

Załącznik 2

I

dr inż. Tomasz Rębiś

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

AUTOREFERAT

**Modyfikacja elektrod materiałami elektroaktywnymi o właściwościach redoks
do zastosowań w detekcji elektrochemicznej**

Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Poznań 2023

1. Imię i nazwisko:

Tomasz Rębiś

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

doktor nauk chemicznych w dziedzinie Nauki Chemiczne, dyscyplina Technologia Chemiczna, Politechnika Poznańska (03.2015), Wydział Technologii Chemicznej, promotor dr hab. inż. Grzegorz Milczarek prof. PP, Tytuł pracy: „*Elektroaktywne kompozyty z udziałem lignosulfonianów*”

magister (06.2010) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, kierunek Technologia Chemiczna, specjalność: Elektrochemia Techniczna, promotor: dr hab. inż. Grzegorz Milczarek prof. PP, Tytuł pracy: „*Wytwarzanie i aktywacja mikroelektrod z włókien węglowych*”

inżynier (02.2009) Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, kierunek: Technologia Chemiczna, promotor: dr Tadeusz Leczykiewicz, Tytuł pracy: „*Wpływ dodatków organicznych na przebieg procesu niklowania*”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

Adiunkt 01.10.2017 - obecnie, **Politechnika Poznańska**, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej

Asystent naukowy 01.10.2015 - 01.10.2017, **Politechnika Poznańska**, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej

Inżynier do spraw badań naukowych 01.01.2015 – 30.06.2015 **Uniwersytet w Linköping** w Szwecji, Wydział Chemii, Fizyki i Biologii

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Modyfikacja elektrod materiałami elektroaktywnymi o właściwościach redoks do zastosowań w detekcji elektrochemicznej

4.2. Wykaz powiązanych tematycznie publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl 9 publikacji (**H1-H9**) indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR), powiązanych tematycznie, na który składają się prace badawcze opublikowane w latach 2015 - 2023 (Tabela 1). Byłem autorem korespondencyjnym w **ośmiu publikacjach** stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego. Sumaryczna wartość wskaźnika cytowań *Impact Factor* czasopism, w których opublikowane zostały prace **H1-H9** (zgodnie z rokiem opublikowania) wynosi **49,320** natomiast liczba punktów MNiSW/MEiN wynosi **790**. Ponadto liczba cytowań tych publikacji na dzień 30.08.2023, wg bazy Scopus wynosi **83**. Oświadczenia wszystkich współautorów prac **H1-H9** wraz z wskazaniem merytorycznego wkładu w powstanie każdej pracy zawiera załącznik 5. Publikacje **H1-H9** w są dodane jako załącznik 6.

Tabela 1. Zestawienie danych bibliometrycznych dla publikacji ujętych w osiągnięciu naukowym

Symbol	Dane bibliograficzne	IF ^a	M ^b	Ilość cytowań/Scopus
[H1]	Tomasz Rębiś*, Agnieszka Sobczak, Marcin Wierchowski, Agata Frankiewicz, Artur Teżyk, Grzegorz Milczarek, <i>An approach for electrochemical functionalization of carbon nanotubes/1-amino-9,10-anthraquinone electrode with catechol derivatives for the development of NADH sensors</i> , <i>Electrochimica Acta</i> 260 (2018) 703–715	5,383	40	13

[H2]	Tomasz Rębiś* , Maria Kuznowicz, Artur Jędrzak, Grzegorz Milczarek, Teofil Jesionowski, <i>Design and fabrication of low potential NADH-sensor based on poly(caffeic acid)@multi-walled carbon nanotubes</i> , <i>Electrochimica Acta</i> 386 (2021) 138384	6,901	100	10
[H3]	Tomasz Rębiś* , Michał Falkowski, Grzegorz Milczarek, Tomasz Gośliński, <i>Electrocatalytic NADH Sensing using Electrodes Modified with 2-[2-(4-Nitrophenoxy)ethoxy]ethylthio-Substituted Porphyrazine/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrids</i> , <i>ChemElectroChem</i> 2020, 7, 2838–2850	4,590	100	11
[H4]	Amanda Leda, Tomasz Rębiś* , Robert Frankowski, Teofil Jesionowski, Grzegorz Milczarek <i>Electrochemical generation of 1-amino-pyrene-4,5,9,10 tetrol on the MWCNT surface for low potential electrocatalytic NADH oxidation</i> , <i>Electrochimica Acta</i> 463 (2023) 142822	6,600	100	0
[H5]	Tomasz Rębiś* , Michał Falkowski, Michał Kryjewski, Lukasz Popenda, Lukasz Sobotta, Stefan Jurga, Michał P. Marszall, Jadwiga Mielcarek, Grzegorz Milczarek, Tomasz Goslinski, <i>Single-walled carbon nanotube/sulfanyl porphyrazine hybrids deposited on glassy carbon electrode for sensitive determination of nitrites</i> , <i>Dyes and Pigments</i> 171 (2019) 107660	4,613	100	10
[H6]	Tomasz Rębiś* , Michał Niemczak, Patrycja Płócienniczak, Juliusz Pernak, Grzegorz Milczarek, <i>Voltammetric sensor based on long alkyl chain tetraalkylammonium ionic liquids comprising ascorbate anion for determination of nitrite</i> , <i>Microchimica Acta</i> (2021) 188:54	5,833	140	6
[H7]	Tomasz Rębiś , Sebastian Lijewski, Joanna Nowicka, Łukasz Popenda, Łukasz Sobotta, Stefan Jurga, Jadwiga Mielcarek, Grzegorz Milczarek, Tomasz Gośliński*, <i>Electrochemical properties of metallated porphyrazines possessing isophthaloxybutylsulfanyl substituents: Application in the electrocatalytic oxidation of hydrazine</i> , <i>Electrochimica Acta</i> 168 (2015) 216–224	4,803	40	22

[H8]	Patrycja Płócienniczak, Tomasz Rębiś* , Marek Nowicki, 4,598; Grzegorz Milczarek*, <i>A green approach for hybrid material preparation based on carbon nanotubes/lignosulfonate decorated with silver nanostructures for electrocatalytic sensing of H₂O₂</i> , Journal of Electroanalytical Chemistry 880 (2021) 114896	70	8
-------------	---	----	---

^a – Impact Factor z roku wydania

^b – punkty MNiSW/MEiN z roku wydania

4.3. Omówienie osiągnięcia naukowego

Cel pracy

Celem niniejszej pracy było projektowanie nowych elektroaktywnych materiałów elektrodowych i opracowanie efektywnych metod modyfikacji elektrod do zastosowań w detekcji elektrochemicznej.

W ostatnich latach odnotowuje się wzrost zainteresowania badaniami zmierzającymi do opracowania nowych materiałów elektrodowych. Prace te mają służyć uzyskaniu selektywnych i czułych sensorów elektrochemicznych do detekcji i ilościowego oznaczania wielu związków chemicznych, pełniących istotną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu lub stanowiących zanieczyszczenie środowiska [1,2]. Wykorzystanie nanomateriałów w sensorach chemicznych i biosensorach stało się innowacją o dużym znaczeniu, w związku z połączeniem najnowszych odkryć chemii materiałowej i elektrochemii, prowadząc w efekcie do znacznej poprawy wydajności tych urządzeń. Jednakże w przypadku wykrywania analitów przy bardzo niskich stężeniach, ich skuteczność nadal nie jest zadowalająca. W związku z tym w dziedzinie wiedzy w której prowadzono badania w ramach przedmiotowego Osiągnięcia nadal pozostaje wiele miejsca do odkryć i badań prowadzących do dalszych modyfikacji i ulepszeń [3].

Do konstrukcji (modyfikacji) elektrod wykorzystać można wiele materiałów o różnej charakterystyce fizykochemicznej. Mogą być to materiały bardzo dobrze przewodzące, ale również półprzewodnikowe. Znane jest również stosowanie materiałów bardzo słabo przewodzących prąd, a pełniących jedynie rolę selektywnej membrany [4,5]. Dobrym przykładem selektywnej membrany jest polieugenol wykorzystywany w amperometrycznych sensorach tlenu azotu [6]. Ponadto, stosowane materiały mogą być wysoce porowate, lub też charakteryzować się niewielką szorstkością. Wśród porowatych materiałów wyróżnić należy

nanomateriały węglowe, a w szczególności jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe, a także szereg materiałów z udziałem warstw grafenowych. Co więcej, elektrody można modyfikować bardzo cienkimi warstwami (monowarstwy rzędu kilku nanometrów) oraz strukturami grubszymi, wielowarstwowymi rzędu kilku mikrometrów. Bardzo cienkie warstwy (monowarstwy) tworzy się najczęściej wykorzystując złoto jako podłoże elektrody. Modyfikacje powierzchni złota wykonuje się natomiast stosując tiole, najczęściej posiadające długie łańcuchy alkilowe [7]. Dobrym sposobem wytworzenia kilkuwarstwowego modyfikatora jest technika *layer-by-layer*, która stała się jedną z dominujących metod modyfikacji powierzchni do celów elektrochemicznych [8].

Znanych jest mnóstwo sposobów modyfikacji powierzchni elektrod w celu poprawy ich właściwości elektrochemicznych. Pod określeniem „właściwości elektrochemiczne” kryć się może zarówno poprawa selektywności, czułości elektrody, zakresu liniowości, a także poprawa zdolności elektrokatalitycznych, czyli polepszenie kinetyki wymiany elektronów na granicy faz elektroda/elektrolit. Każda z tych metod posiada swoje niepowtarzalne zalety, jak i wady, które ograniczają dalszą komercjalizację. Tematyka ta rozwijana jest od co najmniej kilku już dekad i wciąż cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem.

