

Оригинальная статья

УДК 543.55

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23>**Электрохимические характеристики покрытий на основе углеродной черни и новых частично окисленных пиллар[5]аренов****Т.Н. Краснова** ✉, М.А. Калинина, Д.Н. Шурпик, И.И. Стойков, Г.А. Евтюгин*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*✉ wefy2009@ya.ru**Аннотация**

Пиллар[5]арены (П5А) являются одним из перспективных супрамолекулярных материалов для использования в составе сенсоров, потому что содержат в своей структуре полость, способную удерживать небольшие молекулы и ионы в соответствии с их строением («гость – хозяин»). Поскольку применение П5А в составе электрохимических сенсоров недостаточно освещено в литературных источниках, целью данной работы является изучение электрохимических свойств покрытий, включающих частично окисленные П5А и ферроценкарбоновую кислоту (Fc-COOH). Разработан электрохимический сенсор на основе этих двух медиаторов электронного переноса, углеродной черни (УЧ) и полианилина (ПАНИ), способность которого к окислительно-восстановительным превращениям в зависимости от pH среды позволит использовать его для определения продуктов реакций, протекающих с выделением ионов водорода. Проведена оценка влияния количественного соотношения производного П5А и FcCOOH при их одновременном и послойном введении в состав модифицирующего покрытия.

Ключевые слова: пиллар[5]арен, полианилин, ферроцен, ферроценкарбоновая кислота, электрохимический сенсор.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00070).

Для цитирования: Краснова Т.Н., Калинина М.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И., Евтюгин Г.А. Электрохимические характеристики покрытий на основе углеродной черни и новых частично окисленных пиллар[5]аренов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 5–23. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23>

Electrochemical characteristics of coatings based on carbon black and novel partially oxidized pillar[5]arenes

T.N. Krasnova , M.A. Kalinina, D.N. Shurpik, I.I. Stoikov, G.A. Evtugyn

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

 wefy2009@ya.ru

Abstract

Pillar[5]arenes (P5A) are a class of supramolecular materials with structural cavities able to capture small molecules and ions via host–guest interaction, which makes them promising for sensor assembly. However, the application of P5A in electrochemical sensors remains largely unexplored. This article examines the electrochemical properties of coatings incorporating partially oxidized P5A and ferrocene carboxylic acid (Fc-COOH). An electrochemical sensor was developed based on these two electron transfer mediators, carbon black (CB), and polyaniline (PANI). Polyaniline, owing to its capacity for redox conversion governed by pH, is well suited for the detection of hydrogen ions in the solution. The quantitative ratio of the P5A derivative to Fc-COOH during their simultaneous and layer-by-layer application in the coating assembly was assessed.

Keywords: pillar[5]arene, polyaniline, ferrocene, ferrocene carboxylic acid, electrochemical sensor

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-13-00070).

For citation: Krasnova T.N., Kalinina M.A., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Evtugyn G.A. Electrochemical characteristics of coatings based on carbon black and novel partially oxidized pillar[5]arenes. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 5–23. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23>. (In Russian)

Введение

Супрамолекулярная химия открывает новые возможности в разработке электрохимических сенсоров и биосенсоров, благодаря разнообразию строения медиаторов электронного переноса и возможности щадящего воздействия на их окислительно-восстановительную активность за счет пространственной ориентации функциональных групп и введения соответствующих заместителей. Особое внимание исследователи уделяют семейству пиллар[*n*]аренов, что обусловлено высокой реакционной способностью гидрохиноновых звеньев, образующих макроциклическое ядро молекул.

В настоящее время пиллар[5]арены (П5А), впервые синтезированные и описанные в литературе более 15 лет назад [1], являются так называемыми «главными» членами этого семейства (рис. 1). Их синтез осуществляют путем конденсации 1,4-замещенных гидро-

хинонов с формальдегидом в присутствии кислоты Льюиса, при этом достигаются хорошие выходы целевых продуктов [2]. П5А являются относительно новым классом макроциклов, которые приобрели широкую известность благодаря своей способности к образованию комплексов по типу «гость – хозяин», легкости функционализации и симметричности структуры [3].

