

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fakulta přírodovědecká
Katedra fyzikální chemie



Elektrochemie konjugátu thiofenu s [7]helicenem

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracovala:

Aneta Hloušková

Studijní program:

B 1407 Chemie

Studijní obor:

Aplikovaná chemie

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Jan Hrbáč, Ph.D.

Olomouc 2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury. Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Podpis

Poděkování

Na prvním místě bych chtěla poděkovat svému vedoucímu doc. RNDr. Janu Hrbáčovi, Ph.D. za odborné vedení při práci, trpělivost a pomoc poskytnutou při vypracovávání. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Vladimíru Halouzkovi, Ph.D. za cenné rady, čas a úsilí věnované ke zdárnému zakončení práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Janu Štorchovi z Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. v Praze za syntézu a charakterizaci monomeru 9-thienyl[7]helicenu, a také Prof. RNDr. Pavlu Matějkovi, Dr. z VŠCHT v Praze za naměřená Ramanova spektra. Poděkování patří také Mgr. Danielu Rimanovi a Bc. Janu Rozsypalovi za pomoc a skvělý kolektiv v laboratoři.

Bibliografické údaje

Jméno a příjmení autora:	Aneta Hloušková
Název práce:	Elektrochemie konjugátu thiofenu s [7]helicenem
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Jan Hrbáč, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2014
Abstrakt:	<p>Chemicky modifikované elektrody jsou hojně využívány jako citlivé a selektivní senzory a biosenzory. Díky chemické úpravě povrchu elektrody, elektroda získává požadované specifické vlastnosti. Jedním ze způsobů úpravy povrchu elektrody je elektropolymerace. Podmínky elektropolymerace mohou mít podstatný vliv na vlastnosti elektropolymerního filmu, proto je nezbytné jejich důkladné studium. Předkládaná bakalářská práce je věnována využití konjugátu thiofenu s [7]helicenem jako polymerní vrstvy pro modifikaci elektrod ze skelného uhlíku.</p>
Klíčová slova:	thiofen-[7]helicen, elektropolymerace, polymerní vrstvy, cyklická voltametrie, skelný uhlík, ferrikyanid, dopamine
Počet stran:	52
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Aneta Hloušková

Title: Electrochemistry of thiophene-[7]helicene conjugate

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Jan Hrbáč, Ph.D.

The year of presentation: 2014

Abstract: Chemically modified electrodes are used as sensitive and selective sensors and biosensors. By chemical modification, the electrode surface obtains required specific properties. Electrode surface may be modified by electropolymerization. Electropolymerization conditions have substantial effect on electropolymer film properties, therefore their study is necessary. This work is concerned with the preparation of thiophene-[7]helicene conjugate polymer layer on glassy carbon electrode surface.

Keywords: thiophene-[7]helicene, electropolymerization, polymeric layers, cyclic voltammetry, ferricyanide, dopamine, glassy carbon

Number of pages: 52

Language: Czech

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část	2
2.1	Cyklická voltametrie	2
2.1.1	CV experiment	2
2.1.2	Princip CV	4
2.1.3	Reverzibilní a ireverzibilní systémy	7
2.1.4	Použití CV	9
2.2	Chemicky modifikované elektrody.....	10
2.2.1	Matrice CME.....	11
2.2.2	Elektrokatalyticky modifikované elektrody	11
2.2.3	Polymerní vrstvy	11
2.3	Elektropolymerace.....	12
2.3.1	Typy elektropolymerů	12
2.3.1.1	Redox polymery a polymery s iontoměničovými vlastnostmi	12
2.3.1.2	Nevodivé polymery	13
2.3.1.3	Elektricky vodivé polymery.....	13
2.4	Polythiofen	15
2.5	Helicen	19
3	Experimentální část	21
3.1	Přístrojové vybavení.....	21
3.2	Chemikálie	22
3.3	Syntéza a charakterizace thiofen-[7]helicenu	22
4	Výsledky a diskuze	23
4.1	Elektropolymerace vrstvy thiofen-[7]helicenu	23
4.2	Charakterizace polymerní vrstvy pomocí Ramanovy spektroskopie	23
4.3	Příprava polymerní vrstvy na uhlíkovém vlákně a její zobrazení pomocí SEM	25
4.4	<i>Ex situ</i> elektropolymerace thiofen-[7]helicenu a testování elektrochemických vlastností polymerní vrstvy	26
4.5	<i>In situ</i> elektropolymerace thiofen-[7]helicenu	32
4.6	Elektropolymerace vrstvy thiofen-[7]helicenu - koncentrační závislost analytů.....	37
5	Závěr	43
6	Summary	45
7	Seznam použité literatury	47

1 Úvod

Chemicky modifikované elektrody jsou dnes hojně využívány jako citlivé a selektivní senzory a biosenzory. Ve výzkumu se objevují asi od 70. let minulého století. Díky chemické úpravě povrchu elektrody, elektroda získává chemické, elektrochemické, optické a další požadované vlastnosti. Elektrodový povrch se pokrývá filmem, aby se dosáhlo dostatečného odlišení elektrodového potenciálu analytu od elektrodového potenciálu interferujících látek, a tak bylo možno analyt elektrochemicky detekovat na povrchu elektrody. Jedním ze způsobů přípravy takových filmů je elektropolymerace. Samotné podmínky elektropolymerace mohou mít podstatný vliv na vlastnosti elektropolymerního filmu. Pokud tedy chceme připravovat reprodukovatelný a specifický polymerní film, je nezbytné důkladné studium podmínek elektrodepozice.

Předkládaná bakalářská práce je věnována využití konjugátu thiofenu s [7]helicenem (9-thienyl[7]helicen) jako polymerní vrstvy pro modifikaci elektrod ze skelného uhlíku (GC). Elektrody byly charakterizovány v prostředí $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ru(NH_2)_6]Cl_3$, askorbátu, dopaminu, paracetamolu a dusitanu.

Teoretická část práce se zabývá metodou cyklické voltametrie, chemicky modifikovanými elektrodami, samotnou elektropolymerací a typy elektropolymerů. Cyklická voltametrie je zmíněna, neboť byla využita jednak pro samotnou přípravu elektropolymeru thiofen-[7]helicenu, ale také pro jeho charakterizaci. Závěr teoretické části se zabývá vlastnostmi, výrobou a využitím polythiofenu a helicenu.

Experimentální část je věnována používanému přístrojovému vybavení, použitým chemikáliím a přípravě konjugátu thiofenu s [7]helicenem a jeho charakterizaci. Ve výsledcích a diskuzi je charakterizován pomocí elektrochemických měření, Ramanovy spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie elektropolymer připravený na GC elektrodě. V závěru práce byla také testována možnost využití připravené polymerní vrstvy na GC elektrodě jako amperometrického senzoru na dopamin.

2 Teoretická část

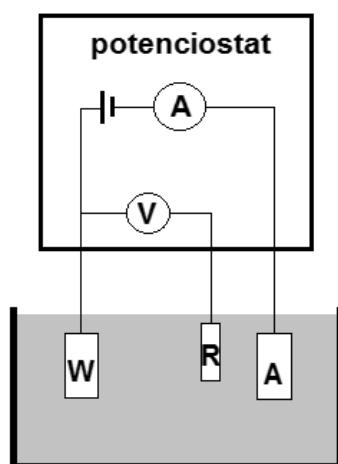
2.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) je elektrochemická metoda odvozená od polarografie, pomocí které můžeme získat kvalitativní informace o elektrochemických reakcích. Poskytuje informace o termodynamice, kinetice i mechanismu redoxních procesů [1].

2.1.1 CV experiment

Uspořádání při CV experimentu tvoří dvě nebo tři elektrody a potenciostat. Dvouelektrodové uspořádání obsahuje pracovní a referenční elektrodu. Tříelektrodové uspořádání se skládá navíc z elektrody pomocné. Důležité je zapojení elektrod, které ilustruje obr. 1. Použité elektrody se kromě funkce mohou lišit i materiálem:

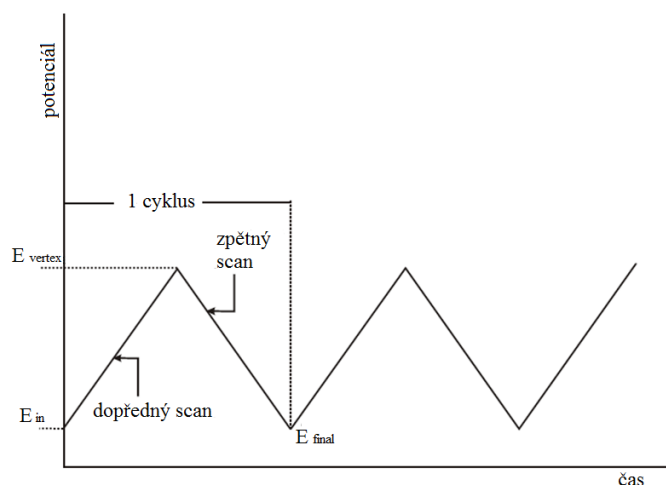
- pracovní (working) elektroda, např. Pt, Au elektroda, skelný uhlík, uhlíková pasta nebo uhlíkové vlákno
- referenční (reference) elektroda, např. argentochloridová nebo kalomelová
- pomocná (auxiliary) elektroda, např. Pt drátek, plíšek



Obr. 1: Zapojení tříelektrodového systému v cyklické voltametii.

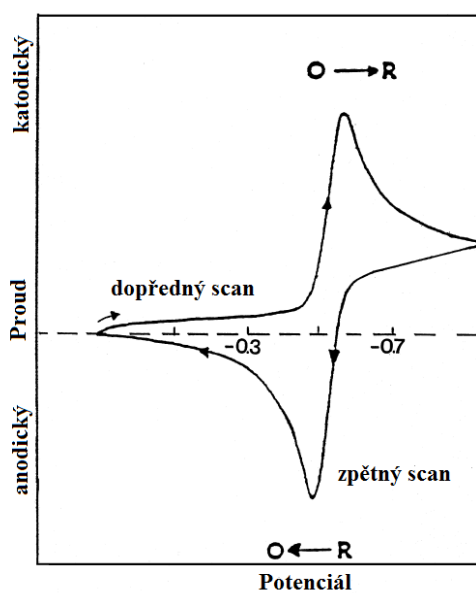
Tyto elektrody jsou vloženy do zkoumaného roztoku. Zkoumaný roztok musí kromě elektroaktivního analytu obsahovat dostatečné množství tzv. podpůrného elektrolytu. Na pracovní elektrodu je vkládáno napětí, které je nejprve lineárně zvyšováno od počátečního (initial) k zlomovému (vertex) potenciálu (tzv. dopředný – forward scan), a poté snižováno ke konečnému (final) potenciálu (tzv. zpětný – reverse scan). Tento trojúhelníkový potenciálový průběh je znázorněn na obr. 2. Počáteční potenciál odpovídá zpravidla

konečnému potenciálu. Rychlost polarizace (tzv. scan rate) se obvykle pohybuje mezi 10 až 200 mV/s. Jeden cyklus se skládá z dopředného a zpětného scanu. V závislosti na hledané informaci se používá jeden nebo více cyklů, pokud však použijeme jen polovinu cyklu, již se nejedná o CV, ale metoda se nazývá LSV (linear sweep voltammetry).



Obr. 2: Průběh potenciálu při měření cyklické voltametrie.

Při měření prochází soustavou elektrický proud. Elektrodová reakce zahrnuje přenos náboje mezi elektrodou a analytem v roztoku. Výstupem CV je voltamogram, tj. závislost protékajícího proudu na vloženém napětí. Přístroje, které voltamogramy měří, se nazývají potenciostaty. Typický voltamogram pro reverzibilní děj je znázorněn na obr. 3. V uvedeném příkladu na elektrodě probíhá reakce $O + ne^- \leftrightarrow R$. [1]



Obr. 3: Typický cyklický voltamogram pro reverzibilní $O + ne^- \leftrightarrow R$ redoxní děj [1].

2.1.2 Princip CV

Pro pochopení vzniku a významu voltamogramu je nejprve nutné popsat, co se děje na povrchu elektrody v různých částech měření a jaké děje zde působí.

Uvažujeme-li příklad voltamogramu uvedený na obr. 3, v klidovém stavu u povrchu pracovní elektrody převažuje oxidovaná forma látky. Potenciál na této elektrodě potom můžeme popsat Nernstovou rovnicí (1), což je vztah mezi potenciálem pracovní elektrody a koncentracemi dvou redoxních forem analytu u povrchu elektrody [2]:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (1)$$

kde E je aplikovaný potenciál, E° je standardní elektrodový potenciál, a_{red} a a_{ox} jsou aktivity (při zjednodušeném popisu je lze zaměnit za koncentrace) redukované a oxidované formy analytu, z je počet vyměněných elektronů, R je molární plynová konstanta, T je teplota v Kelvinech a F je Faradayova konstanta [2]. Koncentrace analytu blízko elektrodového povrchu nemusí odpovídat koncentraci v celém objemu roztoku. Avšak pokud tomu tak je, v roztoku není žádná hnací síla, která by analyt transportovala od nebo k elektrodovému povrchu. Proud, jehož příčinou by byla oxidace nebo redukce analytu, bude tedy v tomto případě nulový [3].

Při dopředném scanu se začne lineárně snižovat (uvažujeme případ uvedený na obr. 3) potenciál. První polovina cyklu – katodický scan, začíná při tzv. počátečním potenciálu, který je o dostatečnou hodnotu kladnější, než elektrodový potenciál E° analytu. Při dopředném scanu je potenciál snižován a elektrony v elektrodě získávají dostatečnou energii, aby mohly začít reagovat s analytem v roztoku, a dochází tak k redukci tohoto analytu na povrchu elektrody. Jak se aplikovaný potenciál blíží standardnímu elektrodovému potenciálu E° pro redoxní proces, katodický proud na pracovní elektrodě narůstá, dokud nedosáhne maximální hodnoty, která se jeví jako charakteristický pík ve voltamogramu [1], [3], [4]. Podle Nernstovy rovnice se koncentrace oxidované a redukované formy látky na povrchu elektrody upravují tak, aby jejich poměr odpovídal hodnotě potenciálu vloženého na pracovní elektrodu. Oxidovaná forma látky se tedy začne na povrchu elektrody spotřebovávat [2].

Jelikož koncentrace oxidované a redukované formy na elektrodovému povrchu již není stejná jako v roztoku dále od povrchu elektrody, objevuje se hnací síla (difúze), která transportuje analyt od nebo k elektrodovému povrchu. Přenos difúzí je popsán prvním

Fickovým zákonem, který říká, že analyt bude difundovat z oblasti nižší koncentrace do oblasti s vyšší koncentrací podle vztahu [3]:

$$J = -D \cdot \nabla C_{x=0} \cong D \frac{C^* - C_{x=0}}{\Delta x} \quad (2)$$

kde J je tok hmoty, zde oxidované látky k povrchu elektrody [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$], D je difúzní koeficient látky [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], x je vzdálenost od elektrodového povrchu [cm], $\nabla C_{x=0}$ je koncentrační gradient na povrchu, C^* je koncentrace oxidované formy látky v roztoku dále od elektrody [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$] a $C_{x=0}$ je její koncentrace na povrchu elektrody [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$] [2].

Za splnění podmínek daných rovnicí (2) je příslušný proud dán rovnicí (3):

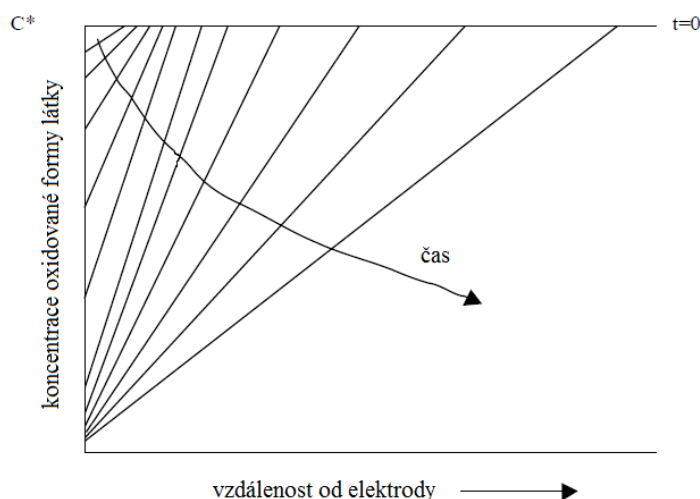
$$I = nFAJ \quad (3)$$

kde n je počet elektronů, F je Faradyova konstanta, A je plocha elektrodového povrchu [cm^2] a J je tok oxidované látky k povrchu elektrody ze vztahu (2). Z rovnice plyne, že čím je větší koncentrační gradient, tím je větší i tok J , a proto dle rovnice (3) je větší i katodický proud [2], [3].

Změnu koncentrace v závislosti na čase ilustruje druhý Fickův zákon:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C \quad (4)$$

Koncentrační profil u elektrody v různém čase pro katodickou část cyklického voltamogramu je ukázán na obr. 4.