Wykorzystywanych jest również wiele różnych sposobów detekcji analitów na powierzchni elektrody. Bardzo często wykorzystuje się przebieg reakcji redoks, który generuje sygnał prądowy. Utlenienie, bądź redukcja analitu na powierzchni elektrody charakteryzuje się często powolną kinetyką wymiany elektronów na powierzchni. Skutkuje to koniecznością stosowania sporego nadpotencjału, aby móc zaobserwować przebieg reakcji redoks. To z kolei niestety prowadzi do wielu komplikacji. Są one związane z tym, że przy wysokich nadpotencjałach wydzielaniu ulec może wiele różnych substancji, co skutkuje spadkiem selektywności elektrody. W celu rozwiązania tego problemu można wytworzyć elektrody modyfikowane, zawierające na powierzchni katalizatory wymiany ładunku. Zastosowanie katalizatorów umożliwi obniżenie nadpotencjału wydzielania analitu, a tym samym bardzo często poprawia selektywność i czułość elektrody. Elektrody katalizujące reakcje redoks zwróciły moje szczególne zainteresowanie. Nowe materiały elektrodowe z właściwościami katalitycznymi były głównym tematem prac **H1-H5**, **H7-H8** oraz **H9** (katalizator enzymatyczny). W pracy **H6** natomiast materiał elektrodowy nie miał właściwości elektrokatalitycznych. Wykazywał on jednakże właściwości zatężające analit na powierzchni. Największa grupa publikacji (**H1-H4**) poświęcona została modyfikacjom elektrod warstwami wykazującymi właściwości elektrokatalityczne w reakcji utleniania dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego (NADH).

Efekt katalityczny występujący na powierzchni elektrody przedstawić można na przykładzie utleniania NADH. Jest to istotny, biologicznie aktywny związek będący odpowiedzialny za transport elektronów w komórkach żywych organizmów. W ujęciu elektrochemicznym, NADH pełni funkcję nośnika elektronów, który bierze udział w reakcjach redoks zachodzących wewnątrz mitochondriów, generując energię niezbędną do syntezy ATP. Po oddaniu elektronów, NADH powraca do formy NAD^+ , która może być ponownie zredukowana podczas reakcji redoks w cyklu Krebsa i innych szlakach metabolicznych. Co więcej, NADH jest kofaktorem ponad 300 enzymów z rodziny dehydrogenaz [9,10]. Wiele poprzednich badań dowiodło, że utlenienie NADH katalizują związki o aktywności redoks, będące akceptorami protonów i elektronów, przeważnie charakteryzujące się mechanizmem elektrodowym polegającym na odwracalnej wymianie dwóch protonów i dwóch elektronów ($2\text{H}^+/2\text{e}^-$). Do tej grupy zaliczyć można chinony, iminochinony, fenotiazyny, fenazyny [9,11–13].

Moje zainteresowanie naukowe zostało ukierunkowane na grupy chinonowe i iminochinonowe. W czterech pracach załączonych do niniejszego Osiągnięcia zająłem się tymi grupami związków (**H1-H4**).

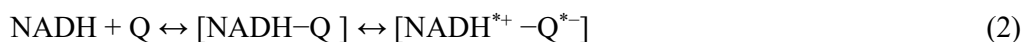
Reakcję utlenienia NADH na powierzchni elektrody aktywnej redoks można opisać następującym mechanizmem [9]:

(i) na skutek przyłożonego do elektrody dodatniego potencjału, unieruchomiony na elektrodzie katalizator jest utleniany do katalitycznie aktywnej formy:



gdzie QH_2 i Q to odpowiednio zredukowane i utlenione grupy funkcyjne katalizatora, na przykład związku zawierającego grupy chinonowe.

(ii) jednocześnie NADH dyfunduje w kierunku powierzchni elektrody i początkowo pomiędzy NADH a utlenionym mediatorem Q powstaje kompleks przeniesienia ładunku. Następnie rodnik kationowy $[\text{NADH}^{*\+}\text{-Q}^{*-}]$ powstaje poprzez oddanie jednego elektronu do mediatora:

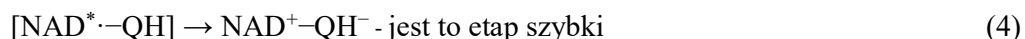


- jest to etap ograniczający szybkość procesu.

(iii) w kolejnym etapie następuje przeniesienie protonu kwasowego do mediatora w obrębie kompleksu, w wyniku czego powstaje rodnik NAD^* :



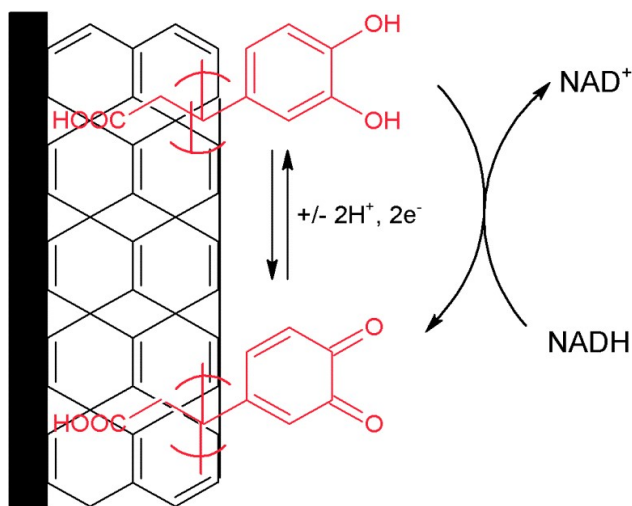
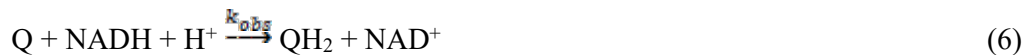
(iv) rodnik NAD^* w kompleksie jest natychmiast utleniany do NAD^+ :



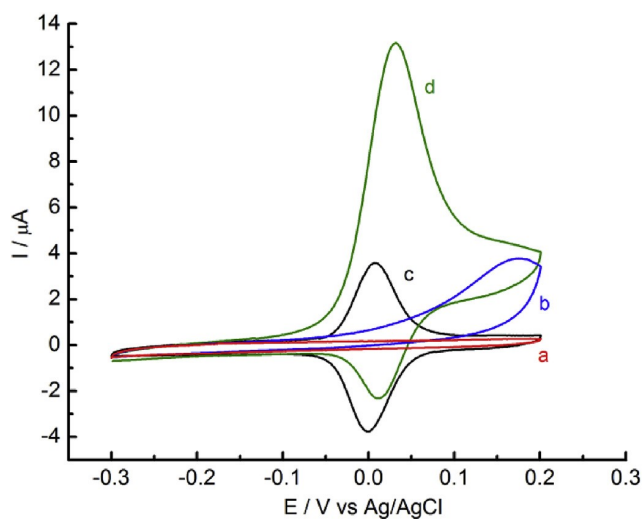
W środowisku kwasowym chinony ulegają protonowaniu:



Całkowity proces katalicznego utleniania NADH na elektrodzie zawierającej chinony może być opisany:



Schemat 1. Katalityczne utlenienie NADH na powierzchni elektrody modyfikowanej MWCNT i katalizatorem zawierającym grupy chinonowe; MWCNT – wielościenna nanorurka węglowa.



Ryc. 1. Voltamperogramy cykliczne zarejestrowane w buforze fosforanowym (pH 7,4): (a,c) brak NADH i (b,d) w obecności 2 mM NADH dla GC/MWCNT/AAQ/CAT (c, d) i dla GC/MWCNT (a, b) [H1]; GC – elektroda węglowa, MWCNT - wielościenna nanorurka węglowa, AAQ - 1-aminoantrachinon.

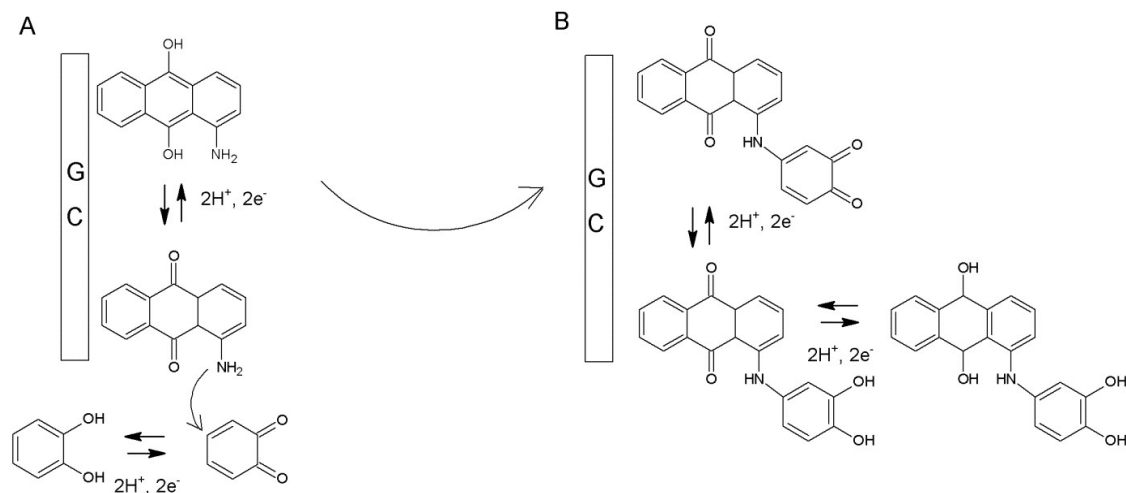
Krótki opis przebiegu heterogennej reakcji katalitycznej utleniania NADH przedstawić można posiłkując się krzywymi voltamperometrii cyklicznej uzyskanymi na elektrodzie modyfikowanej zaprezentowanej w pracy **H1** (Ryc. 1, Schemat 1). Krzywa dla elektrody modyfikowanej, zarejestrowana w elektrolicie podstawowym, wykazuje odwracalne piki redoks przy potencjale formalnym ok. $E^{0'} = 0$ V vs. Ag/AgCl (krzywa czarna, oznaczona jako c). W obecności NADH obserwuje się zdecydowany wzrost anodowego piku utleniania przy potencjale niemalże pokrywającym się z potencjałem $E^{0'}$ (krzywa zielona, oznaczona jako d) katalizatora. Kształt tej krzywej jest typowy dla nieodwracalnej reakcji elektrodowej. Podczas skanu katodowego charakterystyczne jest obniżenie piku katodowego katalizatora, świadczące o wymianie elektronów pomiędzy utlenioną formą katalizatora i NADH, które jest reduktorem.