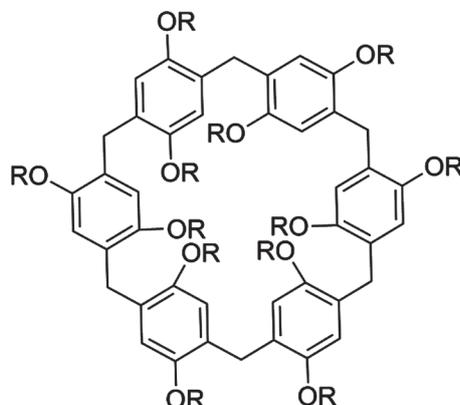


Рис. 1. Структура П5А

Fig. 1. P5A structure

Присутствие в структуре макроцикла П5А полости, образованной за счет метиленовых мостиков, соединяющих фенольные кольца в положениях 2 и 5, открывает возможности применения данных соединений в области молекулярного распознавания, разделения и катализа за счет удерживания небольших молекул и ионов в зависимости от их строения, распределения заряда и гидрофобности [4]. Введение функциональных групп позволяет наделить П5А различными физическими или химическими свойствами и создать совершенно новые материалы, расширяя области их практического применения.

Объединение вышеуказанных преимуществ пиллараренов с подходящим принципом сборки модифицирующего слоя в составе электрохимических сенсоров является одним из популярнейших направлений исследований в настоящее время.

В обзорной работе [5] представлены различные варианты сборки электрохимических сенсоров с модифицирующим слоем на основе пиллараренов. Например, на основе пиллар[6]арена разработан сенсор, принцип работы которого заключается в реакции образования комплекса между пербутилированным макроциклом и катионом ферроцена [6]. Благодаря электронодонорным свойствам полости пиллар[6]арена, комплекс с катионом ферроцена более устойчив, чем с ферроценом (Fc), проявляющим очень слабую аффинность к макроциклу. Кроме того, использование пиллар[6]арена позволяет повысить стабильность катиона ферроцена в органических растворителях за счет формирования комплекса. Методом циклической вольтамперометрии показано, что комплекс макроцикла с катионом ферроцена демонстрирует хороший редокс-отклик, который может иметь прикладной аспект.

Созданы новые системы «гость – хозяин» на основе пиллар[6]арена и четырех производных Fc, которые исследованы методами циклической вольтамперометрии, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией [7]. Показано, что присутствие пиллар[6]арена почти не оказывает влияния на потенциалы пиков на вольтамперограммах Fc и его производных. Это позволило предположить, что скорость процесса комплексообразования настолько велика, что даже при малой скорости сканирования по-

тенциала охарактеризовать электрохимические параметры не представляется возможным. Однако незначительное изменение потенциалов пиков можно рассматривать как свидетельство стабилизации пиллар[6]ареном производных Fc, несмотря на низкую аффинность связывания [7].

Необходимо подчеркнуть, что взаимодействие пиллараренов с молекулами гостей происходит по различными механизмам, что оказывает влияние на характеристики получаемых комплексов и их применение в составе электрохимических сенсоров.

Еще одна возможность применения П5А – это использование их в качестве медиаторов электронного переноса в составе модифицирующих покрытий. Из-за близкого расположения нескольких электронно-насыщенных гидрохиноновых фрагментов полости П5А способны образовывать прочные ассоциаты с электронно-дефицитными частицами. В исследовании [8] показана возможность включения П5А в качестве медиатора электронного переноса в сочетании с электрополимеризованными красителями и углеродными материалами в состав модифицирующего слоя для электрохимических сенсоров. Однако такое включение предполагает использование только одного медиатора, который облегчает электронный транспорт между чувствительным слоем и подложкой.

Целью данной работы является оценка электрохимических характеристик покрытий на основе двух медиаторов электронного переноса – П5А и Fc-COOH – для установления влияния их присутствия на свойства модифицирующего слоя, состоящего из полианилина (ПАНИ) и углеродной черни (УЧ). Следует также отметить, возможность синергетического влияния П5А и Fc-COOH при послойном нанесении каждого медиатора на поверхность рабочего электрода за счет противоположных зарядов двух медиаторов, а также чувствительности ПАНИ к изменениям pH среды, что может повлечь за собой изменения в его редокс-превращениях, а, следовательно, и проводимости подложки.

