. A módosított felületet kinonnal reagáltatva, az AET-hoz nagyon hasonló voltammogramot kaptunk (vö. az 5.3.20.A(b) és 5.3.14.A(b) ábrákat). Mindamellett két fontos különbség fedezhető fel. ATF módosított felületen nem alakul ki detektálható mennyiségű diaminoszubsztituált kinon (III csúcs hiányzik az 5.3.20.A(a) ábráról), a kinon valószínűleg nem tud két aminotiol molekulával elreagálni (5.3.5.B séma), ami a nagyobb borítottság ellenére a merevebb szerkezettel magyarázható. A szubsztituált kinonok töltése alapján azt kaptuk, hogy a felületi módosító molekulák közül kb. 1,1×

10^{-10} mol cm^{-2}, azaz a teljes mennyiség közel 1/3-a reagált el a kinonnal. A másik eltérés, hogy a nemszubsztituált kinon sokkal reverzíbilisebben reagál, mint az AET-lal módosított felületen (vö. az I csúcsokat az 5.3.20 és 5.3.14. ábrákon). Korábbi tapasztalatok alapján feltételezhető, hogy itt a nemszubsztituált kinon sokkal inkább a felületi réteghez, mintsem az aranyfelülethez kapcsolódik. DAP-nal továbbépítve a monoszubsztituált kinon nagy része diszubsztituált származékká alakult át, ahogy azt a korábbiakban is láthattuk (5.3.20.A(c)). Ugyanakkor valamennyi nemszubsztituált kinon visszamaradt a rétegen, míg az alkil módosítók esetén az aminos reakció teljesen eltávolította azt (5.3.7.(d) ill. 5.3.8.(c) ábrák és 5.3.20.A(c)). A teljes töltéscsökkenés csak 1,5-szeres, ami megfelel az eltávozott nemszubsztituált kinonnak. Feltételezhető, hogy a kinon és a felületmódosító aromás gyűrűje között nemkovalens kölcsönhatás alakulhat ki [141,144], ahogy azt már korábban a monoaminokinon és nemszubsztituált kinon között is felvetettük. A további rétegépítések kinonnal és DAP-nal hasonló változásokat idéznek elő (5.3.20.B(a és b) ábrák), azonban itt minden esetben marad valamennyi nemszubsztituált kinon a réteghez kötve. Megmérve az elektrokémiai reakciók kinetikai paramétereit, az átlépési tényezők 0,6 körüli, a sebességi állandók 500 s^{-1} és 150 s^{-1} értéknek adódtak a mono- illetve a diszubsztituált kinon esetében. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy a felületi módosítók (AET, AOT, ATF) nem befolyásolják a kinon egységek kinetikai paramétereit. A redoxi potenciálok értékében azonban szisztematikus változás fedezhető fel a különböző aminotiol és diamin vegyületek esetén. Hatásukat a csúcspotenciálok különbségének ábrázolásával lehet szemléltetni (5.3.21. ábra). A mono- és diszubsztituált kinon anódos csúcs potenciáljának különbsége (II - III) AOT

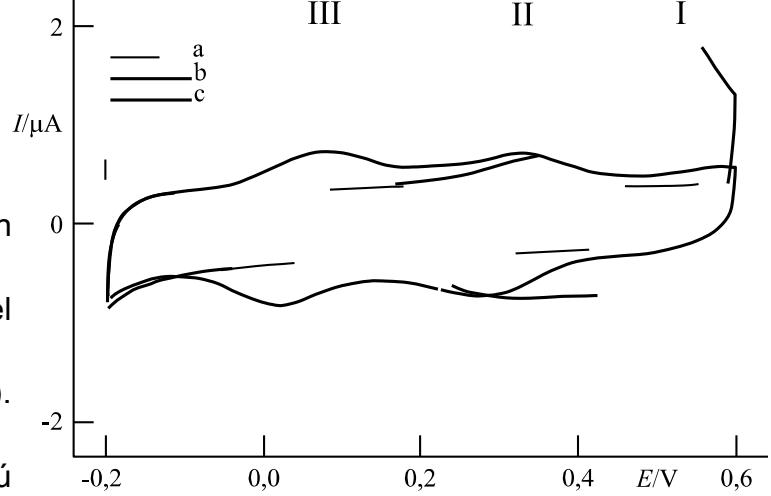
módosított felületen nagyobb, mint az ATF módosított esetén. Tehát a molekuláris láncban kötött kinonok redoxi potenciálja a szerkezeti egységek megválasztásával (valamint a protonálódással) hangolható. Meg kell említeni, hogy az ATF-hoz hasonló eredményeket kaptunk a bisz-(4-aminofenil-diszulfid) módosított felületen is. Feltételezzük, hogy ez a vegyület azonos felületi réteget képez az ATF-lal a szorpció során bekövetkező diszulfid kötések szakadása miatt [65]. Az Au-S kötés redukciójából számolt felületi borítottságok is hasonlóak voltak.

4-amino-2-merkaptopirimidin

A 4-amino-2-merkapto-pirimidin (AMP, 4.3.1. séma) két gyűrűbeli N atomot tartalmaz, valamint az aminocsoport a tiol csoporthoz képest meta pozícióban van.



Felületi mennyisége alig tér el az ATF-ra meghatározott értéktől. Ugyanakkor a kinonnal szembeni reaktivitása nagyon kicsi, csak nagyon kevés monoszubsztituált kinon képződött (II csak egy kis váll a voltammogramon) és diszubsztituált kinon (III) egyáltalán nem alakult ki (5.3.22(b) ábra). Feltételezzük, hogy a meta pozíciójú aminocsoport elhelyezkedése nem kedvező a szubsztitúciós reakcióhoz. A felületen megjelenő kinon nagy része nemszubsztituált formában van, széles, irreverzíbilis (I) csúcsot ad, a csupasz aranyfelületen szorbeált kinonhoz hasonlóan. A DAP-os reakció a szorbeált mennyiség nagy részét eltávolította, azaz a kinon nagyon