Efektywne katalizatory utleniania NADH uzyskać można poprzez zastosowanie węglowych nanomateriałów przewodzących, takich jak wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT). W kilku poprzednich pracach wykazano właściwości katalityczne nanorurek [14]. W tym miejscu warto wspomnieć, że bardzo dobre właściwości elektrokatalityczne nanorurek węglowych mogą wynikać nie tylko z ich unikalnej struktury, ale również z obecności zanieczyszczeń metalami z grup przejściowych, które wykorzystywane są podczas ich syntezy [15]. Modyfikacja powierzchni MWCNT warstwami aktywnymi redoks w sposób niekowalencyjny stanowiła jedno z moich zainteresowań naukowych. Takie podejście pozwala zachować elektronową strukturę MWCNT, a bardzo często w połączeniu z modyfikatorem uzyskać można efekty synergii. W czterech publikacjach, w których jestem współautorem zająłem się projektowaniem elektrod do efektywnego utlenienia i detekcji NADH. W pracach tych jako materiał przewodzący zastosowałem wielościenne nanorurki węglowe - MWCNT [**H1**, **H2**, **H4**] lub jednościenne nanorurki węglowe - SWCNT [**H3**]. W trzech z tych prac rolę katalizatorów pełniły pary redoks chinon/hydrochinon. Używając zwyczajowej formy chinon/hydrochinon lub skrótu Q/QH₂ mam na myśli pochodne 1,2-dihydroksybenzenu. Natomiast w jednej pracy katalizatorem były uprzednio wygenerowane grupy o-aminochinon/o-iminochinon. Istotną częścią tych artykułów, poza wynikami typowo elektroanalitycznymi, były interesujące przemiany elektrodowe, których mechanizm był również analizowany.

W publikacji [**H1**] dokonałem modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych 1-aminoantrachinonem (1-AAQ). 1-AAQ jest interesującym związkiem z punktu widzenia chemicznego, jak i elektrochemicznego. Zawiera chemicznie aktywną grupę aminową, elektroaktywną grupę chinonową oraz posiada rozbudowaną strukturę aromatyczną.

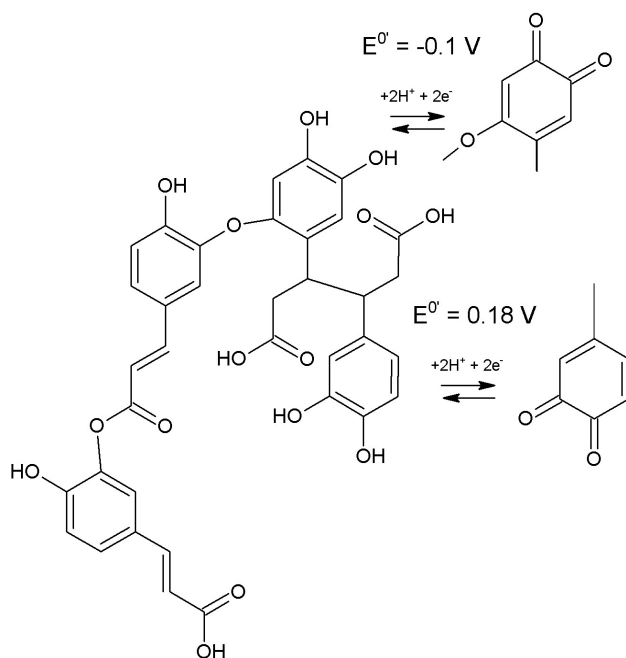
Wytworzenie tego materiału, będącego prekursorem do dalszych modyfikacji, polegało na zaadsorbowaniu 1-AAQ na powierzchni MWCNT. Dzięki aromatycznej strukturze, 1-AAQ posiada duże powinowactwo do materiałów węglowych. Pokrycie powierzchni MWCNT związkiem 1-AAQ możliwe jest wskutek niekowalencyjnych oddziaływań warstwowych za sprawą obecności orbitali sp^2 . W literaturze anglojęzycznej ten rodzaj oddziaływań najczęściej określa się jako π - π *stacking*.

Do ważnego osiągnięcia w pracy [H1] zaliczyć można wykorzystanie elektrochemicznie indukowanej reakcji addycji typu Michaela w celu immobilizacji trzech związków zawierających grupy chinonowe: katecholu, 3-metylokatecholu i 3-metoksykatecholu. Przebieg powierzchniowej reakcji addycji Michaela z udziałem 1-AAQ i katecholu zaprezentowany został na Schemacie 2. Tym samym, wstępna modyfikacja MWCNT związkiem 1-AAQ otworzyła nowe możliwości do wprowadzania na powierzchnię elektrody dodatkowych grup funkcyjnych o charakterystyce elektrofilowej. Podejście to umożliwiło wytworzenie elektrod zawierających katalizatory o różnych potencjałach formalnych pary redoks chinon/hydrochinon. Elektroda zawierająca 3-metoksykatechol charakteryzowała się najniższym potencjałem E^0 pary Q/QH₂, co zostało przypisane najwyższym zdolnościom elektrodonrowym tego związku (grupa metoksy jest donorem elektronów do pierścienia aromatycznego). W badaniach tych wykazałem wpływ podstawnika do grupy katecholowej (-CH₃, -OCH₃) na właściwości katalityczne w kierunku utleniania NADH. Okazało się, że najlepszą czułością charakteryzowała się elektroda z przyłączonym 3-metoksykatecholem.



Schemat 2. (A) Elektrochemicznie indukowana reakcja addycji Michaela na materiale elektrodowym 1-AAQ/MWCNT w obecności katecholu. (B) przemiany elektrochemiczne zachodzące na elektrodzie po reakcji [H1]; GC – elektroda węglowa, MWCNT - wielościenna nanorurka węglowa, AAQ - 1-aminoantrachinon.

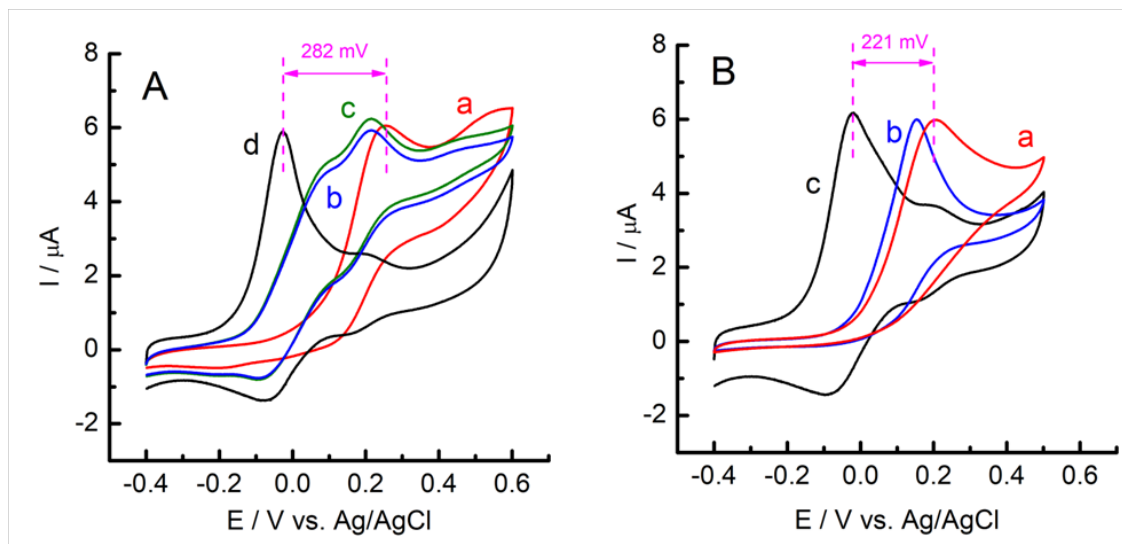
Innym interesującym materiałem, który wykazywał bardzo dobre właściwości katalizujące utlenienie NADH były MWCNT modyfikowane poli-(kwasem kawowym) (PCA). W pracy [H2] przedstawiono nowatorską i nieskomplikowaną strategię wytwarzania wydajnego materiału elektrodowego na bazie PCA. Chemiczną polimeryzację kwasu kawowego przeprowadzono na powierzchni MWCNT. Obecność PCA na powierzchni MWCNT potwierdzono z użyciem obrazowania mikroskopowego TEM i AFM. Ponadto, w oparciu o pomiary metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) oszacowano zawartość PCA na MWCNT na poziomie 8%. W efekcie, uzyskane nanostruktury PCA@MWCNT zastosowano jako modyfikator elektrody z węgla szklanego (GC). Dla materiału PCA@MWCNT opracowałem koncepcję badań elektrochemicznych, przede wszystkim pod kątem określenia zachodzących przemian elektrodowych, ale również pod kątem zbadania właściwości elektrokatalitycznych. Elektroda GC/PCA@MWCNT wykazywała dwie pary adsorpcyjnych pików redoks przy potencjałach formalnych $E^{0'} = -0.10$ V i 0.18 V. Obecność dwóch par pików sugerowała występowanie w materiale dwóch rodzajów grup chinonowych. Pierwszą parę (pik przy $E^{0'} = 0.18$ V) przypisano grupom chinonowym typowym dla kwasu kawowego. Natomiast druga para (pik przy $E^{0'} = -0.10$ V) pochodziła od grup chinonowych z przyłączonym podstawnikiem elektronodonorowym. Hipotetyczną strukturę PCA wytworzoną w trakcie polimeryzacji na MWCNT przedstawiono na Schemacie 3.



Schemat 3. Hipotetyczna struktura chemiczna poli(kwasu kawowego) wraz z możliwymi przemianami redoks zachodzącymi na elektrodzie GC/PCA_{24h}@MWCNT [H2].

Wskutek zwiększania czasu polimeryzacji od 10 do 48 godz. zaobserwowano ciekawe zjawisko zwiększania się sygnałów redoks przy $E^0 = -0.10 \text{ V}$ z jednoczesnym zmniejszeniem sygnałów pochodzących od wolnych grup chinonowych ($E^0 = 0.18 \text{ V}$). Spowodowane to było stopniowym zwiększaniem usieciowania PCA i tworzeniem się coraz większej liczby grup chinonowych podstawionych tlenem (podstawnik elektronodonorowy). Efekt ten okazał się bardzo pożądany, gdyż odwracalne sygnały redoks przy potencjale niższym lub bliskim 0 V vs. Ag/AgCl w pH 7,4 są niezbędne do katalitycznego utlenienia NADH z niskim nadnapięciem. Badania materiału PCA@MWCNT pozwoliły na ustalenie optymalnego czasu polimeryzacji. Materiał uzyskany po 24 godz. polimeryzacji PCA_{24h}@MWCNT charakteryzował się najlepszymi właściwościami elektrokatalitycznymi do utleniania NADH (Ryc. 2 A). Elektrotlenianie NADH na elektrodzie GC/PCA_{24h}@MWNT zachodziło przy niższym potencjale niż wcześniej opisywane utlenienie NADH na elektrodzie z elektropolimeryzowanym PCA na powierzchni MWCNT (wykres porównawczy przedstawiony na Ryc 2. B, krzywa a). Co więcej, elektroda GC/PCA_{24h}@MWNT wykazywała lepsze właściwości niż elektroda z zaadsorbowanym kwasem kawowym na MWCNT (Ryc 2 B, krzywa b). Ważnym osiągnięciem opisanym w tej pracy była możliwość projektowania materiału elektrodowego, który wykazywał silny efekt katalityczny przy relatywnie niskim potencjale.