1. Экспериментальная часть

1.1. Реактивы. В работе использовали П5А тетраakis(2'-бромэтокси)пиллар[2]арен[3]хинон (П5А 1), гексаakis(2'-бромэтокси)пиллар[3]арен[2]хинон (П5А 2), октаakis(2'-бромэтокси)пиллар[4]арен[1]хинон (П5А 3), Fc-COOH, Fc (рис. 2), анилин (соединения синтезированы и предоставлены научной группой кафедры органической и медицинской химии КФУ под руководством проф. И.И. Стойкова, структуры подтверждены методами ИК и ЯМР-спектроскопии), 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновую кислоту (HEPES) («Acros Organics», Бельгия), УЧ 250G («Imerys», Франция), полистиролсульфонат (ПСС) и хитозан (Sigma-Aldrich, Германия), диметилформамид, ацетон, Na_2SO_4 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ЗАО «Татхимпродукт», Россия).

Вольтамперометрические измерения проводили в 0.1 М HEPES, pH 7.0, и в универсальном буферном растворе (УБР) состава: 0.05 М Na_2SO_4 , 0.04 М H_3BO_3 , 0.028 М H_3PO_4 , 0.038 М CH_3COOH . Растворы готовили из точных навесок компонентов в дистиллированной воде с последующей корректировкой pH до 7.0 для HEPES и в диапазоне pH 2.0–8.0 для УБР с помощью 0.1 М H_2SO_4 и NaOH.

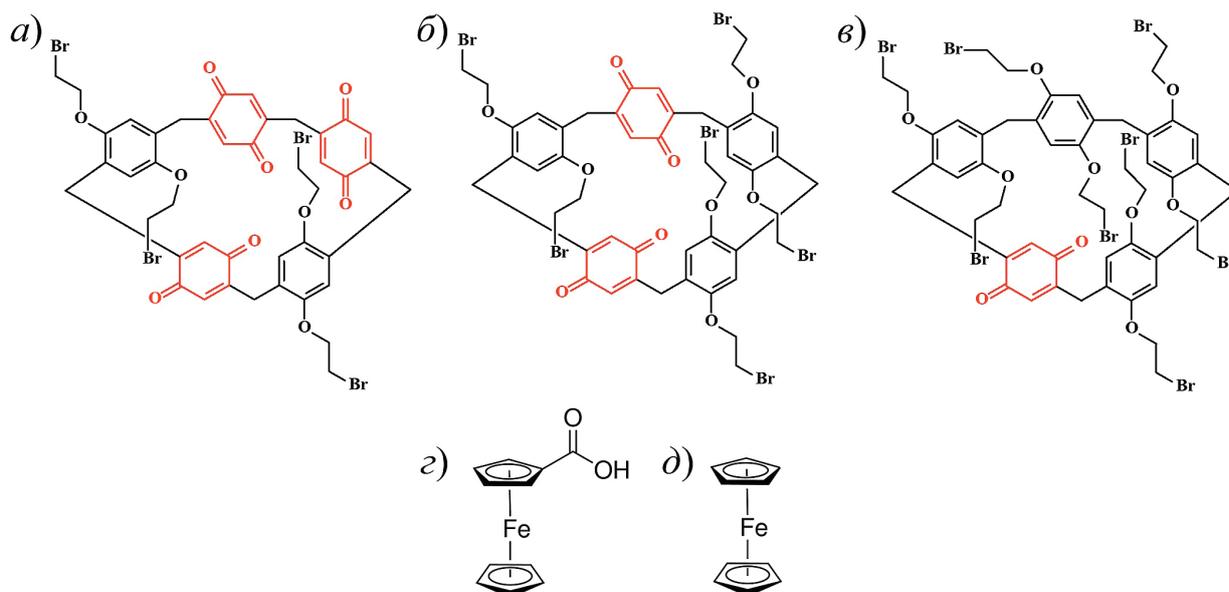


Рис. 2. Структуры используемых в работе медиаторов: а) П5А 1; б) П5А 2; в) П5А 3; г) Fc-COOH; д) Fc

Fig. 2. Structures of the mediators used: a) P5A 1; b) P5A 2; c) P5A 3; d) Fc-COOH; e) Fc

1.2. Приборы и методы эксперимента. Вольтамперометрические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab, Нидерланды). В работе использовали стеклоуглеродные электроды (СУЭ), изготовленные из стеклоуглерода (ОмЛиберСайнс, Россия), помещенного в тефлоновый корпус, снабженный металлическим токосъемником. Противозлектродом служил платиновый электрод, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl (Metrohm AG, Швейцария). Все измерения проводили в трехэлектродной ячейке объемом 5 мл.