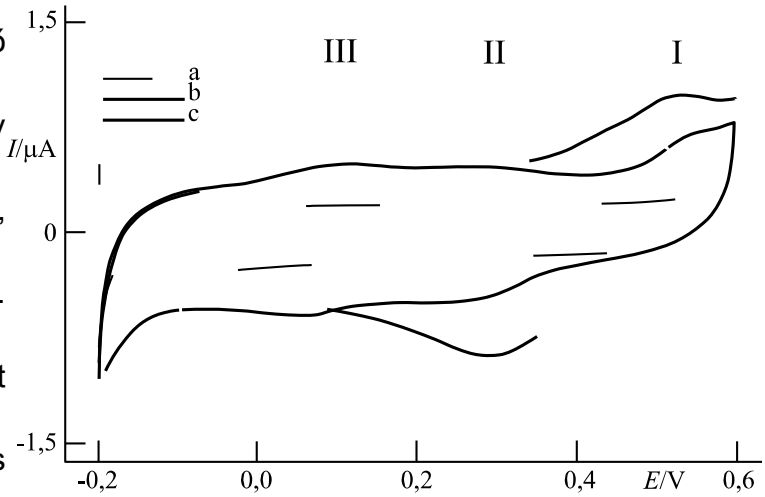
gyengén kötődött, ellentétben az ATF esetén látott esettel (5.3.22.(c) és 5.3.20.(c) ábra). Úgy tűnik, hogy a N-tartalmú gyűrű kölcsönhatása gyengébb a kinonnal. A teljes töltéscsökkenés háromszoros volt az aminos reakció során. Hasonló tapasztalatokat szereztünk 4,6-diamino-2-mekaptopirimidin felületmódosító esetén is. Ezt a vegyületet azért választottuk ki a vizsgálatokhoz, mert AMP-hez nagyon hasonló, de egy esetleges láncelágazást alakíthatunk ki, hiszen ez a vegyület két meta helyzetű aminocsoportot tartalmaz. Sajnos, mind az aranyhoz kötődése, mind a kinonnal való reakciókészsége az AMP-hez hasonlóan rossz volt, további vizsgálatokat nem végeztünk vele.

3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol

Megvizsgáltuk egy másik gyűrűs N-atomot tartalmazó aminotiol vegyület, a 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (AMT, 4.3.1. séma) viselkedését is. Az 5.3.1. táblázat adataiból kiderül, hogy az adszorbeált mennyiség ezen módosító esetén a korábbiakénál nagyobb. A módosított felületet kinonnal reagáltatva az 5.3.23. ábrán látható voltammogramot kaptuk, mely elsődlegesen nemszubsztituált kinon (I) jelenlétét mutatja. A reverzíbilis csúcspár a módosító vegyülethez, az irreverzíbilis csúcsok közvetlenül az aranyfelülethez kötődött nemszubsztituált kinon reakciójához rendelhetőek. (Az anódos csúcsok közel vannak, ezért csak egy oxidációs csúcsot láthatunk, míg a katódosak jól elkülönülnek.) Úgy tűnik, hogy ez az aminotiol nem reagál a kinonnal az aminocsoporton keresztül, de alkalmas a kinon nemkovalens

megkötésére. Ebből következően a DAP-nal való reakció közel azonos mennyiségű mono- (II) és diaminoszubsztituált kinont (III) szolgáltatott, hasonlóan, mint a csupasz aranyon szorbeált kinon esetén (vö. 5.3.23(c) és 5.3.12.A(b) ábrákat). Ugyanakkor az erősebb nemkovalens kötődés a felületen tartja a szubsztituált kinonokat, ellentétben a csupasz felületen szorbeált kinonnal. A felületen maradt molekulák oxidációs-redukciós töltése sokkal nagyobb, mint a csupasz aranyon (kb. 1/2, míg csupasz aranyon csupán 1/4-1/5-e). A további kinonnal, DAP-nal történő továbbépítések hatására hasonló változásokat figyelhetünk meg a voltammogramokon, mint amit a többi módosított felület esetén tapasztaltunk.

Többgyűrűs aminotiol vegyületek



Több gyűrűre kiterjedő aromás rendszerek hatását, így a 2,2'-ditiobisz(1-naftil-amin), illetve a fenotiazin (DTNA ill. FT, 4.3.1. séma) módosított felületek tulajdonságait is megvizsgáltuk. Az alaprétegekkel foglalkozó fejezetben említettem, hogy ezek felületi mennyiségét nem sikerült meghatároznunk, de jelenlétüket XPS vizsgálattal igazoltuk (5.3.3. ábra). DTNA módosított felületet kinonnal kezelve főleg nemszubsztituált kinon (I) jelenlétére utaló voltammogramot kaptunk, csak kis mennyiségű monoszubsztituált kinon (II) alakult ki (5.3.24.(b) ábra). Feltételezhető, hogy az orto pozíciójú aminocsoport sztérikusan gátolt a szubsztitúciós reakció

során. DAP-nal reagáltatva ezt a felületet kevés diszubsztituált kinon (III) alakul ki, jelentős mennyiségű monoszubsztituált kinon és nemszubsztituált kinon elreagálatlanul a felületen marad (5.3.24.(c) ábra). Ebből arra következtethetünk, hogy a kinon a módosítóhoz és nem közvetlenül az aranyfelülethez kötődött. Bármely további rétegépítés mindig érintetlenül hagy valamennyi nemszubsztituált kinont. A fenotiazin szekunder aminocsoportot és gyűrűben levő kénatomot (tioéter) tartalmaz. FT-nal módosított felület esetén a kinonos reakció után hasonló jellegű voltammogramot kaptunk, mint amit DTNA esetén láthattunk (5.3.24. ábra). Úgy tűnik, hogy a szekunder amin reaktivitása a kinonnal szemben kicsi, ugyanakkor maga a többgyűrűs aminotiol megfelelőnek bizonyult a kinon nemkovalens megkötődése szempontjából.

A vizsgált amino-alkántiolok (AET, AOT) és az aromás, hasonló szerkezetű vegyületek közül az ATF alkalmas a kinon kovalens megkötésére. Ezeken az alaprétegeken diszubsztituált és monoszubsztituált kinon egységeket tartalmazó láncokat lehetett kiépíteni. Más aminotiolok (AMT, DTNA, FT) megfelelőnek bizonyultak a kinon nemkovalens megkötésére, de aminocsoportjuk nem (vagy alig) mutatott kémiai aktivitást a kinon felé. A többszörös rétegek kialakításához használt diamino származékok közül a α,ω-diamino-alkánok (pl. DAP) megfelelőnek bizonyultak, míg a merevebb szerkezetű diaminok (pl. DACH, benzidin) esetén a láncok továbbépülésének aránya jelentősen kisebb volt. A kialakított rétegekben a kinon egységek redoxi potenciálja a kinon kémiai környezetétől függően változott.