Opracowano metodę amperometryczną do oznaczania NADH na podstawie jego elektrokatalicznego utleniania z czułością $85,7 \mu\text{A mM cm}^{-2}$ i granicą wykrywalności (LOD = $0,12 \mu\text{M}$). Zaletą uzyskanego czujnika były wysoka aktywność elektrokatalityczna i wysoka czułość. PCA@MWCNT wykazuje doskonałą odpowiedź woltamperometryczną i amperometryczną na utlenianie NADH i może być stosowany do oznaczania NADH z dobrą selektywnością i czułością.



Ryc. 2. (A) Woltamperogramy cykliczne dla GC/PCA_{10h}@MWCNT, (a), GC/PCA_{12h}@MWCNT (b), GC/PCA_{16h}@MWCNT (c) and GC/PCA_{24h}@MWCNT (d) zarejestrowane w buforze fosforanowym (pH = 7.4) w obecności 2 mM NADH. (B) Woltamperogramy cykliczne dla GC/EPCA@MWCNT (a), GC/CA_{ads}@MWCNT (b) i GC/PCA_{24h}@MWCNT (c) w obecności 2 mM NADH [H₂]; GC – elektroda węglowa, MWCNT - wielościenna nanorurka węglowa, PCA - poli-(kwas kawowy).

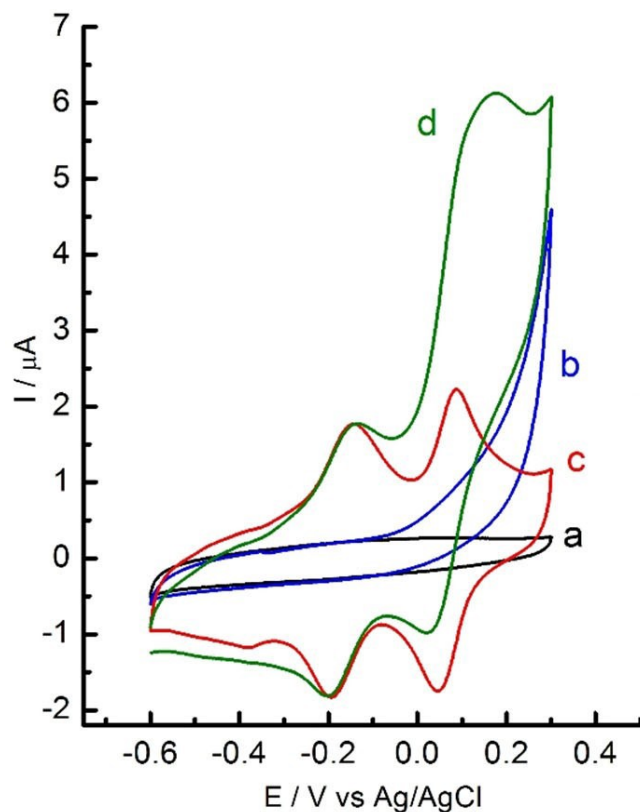
Związki makrocykliczne, takie jak porfiryny, ftalocyjaniny czy porfirazyny, są uważane za dobre modyfikatory nanorurek węglowych ze względu na ich aromatyczną strukturę (dobre właściwości adsorpcyjne) oraz ich szeroką możliwość funkcjonalizowania na drodze syntezy chemicznej. Niekowalencyjne (adsorpcyjne) połączenie nanorurek z makrocyklem jest nieinwazyjną metodą, która pozwala na wprowadzenie na ich powierzchnię katalizatora z jednoczesnym zachowaniem hybrydyzacji sp^2 , a tym samym utrzymaniem doskonałego przewodnictwa nanorurek węglowych [16,17]. W związku z tym hybrydowe nanomateriały oparte na nanorurkach węglowych i makrocyklach były wcześniej stosowane w elektroanalizie do oznaczania wielu związków, takich jak kwas askorbinowy [18], L-cysteina [16] czy nadtlenuk wodoru [19,20]. Szczególnie interesujące są według mnie

związki makrocykliczne zawierające podstawniki, które wykazują aktywność elektrochemiczną.

W pracy [H3] przedstawiłem właściwości elektrochemiczne modyfikowanej elektrody składającej się z jednościennych nanorurek węglowych - SWCNT pokrytych nową porfirazyną z grupami 2-[2-(4-nitrofenoksy)etoksy]etylotiolowymi (SWCNT/PzNO₂). W publikacji tej zaproponowałem koncepcję badań i wykonałem wszystkie pomiary elektrochemiczne. Dokonując pomiarów woltamperometrycznych wykazałem, że mechanizm elektrodowy jest bardziej złożony w warunkach elektrolitu kwasowego niż w buforze o pH = 7,4, co stanowiło istotne odkrycie. W świetle przeprowadzonych badań, grupy nitrowe obecne w podstawnikach znajdujących się w części peryferyjnej porfirazyny mogą być elektrochemicznie zredukowane do odpowiedniej hydroksyloaminy zarówno w elektrolicie kwasowym, jak i obojętnym. Ponowne utlenienie elektrody w elektrolicie obojętnym powoduje typowe przekształcenie grupy hydroksyloaminowej do grupy nitrozowej. Obserwuje się tym samym powstawanie charakterystycznej, odwracalnej pary redoks.

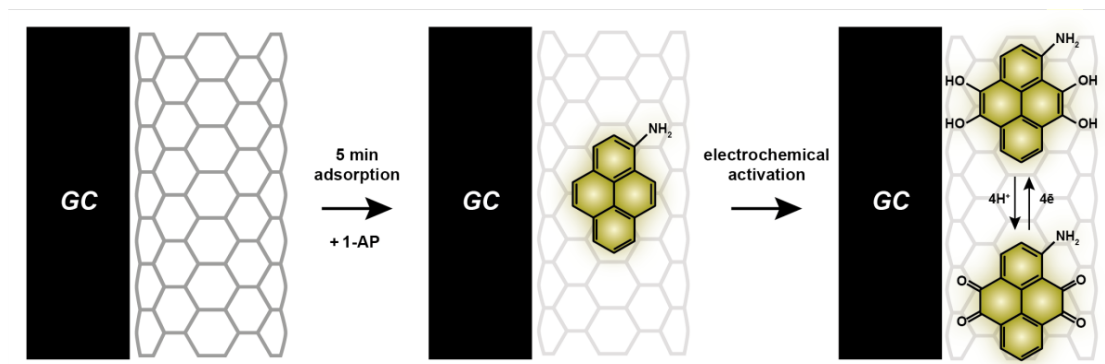
Jednakże, po wstępnej redukcji grup nitrowych PzNO₂ w elektrolicie kwasowym i wytworzeniu pary redoks pochodzącej od grup hydroksyloamina/grupa nitrozowa, zaobserwowano dodatkowy nieodwracalny pik anodowy oraz wytworzenie kolejnej odwracalnej pary pików redoks, gdy polaryzacja elektrody została rozszerzona do 0,8 V vs. Ag/AgCl. Uzyskano tym samym bardzo interesujące wyniki elektrochemiczne. Taki przebieg krzywych rejestrowany był jedynie w środowisku kwasowym. Zaproponowano ścieżkę mechanistyczną obejmującą przegrupowanie Bambergera, na skutek której dochodzi do wytworzenia grup o-aminofenolu/o-iminochinonu, które są z natury bardzo dobrymi katalizatorami NADH.

Wykazano, że proponowany materiał elektrodowy jest wysoce aktywny i czuły w reakcji utleniania NADH przy niskich nadpotencjałach dzięki obecności na powierzchni odwracalnej pary redoks o-iminochinon/o-aminofenolu. Poprawę właściwości elektrokatalitycznych elektrody GC/SWCNT/PzNO₂ względem elektrody GC/SWCNT zaprezentowano na Ryc. 3. Amperometryczne oznaczenie NADH możliwe było przy względnie niskim potencjale 0,15 V vs. Ag/AgCl (bufor o pH 7,4). Nowa elektroda, której budowę oparto o elektrochemicznie aktywowaną nitrową pochodną porfirazyny i SWCNT okazała się bardzo dobrym narzędziem do amperometrycznego oznaczania NADH. Zaprezentowaną koncepcję uważam za sukces naukowy jak i konstrukcyjny.



Ryc. 3. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w buforze fosforanowym ($\text{pH} = 7,4$) dla elektrod GC/SWCNT (a) i GC/SWCNT/PzNO₂ (c) bez dodatku NADH. Krzywe (b) i (d) zarejestrowane zostały na elektrodach GC/SWCNT i GC/SWCNT/PzNO₂ w obecności 1 mM NADH [H3]; GC – elektroda węglowa, SWCNT - jednościenna nanorurka węglowa, PzNO₂ – badana pochodna porfirazyn z grupami nitowymi w podstawnikach peryferyjnych.

Istotnym osiągnięciem przedstawionym w pracy [H4] było relatywnie proste aktywowanie 1-aminopirenu (1-AP) na powierzchni MWCNT oraz wykazanie jego właściwości elektrokatalitycznych pod kątem utleniania NADH. W toku badań pokazano, że 1-AP może być utleniany na powierzchni elektrody zawierającej MWCNT, co prowadzi do podstawienia do grupy pirenowej czterech grup hydroksylowych, a powstały związek 1-amino-piren-4,5,9,10-tetrol (1-APox), wykazuje na woltamperogramach odwracalne piki redoks. Elektrochemiczna aktywacja 1-AP na powierzchni MWCNT została przedstawiona na Schemacie 4. Dzięki zaproponowanej procedurze wytworzono funkcjonalny, elektroaktywny nanomateriał elektrodowy charakteryzujący się szybką kinetyką wymiany elektronów.