Контроль pH рабочих растворов проводили с помощью pH-метра-иономера «Эксперт-001» (ЗАО НПП «Эконикс-Эксперт», Россия) с использованием стеклянного pH-метрического электрода ЭВЛ-1М3.1.

1.3. Модификация поверхности. Предварительная обработка СУЭ включала механическую очистку на абразиве, а затем полировку с применением порошка Al_2O_3 . После этого электрод промывали дистиллированной водой и сушили в токе воздуха.

На СУЭ наносили последовательно 2 мкл суспензии УЧ в растворе хитозана в HCl, а затем 1 мкл NaOH. Электроды сушили 20 минут при 50 °С. Поверх УЧ на электрод капельно наносили 5 мкл раствора Fc-COOH и/или Fc в ацетоне, сушили при комнатной температуре. После этого электрод промывали дистиллированной водой. Для каждой концентрации электроды готовили отдельно. В экспериментах с П5А на поверхность электрода капельно наносили 2 мкл смеси П5А и ферроценовых производных и сушили электрод в токе воздуха.

В части экспериментов после сочетания Fc-COOH или Fc с П5А на электрод наносили 1 мг/мл ПСС или помещали модифицированный СУЭ в ячейку с 2 мл 0.07 М раствора анилина в 0.5 М $H_2C_2O_4$ и регистрировали циклические вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от -0.3 до 1.3 В, 4 цикла при скорости сканирования потенциала 50 мВ/с для получения электрополимеризованного анилина.

1.3. Статистическая обработка результатов. Все данные представлены как среднее значение из четырех или пяти параллельных измерений и доверительный интервал при $P = 0.95$.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Электрохимические свойства Fc-COOH. Большинство производных Fc соответствуют требованиям, предъявляемым к идеальным редокс-медиаторам: относительно низкая молекулярная масса, обратимость, возобновляемость при низком потенциале, отсутствие зависимости от pH, генерирование устойчивых редокс-форм и отсутствие реакции с кислородом. В частности, Fc-COOH успешно используют в электрохимических системах в качестве медиатора электронного переноса, зачастую для оценки активности ферментов [9].

На первом этапе исследования оценена возможность адсорбции Fc-COOH на поверхности СУЭ, модифицированного УЧ, в отсутствие П5А. Предполагалось, что наличие карбоксильных групп углеродного модификатора после его активации обеспечит прочное осаждение производного Fc на электродной поверхности за счет электростатической адсорбции. Кроме того, использование углеродного модификатора приводит к увеличению эффективной площади поверхности и снижению соотношения сигнал/шум. На циклических вольтамперограммах (рис. 3, а), полученных на СУЭ, модифицированных УЧ и Fc-COOH, в HEPES pH 7.0, наблюдаются пики окисления и восстановления при 0.6 и 0.2 В соответственно.