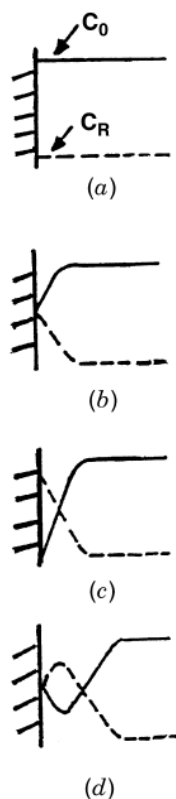


Obr. 4: Koncentrační profily v různých časech během katodické části cyklického voltamogramu.

Jak jde potenciál dále do záporných hodnot, koncentrace oxidované látky na povrchu jde k nule. Současně se tak snižuje koncentrace oxidované formy v čím dál větší vzdálenosti od elektrody a díky tomu klesá strmost koncentračního gradientu. Úměrně klesající velikosti gradientu se, opět podle prvního Fickova zákona (2), snižuje tok oxidované látky směrem k povrchu elektrody, a tudíž klesá i katodický proud, což lze vidět na voltamogramu v oblasti za píkem.

Při zpětném scanu je vrstva v blízkosti elektrody stále bez oxidované formy, ovšem koncentrace přímo na jejím povrchu začíná narůstat. Dochází tedy k oxidaci, a vzhledem k nynější změně směru koncentračního gradientu, můžeme sledovat obdobný tvar křivky závislosti proudu na napětí jako při dopředném scanu, tentokrát však s opačnou polaritou (u příkladu na obr. 3, jde o anodický pík). Poté, co dosáhneme anodického píku, začne amplituda postupně klesat úměrně tomu, jak se zvětšuje vrstva ochuzena o redukovanou formu. [2]

Výrazné proudové píky, kterými jsou voltamogramy charakteristické, jsou tedy způsobeny vznikem difúzní vrstvy blízko povrchu elektrody. Obr. 5 ilustruje čtyři koncentrační gradienty pro reaktant a produkt v různých časech. Obr. 5a) odpovídá počáteční potenciálové hodnotě. V roztoku se nevyskytuje žádná redukovaná forma látky, všechna látka je ve formě oxidované. Neprobíhá zde žádný transport látky od nebo k elektrodě. Koncentrační gradient je nulový, a tudíž je nulový i proud. Obr. 5b) a d) znázorňuje situaci, kdy je na elektrodu vložen potenciál o hodnotě standardního potenciálu redoxního páru během dopředného (5b) a reverzního (5d) scanu. Koncentrace oxidované a redukované formy látky jsou na povrchu elektrod vyrovnané. Obr. 5c) ukazuje dosažení nulové koncentrace reaktantu na povrchu elektrody, tzn. že se na povrchu elektrody nevyskytuje žádná oxidovaná forma látky – jakmile doputuje k povrchu elektrody, je zredukována [1].



Obr. 5: Čtyři koncentrační gradienty pro reaktant a produkt v různých časech; (a) odpovídá počáteční potenciálové hodnotě; (b) a (d) znázorňuje standardní potenciál redoxního páru během dopředného a reverzního scanu; (c) ukazuje dosažení nulové koncentrace reaktantu na povrchu elektrody [1].

2.1.3 Reverzibilní a ireverzibilní systémy

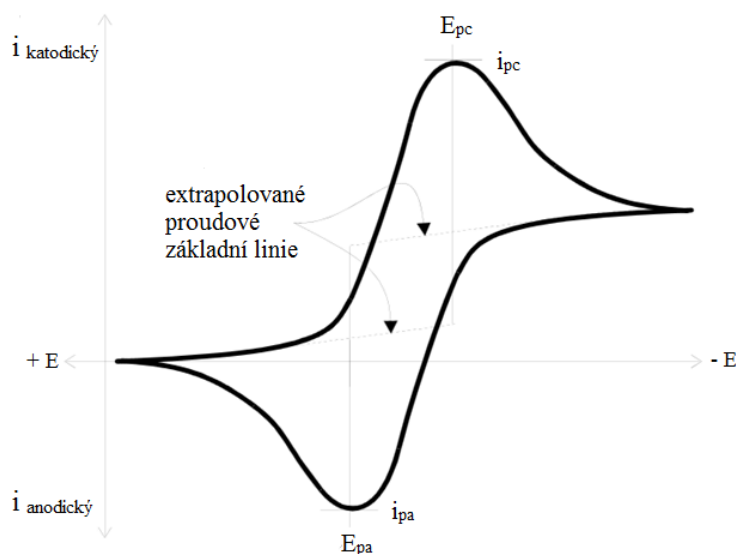
Podle velikostí a poloh píků katodického a anodického proudu můžeme zjistit, zda je elektrochemický děj reverzibilní, kvazireverzibilní nebo ireverzibilní. Z tvaru voltamogramu lze případně usoudit, jestli redukováná nebo oxidovaná forma analytu podléhá nějakým (např. postranním) chemickým reakcím. Podle výšky proudových píků můžeme analyt stanovit kvantitativně [4].

Velikost proudového píku i_p [A] pro reverzibilní pár při 25 °C je dána Randles – Ševčíkovou rovnicí:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (5)$$

kde n je opět počet elektronů, A je plocha elektrody [cm^2], C je koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$], D je difúzní koeficient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] a v je scanovací rychlost [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$]. Ze vztahu (5) je tedy zřejmé, že proud je přímo úměrný koncentraci a druhé odmocnině scanovací rychlosti. Pro jednoduchý reverzibilní pár je poměr dopředného a zpětného proudového píku ($i_{p,r}/i_{p,f}$)

přibližně jednotkový (jednotkový je při stejných difúzních koeficientech oxidované a redukované formy). Tento poměr výšek píků může být silně ovlivněn chemickými reakcemi, které probíhají v redoxním procesu. Proudové píky obvykle nejsou měřeny vzhledem k nulovému proudu, ale vzhledem k pomocným osám (základní proudové linie), které vzniknou extrapolací proudu z počátku dopředného, resp. zpětného scanu v místech, než dojde k prudkému nárůstu proudu. Způsob vytyčení základní proudové linie a měření píků je vyznačeno na obr. 6.



Obr. 6: Voltamogram s vyznačenými základními proudovými liniemi [5].

Poloha píků vzhledem k potenciálové ose (E_p) se vztahuje ke standardnímu potenciálu redoxního procesu, jež odpovídá počátku souřadné soustavy (0 V). Standardní potenciál pro reverzibilní pár je soustředěn právě mezi píky $E_{p,a}$ a $E_{p,c}$, platí, že:

$$E^0 = \frac{E_{p,a} - E_{p,c}}{2} \quad (6)$$

Rozdíl potenciálů mezi píky pro reverzibilní pár je dán:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,059}{n} V \quad (7)$$

Jak je vidět ze vztahu (7), tento rozdíl může být použit k přesnému stanovení počtu přenesených elektronů n , a také jako kritérium pro Nernstovo chování elektrody. Katodický i anodický potenciál píku tedy nezávisí na scanovací rychlosti. Při víceelektronovém přenosu náboje reverzibilního procesu se cyklický voltamogram skládá

z několika zřetelných píků, pokud jsou hodnoty E^0 pro jednotlivé kroky postupně vyšší a dobře rozdělené [1].

V nereverzibilních procesech s pomalou elektronovou výměnou (rychlost elektronové výměny je dána konstantou k^0) je velikost jednotlivých píků menší a jsou od sebe více „odseparované“ ve srovnání s reverzibilním případem. Naprosto nereverzibilní systémy jsou charakterizovány posunem potenciálů píků se scanovací rychlostí:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0,78 - \frac{\ln k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (8)$$

kde α je tzv. koeficient přenosu náboje a n_a je počet elektronů, který se podílí na přenosu náboje. Takže E_p (potenciál píku) je vyšší, než E^0 , kdy velikost přepětí je dána hodnotami k^0 a α . Z rovnice 8 vyplývá, že napěťový posun píků závisí na scanovací rychlosti. Potenciál píku a potenciál polovičního píku při 25 °C se potom bude lišit o $48 / \alpha n$ mV.

Proud píku je dán rovnicí:

$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (9)$$

V kvazireverzibilních systémech, to jsou takové systémy, kde $k^0 \in (10^{-5}; 10^{-1})$ [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$], je proud určen jak přenosem náboje, tak přenosem hmoty vlivem difúze. Voltamogramy kvazireverzibilních systémů jsou více rozšířeny a potenciály píků jsou od sebe více vzdáleny v porovnání s reverzibilními systémy, avšak méně, než v případě irreverzibilních systémů [1].

2.1.4 Použití CV

Cyklická voltametrie je nejvíce používaná pro kvalitativní určení mechanismu elektrochemických přeměn, na tvaru cyklického voltamogramu se projevují i chemické reakce, bezprostředně navázané na redoxní proces. Výskyt takových chemických reakcí, které přímo ovlivňují dostupnou povrchovou koncentraci elektroaktivních látek, je společný pro redoxní procesy mnoha důležitých organických i anorganických sloučenin. Změny ve tvaru cyklického voltamogramu, mohou být ve velké míře použity pro objasnění reakčních cest.

Cyklická voltametrie se používá i k hodnocení mezifázového chování elektroaktivních sloučenin. Do adsorpčního-desorpčního procesu může být zahrnut reaktant i produkt.

Cyklická voltametrie je také používána pro kvantitativní účely, kdy se měří proudový pík. Kvantitativní aplikace poté vyžadují udání vhodné základní proudové linie, jak již bylo zmíněno dříve. [1]

2.2 Chemicky modifikované elektrody

Chemicky modifikované elektrody (CME) jsou tuhé, pastové nebo rtuťové elektrody, které mají na svém povrchu navázané činidlo, tzv. modifikátor. Modifikátor tvoří na povrchu elektrody vrstvu, díky níž má elektroda požadované vlastnosti. Jednou z vlastností je například zvýšení vodivosti povrchu elektrody nebo vytvoření selektivně propustné membrány na elektrodovém povrchu. Modifikátor musí být na povrchu elektrody dobře upevněn, aby se neuvolňoval zpět do zkoumaného prostředí, přitom však nesmí být příliš omezena jeho reaktivita. [1]

Modifikující látky musí mít dostatečnou stabilitu, musí urychlovat elektrodový děj a usnadňovat akumulaci látky na povrchu elektrody. Stabilitu modifikátoru mohou ovlivňovat faktory fyzikálního a chemického původu. Fyzikální faktory jsou ovlivněny ukotvením modifikátoru v matrici. Jde například o teplotní a mechanickou stabilitu. Mezi chemické faktory můžeme zařadit například inertnost vůči pracovnímu prostředí nebo prostředí skladování, tedy odolnost modifikátoru vůči vzdušné vlhkosti nebo vůči jeho samovolné přeměně nebo také jeho neochota reagovat s jinými látkami v roztoku, který analyzujeme.

CME se využívají jako senzory v potenciometrii, voltametrii nebo amperometrii. Také mohou sloužit jako detektory v různých fyzikálně-chemických či analytických metodách.

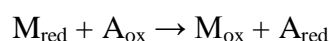
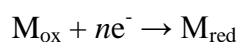
Při měření se CME mohou pokrývat různými látkami (např. oxidy, filmy produktů elektrodových reakcí), které blokují aktivní povrch elektrody [6]. Při opakovaných měřeních pak můžeme pozorovat postupné snižování proudu v roztoku o konstantní koncentraci analytu. Těchto látek se musí povrch elektrody zbavit, aby bylo stanovení analytu reprodukovatelné [7]. Metody čištění závisí např. na druhu elektrodového materiálu, na povaze elektrodových reakcí a na složení analyzovaného roztoku. CME není možné čistit mechanicky broušením a leštěním elektrodového povrchu, jako se to provádí u klasických nemodifikovaných elektrod, protože by došlo ke zničení vrstvy modifikátoru. Čistí se tedy chemickými a elektrochemickými metodami, např. namáčením elektrody do kyseliny či rozpouštědla, elektrochemickým čištěním pomocí speciálních pulzních programů nebo opakovanou polarizací elektrody v určitém potenciálovém rozsahu [8], [9].

2.2.1 Matrice CME

Elektrody, které jsou vhodné k modifikaci, mají matici nejčastěji z uhlíku. Používají se různé formy uhlíku s různými vlastnostmi. Spektrální uhlík má silně pórovitý povrch, který je ale nedefinovaný. Do jeho pórů může vzlínat roztok, ve kterém je obsažen modifikátor [10], [11]. Méně porézní materiál je např. pyrolytický grafit a skelný uhlík (GC). GC se používá velice často. Lze ho vyleštit do zrcadlového lesku, čímž se stává vysoce reprodukovatelnou maticí pro CME [12]. Uhlíkové pastové elektrody (CPE) se dají jednoduše modifikovat, jejich povrch je možné relativně jednoduše obnovit a složení pasty se dá přizpůsobit přímo experimentálnímu problému. Uhlíkové vláknové mikroelektrody (CFE) se používají v elektrochemické analýze v mikroprostředí, lze je různým způsobem modifikovat. K modifikaci se používají i kovové elektrody (např. platinové, zlaté, rutheniové) nebo křemíkové elektrody.

2.2.2 Elektrokatalyticky modifikované elektrody

Elektrokatalyticky modifikované elektrody se používají k urychlení přenosu náboje při redoxních reakcích. Povrch těchto elektrod je pokryt modifikátorem, který umožňuje rychlejší přenos náboje mezi analytem a elektrodovým povrchem. Na nemodifikované elektrodě je často redoxní reakce pomalá a probíhá jen při značně vyšších potenciálech, než je její standardní redoxní potenciál. Výměna elektronů mezi modifikátorem a analytem, např. pro redukci, může být popsána rovnicemi:



kde M představuje modifikátor a A analyt. Aktivní forma katalyzátoru je elektrochemicky obnovována. Výhody, které plynou z pokrytí elektrody modifikátorem, je snížení přepětí na standardní potenciál modifikující látky a zvýšení proudové hustoty. Účinnost elektrokatalytického procesu také závisí na momentální vzdálenosti mezi redoxním vazebným místem a povrchem elektrody. [1]

2.2.3 Polymerní vrstvy

CME jsou velmi často modifikovány polymerními vrstvami. Takové polymerní filmy jsou na elektrodách imobilizovány různými technikami, např. polymer se může na povrch elektrody deponovat z jeho roztoku. První metodou je tzv. „dipcoating“, kdy je elektroda ponořena do roztoku polymeru, čímž dojde k adsorpci vrstvy polymeru na elektrodu. Jiná

metoda je tzv. „drop-casting“. Roztok polymeru je nanesen na povrch elektrody nakápnutím. Další metodou je tzv. „spin-coating“, kdy je kapka roztoku polymeru nanesena na rychle se otáčející elektrodu. Polymerní film vzniká, jakmile se po nanesení roztoku polymeru vypaří rozpouštědlo [6].

Další častou metodou nanášení polymerní vrstvy je elektropolymerace.

2.3 Elektropolymerace

Elektropolymerace je imobilizační technika, která pomocí elektrochemické přeměny (zpravidla oxidace) připravuje z monomerů reaktivní částice (např. radikály), které iniciují polymerační reakci. Vzhledem k tomu, že iniciace probíhá na povrchu elektrody, polymerní film se vytvoří na přímo na elektrodě [13]. Příprava polymerních filmů pomocí elektropolymerace je velmi dobře reprodukovatelná. Při samotné elektropolymeraci je elektroda ponořena do roztoku, který se skládá z rozpuštěného monomeru, podpůrného elektrolytu a rozpouštědla. Pomocná elektroda je použita k nastavení potenciálu a tvoří zpětnou vazbu při měření. Samotný proud prochází mezi elektrodou referenční a pracovní [14]. Po několika vteřinách dojde na povrchu pracovní elektrody ke vzniku polymerního filmu. Nejčastěji využívanými elektrochemickými metodami tvorby elektropolymerů jsou cyklická voltametrie a metody využívající konstantní proud a napětí [15]. Výhodou elektropolymerace je, že se dají ovlivnit vlastnosti vytvořené polymerní vrstvy. Např. přesná tloušťka vrstvy polymeru a často i morfologie se dá kontrolovat změnami koncentrace monomeru v roztoku či volbou rozpouštědla [1].

Častým problémem elektropolymerace je fakt, že průběh polymerace mohou ovlivnit látky přítomné v roztoku monomeru (nečistoty, složky podpůrného elektrolytu a rozpouštědlo). Často elektropolymeraci negativně ovlivňují nukleofilní látky [6].

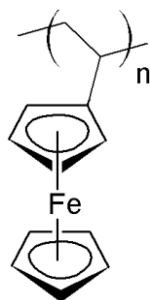
2.3.1 Typy elektropolymerů

Elektropolymerní vrstvy můžeme rozdělit do čtyř základních skupin. Redox polymery, polymery s iontoměničovými vlastnostmi, elektricky nevodivé polymery a elektricky vodivé polymery.