6. Összefoglalás

Doktori munkám során az SZTE Fizikai Kémiai Tanszék elektrokémiai kutatócsoportjában három különbözőképpen módosított elektródot fejlesztettem ki és vizsgáltam.

Az első felületmódosító glükóz-oxidáz enzimet tartalmazó Nafion réteg volt üvegszén felületen. Sikerült egy olyan egyszerű rétegkialakítási eljárást kidolgoznunk, amelyben az enzim megőrizte aktivitását a szerves bázisú Nafionos közegben. Az így kialakított enzimelektród glükóz meghatározására alkalmas az enzimreakcióban keletkező hidrogén-peroxid oxidációs áramának mérésével. A glükózadagolás gyors, a glükózkoncentrációval arányos áramlépcsőket eredményezett. Vizsgálatokat végeztünk az enzimelektród aktivitásának és stabilitásának optimalizálására. Megállapítottuk, hogy a rétegképző oldat összetételének változtatása befolyásolja a mérhető áram nagyságát, az enzimelektród aktivitását. Vizsgáltuk a rétegképző oldat enzimkoncentrációjának, Nafion és víztartalmának hatását. Méréseink szerint az enzimkoncentráció növelése a válaszáramok növekedését (az érzékenység növekedését) jelentette. Az oldat Nafion koncentrációját változtatva azt tapasztaltuk, hogy a detektálható áram 0,9 % Nafion-tartalomig nőtt, majd csökkent. A nagy Nafion-tartalom a filmbeli transzportfolyamatokat ronthatja, míg a kisebb Nafion-tartalom esetén az enzim nem megfelelő rögzítettsége okozhatja a kisebb áramokat. A rétegképző oldat víztartalmának csökkentése acetonos Nafion oldat alkalmazásával megnövelte az enzim aktivitását, és az enzim rögzítettsége egy nagyságrenddel javult. A kialakított

enzimelektródok többszöri felhasználásra alkalmasnak bizonyultak, bár a mérhető áram az ismételt mérések során egyre zajosabbá vált, ami a rétegben felhalmozódó hidrogén-peroxid roncsoló hatásával értelmezhető.

A második felületmódosító C_{60} fullerén volt. Diklór-metános oldatból az oldószer elpárologtatásával filmeket alakítottunk ki üvegszénfelületen. Az így kialakított elektród viselkedését tanulmányoztuk a film elektrokémiai átalakítása, a különböző lehetséges köztitermékek elektrokatalitikus hatása, illetve új fullerén származékok kialakítása és alkalmazása szempontjából. Megállapítottuk, hogy dimetil-formamidban a fullerén film egy-elektronos redukciója történik, de a redukció során a film leoldódik, további szilárd fázisú elektrokémiai vizsgálatokra nem alkalmas. Az oldószerhez vizet adva a redukció negatívabb potenciálok felé tolódott el, viszont a film oldhatósága csökkent, ezáltal módunk nyílt több egymást követő felületi reakciót is tanulmányozni. Megállapítottuk, hogy a víztartalom függvényében a reverzíbilis egy-elektronos átalakítástól eljuthatunk az irreverzíbilis három-elektronos redukcióig. A folyamatokra hatással volt a víztartalom mellett az oldott elektrolit koncenrációja és az oldat pH-ja is. Feltételeztük, hogy kompetíció történik a redukált C_{60}-ért az oldatban jelenlevő alkálifémion és Brønsted savak között. Ennek a kompetíciónak eredményeként változó mennyiségű alkáli-fullerid, illetve hidrogénezett fullerén képződött. Megállapítottuk, hogy a C_{60} hidrogéneződése gátló folyamat a film redukciójában. Optimális feltételek mellett (dimetil-formamid tartalom, $[K^+]$, oxigénmentes közeg) megvalósítható volt a fullerén filmek reverzíbilis redukciója-oxidációja. Megállapítottuk, hogy ez együtt jár alkálifémionok be- és kilépésével, a filmkészítés során becsapdázott diklór-metán eltávozásával, s így a

film jelentős szerkezeti átrendeződése történik a folyamat során. Valószínűsítettük, hogy a film sokkal nyitottabbá válik már egy redukciós-oxidációs ciklus (előkezelés) után, s ez jelentős különbségeket okoz a film viselkedésében. Ilyen előkezelt filmeken a belső félvezetőként viselkedő C_{60} aktivitása több mint egy nagyságrenddel megnövekedett aszkorbinsav fotoelektrokémiai oxidációjában. Azt tapasztaltuk, hogy a szerkezeti átrendeződés után a fullerén film tömbfázisú elektrokémiai hidrogénezése is lehetséges volt, különböző H_xC_{60} ($1 \leq x \leq 3$) kialakítása közben. Megállapítottuk, hogy a H_xC_{60} film n-típusú félvezetőként viselkedik (sima sáv potenciálja 0,3 V-tal negatívabb, mint a belső félvezető C_{60}-é), s a hidrogénezett C_{60} fotohatékonysága még nagyobb lett, mint a szerkezetileg átrendeződött C_{60} filmé volt.

A fullerén filmek elektrokémiai átalakításai különböző oldószerekben lehetőséget biztosítottak különböző oxidációs állapotú fullerén származékok elektrokatalitikus aktivitásának vizsgálatára. Megállapítottuk, hogy a C_{60}^{-} formának katalitikus hatása van pl. az oxigén redukcióra, a C_{60}^{2-} formának a formaldehid metanollá történő redukciójára. Meglepő módon a film előkezelése után dimetil-amin illetve SO_3^{2-} katalikus oxidációját tapasztaltuk, amely feltételezésünk szerint az előkezelés során esetlegesen kialakuló fullerén származékok hatásának tulajdonítható.