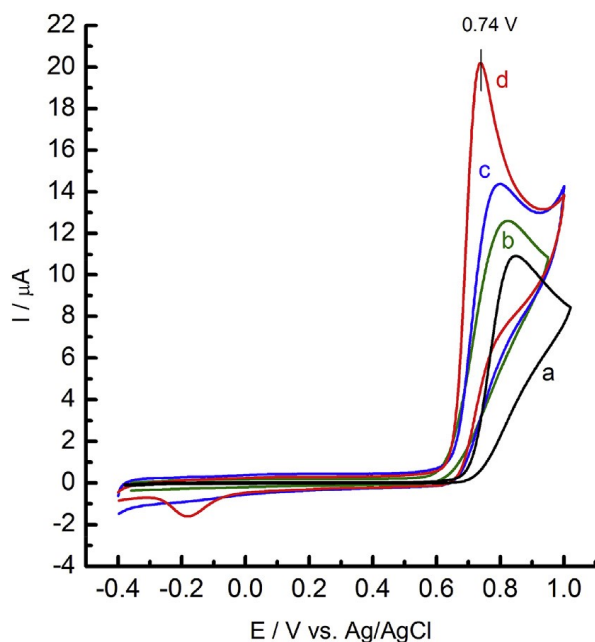


Schemat 4. Elektrochemiczna aktywacja 1-aminopirenu (1-AP) na elektrodzie GC/MWCNT prowadząca do powstania 1-amino-piren-4,5,9,10-tetrolu (1-APox); GC – elektroda węglowa, MWCNT - wielościenna nanorurka węglowa [H4].

Pomimo wielu wcześniejszych badań i zastosowań 1-AP w modyfikacji elektrod, w tym elektrod zawierających MWCNT, bezpośrednie elektrochemiczne utlenienie/aktywacja 1-AP nie zostało przedstawione w literaturze. Tym samym z powodzeniem udało się wykazać niezagospodarowane obszary badawcze. Zaobserwowałem, że 1-AP utleniany jest na elektrodzie GC/MWCNT przy dużo niższym potencjale niż piren, co przypisać można obecności grupy aminowej, która jest donorem elektronów do pierścienia pirenowego. Ponadto, w przeciwieństwie do 1-AP, elektrochemicznie aktywowany piren nie wykazywał znaczących właściwości katalizujących utlenienie NADH. Prosta procedura aktywacji elektrody i bardzo dobra kinetyka wymiany elektronów sprawiają, że zaproponowana elektroda GC/MWCNT/1-APox stanowić może obiecujący materiał do projektowania czujników NADH. Zaprezentowane badania są platformą do dalszych prac nad materiałami aktywnymi z udziałem 1-AP. Koncepcja ta rozwijana jest obecnie przy współpracy z doktorantką WTCH, Panią mgr Amandą Ledą, której jestem promotorem pomocniczym, pod kątem zastosowania 1-AP jako materiału aktywnego do konstrukcji biosensorów na bazie dehydrogenaz.

Prace [H5] i [H6] poświęcone zostały projektowaniu elektrod o polepszonych właściwościach elektroanalitycznych do wykrywania NaNO₂. Sól ta jest przede wszystkim wykorzystywana w przemyśle wędliniarskim, a jej dodatek nadaje mięsu charakterystyczny krwisty kolor co ma służyć poprawie walorów wizualnych produktu. Do detekcji NaNO₂ wykorzystuje się przede wszystkim elektrody zawierające katalizatory reakcji utlenienia NaNO₂ do NaNO₃, w której produktem pośrednim jest NO₂. Bardzo wydajnymi katalizatorami są związki makrocykliczne (ftalocyjaniny, porfiryny lub porfirazyny)

zawierające metale centralne takie jak żelazo, kobalt lub nikiel [21]. W pracy [H5] do modyfikacji elektrody wykorzystano nową niklową pochodną porfirazyny podstawioną ośmioma grupami 2-[2-(3,5-dibutoksykarbonylofenoksy)etoksy]etylosulfanylowymi (Pz). Porfirazyna osadzona została na powierzchni jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT) metodą adsorpcji. W rezultacie uzyskano przewodzący materiał hybrydowy o wysokiej aktywności elektrokatalitycznej związanej z obecnością jonu niklu jako metalu centralnego. Opracowana elektroda wykazywała poprawę kinetyki przenoszenia elektronów utleniania NaNO_2 , przejawiającą się znacznym spadkiem nadpotencjału utleniania NaNO_2 co było sporym osiągnięciem. Woltemperogramy cykliczne zarejestrowane w obecności NaNO_2 zostały pokazane są na Ryc. 4. Jak widać na krzywej d, utlenienie NaNO_2 na elektrodzie GC/SWCNT/Pz przebiega przy niższym potencjale niż kolejno na elektrodach porównawczych: GC, GC/Pz i GC/SWCNT. Świadczy to o silnym efekcie synergii, który uzyskuje się wskutek połączenia materiału SWCNT z Pz. Wyniki woltamperometrii pulsowej różnicowej wykazały, że prąd piku elektrokatalitycznego utleniania azotynów jest proporcjonalny do stężenia azotynów w zakresie 5–200 μM . Nowością w tej pracy było niewątpliwie wykorzystanie porfirazyny o bardzo rozbudowanej strukturze, która wykazywała bardzo dobre powinowactwo do SWCNT. W bardzo prosty sposób uzyskano tym samym stabilny materiał elektrodowy. Zaproponowana elektroda modyfikowana charakteryzowała się niską granicę wykrywalności (1.08 μM), zadowalającą powtarzalnością i prostotą przygotowania. Ponadto proponowana zmodyfikowana elektroda może być zastosowana do analizy azotynów w próbkach rzeczywistych, na przykład w wodzie pitnej, co otwiera możliwości do dalszych badań.



Ryc. 4. Voltamperogramy cykliczne zarejestrowane w buforze fosforanowym ($\text{pH} = 7,4$) dla elektrod GC (a) i GC/Pz (b) GC/SWCNT (c) i GC/SWCNTPz (d) w obecności 1 mM NaNO_2 [H6]; GC – elektroda węglowa, SWCNT - jednościennej nanorurki węglowej, Pz- pochodna porfirazy.

Inny sposób detekcji NaNO_2 (niekatalityczny) zaprezentowano w pracy [H6]. W tym przypadku warstwę modyfikatora elektrody GC stanowiły ciecze jonowe (IL) zawierające kationy o długich łańcuchach alkilowych, takich jak trimetylooktadecylamoniowy i behenylotrimetyloamoniowy. Anion stanowił natomiast askorbinian. Ciecze te zostały zsyntezowane w Instytucie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, w zespole profesora Juliusza Pernaka. Ciecze te nie były wcześniej poddawane badaniom elektrochemicznym. Koncepcja pomiarów elektrochemicznych, której byłem pomysłodawcą, zakładała wykorzystanie oddziaływań elektrostatycznych, które wystąpić mogły pomiędzy zdysocjowaną formą NaNO_2 i dodatnio naładowaną powierzchnią elektrody. Ciecze jonowe naniesiono na elektrodę metodą *drop casting* tworząc cienkie warstwy modyfikujące. W pierwszym etapie przeprowadzono badania z wykorzystaniem dwóch markerów redoks: ujemnie naładowanego heksacyjanożelazianu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ oraz dodatnio naładowanego heksaaminorutenianu $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Badania voltamperometrii cyklicznej wykazały, że piki prądowe uzyskane w obecności $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ na elektrodach modyfikowanych IL są niższe i zdecydowanie bardziej odseparowane niż piki rejestrowane na niemodyfikowanej GC. Potwierdzać to mogło elektrostatyczne odpychanie dodatnio naładowanego markera na powierzchni elektrody. W przypadku voltamperogramów w obecności $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ zaobserwowano z kolei zmniejszenie separacji pików, związane najprawdopodobniej z

akumulacją – elektrostatycznym przyciąganiem ujemnie naładowanego markera na powierzchni elektrody. Ponadto, co było bardzo interesujące, badania woltamperometryczne wykazały, że zachodzą również interakcje elektrostatyczne (przyciąganie) między anionem NO_2^- i kationową formą cieczy jonowej unieruchomionej na powierzchni. Umożliwiło to zateżenie azotynów na powierzchni modyfikowanych elektrod. Zaobserwowano zdecydowanie wyższą odpowiedź prądową utlenienia azotynu na elektrodach modyfikowanych cieczami jonowymi w porównaniu do elektrody niemodyfikowanej. Najwyższe prądy utleniania azotynów były obserwowane przy użyciu elektrody modyfikowanej IL zawierającej kation behenylotrimetyloamoniowy i anion askorbinianowy (GC/C22TMA-ASC). Opracowany czujnik wykazał liniową odpowiedź elektrochemiczną w zakresie 1,0–50 μM , a granica wykrywalności wynosiła 0,1 μM . Elektrody wykazywały dobrą stabilność, odtwarzalność i selektywność. Wyniki opublikowane w pracy [H6] były pierwszym raportem dotyczącym zastosowania długich alkilowych cieczy jonowych w opracowywaniu czujników elektrochemicznych, tym samym zapoczątkowaliśmy nowy obszar badawczy. Ze względu na prosty i szybki sposób przygotowania modyfikatora zaproponowana koncepcja może być wykorzystana do kontroli poziomu azotynów w próbkach rzeczywistych.

Oznaczenie azotynów wykonane w próbkach rzeczywistych (sole peklowe) dało zadowalające wyniki. Zawartość azotynów w badanych próbkach soli peklowanej wahało się od 0,455 do 0,510 % masowych. Przedstawione w artykule [H6] podejście otwiera dalsze możliwości wykorzystania zaprezentowanych cieczy jonowych w elektroanalizie, szczególnie związków o budowie jonowej.