2.3.1.1 Redox polymery a polymery s iontoměničovými vlastnostmi

Redox polymery a kopolymery obsahují redoxně aktivní molekuly, které jsou v polymeru kovalentně navázány. Každé redox-aktivní centrum dokáže vyměňovat elektrony s dalšími redox-aktivními centry v polymeru. Redoxní páry v analyzovaném roztoku se účastní

elektronového přenosu s centry v těsné blízkosti rozhraní roztok-polymer. Přenos náboje mezi elektrodoým povrchem a polymerem se děje v blízkosti rozhraní polymer-elektroda. Analytický signál závisí na tom, zda redox-aktivní centra molekul polymeru dovolí transport elektronů. Pokud je síť redox-aktivních center dostatečně hustá a jsou mezi centry relativně malé vzdálenosti, znatelně se zesílí přenos elektronů. Hustota a prostorové uspořádání redox-aktivních center ve filmu polymeru se dá obtížně kontrolovat, což je hlavní nevýhoda redoxních polymerů. Typický příklad redox polymerů je polyvinyl ferrocen (obr. 7).



Obr. 7: Polyvinyl ferrocen

U iontoměničových polymerů mohou ionty na rozdíl od redox polymerů difundovat mezi aktivními místy polymeru. Pomocí iontově výměnného procesu se dá snadno kontrolovat hustota redox center [16]. Typickým zástupcem iontoměničových polymerů je Nafion.

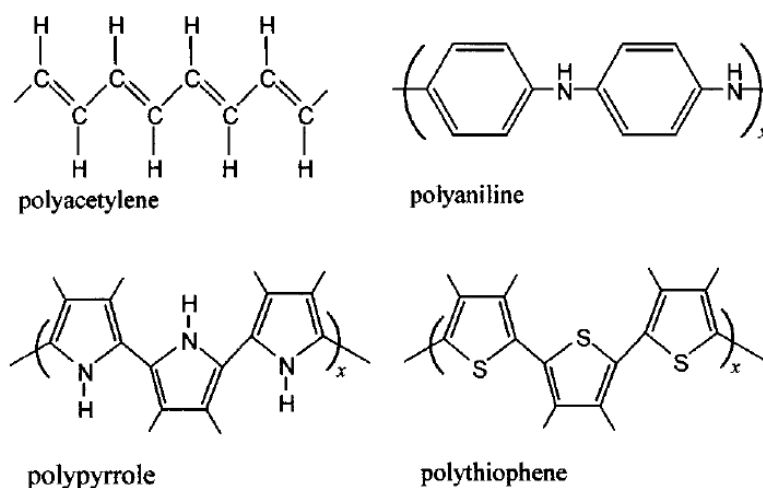
2.3.1.2 Nevodivé polymery

Nevodivé polymery se nepodílí na reakcích s přenosem elektronů, proto jsou buď částečně, nebo úplně pasivační. Tyto polymery se používají pro výrobu selektivně propustných filmů. Tyto filmy se nanášejí na elektrodoým povrch stejnými metodami jako ostatní polymery (dipcoating, drop-casting, spin-coating nebo elektropolymerací) [16]. Využití nevodivých polymerů není tak rozsáhlé jako u vodivých polymerů, nicméně jsou použitelné pro konstrukci senzorů pro nerušenou detekci peroxidu vodíku a konstrukci amperometrických biosenzorů, a to především díky dosažení rychlé odezvy [17].

2.3.1.3 Elektricky vodivé polymery

Elektricky vodivé polymery (ECP) mají polykonjugovanou strukturu, kde p-orbitaly náležící jednotlivým atomům uhlíku umožňují delokalizaci π -elektronů po celé délce řetězce [15]. Díky této elektronové struktuře hlavních řetězců polymerů je usnadněno vedení elektronů přes delokalizované elektronové pásy. Vnitřní vodivost mnoha vodivých polymerů je obdobná jako vnitřní vodivost polovodičů. Polymery bývají často dopovány,

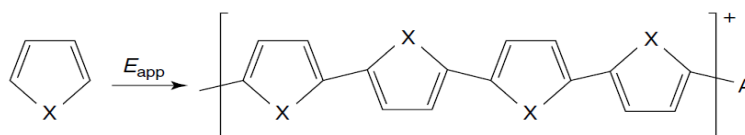
aby se zvýšila jejich vodivost a bylo dosaženo úrovně vodivosti podobné kovovým materiálům. Doping se provádí za použití chemických činidel nebo elektrochemických reakcí, které vytvářejí nosiče náboje (volné elektrony nebo díry) [6], [16]. Pokud je polymer v oxidovaném stavu, jsou do polymerní matrice dodávány anionty (p-doping). Naopak polymeru v redukovaném stavu jsou dodávány kationty (n-doping) [14]. P-dopované polymery jsou tedy vodivé díky absenci elektronů (díram). Vodivost n-dopovaných polymerů je založena na dodaných volných elektronech, které převažují nad děrami. Hodnoty vodivosti závisí na množství nosičů náboje, tj. elektronů nebo děr, vytvořených v polymerním řetězci, množství nosičů náboje závisí na koncentraci dopantu v polymeru, a na pohyblivosti nosičů náboje v polymeru [1]. Typickými zástupci elektricky vodivých polymerů jsou polyanilin, polypyrrol, polythiofen a polyfuran (obr. 8).



Obr. 8: Struktury vodivých polymerů [14].

Elektrochemická syntéza vodivých polymerů

Elektropolymerace vodivých polymerů začíná oxidací monomeru, která je znázorněná na obr. 9.



Obr. 9: Oxidace monomeru; X = S (polythiofen), X = O (polyfuran), X = NH (polypyrrol) [14].

Prvním krokem v elektropolymeračním procesu je elektrooxidativní vytvoření radikálového kationtu z počátečního monomeru, následuje dimerace. Jakmile je vytvořen dimer, následnou oxidací se tvoří trimer a vyšší oligomery, až do té doby, než oxidační potenciál oligomeru postupně poklesne s nárůstem polymerizačního stupně. Monomery a nižší oligomery jsou rozpustné v elektrolytu, ale s nárůstem polymeračního stupně rozpustnost klesá. Po dosažení kritické hodnoty se tvoří na elektrodě nerozpustný film.

Monomery s nižším oxidačním potenciálem (např. anilin a pyrrol) se jednoduše polymerují ve vodném prostředí. Monomery s vyšším oxidačním potenciálem se polymerují v aprotických rozpouštědlech, se slabou nukleofilitou jako je acetonitril, dichlormethan apod. Pro polythiofen a obdobné polymery je lepší polymerace, která začíná oligomery, jako je 2,2'-bithiofen, jehož oxidační potenciál je asi o 0,4 V nižší, než oxidační potenciál thiofenu [6], [14].

Využití vodivých polymerů

ECP mají široké využití např. v elektronice (dobíjecí baterie, diody, tranzistory), jako solární články nebo také ve výrobě elektrochemických senzorů [16]. Příklad využití v senzorech nalezneme v práci Bidana, kde se pojednává o ECP, které byly použity jako plynové senzory ke stanovení plynů jako NO₂, NH₃ atd. [18]. ECP mohou být také využity pro přípravu nanokompozitů a biomolekul. Polypyrrol se používá jako bioanalytický senzor (imunosenzor a DNA senzor) [19]. Filmy ECP polypyrrolu a polyanilinu na uhlíkových elektrodách mají využití v biosenzorických aplikacích, např. baterie, senzory, kondenzátory nebo elektrochromické displeje [20]. Dalším využitím ECP jsou amperometrické biosenzory (in vivo biosenzorové aplikace, kontinuální monitorování léčiv nebo metabolitů v biologických tekutinách). Přímá výroba ECP na pracovní elektrodě umožňuje záchyt biologických zbytků (enzymů, proteinů, DNA fragmentů a i živých buněk) a dalších bioreagentů nezbytných pro chemické reakce v polymerní struktuře u elektrodového povrchu [17].

2.4 Polythiofen

Elektrodepozice polythiofenu může být prováděna jak z nevodných, tak z vodných roztoků. Nicméně, elektropolymerace thiofenu ve vodných roztocích se často neprovádí kvůli elektrooxidativnímu potenciálu thiofenu, který je vyšší než rozkladný potenciál vody a kvůli silnému nukleofilnímu efektu vody [21]. Surucu a Bolat [22] tento problém překonali provedením elektropolymerace thiofenu na elektrodě modifikované zlatými nanočásticemi,

rozptýlenými právě ve vodném mediu. Zlaté nanočástice umožňovaly lepší kontakt mezi monomerem a elektroaktivní plochou elektrody. Vložený potenciál se pohyboval mezi -0,4 V a 1,6 V vs. SCE.

Polythiofen je hojně využíván díky své stabilitě vůči vlhkosti a kyslíku. Může být připraven chemickou, fotochemickou nebo elektrochemickou oxidací. Příkladem může být práce Donga a Zhanga [23], kteří připravili polythiofenový film na platinové a ITO (indiem dopovaný oxid cínčitý) elektrodě z oligomerů vytvořených *in situ* z thiofenu rozpuštěného ve vysoce koncentrované kyselině fosforečné. ITO substrát byl také použit pro depozici thiofenu v práci Geetha a Trivediho [24]. Elektrochemickou polymerací thiofenu, v rozpuštěném mediu chloroaluminátu o pokojové teplotě, byl získán polymer s vysokou elektrickou vodivostí. Elektropolymerace probíhala v potenciálovém rozsahu od 0 V do 2 V. Polythiofen byl také připraven elektropolymerací na platinové elektrodě v roztoku acetonitrilu. Podpurným elektrolytem byl diethylether fluoridu boritého (BFEE). Potenciálové okno bylo od 0,0 V do 2,0 V [25].

Morfologické a vodivé vlastnosti polythiofenových filmů jsou závislé na použitém mediu. Czerwinsky a kol. [26] provedli elektrochemickou oxidaci thiofenu za použití vodné thiofenové emulze. Vodivé polythiofenové filmy měly odlišné vlastnosti od filmů vytvořených v nevodném prostředí. V jiné práci bylo homogenních filmů dosaženo při elektropolymeraci thiofenu v 5 M kyselině chloristé na platinovou elektrodu při potenciálovém okně -0,3 až 1,3 V vs. SCE. Kyselina chloristá umožnila větší rozpustnost thiofenu a snížila oxidační potenciál monomeru na 0,9 V (vs. kalomelové elektrodě), na rozdíl od potenciálu 1,6 V, nutného pro polymeraci v acetonitrilu [21].

Často používanými medii elektrodepozice thiofenu bývají povrchově aktivní látky, jako např. dodecylsulfát sodný (SDS). V práci Sakmecheho a kol. [27] byly elektropolymerací připraveny ve vodném roztoku SDS na platinové elektrodě deriváty thiofenu – bithiofen a 3,4-ethylendioxythiofen. SDS zvýšil rozpustnost obou monomerů a snížil jejich oxidační potenciál. Potenciálové okno elektrodepozice bylo od 0 do 1,2 V vs. SCE s anodickými píky při potenciálech 0,6 V a 0,76 V vs. SCE. Běžně se anodické píky při depozici v organickém mediu objevují při potenciálech 1,0 V a 1,04 V vs. SCE, pokles oxidačních potenciálů ukazuje, že SDS má na tyto deriváty katalytický efekt.

Can a kol. [28] zkoumali elektrooxidační chování thiofenu a 3-methylthiofenu na platinové elektrodě v roztoku acetonitril/tetrafluoroboritanu tetrabutylamonného. Elektropolymerace monomerů polythiofenu a poly(3-methylthiofenu) byla provedena v neutrálním, kyselém i

bazickém prostředí. V této práci byl zkoumán účinek thiofenu na přípravu polyanilinu elektropolymerací. Thiofen v roztoku anilinu v acetonitrilu urychloval tvorbu polyanilinového filmu a zlepšoval jeho vodivost. Stejný účinek thiofenu na přípravu polyanilinu byl studován v další práci Cana a kol. [29]. Díky katalytickému účinku thiofenového kationtového radikálu byla příprava urychlena a vodivost polyanilinového filmu se zlepšila. Polymer byl vytvořen při vloženém konstantním potenciálu 1,7 V vs. Ag/AgCl.

Vodivé polythiofenové filmy byly také připraveny elektrochemickou polymerací na platinové a zlaté elektrodě v nevodném organickém rozpouštědle jako acetonitril, nitromethan nebo propylenkarbonát v inertní atmosféře vzácných plynů. Elektrooxidace thiofenu v těchto rozpouštědlech vyžaduje potenciál nad 1,6 V vs. SCE. Pokud by byl vložen příliš vysoký potenciál, může se kvůli oxidaci do vyššího oxidačního stupně ireverzibilně zničit kojugovaný systém. Pokud je před elektrolýzou do roztoku thiofenu přidán bithiofen nebo je thiofen převeden na oligomery v kyselém prostředí, je elektropolymerační potenciál podstatně snížen. V práci Wanga a kol. [30] byl vodivý homogenní a flexibilní polythiofenový film elektrochemicky deponován na měděnou elektrodu pokrytou filmem oxidu z roztoku BF₃-diethyl etheru, který obsahoval 15 mM thiofenu. Oxidační potenciál thiofenu byl relativně nízký, asi 1,0 V vs. Ag/AgCl.

Elektropolymerace thiofenu se může provádět, nejen na platinové nebo zlaté elektrodě, ale i na méně ušlechtilých kovech. V práci Aeiyača a kol. [31] byla provedena elektropolymerace thiofenu na Fe, Zn, Al v kyselém, zásaditém i neutrálním organickém mediu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v kyselém prostředí dichlormethanu. Oxidační potenciál thiofenových monomerů byl více než 1,8 V. Jiná elektropolymerace thiofenu byla provedena na PbO₂ elektrodách. Při elektropolymeraci byla horní mez potenciálu snížena přibližně o 400 mV při použití β-PbO₂ elektrody v porovnání s platinovou elektrodou v čistém acetonitrilu. Na α-PbO₂ elektrodě byla horní mez potenciálu snížena jen o 200mV [32].

Elektropolymerací thiofenu je také možné modifikovat povrch vysoce orientovaného pyrolytického grafitu a tenkých uhlíkových filmů. V práci Doiho a kol. [33] způsobila elektropolymerace thiofenu na grafit, při potenciálu 0,5 V vs. Li/Li⁺, pokles ireverzibilního katodického proudu, což dokazuje, že elektropolymerace thiofenu potlačuje rozklad elektrolytů na uhlíkatých materiálech.

Samotný polythiofenový film připravený elektropolymerací je možné i dále modifikovat. V práci Higginse [34] byly v acetonitrilu a dichlormethanu připraveny polypyrroly a polythiofeny, jenž na sobě měly navázány funkční skupiny (např. karboranylmethylfenylové skupiny [35]), kovové komplexy, ligandy nebo dokonce biomolekuly.

Využití polythiofenů

Polythiofenový film se může použít na výrobu FET transistorů [36], [37]. Bao a Lovinger [38] studovali rozpustné polythiofenové deriváty s chirálními alkylovými postranními řetězci, objemnými postranními řetězci a karboxylovými postranními řetězci jako polovodivé materiály pro FET tranzistory. Polythiofeny s chirálními alkylovými postranními řetězci prokazovaly vysokou krystalinitu. Tyto studie byly základem pro další strukturální návrhy a molekulární inženýrství rozpustných polythiofenů, které mohou potenciálně zlepšit výkon transistorů. V práci Heeneyho a kol. [39] byly polythiofeny použity jako stabilní polovodiče obsahující thieno[2,3-b]thiofen. Díky jejich elektrickým a optickým vlastnostem se používají jako aktivní polovodičová vrstva v OFET tranzistorech. V práci Onga a kol. [40] byly použity strukturálně uspořádané polythiofenové nanočástice pro vysokovýkonné tranzistory s organickým tenkým filmem. Polythiofen se také využívá ve fotodetektorech [41]. V práci Romana a kol. [42] byla zkoumána vysoce kvantově účinná polythiofen/C₆₀ fuleren fotodioda. Vysoce kvalitní polythiofenové filmy získané elektropolymerací thiofenu v roztoku BF₃ethylesteru bývají používány obecně jako polovodiče s vodivostí 10⁻¹ S/cm [43].