A harmadik felületmódosítás, amit vizsgáltam aminotiolok kemiszorpciója volt aranyfelületen. Ebben az esetben a módosító réteget az aminotiolok tiolcsoportjának S atomja és az arany közötti kötés rögzíti a felületen. A szorbeált molekulák a közöttük kialakuló kölcsönhatások következtében szabályosan rendezkednek el a felületen (self-assembling (mono)layers). Szisztematikus vizsgálatokat végeztünk

különböző aminotiolokkal, egyenes láncú, gyűrűs és aromás rendszerekkel is. Reduktív deszorpciós mérésekkel meghatároztuk az egyes vegyületek felületi borítottságát. Azt találtuk, hogy ezek hasonlóak, bár az aromás aminotioloké egy kicsit nagyobb, mint az alifásoké, de egyik sem éri el a maximális borítottságot. Ennek ellenére a rétegek elektrokémiai viselkedése különbözött, amely a rétegek kompaktságával értelmezhető. Pl. 8-amino-oktántiol felületmódosító esetén az aranyfelület sokkal lezártabbnak tűnt, mint a rövidebb szénláncú 2-amino-etántiol vagy az aromás 4-amino-tiofenol esetén. Módosított elektródfelületeken megvizsgáltuk a citokróm c elektrokémiai reakcióját, s azt tapasztaltuk, hogy az amino-alkántiolok rontották, az aromás aminotiolok javították az elektrokémiai átalakulás stabilitását. Ezt a különbséget a primer aminok protonálódásával illetve az aromás aminok konjugációjából adódó parciális negatív töltés jelenlétével értelmeztük.

Munkánk során vizsgáltuk az egyes felületmódosítók (alaprétegek) kinonnal való továbbépítésének lehetőségét. A kiválasztott aminotiolok két csoportba oszthatók: amelyek a kinont elsődlegesen kovalensen kötik meg, és amelyek elsősorban nemkovalens kötést tudnak kialakítani vele. Az első csoportba az amino-alkántiolok és a 4-amino-tiofenol tartoznak, ezeken a módosítókon háromféle kinon származékot detektáltunk. A di- és monoszubsztituált származék mellett feltételeztük, majd igazoltuk a nemszubsztituált kinon jelenlétét. A hosszabb szénláncú aminotiolon több diszubsztituált kinon alakulhatott ki és a nemszubsztituált kinon sokkal reverzíbilisebben reagált. Ezt egy rendezettebb réteg kialakulásával magyaráztuk. 4-amino-tiofenol módosított felületen alig alakult ki diszubsztituált

kinon, mert a merev gyűrű nem ad lehetőséget arra, hogy a kinon két szomszédos aminocsoporttal is reagáljon. A nemszubsztituált kinon ezen a módosított felületen erősebben kötődik meg, mivel az aromás gyűrű a kinonnal nemkovalens kölcsönhatásba léphet. A fenti három esetben a detektált nemszubsztituált kinon egy része a monoszubsztituált kinonhoz kötődött. A többi aromás aminotiol a második csoportba sorolható, azaz nem az aminocsoportjukon keresztül, inkább nemkovalensen kötik meg a kinont. A nemkovalens kölcsönhatás mértékére a kinon láncvégű réteg diamino-propános reakciójának eredményéből következtettünk. Míg a szubsztituált kinonok a felületen maradtak és a monoszubsztituált kinon egy része diszubsztituálttá alakult át, addig a nemszubsztituált kinon a kötődésének erőssége szerint megmaradt és elreagált, vagy lejött a felületről a reakció közben.

Az aminocsoport és a kinon további reakcióit kihasználva több, a felülettől egyre távolabbi kinon egységet tartalmazó molekuláris láncok, "drótok" építhetők fel. Méréseink szerint ezek a láncok megfelelően átvezetnek, a különböző rétegekben levő kinonok oxidációs-redukciós sebessége hasonló értéket mutatott. Megállapítottuk, hogy a rétegépítés előrehaladtával a módosító alapréteg hatása a réteg tulajdonságaira csökken, azokat az építő egységek sajátságai határozzák meg. A rétegépítés során megfigyeltük, hogy a diszubsztituált kinonokhoz tartozó töltések fokozatosan, bár csökkenő mértékben nőnek, míg a mono- és nemszubsztituált kinoné a kinonos reakcióban nő, az aminos reakció után csökken. Mivel a reakciók nem játszódnak le teljesen, ezért a rétegépítést nem lehet 4-5 kinon egységnél hosszabb láncok kialakítására felhasználni. Megfigyeltük, hogy az egymást követő kinonos és aminos reakciók során a potenciál is szisztematikusan változik. A

jelenséget a szabad (láncvégi) aminocsoportok protonáltságával, ezáltal a rétegben kialakuló pozitív töltésű réteg megjelenésével magyaráztuk. A redoxi potenciálok a láncalkotó aminotiolok és diaminok megváltoztatásával is "hangolható". Különböző diaminok reakciókészségét összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a különböző lánchosszúságú α,ω-amino-alkántiolok (n= 2-10) esetén nem volt lényeges eltérés, míg diamino-ciklohexánnal, vagy benzidinnel végezve a továbbépítést sokkal kisebb továbbépülést tapasztaltunk. Előbbi esetben a láncok feltételezhető megcsavarodása miatt nem volt érzékelhető a távolságnövelő hatás, ezáltal nem volt szisztematikus eltérés a ciklikus voltammogramokon. Utóbbi esetben viszont a merevebb szerkezet egyben sztérikus gátlást is jelenthet, ami a kinon felé mutatott kisebb reaktivitást okozta.

SUMMARY

I have constructed and investigated three different types of modified electrodes during my Ph.D. work in the electrochemical group of the Department of Physical Chemistry at the University of Szeged.

The first surface modifier was a Nafion layer on a glassy carbon electrode, which contained glucose oxidase enzyme. We succeeded in working out a simple method to prepare a Nafion layer embedding active enzyme. The enzyme electrode prepared was suitable for determining glucose by measuring the oxidation current of hydrogen peroxide formed in the enzyme reaction. Adding of glucose resulted in a rapid current response, which was proportional to the glucose concentration. We carried out experiments to optimize the activity and stability of the enzyme electrode. We found that the composition of the layer forming solution influenced the detected current, i.e., the activity of the enzyme. We investigated the effect of the enzyme concentration, the effect of Nafion and water content. Our results showed that the increased enzyme concentration enhanced the current response (thus the sensitivity). Changing the Nafion content in the layer forming solution we observed, that the current increased up to 0.9 % Nafion but it decreased at larger amounts. The large Nafion content might worsen the transport in the films, while the low Nafion content could not provide films with suitably entrapped enzymes. The decrease of water content adding acetone to the layer forming solutions, increased the enzyme activity, and the amount of entrapped enzyme increased an order of magnitude. The enzyme electrodes were suitable for repetitive using, although the current became

gradually noisier due to the damaging effect of hydrogen peroxide accumulated in the layers.