Kolejnym analitem, który zwrócił moją uwagę była hydrazyna. Hydrazyna jest silnym reduktorem, który znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle, szczególnie w produkcji paliwa raketowego, w ogniwach paliwowych, katalizatorach i farmaceutykach. Dlatego wydajne elektrooutlenienie hydrazyny jest bardzo ważnym procesem, przede wszystkim w dziedzinie elektrokatalizy (ogniwa paliwowe). Ponadto, ze względu na toksyczność tego związku, rozwijane są również elektrochemiczne sensory, które są czułe i selektywne na hydrazynę. W pracy [H7] przeprowadziłem badania elektrochemiczne czterech nowych kompleksów porfirazyn z grupami izoftaloksybutylosulfanilowymi. Badania woltamperometryczne wykonałem w elektrolicie organicznym dla kompleksów cynkowego, magnezowego i demetalowanego wykazywały przebieg procesów redoks w obrębie makrocyklu, natomiast kompleks kobaltowy wykazywał zarówno reakcje redoks w obrębie pierścienia, jak i piki związane z aktywnością redoks metalu centralnego. W kolejnym etapie

badania, porfirazyna kobaltowa (w pracy [H7] oznaczona jako 4) została poddana osadzeniu na powierzchni wielościennej nanorurki węglowej - MWCNT w oparciu o proces adsorpcji. Otrzymany nanomateriał hybrydowy został zbadany za pomocą technik elektrochemicznych co pozwoliło na wykazanie jego dobrych zdolności elektrokatalitycznych. Zmodyfikowana elektroda GC/MWCNT/4 wykazywała silne właściwości elektrokatalityczne wobec utleniania hydrazyny. Zaobserwowane wzmocnienie sygnału prądowego przypisać można efektowi synergii między nanorurkami węglowymi a 4. Obserwowano zmniejszenie nadpotencjału oznaczania hydrazyny na elektrodzie GC/MWCNT/4 o około 200 mV w porównaniu z niemodyfikowaną elektrodą GC. W pracy wykazano, że nowy kompleks porfirazyny kobaltowej może być z powodzeniem stosowany jako materiał aktywny do sensorów amperometrycznych służących do oznaczania hydrazyny w buforze fosforanowym w obojętnym pH (pH 7,4). Odpowiedź prądowa amperometryczna była liniowa w szerokim zakresie stężeń od 9 do 300 mM, a czułość i granica wykrywalności wynosiły odpowiednio 237 mA mM⁻¹ cm⁻² i 6 μM. W pracy tej byłem twórcą koncepcji eksperymentów elektrochemicznych oraz wykazałem aplikacyjność uzyskanych połączeń hybrydowych typu porfirazyna/nanorurka węglowa.

W publikacjach [H8] i [H9] zawarto badania ukierunkowane na syntezę nowych trójskładnikowych nanomateriałów elektrodowych zawierających nanorurki węglowe pokryte lignosulfonianem i nanocząstkami srebra [H8] oraz platyny [H9]. Prace te były kontynuacją wieloletnich badań prowadzonych między innymi przeze mnie w zespole prof. Grzegorza Milczarka (Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej Politechniki Poznańskiej), które poświęcone były wykorzystaniu odpadowych lignosulfonianów w elektrochemii. W publikacjach [H8] i [H9] wykorzystano wielofunkcyjne właściwości lignosulfonianu i wytworzono elektrody modyfikowane nanocząstkami Pt i Ag, które były stabilizowane na powierzchni MWCNT. W toku badań skutecznie zastosowano podejście zielonej chemii w syntezie nanomateriałów na bazie metali szlachetnych. Metoda ta polegała na wykorzystaniu taniego, powszechnie dostępnego i biodegradowalnego lignosulfonianu. Wykorzystanie nieszkodliwego i przyjaznego dla środowiska lignosulfonianu znacznie upraszcza syntezę nanocząstek srebra i platyny na powierzchni MWCNT, ponieważ nie jest wówczas wymagane stosowanie dodatkowego środka redukującego. Ponadto, w pracy [H9] po raz pierwszy wykazano możliwość zredukowania jonów platyny do nanocząstek platyny przez lignosulfonian znajdujący się na powierzchni MWCNT. Otrzymane materiały elektrodowe wykorzystano jako efektywne katalizatory w detekcji H₂O₂. W pracy [H9]

przedstawiono również koncepcję biosensora glukozy I generacji z osadzoną metodą immobilizacji oksydazą glukozową, służącą do wykrywania glukozy.

Podsumowanie

Zakres prowadzonych przeze mnie badań obejmował:

- syntezę elektroaktywnych organicznych katalizatorów na podłożu nanorurek węglowych
- badanie mechanizmów elektrodowych zachodzących, zarówno podczas otrzymywania elektrod, jak i detekcji wybranych analitów
- charakterystykę fizykochemiczną nowych materiałów elektrodowych
- wykorzystanie elektrod modyfikowanych do elektrochemicznego oznaczania wybranych analitów

W zaprezentowanym osiągnięciu naukowym wprowadziłem i przebadłem nowe materiały elektroaktywne, które z powodzeniem pełnić mogą rolę modyfikatorów elektrod w sensorach amperometrycznych. Parametry elektroanalityczne wytworzonych materiałów elektrodowych są porównywalne z innymi materiałami prezentowanymi w literaturze, a uzyskane dane eksperymentalne wpisują się w nowoczesne trendy ukierunkowane na rozwój nanostrukturalnych materiałów elektrokatalitycznych.

Jestem przekonany, że uzyskane wyniki są szczególnie wartościowe z punktu widzenia poznawczego, wpisując się w nurt badań podstawowych, ale prospektywnie mają także znaczenie aplikacyjne w technologii i medycynie. Ich istotną zaletą jest przede wszystkim przedstawienie kompleksowej oceny mechanizmów zachodzących na powierzchni elektrod w obecności wyselekcjonowanych modyfikatorów. W swoich badaniach zawarłem oryginalne sposoby preparatyki elektrod, poszerzając tym samym dotychczasowy zbiór materiałów elektrodowych o potencjalnym zastosowaniu w elektroanalizie.

W większości prac z powodzeniem zostały przebadane związki, które nie były do tej pory wykorzystywane w materiałach o potencjalnym zastosowaniu w elektrochemii. Mam tu szczególnie na uwadze długołańcuchowe ciecze jonowe przebadane w pracy [H6] oraz związki makrocykliczne przedstawione w [H3], [H5] i [H7]. W pracach [H1-H4] przedstawiłem relatywnie proste i efektywne sposoby modyfikacji polegające na wprowadzeniu aktywnych grup redoks w celu wytworzenia nanostrukturalnych elektrod do

zastosowania w elektrokatalitycznym utlenianiu NADH. Zaprojektowanie i opisanie nowych materiałów o ulepszonych właściwościach elektrochemicznych przyczyniło się do poszerzenia wiedzy na temat elektrod do sensorów i biosensorów służących wykrywaniu związków o istotnym znaczeniu biologicznym i medycznym, jak glukoza, H_2O_2 , NADH czy hydrazyna.

Najważniejsze osiągnięcia poznawcze:

1. Modyfikacja nanorurek węglowych (MWCNT) związkiem 1-aminoantrachinonem (1-AAQ) – otworzyło to nowe możliwości wprowadzania grup funkcyjnych na powierzchni i wytworzenie elektrod zawierających katalizatory o różnych potencjałach formalnych pary redoks chinon/hydrochinon, poprzez immobilizację związków zawierających grupy chinonowe (katechol, 3-metylokatechol i 3-metoksykatechol).
2. Zaprojektowanie materiału przewodzącego z udziałem MWCNT modyfikowanego poli(kwasem kawowym) (PCA) jako modyfikatorem, który wykazywał doskonałe właściwości katalizujące utlenianie NADH. Opracowanie metody amperometrycznej do oznaczania NADH z wykorzystaniem elektrody GC/PCA@MWCNT.
3. Modyfikacja elektrody na bazie jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT) za pomocą nowej porfirazyny z grupami 2-[2-(4-nitrofenoksy)etoksy]etylotiolowymi (SWCNT/PzNO₂) - elektrochemiczna aktywacja elektrody umożliwiła otrzymanie katalizatora, który został zastosowany do amperometrycznego oznaczania NADH przy niskim potencjale.
4. Elektrochemiczna aktywacja 1-aminopirenu na powierzchni MWCNT, wraz z określeniem mechanizmu elektrodowego, prowadząca do wytworzenia na powierzchni nowego katalizatora utleniania NADH.
5. Przedstawienie nowego niekatalitycznego sposobu detekcji $NaNO_2$ z wykorzystaniem cieczy jonowych jako modyfikatorów powierzchni elektrod. Wykazanie, że ciecze jonowe naniesione na elektrodę jako cienkie warstwy modyfikujące mogą wpływać na wielkość prądów i separację pików prądowych w badaniach woltamperometrii cyklicznej z markerami redoks $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ i $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$. Potwierdzenie interakcji elektrostatycznych między

anionem NO_2^- a kationową formą cieczy jonowej, co umożliwiło zażyczenie NaNO_2 na powierzchni modyfikowanych elektrod.

Omówienie pozostałych osiągnięć naukowych

Podczas swojej pracy badawczej uczestniczyłem w kilku przedsięwzięciach naukowych, w których miałem okazję wykonywać badania elektrochemiczne dotyczące elektroanalizy, elektrokatalizy i magazynowania energii.

Duża ilość publikacji, w których byłem współautorem dotyczyła badań nad nowymi porfirazynami. Związki te zsyntezowane zostały w Katedrze i Zakładzie Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu w zespole badawczym prof. dr hab. Tomasza Goślińskiego. W toku badań wykonywałem charakterystykę elektrochemiczną porfirazyn, a część z nich wykorzystywałem do modyfikacji elektrod. W tym miejscu chciałbym wspomnieć o dwóch pracach, które nie zostały włączone do osiągnięcia, jednakże przedstawione w nich wyniki elektrochemiczne uważam za znaczące. W pracy [22] zastosowałem siarkowe porfirazyny z podstawnikami izoftaloksyalkilowymi, które zawierały jako jony metali centralnych miedź(II), kobalt(II) oraz żelazo(II). Nowe makrocykle scharakteryzowano za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii UV-Vis i NMR, a ich czystość przeanalizowano metodą HPLC. Według badań woltamperometrycznych przeprowadzonych w elektrolicie organicznym, badane kompleksy wykazywały dobrą odwracalność elektrochemiczną procesów redoks zachodzących w obrębie makrocyklu. Dla pochodnych kobaltu(II) i żelaza(II) zaobserwowano ponadto dobrze zdefiniowane procesy redoks pochodzące od utlenienia/redukcji jonów centralnych.

W kolejnym etapie badań podjęto próbę wkomponowania porfirazyn w elektrochemicznie zredukowane formy tlenku grafenu (RGO). Procedura ta polegała na elektrochemicznej redukcji tlenku grafenu w obecności porfirazyn, co skutkowało wytworzeniem cienkich warstw hybrydowych porfirazyna/RGO. Zaproponowane elektrody zostały zastosowane w celu zmniejszenia nadpotencjału elektrochemicznej detekcji L-cysteiny i nadtlenu wodoru. W świetle uzyskanych wyników, nowatorskie siarkowe porfirazyny kobaltowe i żelazowe wkomponowane w RGO, wykazały doskonałe właściwości elektrokatalityczne, co umożliwiło skuteczną detekcję L-cysteiny i nadtlenu wodoru przy niskich nadpotencjałach. Podczas badań, zaprezentowanych w publikacji [22] wykazano, że elektrochemiczna preparatyka porfirazyn z aktywnym jonem metalu centralnego jest cenną strategią do uzyskania hybrydowych materiałów z udziałem RGO. Uzyskano znaczące efekty

synergiczne między aktywnym kompleksem porfirazyny oraz dobrze przewodzącym nośnikiem węglowym. Zaproponowana procedura jest obiecująca w kontekście rozwoju zaawansowanych elektrod do zastosowań elektrokatalitycznych.