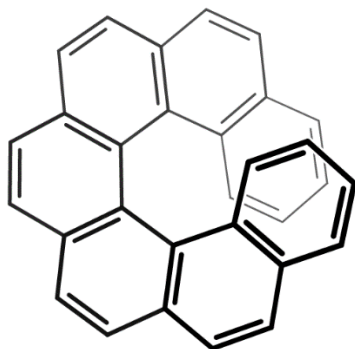
V práci Liua a kol. [44] byly polythiofeny s koncovou funkční aminoskupinou použity ke kontrole morfologie nanokrystalových polymerových kompozitů v hybridních solárních člancích. Nedopovaný polythiofen našel také použití ve fotovoltaických a fotoelektrochemických člancích. Vzhledem ke schopnosti vodivých polymerů uchovávat energii má polythiofen uplatnění také v aplikacích uchovávání elektrické energie - dobíjecí baterie [37]. V práci Changa a kol. [45] byly elektropolymerací thiofenu a 3,4-ethylendioxythiofenu (EDOT) a následným smícháním monomerů v roztoku 0,05M Et₄NClO₄/propylenkarbonátu připraveny polymerní filmy jako potenciálový katodový materiál pro lithiové iontové baterie. Počáteční potenciál elektropolymerace byl snížen s přidáním EDOT. Vytvořené polymery sloužily jako katodový materiál pro test jejich schopnosti přenést lithiový ion v roztoku 0,1M LiPF₆/ethylenkarbonátu/dimethylkarbonátu. Polymery poly(3,4-ethylendioxythiofen) a poly(thiofen-ko-3,4-

ethylendioxythiofen) mají lepší kapacitu, stabilitu náboje a rychlejší odezvu než čistý polythiofen.

Značné spektrální změny ve viditelné oblasti související s procesem dopování nebo nedopování polythiofenu vedly k návrhům elektrooptických systémů, jako displeje, nebo elektrochromická okna. Dopovaný polythiofen se používá nejen v elektrotechnice, ale také např. v plynových senzorech a radiačních detektorech nebo v sensorových aplikacích. Modifikované elektrody byly použity pro elektrokatalýzu a pro elektroanalytické účely. Vratný elektrochemický doping polythiofenu neurotransmitterem byl použit pro detekci nosičů léčiv [37]. Fosfolem modifikovaný polythiofen je jedinečný postfunkcionalizovaný konjugovaný polymer, který dokáže detekovat prvky 6. A skupiny [46]. Luminiscenční amfoterní iontové deriváty polythiofenu (ve vodném mediu) byly použity pro bioelektrickou detekci biospecifických interakcí (hybridizace DNA) [47]. Citlivá kolorimetrická a fluorescenční sonda založená na polythiofenovém derivátu byla použita k detekci ATP [48]. Polythiofenem modifikované elektrody jsou používány k elektrokatalytické oxidaci askorbátu a ke zpomalení průniku askorbátu skrz vrstvu [49].

2.5 Helicen

Heliceny (obr. 10) jsou polynukleární aromatické uhlovodíky. Řetězec helicenu vytváří šroubovicovou strukturu, která je pravotočivá nebo levotočivá, a tvoří helikální π -konjugovaný systém. Heliceny jsou chirální, a proto opticky aktivní molekuly, které mají využití např. v enantiosektivní katalýze, biologických aplikacích, molekulárním rozpoznávání nebo také jako tekuté krystaly. Jsou částečně vodivé, čehož se využívá při přípravě funkčních organických vrstev, výrobě tranzistorů a jiných elektrochemických součástí [50]. Např. v práci Yanga a kol. [51] byly zkonstruovány kruhově polarizované OFET tranzistory, které jsou založené na molekule helicenu. V práci Chena [52] byly [5]-helicen a dibenzofluorenové materiály využity pro výrobu OLED displejů. V práci Hua a kol. [53] byla na arylen substituovaných sloučeninách benzo[1,2-b:4,3-b']dithiofenu a trithia[5]helicenu založena výroba laditelných fluofoř emitujících modré záření. Helicenové deriváty byly také použity jako chirální jednotky začleněné do chirálních crown etherů, které mohou tvořit základ chirálních stacionárních fází v HPLC [54].



Obr. 10: Struktura [7]helicenu.

V práci Rajca a kol. [55] byl nasyntetizován oligothiofen, ve kterém byly thiofenové kruhy spojeny do [7]helicenu s křížově konjugovaným π -systémem. Phillips a kol. [56] připravili agregovaný heterocyklický helicen. Při syntéze helicenů se využívá katalyzátorů, což mohou být například přechodné kovy [57], [58].

3 Experimentální část

Cílem práce bylo ověřit možnost a najít vhodné podmínky, za kterých probíhá elektropolymerace konjugátu thiofenu s [7]helicenem. Polymer byl charakterizován Ramanovými spektry a SEM snímkováním. Chování vrstvy vytvořené na elektrodě ze skelného uhlíku (GC elektroda) bylo studováno pomocí elektrochemických standardů a biochemicky relevantních molekul - $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ru(NH_2)_6]Cl_3$, dopaminu, askorbátu, paracetamolu, dusitanu sodného a oxidu dusnatého.

3.1 Přístrojové vybavení

Voltametrická a amperometrická měření byla prováděna na potenciostatu CH Instruments Model 660-C. Všechna měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení s pracovní elektrodou ze skelného uhlíku (CH Instruments), argentochloridovou elektrodou (BASI) jako referenční a platinovou elektrodou jako pomocnou (obr. 11). V tomto zapojení byla prováděna samotná depozice i testování nadeponovaných vrstev. V případě amperometrie, přídavky analytu byly prováděny autosamplermem (upravený FIA 20 analyzátor, JZD 1. Máj Pouchov se sídlem v Pileticích, Nositel řádu práce).



Obr. 11: Fotografie uspořádání při CV experimentu.

3.2 Chemikálie

- Thiofen-[7]helicen $M = 460,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Thiofen, p.a., (Aldrich) $M = 84,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Kyselina chloristá, p.a., (Lachema) $M = 100,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Ferrikyanid draselný, p.a., (Lachema) $M = 329,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Chlorid draselný, p.a., (Lachema) $M = 74,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Chlorid hexaaminoruthenitý, 98 %, (Aldrich) $M = 309,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Kyselina askorbová, p.a., (Fluka) $M = 176,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Dopamin, p.a., (Fluka) $M = 189,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Paracetamol, p.a., (Fluka) $M = 151,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Dusitan sodný, p.a. (Lachema) $M = 69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Acetonitril (ACN), p.a., (Sigma-Aldrich) $M = 41,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Chloristan tetrabutylamonný (TBAP), p.a., (Lachema) $M = 341,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Dichlormethan, p.a., (Penta) $M = 84,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Vodný roztok nasycený oxidem dusnatým ($c = 2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, Biofyzikální ústav AV ČR, Brno)

3.3 Syntéza a charakterizace thiofen-[7]helicenu

Thiofen-[7]helicen byl připraven Ing. Janem Štorchem z Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. v Praze následujícím postupem. Do baňky byl vložen 9-thienyl[7]helicen (250,0 mg; 0,55 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_2\cdot\text{CHCl}_3$ (11,3 mg; 10,9 μmol ; 2 mol%), Xphos (10,4 mg; 22,0 μmol ; 4 mol%), kyselina thiophen-3-ylboritá (105 mg; 0,82 mmol; 1,5 eq) a K_3PO_4 (696 mg; 3,28 mmol; 6,0 eq). Směs byla zahřívána v toluenu (15 ml) na 90°C po dobu 15 h a poté zchlazena na pokojovou teplotu. Surová reakční směs byla filtrována přes vrstvu silikagelu a promyta toluenem. Rozpouštědla byla odstraněna při sníženém tlaku a surový produkt byl čištěn krystalizací ze směsi DCM/EtOH, čímž byl získán požadovaný produkt (120,0 mg; 80%) jako žlutý prášek s teplotou tání 189 – 192 °C.

Připravený thiofen-[7]helicen byl charakterizován pomocí NMR a kapalinové chromatografie na tenké vrstvě silikagelu.

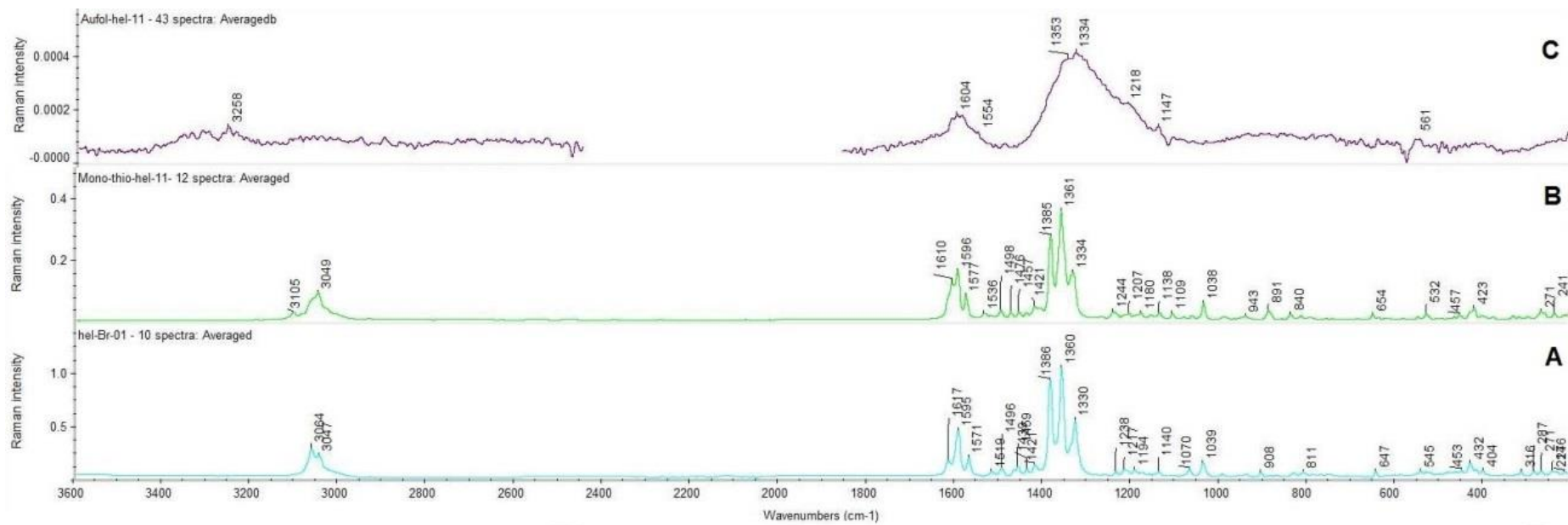
4 Výsledky a diskuze

4.1 Elektropolymerace vrstvy thiofen-[7]helicenu

Prvotní experimenty s polymerací thiofen-[7]helicenu byly prováděny v prostředí 5 M HClO₄ dle citace [21], polymerace však za těchto podmínek neprobíhala. Proto bylo pro elektropolymeraci vrstvy thiofen-[7]helicenu použito nevodné medium. Tímto nevodným medium byl 0,1M roztok chloristanu tetrabutylamonného (TBAP) v acetonitrilu (ACN). Bylo zjištěno, že elektropolymerace thiofen-[7]helicenu v uvedeném prostředí probíhá, nejčastější postup byl cyklování (zpravidla 10 cyklů) potenciálu v rozmezí 0 až 2,5 V (vs. Ag/AgCl) scanovací rychlostí 100 mV·s⁻¹. Elektropolymerace byla prováděna dvěma různými způsoby. V prvním případě elektropolymerace probíhala v roztoku ACN/TBAP po naadsorbování thiofen-[7]helicenu na povrch elektrody z jeho roztoku v ACN (*ex situ* polymerace). Ve druhém případě probíhala elektropolymerace přímo v roztoku thiofen-[7]helicenu a TBAP (*in situ* polymerace). Uvedené dvojí provedení experimentů bylo zvoleno z toho důvodu, že jsme zprvu měli k dispozici velmi malé množství studované látky.

4.2 Charakterizace polymerní vrstvy pomocí Ramanovy spektroskopie

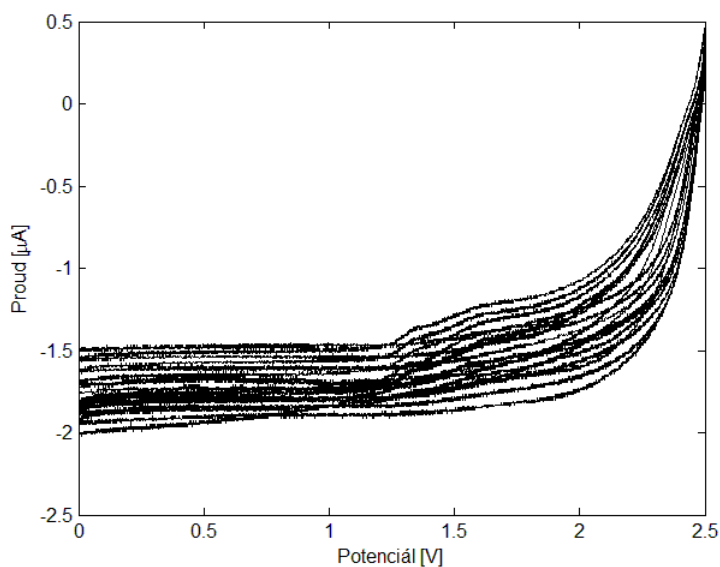
Povrch polymeru byl charakterizován pomocí Ramanovy spektroskopie Prof. RNDr. Pavlem Matějkou, Dr. na VŠCHT v Praze. Vrstva byla nadeponována na zlatou elektrodu pomocí elektropolymerace 5·10⁻⁴M roztoku thiofen-[7]helicenu, podmínky polymerace byly shodné s podmínkami uvedenými v předchozí kapitole. Byla naměřena spektra 9-brom[7]helicenu (obr. 12a), thiofen-[7]helicenu (obr. 12b) a polymeru (obr. 12c). V Ramanově spektru thiofen-[7]helicenu dominují helicenové pásy, spektrum je velmi podobné spektru 9-brom[7]helicenu. V Ramanově spektru polymerní vrstvy (obr. 12c) jsou výrazné pouze pásy, jejichž polohy přibližně odpovídají charakteristickým shlukům píků v okolí 1600 a 1350 cm⁻¹. Široký pás mezi 1400-1100 cm⁻¹ je podobný spíše Ramanovu spektru grafenu [59] a různým druhům uhlíkových filmů [60], [61] spektrum však není podobné polythiofenu. V práci Sia a kol. [62] a Chena a kol. [63] byl nejvyšší pás při měření Ramanova spektra polythiofenového filmu při 1450 cm⁻¹.



Obr. 12: Ramanova spektra; (a) 9-brom[7]helicenu, (b) thiofen-[7]helicenu, (c) polymerní vrstva připravená na zlaté elektrodě.

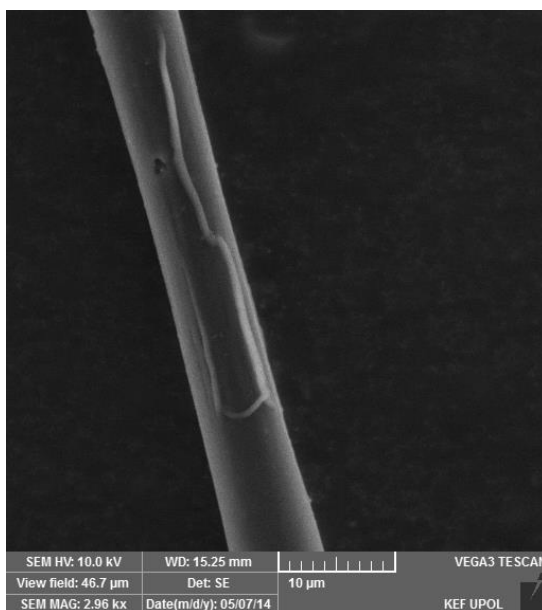
4.3 Příprava polymerní vrstvy na uhlíkovém vlákně a její zobrazení pomocí SEM

Vrstva byla připravena postupem uvedeným v kap. 4.1. z $1 \cdot 10^{-3}$ M roztoku thiofen-[7]helicenu. Záznam elektropolymerace je uveden na obr. 13.



Obr. 13: *In situ* elektropolymerace thiofen-[7]helicenu na GC elektrodě v 0,1M TBAP při scanovací rychlosti $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

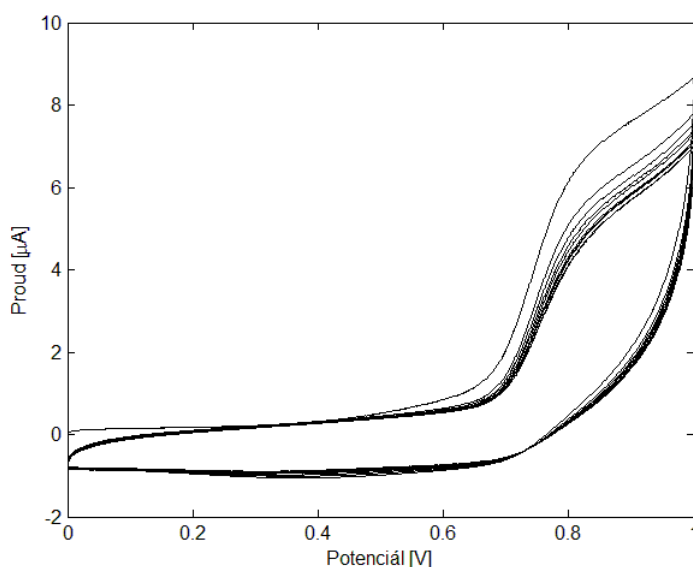
Je patrné, že elektropolymerací thiofen-[7]helicenu vzniká uniformní kompaktní vrstva, pozorovatelná elektronovým mikroskopem (obr. 14).