The second surface modifier was a fullerene, C_{60}. We formed fullerene films on glassy carbon surfaces by solution casting from dichloromethane solution. We investigated the behavior of these modified electrodes in several aspects, such as the electrochemical transformations of the films, the catalytic effect of the different intermediates, and we also attempted the preparation and application of new fullerene derivatives. We found that one-electron reduction of the fullerene film occurred in dimethylformamide. However, the film dissolved from the electrode surface during the reduction. Thus, this condition was not suitable for further electrochemical investigation in solid phase. Adding water to the solutions, the reduction shifted to more negative potentials. However, the solubility of the film decreased, and that made to be possible to investigate further surface reactions. We found that depending on the water content, the reduction changed from a reversible one-electron reaction to an irreversible three-electron reaction. Besides the water content, the concentration of the electrolyte and the pH of the solution influenced the processes, as well. We assumed a competition for the reduced C_{60} between alkali metal ion and Brønsted acids present in the solution. This competition resulted in the formation of various amounts of alkali fullerides and hydrogenated fullerenes. However, we observed that the hydrogenation of C_{60} retarded the film reduction. At optimal conditions (amount of dimethylformamide, $[K^+]$, oxygen-free solution) reversible reduction-oxidation of fullerene films could be carried out. We suggested that movement of alkali metal ions in to and out of the film, together with the release

of entrapped dichloromethane caused a significant structural rearrangement of the fullerene layers. We assumed that the structure of the film became more open after one reduction-oxidation cycle (pretreatment), and it resulted in considerable difference in the behavior. For example, such pretreated films showed more than an order of magnitude larger quantum efficiency in the photoelectrochemical oxidation of ascorbic acid. We also observed that after pretreatment the hydrogenation of the bulk of the film was possible causing the formation of various H_xC_{60} ($1 \leq x \leq 3$) compounds. We found that the H_xC_{60} film was an n-type semiconductor (its flatband potential was 0.3 V more negative than the intrinsic semiconductor C_{60}), and its quantum efficiency was even larger than that of pretreated C_{60} film.

The electrochemical transformation of fullerene films in various solutions gave rise the possibility of studying the electrocatalytic effect of fullerene derivatives in various oxidation state. We established that C_{60}^{-} had catalytic effect for oxygen reduction, and C_{60}^{2-} catalyzed the reduction of formaldehyde to methanol. An interesting result was found after the pretreatment of the film, when we observed the electrocatalytic oxidation of dimethylamine and sulfite ion. It was probably due to some unknown fullerene derivatives formed during the pretreatment.

The third surface modification investigated was the chemisorption of aminothiols on gold surfaces. In this case the modifier was linked to the gold by the thiol group of aminothiol. The adsorbed molecules were arranged on the surface orderly due to the intermolecular interactions among them (these layers are called self-assembling (mono)layers.) We carried out systematic investigations with various aminothiols, such as aminoalkanethiols, cyclic and aromatic compounds. We

determined the adsorbed amounts by the reductive desorption of the modifiers. We measured that aromatic aminothiols adsorbed with a little larger surface concentration than aliphatic ones, but neither of them could reach the possible saturation amount. Although the surface coverages were similar, we observed different behavior due to the change of compactness of the layers. For instance, the gold surface appeared to be more covered with 8-aminooctanethiol than with the shorter 2-aminoethanethiol, or with the aromatic 4-aminothiophenol. We investigated the electrochemical reaction of cytochrom c on such modified electrodes. It was found that the electrochemical response was not stable on aminoalkanethiol modified surfaces, and it was much better on aromatic aminothiol covered ones. The change was interpreted by the protonation of primary amines at neutral pH, while the aromatic amines carried partial negative charge at the same conditions.

We investigated the possibility of the reaction between each modifier (so-called sublayer) and quinone. The aminothiols studied could be classified in two groups: the first one where the aminothiols bound quinone with covalent bonding, the second one where the modifiers interacted with quinone mainly noncovalently. The aminoalkanethiols and 4-aminothiophenol were in the first group. On these modifiers we found three types of quinone, besides di- and monoaminosubstituted quinone, we assumed and verified the presence of nonsubstituted quinone. More disubstituted quinone was formed on the longer aminoalkanethiol and the nonsubstituted quinone had more reversible electrochemical transformation. Those were explained by the more ordered arrangement of 8-aminooctanethiol. Disubstituted quinone was hardly formed on 4-aminothiophenol layer. That was explained by the smaller possibility of

the reaction of a quinone with two neighboring amino groups due to the rigid structure of the sublayer. We suggested that the nonsubstituted quinone on this modifier could bind to the aromatic ring by noncovalent interaction. In the three cases mentioned some nonsubstituted quinone bound to monoaminosubstituted ones. Other aromatic aminothiols could be put in the second group. These compounds bound quinone rather by noncovalent interaction than through their amino groups. The strength of noncovalent interaction could be estimated from the reaction with diaminopropane. The substituted quinones remained on the surface and some monosubstituted quinone transformed to disubstituted one. After the reaction the nonsubstituted quinone either remained or detached from the surface depending on the strength of bonding.

Repeating the reaction between quinones and amine groups, molecular chains, "molecular wires" could be built with several quinone units at increasing distance from the surface. It seemed that the conductivity of these chains was good, and the quinone units in different distance showed similar oxidation – reduction rate. We observed that the effect of the sublayer to the behavior of the chains decreased with increasing length, i.e., the influence of the spacers became determining. We measured that the charge of disubstituted quinone gradually increased during the layer extension, but with decreasing extent. On the other hand the charges of mono- and nonsubstituted quinones increased in the reaction between quinone and the amine terminating layer, and decreased in the reaction between diaminopropane and quinone terminating layer. The chains could not be grown after four- five quinone units measurably because the reactions were not complete. We observed that the

oxidation/reduction potentials of quinone units systematically changed in the consecutive reactions of quinone and amine. That phenomenon was suggested to be the consequence of the positive charge of protonated terminal amine groups. The redox potential of quinone units could be tuned by changing the binder aminothiols and the spacer diamines, as well. Comparing the reactivity of various diamines we observed no significant difference among diaminoalkanes with different chain length (n=2-10). We assumed similar reactivities due to the flexibility of those spacers. However, the extension of the layers with diaminocyclohexane and benzidine was much less effective. In those cases the spacers had more rigid structure which could mean steric hindrance causing lower reactivity to quinone.

HIVATKOZÁSOK

[1] C. Bourdillon, J.P. Bourgeois, D. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4231.