Nadtlenek wodoru odgrywa istotną rolę w enzymatycznych biosensorach glukozy I generacji. Pomiar stężenia H_2O_2 , który powstaje w wyniku reakcji glukozy w obecności oksydazy glukozowej i tlenu umożliwia określenie stężenia glukozy w próbce biologicznej. Jednakże utlenienie bądź redukcja H_2O_2 na wielu elektrodach przebiega przy bardzo dużych nadpotencjałach co wymusza stosowanie katalizatorów. Część wyników badań dotyczących czułych i wydajnych katalizatorów redukcji H_2O_2 z udziałem porfirazyn została zaprezentowana w publikacji [23]. W pracy tej podjęto się oceny wpływu podstawników porfirazyny na jej właściwości elektrochemiczne. Zbadano trzy porfirazyny siarkowe zawierające magnez jako jonu metalu centralnego, a także różniące się stopniem rozgałęzienia podstawniki z grupami 3,5-dimetoksybenzylowymi. Jedną z badanych porfirazyn była dendrymerem. W pierwszej części badań elektrochemicznych uzyskano dość przewidywalne rezultaty świadczące o tym, że im bardziej rozbudowana struktura porfirazyny tym mniejsza elektroaktywność kompleksu w środowisku elektrolitu organicznego. Związane to było z występującą dużą zawadą przestrzenną i tym samym efektem blokowania wymiany elektronów na granicy faz elektroda/elektrolit. Jednakże dobrą elektroaktywność, objawiającą się dobrze wykształconymi i odwracalnymi pikami redoks uzyskano dla porfirazyn połączonych z MWCNT. Materiał ujawnił dwie pary pików, które przypisano transferowi elektronów w obrębie pierścienia makrocyklu. Materiał taki wykorzystany został jako sensor H_2O_2 w środowisku buforu fosforanowego. Istotnym osiągnięciem tych badań było wykazanie, że elektrodowa reakcja redukcji H_2O_2 może być katalizowana nie tylko przez porfirazyny zawierające metal przejściowy w centrum aktywnym. Redukcja H_2O_2 na badanym materiale hybrydowym wykazywała się wyższym prądem i niższym nadnapięciem w porównaniu z elektrodami niemodyfikowanymi (GC i GC/MWCNT).

Ciekawym nurtem badań, w których uczestniczyłem były również prace nad enzymatycznymi biosensorami glukozy na bazie oksydazy glukozowej immobilizowanej na nanomateriałach hybrydowych syntezowanych w zespole badawczym prof. dr. hab. inż. Teofila Jesionowskiego. Wiele z tych badań poświęcone były syntezie zaawansowanych nanomateriałów hybrydowych z udziałem tlenków (SiO_2 [24] Fe_2O_3 [25-27], ZrO_2 i Ga_2O_3 [28]) pokrytych biopolimerami (polidopamina, polinorepinefryna, lignina). Moja rola w pracach Zespołu polegała na badaniach elektrochemicznych wspomnianych materiałów pod kątem ich wykorzystania w sensorach glukozy. Prace te dowiodły, że nowe materiały

hybrydowe są wydajnymi nośnikami enzymów, które z kolei wykazują wysoką aktywność katalityczną w reakcji utlenienia glukozy. Co więcej, nanomateriały charakteryzowały się dobrymi parametrami elektrochemicznymi, a przede wszystkim szybką wymianą elektronów pomiędzy pochodną ferrocen (mediatorem redoks w sensorach II generacji), co umożliwiło skonstruowanie wydajnych elektrod o dużym potencjale aplikacyjnym w sensorach glukozy.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Aktywność naukowa za granicą:

- | | |
|-------------------|--|
| 05.2022 – 11.2022 | Staż badawczy na Uniwersytecie Tokijskim w zespole prof. Toshiya Sakata. Projekt pod tytułem <i>Tranzystory polowe (FET) na bazie biointerfejsów ligninowych jako biosensory do monitorowania oddychania komórkowego i wykrywania biomolekuł</i> w ramach programu NAWA im. Bekkera. |
| 01.2015 – 06.2015 | Inżynier do spraw badań naukowych, Uniwersytet w Linköping w Szwecji, Wydział Chemii, Fizyki i Biologii (po złożeniu doktoratu) |
| 04.2013 – 07.2013 | Staż naukowo-badawczy na Wydziale Biologii, Fizyki i Chemii Uniwersytetu w Linköping w Szwecji w zespole prof. Olle Inganäs (w trakcie trwania doktoratu) |
| 03.2012 – 06.2012 | Stypendium naukowo-badawcze na Wydziale Biologii, Fizyki i Chemii Uniwersytetu w Linköping w Szwecji w zespole prof. Olle Inganäs (w trakcie trwania doktoratu) |

W trakcie swojej kariery naukowej przez półtora roku pracowałem na uniwersytetach zagranicznych. Rok spędziłem na Wydziale Biologii, Fizyki i Chemii Uniwersytetu w Linköping w Szwecji w zespole badawczym prof. Olle Inganäsa. W tym czasie uczestniczyłem w projekcie *Power Papers* i zajmowałem się badaniami (głównie

elektrochemicznymi) nad ekologicznymi i tanimi bateriami zawierającymi komponenty odpadowe takie jak lignosulfoniany. W toku badań udało mi się przeprowadzić preparatykę wielu różnych elektroaktywnych materiałów zawierających polimery przewodzące domieszkowane lignosulfonianami. Tego typu innowacyjne kompozyty bioorganiczne wykazywały zwiększone właściwości magazynowania energii. Uzyskane ciekawe rezultaty badań opublikowane zostały w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Łącznie powstało sześć publikacji z moim współautorstwem, między innymi w *Advanced Energy Materials* (IF = 16,146) oraz *Journal of Materials Chemistry A* (IF = 8,868). Publikacje te wymienione są w spisie literatury w pozycjach od [29] do [34]. Pomimo faktu, że w późniejszym czasie nie kontynuowałem badań nad układami do magazynowania energii, to pobyt w Szwecji był dla mnie niezwykle cenny i znacznie poszerzył moją świadomość naukową. Zdecydowanie poszerzyłem tam również swój warsztat badawczy. Zdobyte doświadczenie starałem się wykorzystać w późniejszej pracy w Polsce.

W 2022 roku wyjechałem na półroczny staż na Uniwersytet Tokijski w ramach programu im. Bekkera ufundowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej. Warto wspomnieć, że według rankingów jest to najlepszy uniwersytet japoński, który od lat znajduje się w ścisłej czołówce światowej. Głównym celem projektu było wykorzystanie bioorganicznych materiałów ligninowych do otrzymywania elektroaktywnych biointerfejsów (membran) oraz ich zastosowanie w biosensorach w układzie tranzystora polowego (ISFET) oraz organicznego tranzystora elektrochemicznego (OECT). Jednym z najważniejszych wyzwań w tym projekcie było odpowiednie zaprojektowanie i optymalizacja konstrukcji elektrod - bramki tranzystora ISFET oraz złącza kanału tranzystora OECT. Wspomniane elektrody zmodyfikowane zostały polimerową membraną składającą się z poli(3,4-etylenodioksytiofenu) domieszkowanego lignosulfonianem. Ponadto, w projekcie podjęto próby wykorzystania elektroaktywnych materiałów ligninowych jako biosensorów amperometrycznych/woltamperometrycznych w detekcji biologicznie istotnych molekuł. Do tego układu wykorzystano materiał przewodzący na bazie ligniny i wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT).

Staż w renomowanym ośrodku naukowym jakim jest Uniwersytet Tokijski, umożliwił mi wniknięcie do świata nauki na bardzo wysokim poziomie. Uważam, że ogromne doświadczenie zdobyte podczas półrocznego pobytu w laboratorium kierowanym przez prof. Toshiya Sakata wpłynie bardzo pozytywnie na moją dalszą działalność naukową. Przede wszystkim podczas mojego stażu w Tokio miałem okazję współpracować z wybitnymi naukowcami, charakteryzującymi się niekonwencjonalnym podejściem do nauki oraz

posiadającymi szeroką, interdyscyplinarną wiedzę. To doświadczenie nie do przecenienia. Ponadto rezultaty projektu, ciekawe spostrzeżenia i wnioski zostaną uwzględnione w moich dalszych badaniach, a poszerzony wachlarz wiedzy wynikający z przeprowadzenia wielu eksperymentów pozwala na urozmaicenie badań w jednostce macierzystej w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej Politechniki Poznańskiej. Uzyskane rezultaty mogą stać się podstawą do opublikowania w najbliższym czasie prac naukowych. Mam nadzieję, że w niedalekiej przyszłości będę kontynuował współpracę z naukowcami z Japonii.

Nagrody i wyróżnienia:

- 2016 r.** Stypendium dla wybitnych młodych naukowców z poznańskiego ośrodka naukowego *za wyróżniające osiągnięcia w pracy badawczej, dotyczącej syntezy i charakterystyki elektrochemicznej nowych bioorganicznych materiałów elektrodowych*, ufundowane przez Urząd Miasta Poznania
- 2019 r.** Wyróżnienie za najlepszy komunikat podczas 6th International Conference on Chemical and Food Engineering (ICCFE 2019), Tokyo, Japan, April 13-15, 2019
Tomasz Rębiś, Artur Jedrzak, Teofil Jesionowski
Functional silica/lignin electrode system for the development of amperometric glucose biosensor and its applicability in food industry

Działalność organizacyjna:

- od 2018 r.** Opiekun Akademickiego Klubu Kajakowego *Panta Rej* przy Politechnice Poznańskiej
- od 2018 r.** Członek Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (od 2018 roku)

Recenzje prac doktorskich:

04.2023 Reitumetse Precious Nkhahle, *Enhancing the electrocatalytic activity of phthalocyanines through finding the ideal combination of substituents in push-pull phthalocyanine based systems*, Rhodes University, Republika Południowej Afryki

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

Promotor pomocniczy prac doktorskich: dr inż. Patrycja Płócienniczak (obrona 28.03.2023),
mgr inż. Maria Kuznowicz (obecnie doktorantka IV roku Szkoły Doktorskiej), złożenie pracy 30.09.2023
mgr inż. Amanda Leda (obecnie doktorantka II roku Szkoły Doktorskiej)

Promotorstwo prac dyplomowych: 4 (dwie prace inżynierskie i dwie prace magisterskie)

Recenzje prac dyplomowych: 17

Prowadzenie zajęć dydaktycznych:

Od początku mojej pracy na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej prowadzę zajęcia dydaktyczne dla studentów. Wśród nich są wykład po angielsku z przedmiotu general chemistry, zajęcia laboratoryjne z chemii ogólnej, chemii analitycznej i analizy instrumentalnej. Zajęcia prowadzę w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej.