Obr. 14: SEM snímek vrstvy thiofenu-[7]helicenu.

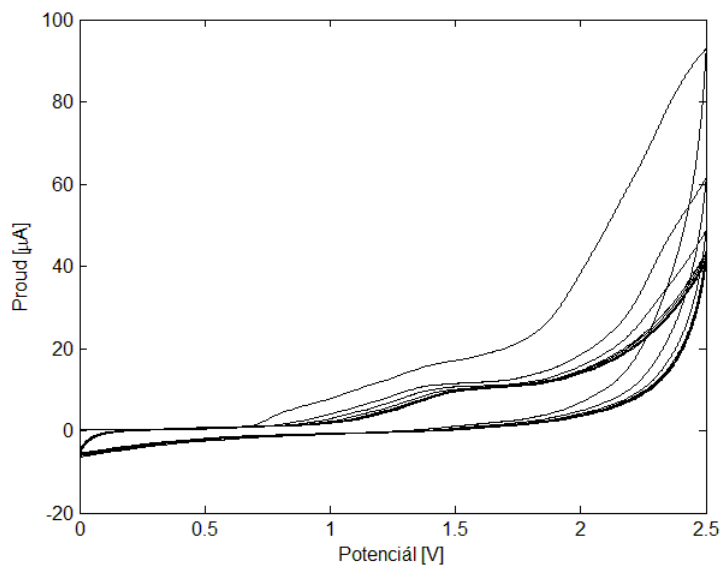
4.4 *Ex situ* elektropolymerace thiofen-[7]helicenu a testování elektrochemických vlastností polymerní vrstvy

Před polymerací *ex situ* byla GC elektroda nejprve očištěna vyleštěním na podložce navlhčené suspenzí aluminy. Poté byla elektroda elektrochemicky čištěna v 0,1M roztoku TBAP při potenciálovém okně 0 až 1 V (vs. Ag/AgCl) – 10 cyklů, scanovací rychlost 100 mV·s⁻¹, aby se dosáhlo reprodukovatelného stavu povrchu elektrody. Typický záznam elektrochemického čištění je ukázán na obr. 15.

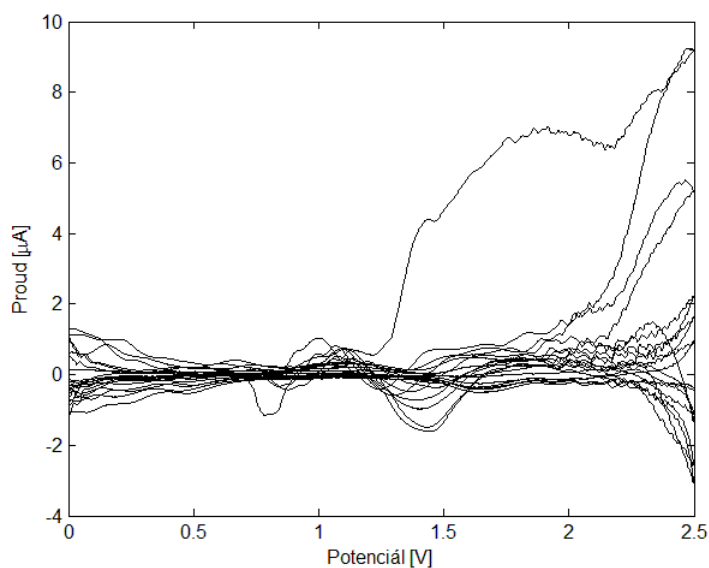


Obr. 15: Záznam elektrochemického čištění GC elektrody v 0,1M roztoku TBAP při scanovací rychlosti 100 mV·s⁻¹.

Potom byla elektroda ponořena do roztoku thiofen-[7]helicenu v ACN o koncentraci 3,1·10⁻³ mol·l⁻¹ po dobu 10 minut pro adsorpci vrstvy thiofen-[7]helicenu. Elektropolymerace vrstvy probíhala v 0,1M roztoku TBAP cyklováním (10 cyklů) potenciálu v rozmezí 0 až 2,5 V (vs. Ag/AgCl) scanovací rychlostí 100 mV·s⁻¹. Záznam elektropolymerace je uveden na obr. 16. Po odečtení cyklického voltamogramu 0,1M roztoku TBAP v ACN (tj. pozadí) je získán vlastní polymerační záznam, který je uveden na obr. 17.

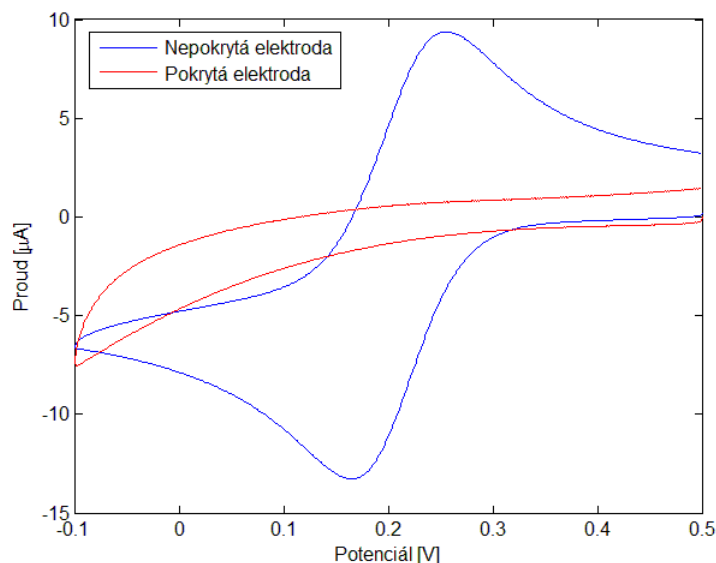


Obr. 16: *Ex situ* elektropolymerace thiofen-[7]helicenu na GC elektrodě v 0,1M roztoku TBAP při scanovací rychlosti $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



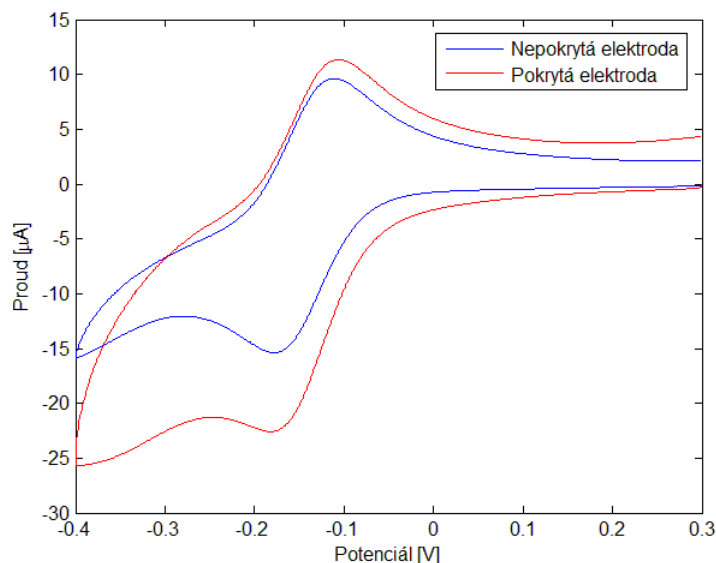
Obr. 17: Vlastní polymerační záznam thiofen -[7]helicenu, vzniklý odečtením voltamogramu základního elektrolytu od voltamogramu uvedeného na obr. 16.

Po elektropolymeraci byla elektroda opatřená vytvořenou vrstvou testována proměřením cyklického voltamogramu v $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pro tento účel byl použit roztok 1mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v 0,1M KCl, scanovací rychlost byla $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (obr. 18).



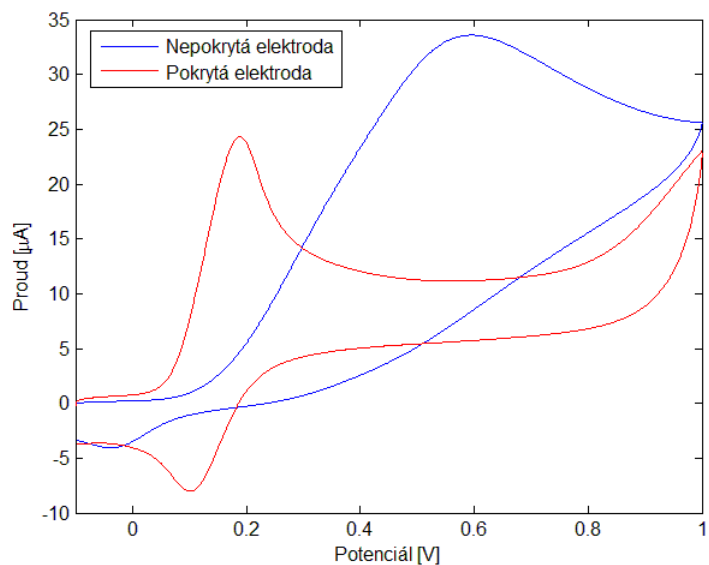
Obr. 18: Voltametrická odezva $K_3[Fe(CN)_6]$ na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu na; 1mM roztok $K_3[Fe(CN)_6]$ v 0,1M KCl; scanovací rychlost $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Vrstva poly-thiofen-[7]helicenu zcela zabránila oxidaci $K_3[Fe(CN)_6]$. GC elektroda byla podrobena procedurou elektropolymerace za stejných podmínek bez thiofen-[7]helicenu jako důkaz, že zabránění oxidace $K_3[Fe(CN)_6]$ je způsobeno právě poly-thiofen-[7]helicenem. $K_3[Fe(CN)_6]$ se často využívá jako elektrochemický standard. Je známo, že jeho redox přeměna je značně závislá na kvalitě povrchu elektrody, konkrétně na množství a charakteru funkčních skupin, které se na povrchu nacházejí (tzv. Surface oxygen containing moieties dependent electrochemistry) [64]. Naproti tomu při testování vrstvy polymeru bylo zjištěno, že cyklické voltamogramy $[Ru(NH_2)_6]Cl_3$ (1mM $[Ru(NH_2)_6]Cl_3$ v 0,1M KCl) při potenciálovém okně -0,4 až 0,3 V (vs. Ag/AgCl) a scanovací rychlosti $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ jsou prakticky identické pro elektrodu opatřenou polymerní vrstvou i elektrodu bez vrstvy (obr. 19).



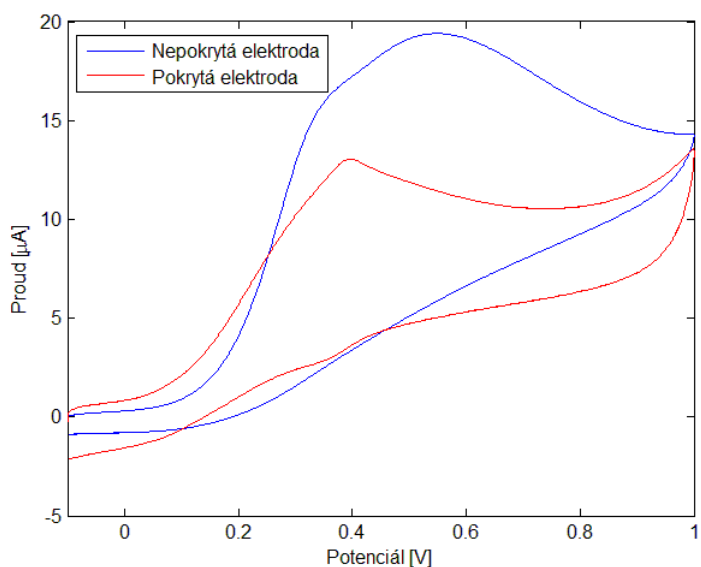
Obr. 19: Voltametrická odezva $[\text{Ru}(\text{NH}_2)_6]\text{Cl}_3$ na GC elektrody pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu na; 1mM roztok $[\text{Ru}(\text{NH}_2)_6]\text{Cl}_3$ v 0,1M KCl; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ patří mezi elektrochemické standardy a je typickým představitelem látek, které mají elektrochemii závislou na elektronové hustotě na povrchu elektrody (“electron density dependent electrochemistry”) [59]. Proto není jeho redox přeměna tak závislá na kvalitě povrchu elektrody jako je tomu u $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+/3+}$. Do této skupiny látek také řadíme dopamin [65], proto dále byly vlastnosti polymerní vrstvy zkoumány v 2mM roztoku dopaminu ve fosfátovém pufru (PBS). Jak lze vidět z obr. 20, polymerní vrstva výrazně mění charakter cyklického voltamogramu dopaminu, který je výrazně reverzibilnější a oxidační potenciál dopaminu se díky polymerní vrstvě výrazně snížil.

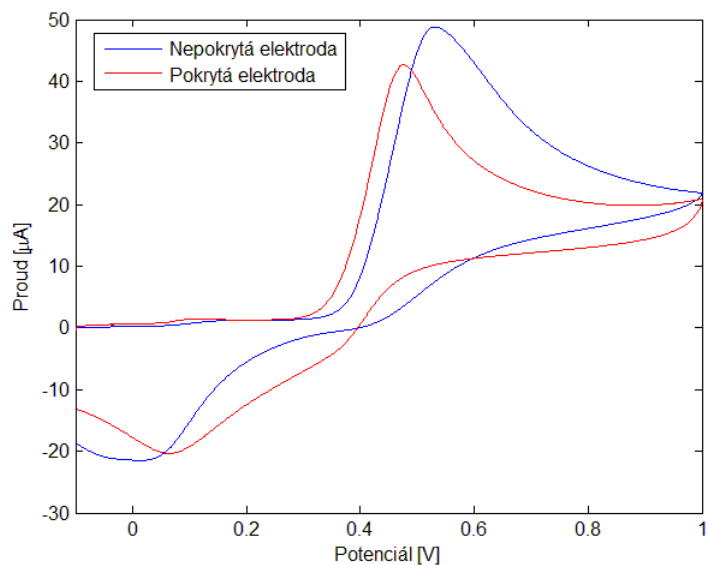


Obr. 20: Voltametrická odezva dopaminu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok dopaminu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

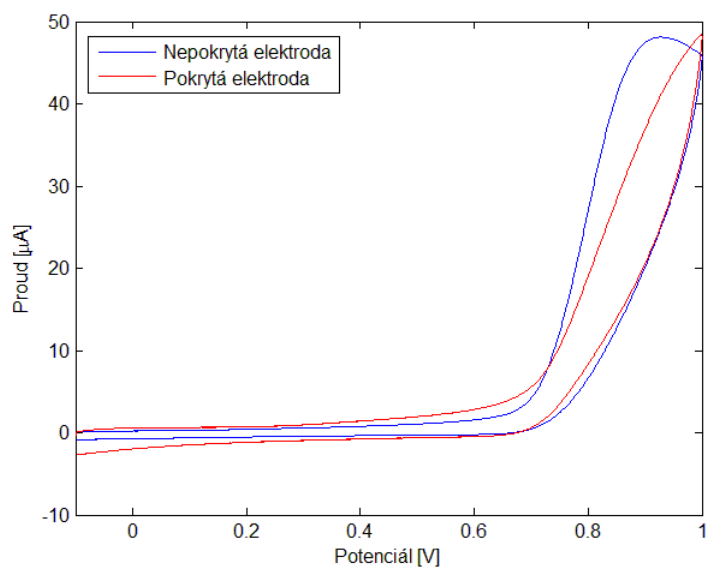
Dále byla polymerní vrstva zkoumána v 2mM roztocích askorbátu (obr. 21), paracetamolu (obr. 22) a dusitanu (obr. 23) v PBS při potenciálovém okně -0,1 až 1 V (vs. Ag/AgCl) a scanovací rychlosti $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 21: Voltametrická odezva askorbátu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok askorbátu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



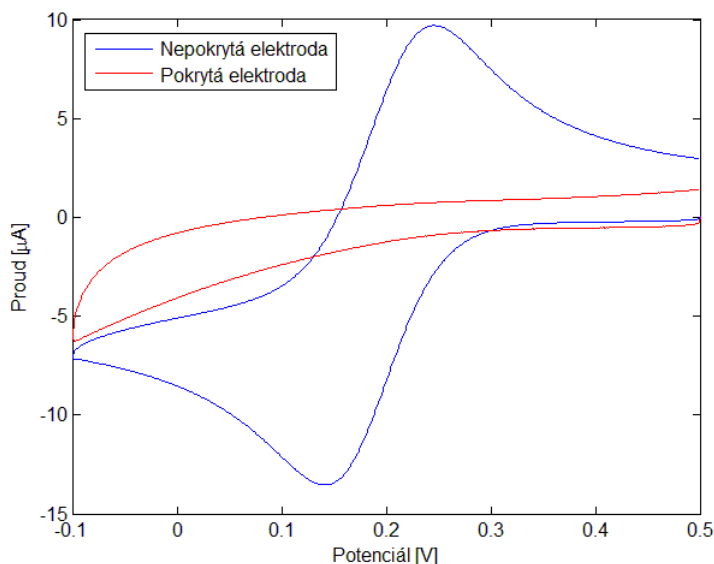
Obr. 22: Voltametrická odezva paracetamolu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok paracetamolu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 23: Voltametrická odezva dusitanu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok dusitanu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Jak lze vidět z obr. 21 až 23, polymerní vrstva výrazně nemění charakter cyklických voltamogramů askorbátu, paracetamolu ani dusitanu.