[2] A.E.G. Cass, G. Davis, G.D. Francis, H.A.O.Hill, I.J.Higgins, W.J.Aston, E.V. Plotkin, L.D.L. Scott, A.P.F. Turner, Anal. Chem. 56 (1984) 667.

[3] W.J.Albery, P.N.Bartlett, D.H.Craston, J. Electroanal. Chem. 194 (1985) 223.

[4] P.N. Bartlett, R.G. Whitaker, J. Electroanal. Chem. 224 (1987) 27.

[5] B.A. Gregg, A. Heller, J. Phys. Chem. 95 (1995) 5970.

[6] Á. Szűcs, M. Novák, J. Electroanal. Chem. 383 (1995) 75.

[7] Á. Szűcs, M. Novák, J. Electroanal. Chem. 384 (1995) 47.

[8] L.C. Clark, C. Lyons, Ann. N. Y. Acad. Sci. 102 (1962) 29.

[9] S.J. Updike, G.P. Hicks, Nature 214 (1967) 986.

[10] E. Loebel, J. Rishpon, Anal. Chem. 53 (1981) 51.

[11] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, L. Gorton, O.A. Bobrova, L.V. Lukachova, A.K. Gladilin, A.V. Levashov, Anal.Chem. 68 (1996) 4335.

[12] R.B. Moore III, C.R. Marin, Macromolecules 21 (1988) 1334.

[13] Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 769.

[14] T. Sakai, H. Takenaka, E. Torikai, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 88.

[15] Z. Fan, D.J. Harrison, Anal. Chem. 64 (1992) 1304.

[16] M. Chomakova-Haefke, R. Nyffenegger, E. Schmidt, Appl. Phys. 59 (1994) 151.

[17] G. Fortier, R. Béliveau, E. Leblond, D. Bélanger, Anal. Letters 23(9) (1990)

1607.

[18] C.P. Andrieux, P. Audebert, B. Divisia-Blohorn, S. Linquette-Maillet, J. Electroanal. Chem. 353 (1993) 289.

[19] F. Moussy, S. Jakeway, D.J. Harrison, R.V. Rajotte, Anal. Chem. 66 (1994) 3882.

[20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.

[21] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Chem. Phys. Lett. 170 (1990) 167.

[22] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F.A. Thiel, Nature 350 (1991) 320.

[23] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, Nature 350 (1991) 600.

[24] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Kratschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8630.

[25] R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E.Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brian, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8634.

[26] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1050.

[27] Q. Xie, E. Perez-Codero, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 3978.

[28] Y. Ohsawa, T. Saji, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 781.

[29] L. Nanqiang, H. Weijun, G. Zhennan, Z. Xihuang, S. Yiliang, W. Yongqing, Acta Phys. Chim. Sin. 10 (1994) 399.

[30] T. Anderson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 604.

[31] W. Kutner, P. Boulas, K.M. Kadish, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 243.

[32] R.O. Loutfy, in D. Koruga, S. Hameroff, J. Withers, R. Loutfy, M. Sundaresham (Eds.), Fullerene C_{60}. History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 307.

[33] C. Caron, R. Subramanian, F.D'Souza, J. Kim, W. Kutner, M.T. Jones, K.M. Kadish, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 8505

[34] C. Jehoulet, A.J. Bard, F. Wudl, J.Am Chem. Soc. 113 (1991) 5456.

[35] R.G. Compton, R.A. Spackman, R.G. Wellington, M.L.H. Green, J. Turner, J. Eletroanal. Chem. 327 (1992) 337.

[36] C. Jehoulet, Y.S. Obeng, Y.-T. Kim, F. Zhou, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 4237.

[37] F. Zhou, S.-L. Yau, C. Jehoulet, D.A. Laude, Z. Guan, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 96 (1992) 4160.

[38] W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M.T. Jones, K.M. Kadish, J. Phys. Chem. 96 (1992) 4163.

[39] R.G. Compton, R.A. Spackman, D.J. Riley, R.G. Wellington, J.C. Eklund, A.C. Fisher, M.L.H. Green, R.E Doothwaite, A.H.H. Stephens, J. Turner, J. Electroanal.

Chem. 344 (1993) 235.

[40] T. Abe, W. Takashima, K. Kaneto, Fullerene Scince & Technology, 2 (1994) 129.

[41] O.I. Gurentsova, A.A. Dityat'ev, S.A. Polyakov, Ya. Rebane, Mol. Mater. 4 (1994) 187.

[42] S.I.C. de Torresi, R.M. Torresi, G. Ciampi, C.A. Luengo, J. Electroanal. Chem. 377 (1994) 283.

[43] N. Yoshiyama, H. Yamamoto, M. Tanaka, Appl. Superconductivity 1 (1993) 879.

[44] Y. Chabre, D. Djurado, M. Armand, W.R. Romanow, N. Coustel, J.P. McCauley, J.E. Fisher, A.B. Smith, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 764.

[45] W.A. Kalsbeck, H.H. Thorp, J. Electroanal. Chem. 314 (1991) 363.

[46] A.F. Hebard, Annu. Rev. Mater. Sci. 23 (1993) 159.

[47] R.C. Haddon, Acc. Chem. Res. 25 (1992) 127.

[48] C. Gu, F. Stepniak, D.M. Poirier, M.B. Jost, P.J. Benning, Phys. Rev. B 45 (1991) 6348.

[49] S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 139 (1987) 238.

[50] R.E. Haufler, L.S. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, J.J. Conceicao, Y. Chai, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 179 (1991) 449.

[51] P.V. Kamat, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 9705.

[52] S. Muthu, P. Maruthamuthu, P.R. Vasudeva Rao, Fullerene Sci. Technol. 1 (1993) 481.

[53] B. Miller, J.M. Rosamilia, G. Dabbagh, R. Tycko, R.C. Haddon, A.J. Muller, W. Wilson, D.W. Murphy, A.F. Hebard, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 6291.

[54] A. Szucs, A. Loix, J. B.Nagy, L. Lamberts, J. Electroanal. Chem. 397 (1995) 191.

[55] A. Szucs, A. Loix, J. B.Nagy, L. Lamberts, J. Electroanal. Chem. 402 (1996) 137.

[56] A. Szucs, M. Tolgyesi, M. Novak, J. B.Nagy, L. Lamberts, J. Electroanal. Chem. 419 (1996) 39.