Literatura

- [1] F. Gao, C. Liu, L. Zhang, T. Liu, Z. Wang, Z. Song, H. Cai, Z. Fang, J. Chen, J. Wang, M. Han, J. Wang, K. Lin, R. Wang, M. Li, Q. Mei, X. Ma, S. Liang, G. Gou, N. Xue, *Wearable and flexible electrochemical sensors for sweat analysis: a review*, *Microsystems and Nanoengineering* 9 (2023) 1–21.
- [2] R. Meng, Q. Zhu, T. Long, X. He, Z. Luo, R. Gu, W. Wang, P. Xiang, *The innovative and accurate detection of heavy metals in foods: A critical review on electrochemical sensors*, *Food Control* 150 (2023) 109743.
- [3] L. Wang, W. Zhang, *Molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochemical sensors and their recent advances in health applications*, *Sensors and Actuators Reports* 5 (2023) 100153.
- [4] G.G. Wildgoose, C.E. Banks, H.C. Leventis, R.G. Compton, *Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis*, *Microchimica Acta*. 152 (2005) 187–214.
- [5] C. Torres, M.M. Barsan, C.M. Brett, *Simple electrochemical sensor for caffeine based on carbon and Nafion-modified carbon electrodes.*, *Food Chemistry* 149 (2014) 215–220.
- [6] A. Ciszewski, G. Milczarek, *Preparation and general properties of chemically modified electrodes based on electrosynthesized thin polymeric films derived from eugenol*, *Electroanalysis* (2001) 860–867.
- [7] K. Kerman, D. Ozkan, P. Kara, B. Meric, J.J. Gooding, M. Ozsoz, *Voltammetric determination of DNA hybridization using methylene blue and self-assembled alkanethiol monolayer on gold electrodes*, *Analytica Chimica Acta* 462 (2002) 39–47.
- [8] X. Zhang, W. Yang, D.G. Evans, *Layer-by-layer self-assembly of manganese oxide nanosheets/polyethylenimine multilayer films as electrodes for supercapacitors*, *Journal of Power Sources* 184 (2008) 695–700.
- [9] L. Gorton, E. Dominguez, *Electrocatalytic oxidation of NAD(P)H at mediator-modified electrodes*, *Reviews in Molecular Biotechnology* 82 (2002) 371–392.
- [10] D. Gligor, Y. Dilgin, I.C. Popescu, L. Gorton, *Poly-phenothiazine derivative-modified glassy carbon electrode for NADH electrocatalytic oxidation*, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3124–3128.
- [11] J. Zhu, X. Wu, D. Shan, P. Yuan, X. Zhang, *Sensitive electrochemical detection of NADH and ethanol at low potential based on pyrocatechol violet electrodeposited on single walled carbon nanotubes-modified pencil graphite electrode*, *Talanta* 130 (2014)

- 96–102.
- [12] F.D. Munteanu, N. Mano, A. Kuhn, L. Gorton, *NADH electrooxidation using carbon paste electrodes modified with nitro-fluorenone derivatives immobilized on zirconium phosphate*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 564 (2004) 167–178.
- [13] F. Pariente, F. Tobalina, M. Darder, E. Lorenzo, H.D. Abrun, *Electrodeposition of redox-active films of dihydroxybenzaldehydes and related analogs and their electrocatalytic activity toward NADH oxidation*, *Analytical Chemistry* 68 (1996) 3135–3142.
- [14] J. Wang, *Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review*, *Electroanalysis* 17 (2005) 7–14.
- [15] C.E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S.J. Wilkins, R.G. Compton, *Carbon nanotubes contain metal impurities which are responsible for the “electrocatalysis” seen at some nanotube-modified electrodes*, *Angewante Chemie - International Edition* 45 (2006) 2533–2537.
- [16] R. Devasenathipathy, V. Mani, S. Chen, K. Kohilarani, *Determination of L-cysteine at iron tetrasulfonated phthalocyanine decorated multiwalled carbon nanotubes film modified electrode*, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 682–690.
- [17] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jusselme, S. Palacin, *Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction*, *Carbon* 49 (2011) 4839–4847.
- [18] X. Zuo, N. Li, H. Zhang, *Direct electrochemical determination of ascorbic acid by a cobalt(II) tetra-neopentyloxy phthalocyanine-multi-walled carbon nanotubes glassy carbon electrode*, *Journal of Material Science* 47 (2011) 2731–2735.
- [19] P. Mashazi, T. Mugadza, N. Sosibo, P. Mdluli, S. Vilakazi, T. Nyokong, *The effects of carbon nanotubes on the electrocatalysis of hydrogen peroxide by metallo-phthalocyanines*, *Talanta* 85 (2011) 2202–2211.
- [20] I.S. Hosu, Q. Wang, A. Vasilescu, S.F. Petcu, V. Raditoiu, S. Railian, V. Zaitsev, K. Turcheniuk, Q. Wang, M. Li, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Cobalt phthalocyanine tetracarboxylic acid modified reduced graphene oxide: a sensitive matrix for the electrocatalytic detection of peroxynitrite and hydrogen peroxide*, *RSC Advances* 5 (2015) 1474–1484.
- [21] P. Li, Y. Ding, A. Wang, L. Zhou, S. Wei, Y. Zhou, Y. Tang, Y. Chen, C. Cai, T. Lu, *Self-assembly of tetrakis (3-trifluoromethylphenoxy) phthalocyaninato cobalt(II) on*

- multiwalled carbon nanotubes and their amperometric sensing application for nitrite*, ACS Applied Materials and Interfaces 5 (2013) 2255–2260.
- [22] M. Falkowski, T. Rębiś, M. Kryjewski, Ł. Popenda, S. Lijewski, S. Jurga, J. Mielcarek, G. Milczarek, T. Goslinski, T. *An enhanced electrochemical nanohybrid sensing platform consisting of reduced graphene oxide and sulfanyl metalloporphyrazines for sensitive determination of hydrogen peroxide and L-cysteine*, Dyes and Pigments, 2017, 138, pp. 190–203
- [23] M. Falkowski, T. Rębiś, J. Piskorz, Ł. Popenda, S. Jurga, J. Mielcarek, G., T. Goslinski, T. *Improved electrocatalytic response toward hydrogen peroxide reduction of sulfanyl porphyrazine/multiwalled carbon nanotube hybrids deposited on glassy carbon electrodes*, Dyes and Pigments, 2016, 134, pp. 569–579
- [24] A. Jędrzak, T. Rębiś, Ł. Klapiszewski, J. Zdarta, G. Milczarek, T. Jesionowski, *Carbon paste electrode based on functional GOx/silica-lignin system to prepare an amperometric glucose biosensor*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 2018, 256, pp. 176–185
- [25] A. Jędrzak, M. Kuznowicz, T. Rębiś, T. Jesionowski *Portable glucose biosensor based on polynorepinephrine@magnetite nanomaterial integrated with a smartphone analyzer for point-of-care application*, Bioelectrochemistry, 2022, 145, 108071
- [26] M. Kuznowicz, A. Jędrzak, T. Rębiś, T. Jesionowski *Biomimetic magnetite/polydopamine/ β -cyclodextrins nanocomposite for long-term glucose measurements*, Biochemical Engineering Journal, 2021, 174, 108127
- [27] A. Jędrzak, T. Rębiś, M. Kuznowicz, T. Jesionowski, *Bio-inspired magnetite/lignin/polydopamine-glucose oxidase biosensing nanoplatfrom. From synthesis, via sensing assays to comparison with others glucose testing techniques*, International Journal of Biological Macromolecules
- [28] A. Jędrzak, T. Rębiś, M. Kuznowicz, A. Kołodziejczyk-Radzimska, J. Zdarta, A. Piasecki, T. Jesionowski, *Advanced Ga_2O_3 /lignin and ZrO_2 /lignin hybrid microplatforms for glucose oxidase immobilization: Evaluation of biosensing properties by catalytic glucose oxidation*, Catalysts, 2019, 9(12), 1044
- [29] D. H. Nagaraju, T. Rębiś, R. Gabrielsson, A. Elfving, G. Milczarek, O. Inganäs, *Charge Storage Capacity of Renewable Biopolymer/Conjugated Polymer Interpenetrating Networks Enhanced by Electroactive Dopants*, Advanced Energy Materials - 2014, vol. 4, no. 1

- [30] F. N. Ajjan, M. J. Jafari, T. Rębiś, T. Ederth, O. Ingnas, *Spectroelectrochemical investigation of redox states in a polypyrrole/lignin composite electrode material*, Journal of Materials Chemistry A - 2015, vol. 3, no. 24, s. 12927-12937
- [31] T. Rębiś, T. Y. Nilsson, Olle Ingnäs *Hybrid materials from organic electronic conductors and synthetic-lignin models for charge storage applications*, Journal of Materials Chemistry A - 2016, vol. 4, iss. 5, s. 1931-1940
- [32] F. N. Ajjan, N. Casado, T. Rębiś, A. Elfwing, N. Solin, D. Mecerreyes, O. Ingnäs *High performance PEDOT/lignin biopolymer composites for electrochemical supercapacitors*, Journal of Materials Chemistry A - 2016, vol. 4, iss. 5, s. 1838-1847
- [33] M. Wagner, T. Rębiś, O. Ingnäs *Enhancing charge storage of conjugated polymer electrodes with phenolic acids*, Journal of Power Sources - 2016, vol. 302, s. 324-330
- [34] F. N. Ajjan, M. Vagin, T. Rębiś, L. E. Aguirre, O. Liangqi, O. Ingnäs, *Scalable Asymmetric Supercapacitors Based on Hybrid Organic/Biopolymer Electrodes*, Advanced Sustainable Systems - 2017, vol. 1, iss. 8, s. 1700054-1-1700054-8

29.09.2023
Tomasz Rębiś