Pro srovnání byla provedena *ex situ* elektropolymerace thiofenu za stejných podmínek. Po elektrochemickém vyčištění GC elektrody byl thiofen o koncentraci $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 10 minut adsorbován na povrch GC elektrody. Elektropolymerace proběhla v 0,1M TBAP scanovací rychlostí $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Vrstva byla poté otestována opět v roztoku $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (obr. 24).

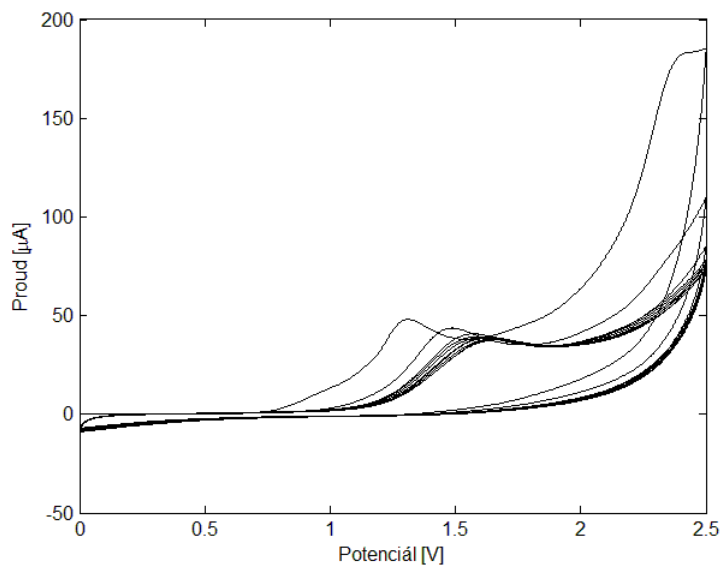


Obr. 24: Voltametriická odezva $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polythiofenu; 1mM roztok $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v 0,1M KCl; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Z uvedeného výsledku je patrné, že vrstva polythiofenu zcela zabránila oxidaci $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, obdobně, jako tomu bylo u elektrody opatřené vrstvou poly-thiofen-[7]helicenu připravené za stejných podmínek.

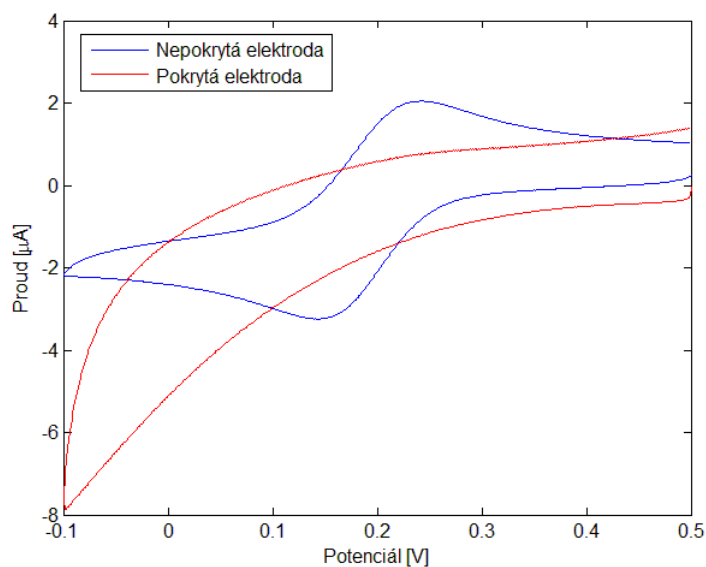
4.5 *In situ* elektropolymerace thiofen-[7]helicenu

Při polymeraci *in situ* byla elektroda polymerována přímo v roztoku TBAP s thiofen-[7]helicenem. Po elektrochemickém očištění byla GC elektroda polymerována ponořením do 20 ml roztoku 0,1M TBAP se 100 µl $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ roztoku thiofen-[7]helicenu. Výsledná koncentrace thiofen-[7]helicenu byla tedy $1,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Záznam *in situ* elektropolymerace je uveden na obr. 25.



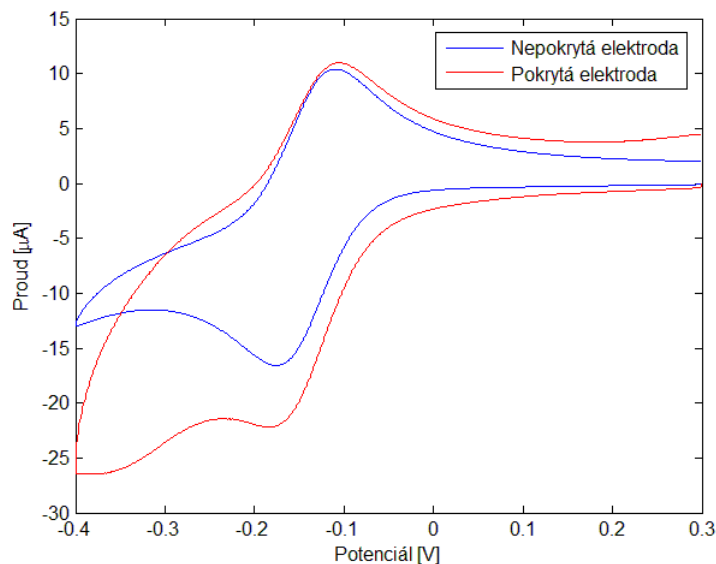
Obr. 25: *In situ* elektropolymerace thiofen-[7]helicenu na GC elektrodě v 0,1M roztoku TBAP při scanovací rychlosti $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Po elektropolymeraci byla elektroda opatřená vytvořenou vrstvou testována opět proměřením cyklického voltamogramu v $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (obr. 26). Vrstva poly-thiofen-[7]helicenu opět zabránila oxidaci $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



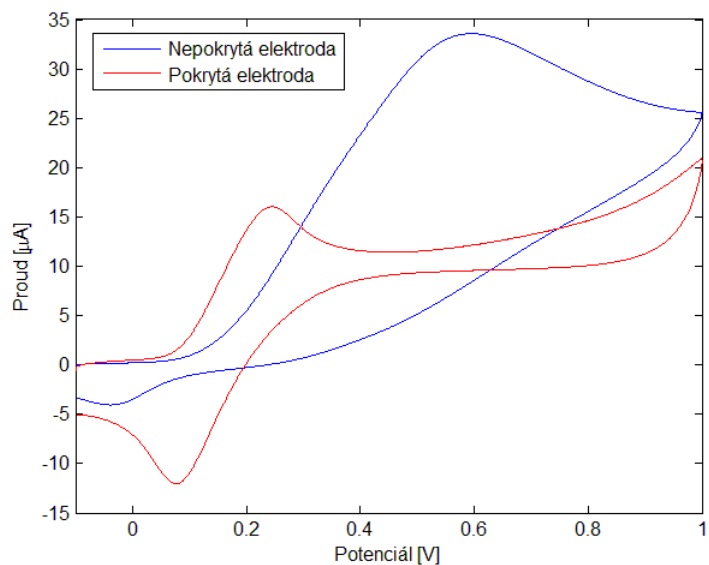
Obr. 26: Voltametriická odezva $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 1mM roztok $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v 0,1M KCl; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Při testování vrstvy *in situ* připraveného polymeru bylo opět zjištěno, že cyklické voltamogramy $[\text{Ru}(\text{NH}_2)_6]\text{Cl}_3$ jsou prakticky identické pro elektrodu opatřenou polymerní vrstvou i elektrodu bez vrstvy (obr. 27).



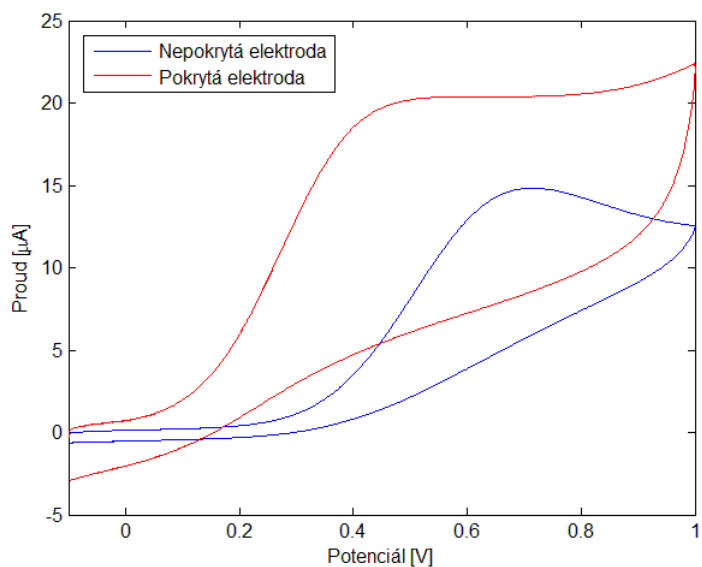
Obr. 27: Voltametrická odezva $[\text{Ru}(\text{NH}_2)_6]\text{Cl}_3$ na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 1mM roztok $[\text{Ru}(\text{NH}_2)_6]\text{Cl}_3$ v 0,1M KCl; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

In situ připravená polymerní vrstva byla zkoumána v 2mM roztoku dopaminu ve fosfátovém pufru (PBS). Jak lze vidět z obr. 28, polymerní vrstva opět výrazně mění charakter cyklického voltamogramu dopaminu, který je výrazně reverzibilnější a oxidační potenciál dopaminu se díky polymerní vrstvě výrazně snížil.

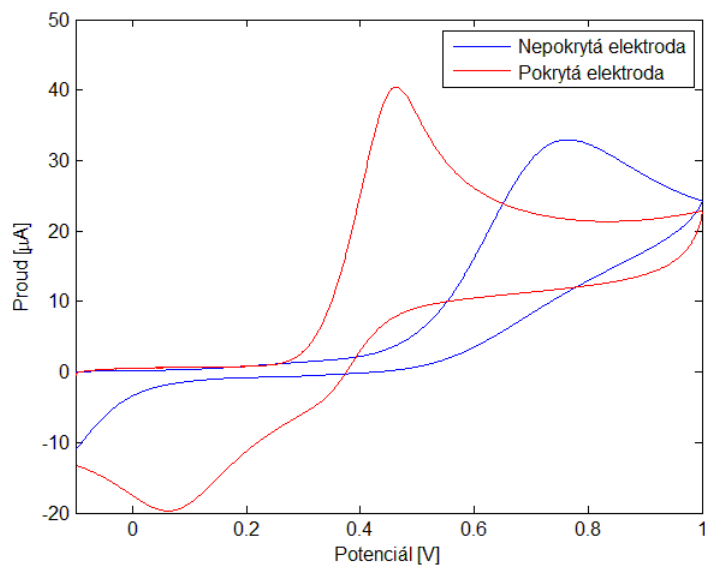


Obr. 28: Voltametrická odezva dopaminu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok dopaminu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

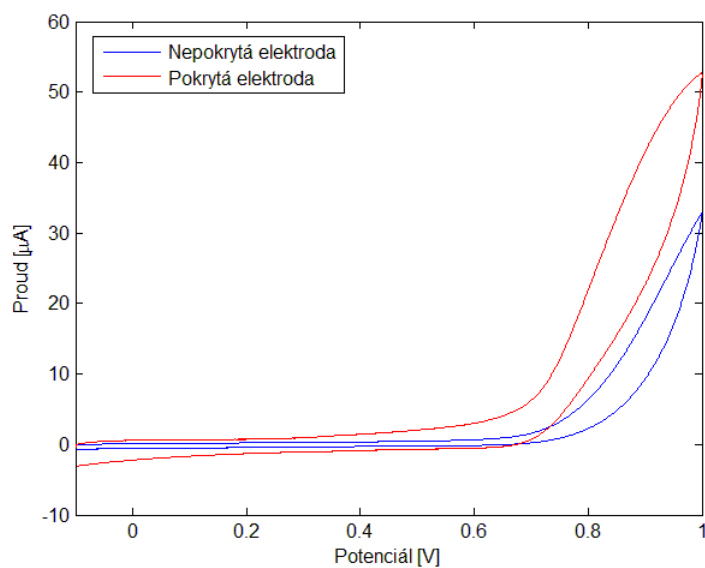
Polymerní vrstva byla dále zkoumána v 2 mM roztocích askorbátu (obr. 29), paracetolu (obr. 30) a dusitanu (obr. 31) za stejných podmínek jako roztok dopaminu.



Obr. 29: Voltametrická odezva askorbátu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok askorbátu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 30: Voltametrická odezva paracetamolu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok paracetamolu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

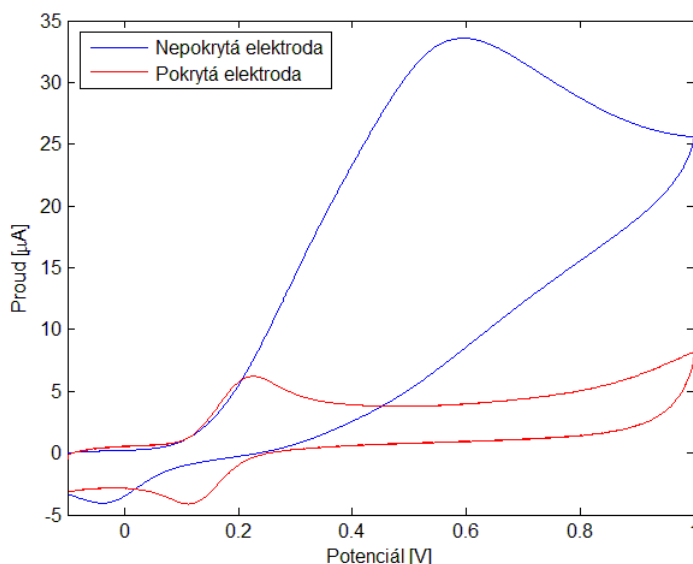


Obr. 31: Voltametrická odezva dusitanu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; 2mM roztok dusitanu; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Jak lze vidět z obr. 29, 30 a 31, polymerní vrstva výrazně nemění charakter cyklických voltamogramů askorbátu, paracetamolu ani dusitanu, u všech látek byl pozorován nárůst reverzibility – oxidační potenciály se díky polymerní vrstvě výrazně snížily. Je tedy

pozorován určitý rozdíl ve vlastnostech polymerních vrstev připravených *ex situ* a *in situ* metodami. Nepodařilo se však dosáhnout dobré reprodukovatelnosti u voltamogramů snímaných na nemodifikované elektrodě (výrazně se liší zejména voltamogram paracetamolu na obr. 22 a 30).

Největší rozdíl v elektrochemickém chování na elektrodě modifikované poly-thiofen-[7]helicenem oproti nemodifikované elektrodě vykazuje dopamin. Proto jsme se snažili zjistit, jestli je elektrooxidace dopaminu ovlivněna thiofenovou nebo helicenovou složkou thiofen-[7]helicenu. Pro srovnání byla proto provedena elektropolymerace *in situ* vrstvy thiofenu na GC elektrodě za stejných podmínek. Elektroda byla elektrochemicky očištěna a elektropolymerace proběhla v roztoku $1,55 \cdot 10^{-5} \text{M}$ thiofenu v $0,1 \text{M}$ TBAP. Vrstva byla testována v $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ roztoku dopaminu (obr. 32).



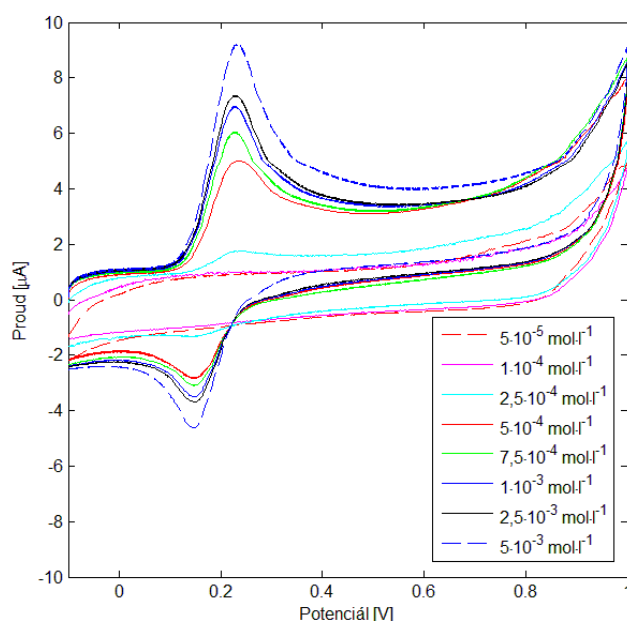
Obr. 32: Voltametrická odezva dopaminu na GC elektrodě pokryté (červená) a nepokryté (modrá) vrstvou polythiofenu; 2mM roztok dopaminu; scanovací rychlost $100 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Z obr. 32 je patrné, že elektroda pokrytá vrstvou thiofenu se chová prakticky stejně jako elektroda modifikovaná poly-thiofen-[7]helicenem.