[57] A. Szucs, A. Loix, J. B.Nagy, L. Lamberts, Synthetic Metals 77 (1996) 227.

[58] A. Szucs, M. Tolgyesi, E. Szucs, J. B.Nagy, M. Novak, J. Electroanal. Chem. 429 (1997) 27.

[59] M. Csiszar, A. Szucs, M. Tolgyesi, J. B.Nagy, M. Novak, J. Electroanal. Chem. 441 (1998) 293.

[60] A. Szucs, M. Tolgyesi, M. Csiszar, J. B.Nagy, M. Novak, J. Electroanal. Chem. 442 (1998) 59.

[61] A. Szucs, M. Tolgyesi, M. Csiszar, J. B.Nagy, M. Novak, Electrochimica Acta 44 (1998) 613.

[62] A. Szucs, J. Electroanal. Chem. 505 (2001) 159.

[63] W.C. Bigelow, D.L. Picket, W.A. Zisman, J. Colloid Interface Sci. 1 (1946) 513.

[64] R.G. Nuzzo, D.L. Allara. J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 4481.

[65] A. Ulman, Chem. Rev. 96 (1996) 1533.

[66] H.A. Biebuyck, C.D. Bain, G.M. Whitesides, Langmuir 10 (1994) 1825.

[67] Ch. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, Langmuir 14 (1998)

1103.

[68] V. Chechik, H. Schonherr, G.J. Vancso, C.J.M. Stirling, Langmuir 14 (1998) 3003.

[69] C.-J. Zhong, R.C. Brush, J. Anderegg, M.D. Porter, Langmuir 15 (1999) 518.

[70] S.-C. Chang, I. Chao, Y.-T. Tao, J. Am. Chem.Soc. 116 (1994) 6792.

[71] M. Zharnikov, S. Frey, H. Rong, Y.-J. Yang, K. Heister, M. Buck, M. Grunze, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3359.

[72] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4058.

[73] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, Langmuir 17 (2001) 2408.

[74] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wuhn, Ch. Woll, G. Helmchen, Langmuir 17 (2001) 1582.

[75] C. Yan, A. Golzhauser, M. Grunze, Ch. Woll, Langmuir 15 (1999) 2414.

[76] M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M.S. Freund, G.S. Ferguson, Langmuir 14 (1998) 6419.

[77] D.-F. Yang, H. Al-Maznai, M. Morin, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1158.

[78] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, Ch.E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3559.

[79] K. Tamada, T. Ishida, W. Knoll, H. Fukushima, R. Colorado, Jr. M. Graupe, O.E. Snmakova, T.R. Lee, Langmuir 17 (2001) 1913.

[80] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 321.

[81] K. Heister, H.-T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Jonansson, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 6888.

[82] S. Reese, M.A. Fox, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 9820.

[83] F. Auer, B. Sellergren, A. Swietlow, A. Offenhauser, Langmur, 16 (2000) 5936.

[84] R.C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, M.C. Leavy, Jr.W.E. Cleland, C.L. Hussey, Langmuir 14 (1998) 124.

[85] J. Zhang, H.L. Zhang, M. Chen, J. Zhao, Z.F. Liu, H.L. Li, Communication (1998) 701.

[86] R. Valiokas, S. Svedhem, M. Ostblom, S.C.T. Svensson, B. Liedberg, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5459.

[87] C. M. Whelan, M.R. Smyth, C.J. Barnes, Langmuir 15 (1999) 116.

[88] C.R. Raj, F. Kitamura, T. Ohsaka, Langmuir 17 (2001) 7378.

{89] J.U. Nielsen, M.J. Esplandiú, D.M. Kolb, Langmuir 17 (2001) 3454.

[90] S.-i. Imabayashi, D. Hobara, T. Kakiuchi, Langmuir 13 (1997) 4502.

[91] D. Hobara, T. Sasaki, S.-i. Imabayashi, T. Kakiuchi, Langmuir 15 (1999) 5073.

[92] S.-i. Imabayashi, D. Hobara, T. Kakiuchi, Langmuir 17 (2001) 2560.

[93] J.F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, Langmuir 15 (1999) 2095.

[94] T.D. Dunbar, M.T. Cygan, L.A. Bumm, G.S. McCarty, T.P. Burgin, W.A. Reinerth, L. Jones II, J.J. Jackiw, J.M. Tour, P.S. Weiss, D.L. Allara, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4880.

[95] S.R. Johnson, S.D. Evans, R. Brydson, Langmuir 14 (1998) 6639.

[96] Y. Sato, M. Fujita, F. Mizutani, K. Uosaki, J. Electroanal.Chem. 409 (1996) 145.

[97] F. Mukae, H. Takemura, K. Takehara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 69 (1996) 2461.

[98] M.N. Yousaf, M. Mrksich, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 4286.

[99] K. Matsumoto, K. Nomura, Y. Tohnai, S. Fujioka, M. Wada, T. Erabi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 72 (1999) 2169.

[100] K.T. Finley, in The chemistry of the quinonoid compounds, ed. S. Patai, Wiley, New York, 1974, pp. 877-1144.

[101] A.S. Lindsey, in The chemistry of the quinonoid compounds, ed. S. Patai, Wiley, New York, 1974, pp. 793-855.

[102] E. Katz, H.-L. Schmidt, J. Electroanal. Chem. 360 (1993) 337.

[103] J. Lukkari, K. Kleemola, M. Meretoja, J. Kankare, Chem. Commun. (1997) 1099.

[104] V.K. Gater, M.D. Liu, M.D. Love, C.R. Leidner, J. Electroanal. Chem. 257 (1988) 133.

[105] M. Csiszar, A. Szucs, M. Tolgyesi, A. Mechler, J. B.Nagy, M. Novak, J. Electroanal. Chem., 497 (2001) 69.

[106] G. Milazzo, S. Caroli, Tables of standard electrode potencials, Wiley, New York, 1978.

[107] W. Alcolay, Helv. Chem. Acta 30 (1947) 578.

[108] M.H. Schoenfisch, A.M. Ross, and J.E. Pemberton, Langmuir 16 (2000) 2907.

[109] M.H. Schoenfisch, J.E. Pemberton, Langmuir 15 (1999) 509.

[110] A. Hamelin, G.J. Valette, J. Electroanal. Chem. 45 (1973) 301.

[111] D.E. Weisshaar, B.D. Lamp, M.D. Porter, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5860.

[112] M.J. Esplandiú, H. Hagenström, D.M. Kolb, Langmuir 17 (2001) 828.