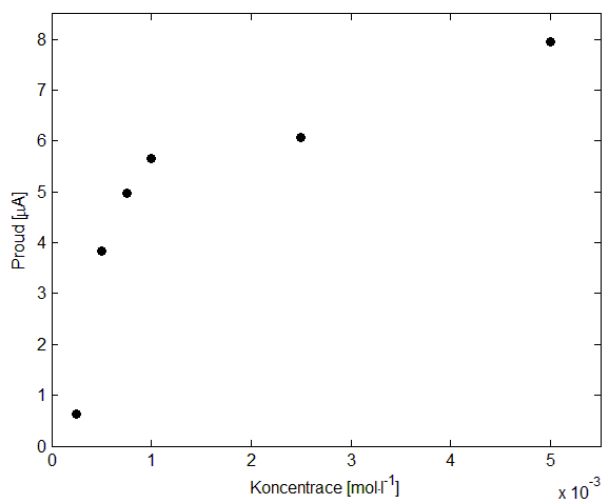
4.6 Elektropolymerace vrstvy thiofen-[7]helicenu - koncentrační závislost analytů

V dalším experimentu byla srovnána závislost proudové odezvy *in situ* nadeponované GC elektrody na koncentraci analytů (dopamin, askorbát, paracetamol, dusitan). GC elektroda

byla elektrochemicky očištěna a napolymerována *in situ* v roztoku 0,1M TBAP se 100 μl $3,1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ roztoku thiofen-[7]helicenu. Testování vrstvy probíhalo při počáteční koncentraci analytů $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Dále byla koncentrace jednotlivých analytů zvyšována na $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Potenciálové okno bylo -0,1 až 1 V (vs. Ag/AgCl) a scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Cyklické voltamogramy dopaminu jsou znázorněny na obr. 33. Na obr. 34 je vyhodnocení závislosti I_p na koncentraci dopaminu získané z voltametrických křivek pro různé koncentrace dopaminu naměřené na GC elektrodě pokryté vrstvou polythiofen-[7]helicenu.

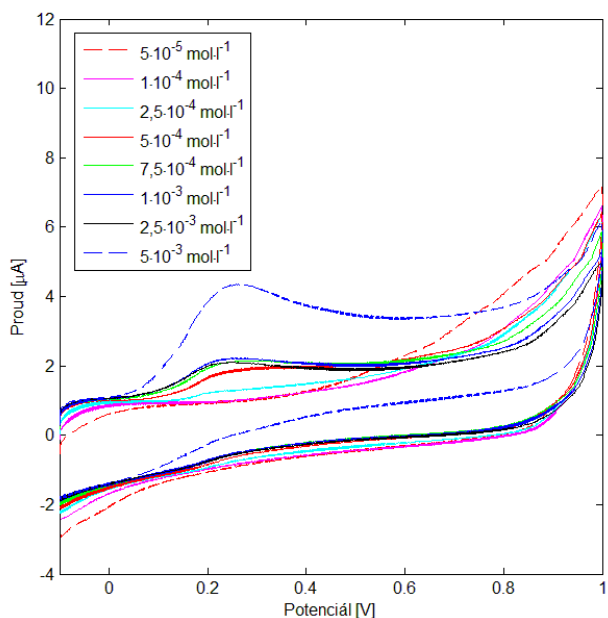


Obr. 33: Cyklické voltamogramy pro různé koncentrace dopaminu naměřené na GC elektrodě pokryté vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; měřeno v 0,1M TBAP; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

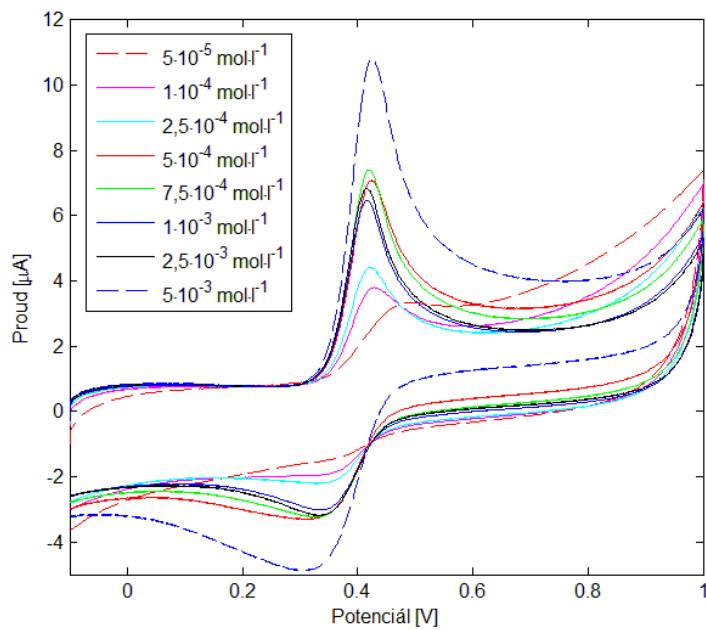


Obr. 34: Vyhodnocení závislosti I_p na koncentraci dopaminu získané z voltametrických křivek pro různé koncentrace dopaminu naměřené na GC elektrodě pokryté vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu, viz obr. 33.

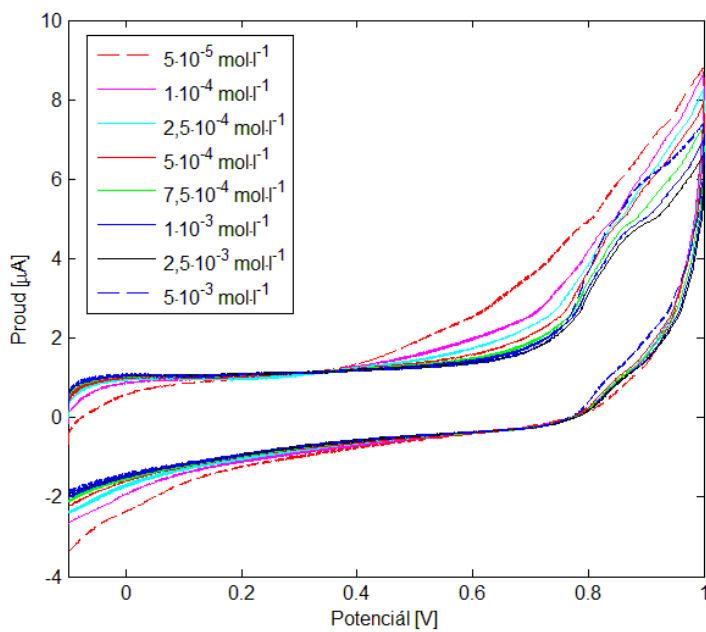
Z obr. 34 plyne, že závislost I_p na koncentraci dopaminu má charakter adsorpční izothermy – děj je patrně řízen adsorpcí. Podobné chování vykazují i ostatní studované látky, tj. askorbát (obr. 35), paracetamol (obr. 36) a dusitan (obr. 37).



Obr. 35: Cyklické voltamogramy pro různé koncentrace askorbátu naměřené na GC elektrodě pokryté vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; měřeno v 0,1M TBAP; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

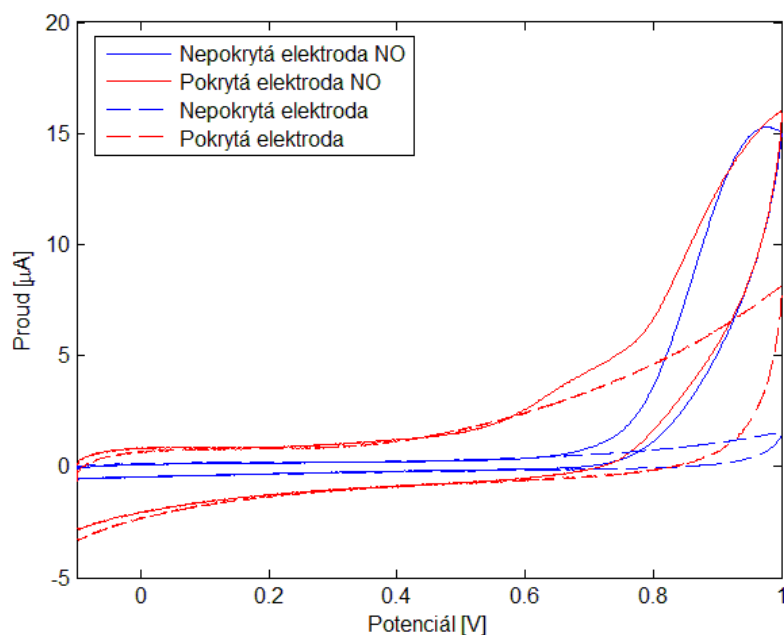


Obr. 36: Cyklické voltamogramy pro různé koncentrace paracetamolu naměřené na GC elektrodě pokryté vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; měřeno v 0,1M TBAP; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 37: Cyklické voltamogramy pro různé koncentrace dusitanu naměřené na GC elektrodě pokryté vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; měřeno v 0,1M TBAP; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

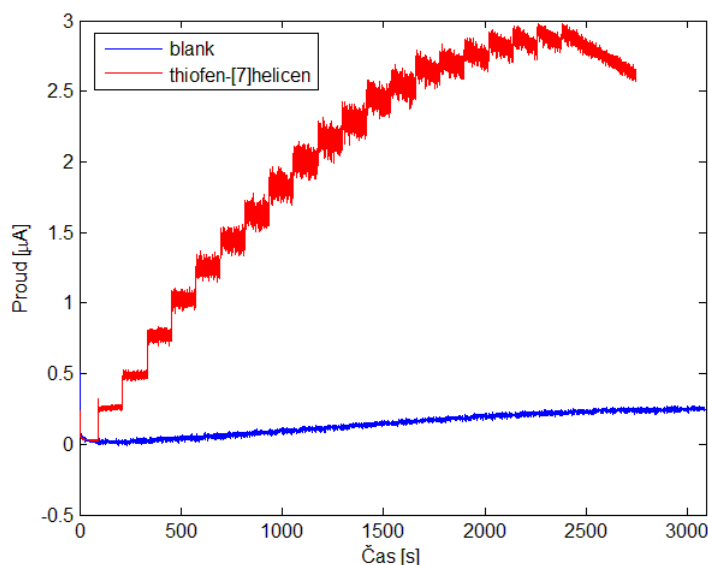
Byla také vyzkoušena propustnost vrstvy thiofen-[7]helicenu pro oxid dusnatý (NO). GC elektroda byla elektrochemicky očištěna a polymerována v roztoku $1,55 \cdot 10^{-5} \text{M}$ thiofen-[7]helicenu v 0,1M TBAP. Poté byly smíchány 3 ml PBS s 1 ml vody a po zbavení kyslíku argonem byl změřen voltamogram. Po přidání 1 ml 2mM NO byl změřen druhý voltamogram. Výsledná koncentrace NO činila $0,4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (obr. 38). Elektrokatalytický účinek vrstvy poly-thiofen-[7]helicenu je zřetelný.



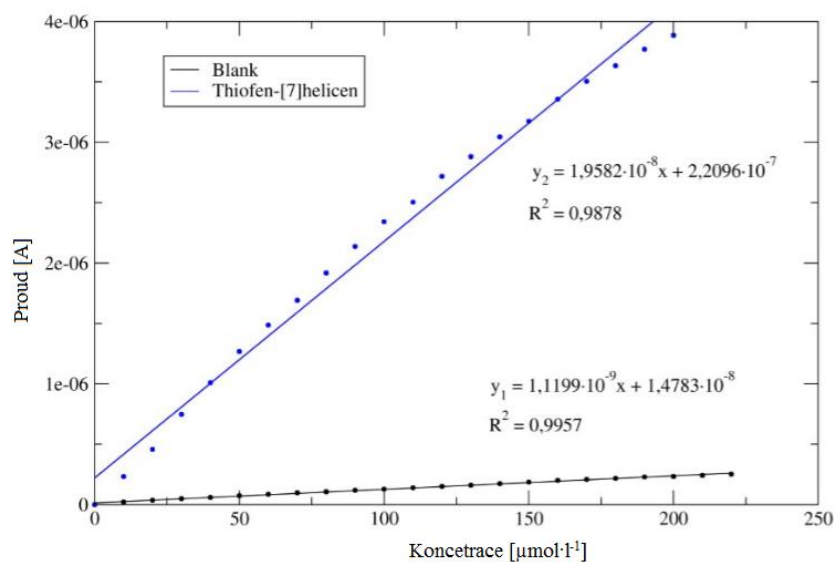
Obr. 38: Cyklické voltamogramy naměřené na GC elektrodě pokryté vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu (červeně) a nepokryté (modře), přerušované křivky bez přítomnosti NO v roztoku, souvislé křivky s přidavkem NO; měřeno 0,1M TBAP; scanovací rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nejvýznamnější změna elektrochemického chování byla pozorována u dopaminu, a to již u nižších potenciálů (obr. 33). Na základě vyhodnocení naměřených cyklických voltamogramů pro jednotlivé analyty, byla CG elektroda s nadeponovaným poly-thiofen-[7]helicenem testována jako amperometrický senzor právě pro dopamin. Na obr. 39 je amperometrický záznam na GC elektrodě pokryté polymerním thiofen-[7]helicenem. Potenciál byl udržován na 0,15 V vs. Ag/AgCl za stálého míchání v PBS pufru. Také byly naměřeny kalibrační křivky dopaminu pro koncentrace od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Pro srovnání byly za stejných podmínek naměřeny i kalibrační křivky pro GC elektrodu nepokrytou vrstvou poly-thiofen-[7]helicenu. Kalibrační křivky jsou ukázány na obr. 40. Je

patrné, že vrstva poly-thiofen-[7]helicenu nadeponovaná na GC elektrodě zvyšuje proudovou odezvu k přídávům dopaminu.



Obr. 39: Amperometrický záznam dopaminu na GC elektrodě nepokryté (modrá) a pokryté (červená) vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu; měření probíhalo v míchaném roztoku PBS pufru při konstantním potenciálu 0,15 V vs. Ag/AgCl.



Obr. 40: Kalibrační křivky dopaminu sestavené z dat na obr. 40 pro koncentrace od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ získané na GC elektrodě pokryté vrstvou polymerního thiofen-[7]helicenu.; pro srovnání byla za stejných podmínek naměřena i kalibrační křivka pro GC elektrodu nepokrytou vrstvou thiofen-[7]helicenu (Blank).

5 Závěr

Předkládaná bakalářská práce je věnována využití konjugátu thiofenu s [7]helicenem jako polymerní vrstvy pro modifikaci elektrod ze skelného uhlíku (GC).

Teoretická část práce se zabývá metodou cyklické voltametrie, chemicky modifikovanými elektrodami, samotnou elektropolymerací a typy elektropolymerů. Cyklická voltametrie je zmíněna, neboť byla využita jednak pro samotnou přípravu elektropolymeru thiofen-[7]helicenu, ale také pro jeho charakterizaci. Závěr teoretické části se zabývá vlastnostmi, výrobou a využitím polythiofenu a helicenu.

Experimentální část je věnována používanému přístrojovému vybavení, použitým chemikáliím a přípravě konjugátu thiofenu s [7]helicenem a jeho charakterizaci.

Cílem této práce bylo studium vlastností polymerního filmu thiofen-[7]helicenu v závislosti na podmínkách depozičního procesu. Polymerní vrstva thiofen-[7]helicenu byla nanášena na GC elektrodu dvěma odlišnými způsoby – *ex situ* a *in situ*. *Ex situ* polymerace probíhala v roztoku 0,1M TBAP po naadsorbování thiofen-[7]helicenu na povrch elektrody z jeho roztoku v ACN. *In situ* polymerace probíhala přímo v roztoku thiofen-[7]helicenu a 0,1M TBAP. Napolymerované vrstvy byly ocharakterizovány Ramanovou spektroskopií, skenovací elektronovou mikroskopií a především elektrochemickými metodami – cyklickou voltametrií (v prostředí $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ru(NH_2)_6]Cl_3$, dopaminu, askorbátu, paracetamolu a dusitanu) a amperometrií. Naměřené výsledky potvrdily, že podmínky procesu depozice mají významný vliv na vlastnosti připravené polymerní vrstvy. Při *in situ* polymeraci byly elektrokatalytické vlastnosti polymerní vrstvy výraznější ve srovnání s *ex situ* variantou polymerace.

V další části předkládané práce byly srovnávány při voltametrických měřeních GC elektrody pokryté vrstvou poly-thiofen-[7]helicenu nanášenou oběma výše popsány způsoby, GC elektrody pokryté vrstvou samotného polythiofenu a GC elektrody nepokryté jakoukoliv polymerní vrstvou, vystavené stejným potenciálovým programům jako elektrody pokryté (elektrody byly cyklovány v 0,1M TBAP). Polymerem nepokryté GC elektrody byly vystaveny stejnému potenciálovému programu jako elektrody pokryté oběma polymery, z toho důvodu, aby bylo prokázáno, že elektrochemické vlastnosti elektrody nejsou ovlivněny vloženým potenciálovým programem, ale pouze nanášenou polymerní vrstvou.

Bylo potvrzeno, že nanosený polymerní film thiofen-[7]helicenu ovlivňuje elektrochemickou odezvu GC elektrody. Největší rozdíl v elektrochemickém chování na elektrodě modifikované poly-thiofen-[7]helicenem oproti nemodifikované elektrodě vykazuje dopamin. Ze srovnání elektrochemických vlastností GC elektrody pokryté poly-thiofen-[7]helicenem a samotným polythiofenem vyplývá, že tato vlastnost je dána thiofenovou složkou polymeru.

V závěru práce byla také testována možnost využití připravené polymerní vrstvy na GC elektrodě jako amperometrického senzoru na dopamin. Bylo zjištěno, že dopamin lze stanovit již při pracovním potenciálu 0,15 V vs. Ag/AgCl v rozmezí 0-200 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ s vyhovující linearitou ($R^2=0,987$).

6 Summary

Chemically modified electrodes are used as sensitive and selective sensors and biosensors. By chemical modification of the electrode surface, electrode obtains chemical, electrochemical, optical or other required properties different from the properties of unmodified electrode. For example, the electrode surface can be covered with film to achieve distinction of electrode potential of analyte from that of interfering substance. Then the analyte may be electrochemically detected on electrode surface without interference. The films are prepared e.g. by electropolymerization. Conditions of the electropolymerization have an effect on electropolymer film properties. Therefore, if we want to prepare a reproducible a specific polymer film, study of electrodeposition conditions is necessary.

This work is concerned with use of thiophene-[7]helicene conjugate as a polymer layer for glassy carbon electrode surface modification.

Theoretic part is concerned with cyclic voltammetry method, chemically modified electrodes, electropolymerization and electropolymerizing species. Cyclic voltammetry is covered in the theoretical part, because it was used for the preparation and characterisation of thiophene-[7]helicene. The conclusion of theoretic part is concerned with properties, production and use of polythiophene and helicene.

The aim of this work was study of thiophene-[7]helicene polymer film properties according to deposition process conditions. Thiophene-[7]helicene polymer layer was deposited on GC electrode by two different ways – *ex situ* and *in situ*. *Ex situ* polymerization was carried out in 0,1M TBAP after thiophene-[7]helicene adsorption on electrode surface from its solution in ACN. *In situ* polymerization was performed directly in thiophene-[7]helicene solution in 0,1M TBAP. Polymerized layers were characterised using Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and electrochemical methods – cyclic voltammetry in $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ru(NH_2)_6]Cl_3$, dopamine, ascorbate, paracetamol and nitrite and with amperometry. Results confirm that the deposition proces conditions have significant effect on properties prepared polymer layer. During *ex situ* polymerization the polymer layer electrocatalytic properties were more significant in comparison with *ex situ* polymerization.

In another part of work GC electrodes covered with poly-thiophene-[7]helicene layer were compared with GC electrodes covered with polythiophene and also with bare GC

electrodes treated by the same potential program. It was shown that electrochemical properties of electrode are not affected by applied potential program but only the deposited polymer layer is responsible for the observed effects.

It is confirmed that thiophene-[7]helicene polymer film affects GC electrode electrochemical response. The biggest difference in electrochemical behaviour on the polythiophene-[7]helicene modified electrode in comparison to unmodified electrode shows dopamine. From the comparison of covered and uncovered electrode with polythiophene-[7]helicene it results that this property is caused by polythiophene part of polymer.

At the end of this work a possibility of polymer layer use on GC electrode as an amperometric sensor for dopamine is tested. It was found that dopamine may be determined at working potential of 0,15 V vs. Ag/AgCl in the range of 0-220 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ with good linearity ($R^2 = 0,987$).

7 Seznam použité literatury

- [1] J. Wang. Analytical electrochemistry. 3rd ed. Hoboken, N. J.: Wiley-VCH (2006).
- [2] D. A. Skoog, F. Holler, S. R. Crouch. Principles of instrumental analysis. 6th ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole (2007).
- [3] R. G. Compton, C. E. Banks. Understanding voltammetry. 2nd ed. London: Imperial college press (2011).
- [4] D. S. Hage, J. D. Carr. Analytical chemistry and quantitative analysis. Boston: Prentice Hall (2011).
- [5] D. K. Gosser. Cyclic voltammetry: Simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: Wiley-VCH (1993).
- [6] J. Koryta, J. Dvořák. Principles of electrochemistry. 1st ed. New York: Wiley (1987).
- [7] I. A. Arkoub, H. Randriamahazaka, J. Nigretto. Effect of surface activation on charge and mass transfer rates of the hexacyanoferrate(III)/(II) redox probe at fibrinogen-modified carbon paste electrodes *Anal. Chim. Acta* 340 (1-3) (1997) 99-108.
- [8] F. Marken, R. G. Compton. Sonoelectrochemically modified electrodes: ultrasound assisted electrode cleaning, conditioning, and product trapping in 1-octanol/water emulsion systems. *Electrochim. Acta* 43 (14-15) (1998) 2157-2165.
- [9] T. J. Self, F. Crespi. Electron microscopic and voltammetric analysis of carbon fibre electrode pretreatments. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 3 (6) (1992) 418-425.
- [10] Y. Matsuo, Y. Sugie. Preparation, structure and electrochemical property of pyrolytic carbon from graphite oxide: ultrasound assisted electrode cleaning, conditioning, and product trapping in 1-octanol/water emulsion systems. *Carbon* 36 (3) (1998) 301-303.
- [11] R. Moy. Simplified technique for the preparation of glassy carbon electrodes. *The Analyst* 111 (8) (1986) 883- 885.
- [12] A. K. Rao, S. E. Creager. Preparation and characterization of superporous agarose-reticulated vitreous carbon electrodes as platforms for electrochemical bioassays. *Anal. Chim. Acta* 622 (1-2) (2008) 1-10.
- [13] P. Skládal. Biosenzory. Brno: Masarykova univerzita (2002).
- [14] K. Izutsu. Electrochemistry in nonaqueous solutions. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH (2009).
- [15] E. Schab-balcerzak. Electropolymerization. Rijeka: InTech (2011).
- [16] K. Izutsu. Handbook of electrochemistry. 1st ed. Amsterdam: Elsevier (2007).

- [17] J. Vidal, E. Garcia-ruiz, J. Castillo. Recent Advances in Electropolymerized Conducting Polymers in Amperometric Biosensors. *Microchim. Acta* 143 (2-3) (2003) 93-111.
- [18] G. Bidan. Electroconducting conjugated polymers: New sensitive matrices to build up chemical or electrochemical sensors. A review. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 6 (1-3) (1992) 45-56.
- [19] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas. Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole. *Electrochim. Acta* 51(27) (2006) 6025-6037.
- [20] M. Ates, A. S. Sarac. Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications. *Prog. Org. Coat.* 66 (4) (2009) 337-358.
- [21] E. Bazzaoui, S. Aeiyaeh, P. C. Lacaze. Low potential electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid. *J. Electroanal. Chem.* 364 (1-2) (1994) 63-69.
- [22] O. Surucu, G. Bolat, S. Abaci. Electropolymerization of thiophene on gold nanoparticle modified electrode in aqueous media. *J. Electroanal. Chem.* 701 (25) (2013) 20-24.
- [23] S. Dong, W. Zhang. Study on conducting polythiophene electrochemically polymerized in phosphoric acid aqueous solution. *Synth. Met.* 30 (3) (1989) 359-368.
- [24] S. Geetha, D. C. Trivedi. A new route to synthesize high degree polythiophene in a room temperature melt medium. *Synth. Met.* 155 (1) (2005) 232-239.
- [25] X. Li, Y. Li. Electropolymerization of thiophene in acetonitrile with boron trifluoride-ethyl ether as supporting electrolyte. *Synth. Met.* 135-136 (2) (2003) 215-216.
- [26] A. Czerwinski, H. Zimmer, C. V. Pham, H. B. Mark. The Electrochemical Deposition of Conducting Poly(3-Methyl-2,5-Thienylene) Films from Aqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* 132 (11) (1985) 2669-2672.
- [27] N. Sakmeche, E. A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J. C. Lacroix, J. J. Aaron, P. C. Lacaze. Application of sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solution as an organized medium for electropolymerization of thiophene derivatives in water. *Synth. Met.* 84 (1-3) (1997) 191-192.
- [28] M. Can, K. Pekmez, N. Pekmez, A. Yildiz. Electropolymerization of Thiophene with and without Aniline in Acetonitrile. *Turk. J. Chem.* 22 (1) (1998) 47-54.
- [29] M. Can, K. Pekmez, N. Pekmez, A. Yildiz. Electropolymerization of acetonitrile solutions containing aniline and thiophene. *Synth. Met.* 104 (1) (1999) 9-17.

- [30] X. Wang, G. Shi, Y. Liang. Low potential electropolymerization of thiophene at a copper oxide electrode. *Electrochem. Commun.* 1 (11) (1999) 536-539.
- [31] S. Aeiyaeh, E. Bazzouai, P. Lacaze. Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media. *J. Electroanal. Chem.* 434 (1-2) (1997) 153-162.
- [32] S. Abaci, A. Yildiz. Electropolymerization of thiophene and 3-methylthiophene on PbO₂ electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 569 (2) (2004) 161-168.
- [33] T. Doi, K. Takeda, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi. Surface modification of graphitized carbonaceous materials by electropolymerization of thiophene and their effects on electrochemical properties. *Carbon.* 43 (11) (2005) 2352-2357.
- [34] S. J. Higgins. Conjugated polymers incorporating pendant functional groups- synthesis and characterisation. *Chem. Soc. Rev.* 26 (4) (1997) 247.
- [35] E. Hao, B. Fabre, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente. Syntheses and Electropolymerization of Carboranyl-Functionalized Pyrroles and Thiophenes. *Chem. Mater.* 19 (25) (2007) 6195-6205.
- [36] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.* 49 (18) (1986) 1210.
- [37] J. Roncali. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* 92 (4) (1992) 711-738.
- [38] Z. Bao, A. J. Lovinger. Soluble Regioregular Polythiophene Derivatives as Semiconducting Materials for Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* 11 (9) (1999) 2607-2612.
- [39] M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, I. McCulloch. Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3- b]thiophene. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (4) (2005) 1078-1079.
- [40] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner. Structurally Ordered Polythiophene Nanoparticles for High-Performance Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* (17) (9) (2005) 1141-1144.
- [41] P. Schilinsky, CH. Waldauf, CH. J. Brabec. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* 81 (20) (2002) 3885.

- [42] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Peterson, M. R. Andersson, O. Inganäs. High Quantum Efficiency Polythiophene /C60 Photodiodes. *Adv. Mater.* 10 (10) (1998) 774–777.
- [43] C. Li, G. Shi, G. Xue, S. Jin, B. Yu, S. Yang. High-quality polythiophene films prepared by electropolymerization of thiophene in BF₃-ethyl ether solution. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 33 (16) (1999) 2199-2203.
- [44] J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, J. M. J. Fréchet. Employing End-Functional Polythiophene To Control the Morphology of Nanocrystal–Polymer Composites in Hybrid Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (21) (2004) 6550-6551.
- [45] CH. Chang, L. Her, J. Hong. Copolymer from electropolymerization of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene and its use as cathode for lithium ion battery: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Electrochim. Acta.* 50 (22) (2005) 4461-4468.
- [46] M. Sebastian, M. Hissler, C. Fave, J. Rault-Berthelot, Ch. Odin, R. Réau. Phosphole-Modified Poly(thiophene)s: Unique Postfunctionalizable Conjugated Polymers That Sense Elemental Chalcogenides. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (37) (2006) 6152-6155.
- [47] K. P. R. Nilsson, O. Inganäs. Chip and solution detection of DNA hybridization using a luminescent zwitterionic polythiophene derivative. *Nat. Mater.* 2 (6) (2003) 419-424.
- [48] Ch. Li, M. Numata, M. Takeuchi, S. Shinkai. A Sensitive Colorimetric and Fluorescent Probe Based on a Polythiophene Derivative for the Detection of ATP. *Angew. Chem.* 117 (39) (2005) 6529 –6532.
- [49] A. Malinauskas, R. Garjonyté, R. Manžeikienė, I. Jurevičiūtė. Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. *Talanta.* 64 (1) (2004) 121-129.
- [50] Y. Shen, Ch. Chen. Helicenes: Synthesis and Applications. *Chem. Rev.* 112 (3) (2012) 1463-1535.
- [51] Y. Yang, R. C. Da Costa, M. J. Fuchter, A. J. Campbell. Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor: 4,3-b']dithiophene and trithia[5]helicene end-capped with electron-rich or electron-deficient aryl substituents. *Nature Photon.* 7 (8) (2013) 634-638.

- [52] J. Chen. [5]-helicene and dibenzofluorene materials for use in organic light emitting devices [patent]. US. Grant, US6686065 B2. Uděleno 3. února 2004. Zapsáno 12. prosince 2001.
- [53] Y. Hu, B. Wex, M. W. Perkovic, D. C. Neckers. Tunable blue-emitting fluorophores—benzo[1,2-b: 4,3-b']dithiophene and trithia[5]helicene end-capped with electron-rich or electron-deficient aryl substituents. *Tetrahedron*. 64 (9) (2008) 2251-2258.
- [54] A. Cavazzini, L. Pasti, A. Massi, N. Marchetti, F. Dondi. Recent applications in chiral high performance liquid chromatography: A review. *Anal. Chim. Acta*. 706 (2) (2011) 205-222.
- [55] A. Rajca, M. Miyasaka, M. Pink, H. Wang, S. Rajca. Helically Annelated and Cross-Conjugated Oligothiophenes: Asymmetric Synthesis, Resolution, and Characterization of a Carbon–Sulfur [7]Helicene. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (46) (2004) 15211-15222.
- [56] K. E. S. Phillips, T. J. Katz, S. Jockusch, A. J. Lovinger, N. J. Turro. Synthesis and Properties of an Aggregating Heterocyclic Helicene: Asymmetric Synthesis, Resolution, and Characterization of a Carbon–Sulfur [7]Helicene. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (48) 2001) 11899-11907.
- [57] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, Š. Vyskočil, D. Šaman. Transition Metal Catalysed Synthesis of Tetrahydro Derivatives of [5]-, [6]- and [7]Helicene. *Tetrahedron Lett.* 40 (10) (1999) 1993-1996.
- [58] F. Teplý, I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, D. Šaman, L. Rulíšek, P. Fiedler. Synthesis of [5]-, [6]-, and [7]Helicene via Ni(0)- or Co(I)-Catalyzed Isomerization of Aromatic cis, cis-Dienetriynes. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (31) (2002) 9175-9180.
- [59] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y. Chen. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. New developments in photon and materials research. J. I. Jang. Nova Science Publishers (2013).
- [60] P. K. Chu, L. Li. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Mater. Chem. Phys.* 96 (2-3) (2006) 253-277.
- [61] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* 80 (1) (1996) 440.
- [62] G. Shi, J. Xu, M. Fu, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva. Raman Spectroscopic and Electrochemical Studies on the Doping Level Changes of Polythiophene Films

- during Their Electrochemical Growth Processes. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2) (2002) 288-292.
- [63] F. Chen, G. Shi, J. Zhang, M. Fu. Raman spectroscopic studies on the structural changes of electrosynthesized polythiophene films during the heating and cooling processes. *Thin Solid Films.* 424 (2) (2003) 283-290.
- [64] N. Sekioka, D. Kato, A. Ueda, T. Kamata, R. Kurita, S. Umemura, S. Hirono, O. Niwa. Controllable electrode activities of nano-carbon films while maintaining surface flatness by electrochemical pretreatment. *Carbon.* 46 (14) (2008) 1918-1926.
- [65] R. A. Medeiros, A. Benchick, R. C. Rocha-filho, O. fatibello-filho, B. Saidani, C. Debiemme-chouvy, C. Deslouis. Simultaneous detection of ascorbic acid and dopamine with electrochemically pretreated carbon nitride electrodes: Comparison with boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. Commun.* 24 (2012) 61-64.