[113] A. Szucs, V. Budavari, J. B.Nagy, M. Novak, J. Electroanal. Chem. 528. (2002) 153.

[114] B. Schrader, Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds, Second Edition, VCH Verl. GmbH, Weinheim, Germany, 1989, A 2-40.

[115] W. Krätschmer, D.R. Huffman, Carbon, 30 (1992) 1143.

[116] J. Nossal, R.K. Saini, A.K. Sadana, H.F. Bettinger, L.B. Alemany, G.E. Scuseria, W.E. Billups, M. Saunders, A. Khong, R. Weisemann, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 8482.

[117] M.I. Attalla, A.M. Vassallo, B.N. Tattam, J.V. Hanna, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6329.

[118] C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, H.-D. Beckhaus, E.E.B. Campbell, R. Tellgmann, H. Schwarz, T. Weiske, S. Pitter, Angew. Chem. Int. Ed. Endl., 32 (1993) 584.

[119] C. Jin, R. Hettich, R. Compton, D. Joyce, J. Blencoe, T. Burch, J. Phys. Chem., 98 (1994) 4215.

[120] M.S. Meier, P.S. Corbin, V.K. Vance, M. Clayton, M. Mollman, Tetrahedron Letters, 35 (1994) 5789.

[121] C.C. Henderson, P.A. Cahill, Science, 259 (1993) 1885.

[122] S. Fukuzumi, T. Suenobu, M. Patz, T. Hirasaka, S. Itoh, M. Fujitsuka, O. Ito, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 8060.

[123] D.E. Cliffel, A.J. Bard, J. Phys. Chem., 98 (1994) 8140.

[124] M.E. Niyazymbetov, D.H. Evans, S.A. Lerke, P.A. Cahill, C.C. Henderson, J.

Phys. Chem., 98 (1994) 13093.

[125] T.F. Guarr, M. S. Meier, V.K. Vance, M. Clayton, J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 9862.

[126] P. Boulas, F. D'Souza, C.C. Henderson, P.A. Cahill, M.T. Jones, K.M. Kadish, J. Phys. Chem., 97 (1993) 13435.

[127]13-2002S.A. John, F. Kitamura, K. Tokuda, T. Ohsaka, Langmuir 16 (2000) 876.

[128] A. Szucs, M. Novak, J. Electroanal. Chem. 383 (1995) 75.

[129] A. Szucs, M. Novak, J. Electroanl. Chem. 384 (1995) 47.

[130] J.E. Frew, H.A.O. Hill, Eur. J. Biochem. 172 (1988) 261.

[131] D. Elliott, A. Hamnett, O.C. Lettington, H.A.O. Hill, N.J. Walton, J. Electroanal. Chem. 202 (1986) 303.

[132] P.M. Allen, H.A.O. Hill, N.J. Walton, J. Electroanal. Chem. 178 (1984) 69.

[133] H.A.O. Hill, D.J. Page, N.J. Walton, D.J. Withford, J. Electroanal. Chem. 187 (1985) 315.

[134] F.A. Armstrong, P.A. Cox, H.A.O. Hill, V.J. Lowe, B.N. Oliver, J. Electroanal. Chem. 217 (1987) 331.

[135] Handbook of Chemistry and Physics, 59th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1979, D 199-201.

[136] W.M. Clark Oxidation-Reduction Potential of Organic Systems, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, 1960, Ch. 14, pp. 366-368.

[137] J.L. Huntington, D.G. Davis, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 57.

[138] L.S. Jung, C.T. Campbell, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11168.

[139] S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000)

1979.

[140] F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T.H. Ellis, Langmuir 13 (1997) 5335.

[141] C.A. Hunter, K.R. Lawson, J. Perkins, J. Urch, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (2001) 651.

[142] E. Kim, S. Paliwal, C.S. Wilcox, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11192.

[143] G.A. Breault, C.A. Hunter, P.C. Mayers, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 3402.

[144] J.N. Heaton, P. Bello, B. Herradón, A. Campo, J. Jiménez-Barbero, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 12371.

[145] Y.-P. Pang, J.L. Miller, P.A. Kollman, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1717.

[146] K.M. Guckian, B.A. Schweiter, R.X.-F. Ren, C.J. Sheils, D.C. Tahmassebi, E.T. Kool, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 2213.

[147] S.L. McKay, B. Haptonstall, S.H. Gellman, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1244.

[148] M.J. Rashkin, M.L. Waters, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 1860.

[149] E. Laviron, J. Electroanal. Chem. 101 (1979) 19.

[150] R.J. Forster, Analyst 121 (1996) 733.

[151] E. Katz, I. Willner, Langmuir, 13 (1997) 3364.

[152] J.Q. Chambers, in The chemistry of the quinoid compounds, ed. S. Patai, John Wiley & Sons, London, 1974, Ch. 14, p. 737.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetem fejezem ki Dr. Nagypál István volt és Dr. Visy Csaba jelenlegi tanszékvezetőnek, hogy lehetővé tették számomra e munka elvégzését a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémia Tanszékén.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Novák Mihálynak és Dr. Szűcs Árpádnak szakmai irányításukért, munkám során nyújtott készséges segítségükért. Külön köszönöm Dr. Szűcs Árpádnak a disszertáció összeállítása során nyújtott segítségét és türelmét.

Köszönet illeti Dr. Somlai Csabát az önrendeződő rétegek vizsgálatával kapcsolatos kísérleteim egyik alapvető vegyületének, a 8-amino-oktántiol előállításáért. Köszönöm Dr. Berkesi Ottónak az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok, Dr. Oszkó Albertnek a röntgen fotoelektronspektroszkópiai mérések, Szabó Annamáriának a kvarckristály mikromérleggel végzett kísérletek és Dr. Mechler Ádámnak az atomi erő mikroszkópos vizsgálatok során nyújtott segítségét. Köszönet illeti a belgiumi Namur-ben élő B.Nagy Jánost szakmai, tudományos és anyagi támogatásáért.

Szeretném megköszönni a tanszék - ezen belül külön az elektrokémiai csoport - valamennyi dolgozójának, hogy doktori munkám elvégzéséhez megfelelő légkört biztosítottak számomra. Külön köszönöm Szuromi Szilvia, Juhász Péterné, Bacsa Andrásné, Nahóczky Endréné, Körmendi Miklósné és Asbót Csaba technikai segítségét.