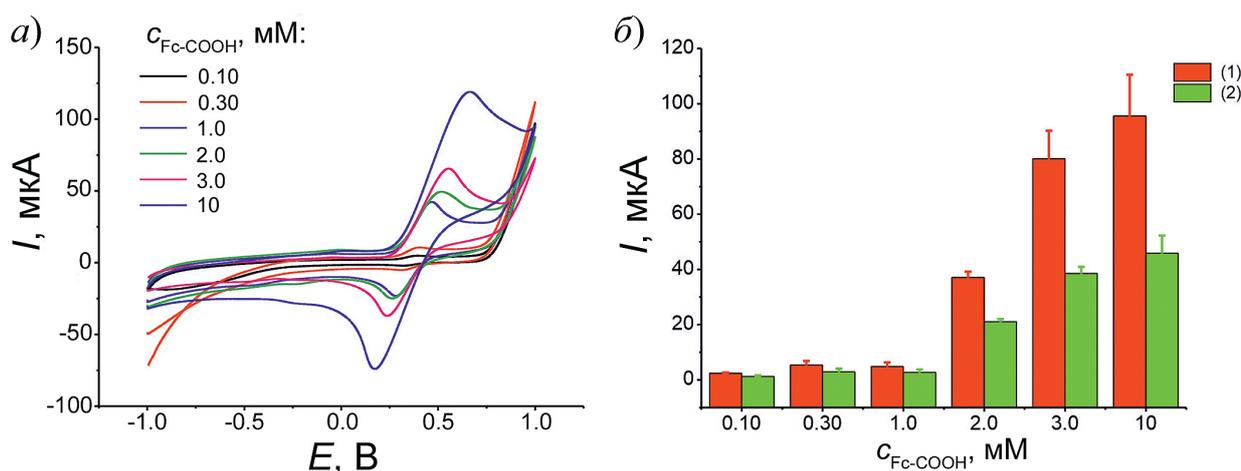


Рис. 3. Влияние концентрации Fc-COOH на вольтамперные характеристики СУЭ, модифицированного УЧ и Fc-COOH, в 0.1 М HEPES pH 7.0: а) циклические вольтамперограммы; б) токи пиков окисления (1) и восстановления (2), $n = 4$

Fig. 3. Effect of Fc-COOH on the voltammetric characteristics of GCE modified with CB and Fc-COOH in 0.1 M HEPES pH 7.0: a) cyclic voltammograms; b) oxidation (1) and reduction (2) peak currents, $n = 4$

Увеличение концентрации производного Fc приводит к возрастанию значений токов пиков (рис. 3, б), что косвенно подтверждает факт адсорбции медиатора на поверхности углеродного модификатора. При этом соотношение высот пиков окисления и восстановления не меняется, как и их положение на шкале потенциалов, что указывает на отсутствие влияния концентрации Fc-COOH на обратимость электронного переноса. При изменении направления развертки потенциалов на противоположное тенденция увеличения токов пиков с возрастанием концентрации Fc-COOH сохраняется, хотя значения токов пиков становятся выше почти в полтора раза.

Для оценки стабильности получаемого покрытия на основе УЧ и 0.01 М Fc-COOH модифицированный электрод помещали в ячейку с рабочим буферным раствором и реги-

стрировали 10 циклических вольтамперограмм. При этом значения токов пиков Fc-COOH снижаются до значений близких к нулю (рис. 4).

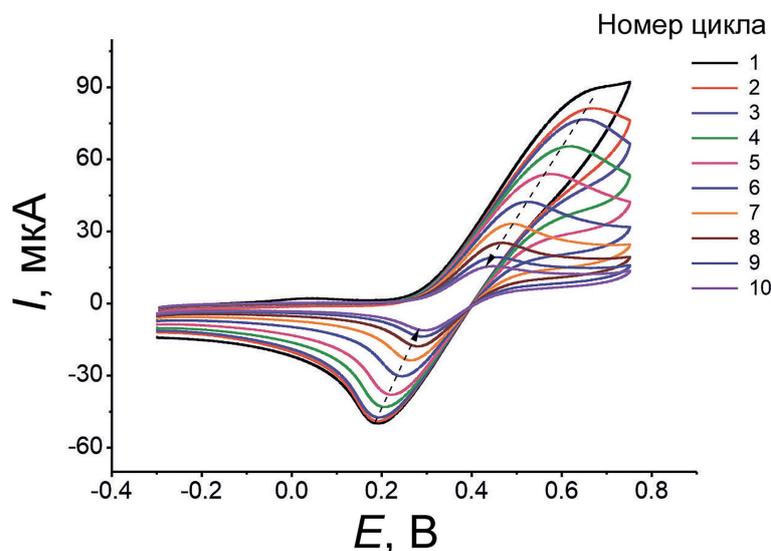


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы СУЭ, модифицированного 0.01 М Fc-COOH, в 0.1 М HEPES pH 7.0

Fig. 4. Cyclic voltammograms on GCE modified with 0.01 M Fc-COOH in 0.1 M HEPES pH 7.0

При включении медиатора электронного переноса в состав модифицирующего покрытия электрохимического сенсора такое явление нежелательно, поскольку одним из требований к медиаторам является стабильность редокс-форм. Снижение токов Fc-COOH в данном случае можно объяснить либо недостаточной степенью адсорбции компонентов слоя, либо возникновением дополнительных электростатических взаимодействий. Для уточнения природы данного явления был проведен контрольный эксперимент, в котором немодифицированный СУЭ помещали в ячейку, содержащую 3 мМ Fc-COOH в рабочем буферном растворе, и регистрировали последовательные циклические вольтамперограммы (рис. 5, а) без переноса в чистый буферный раствор.

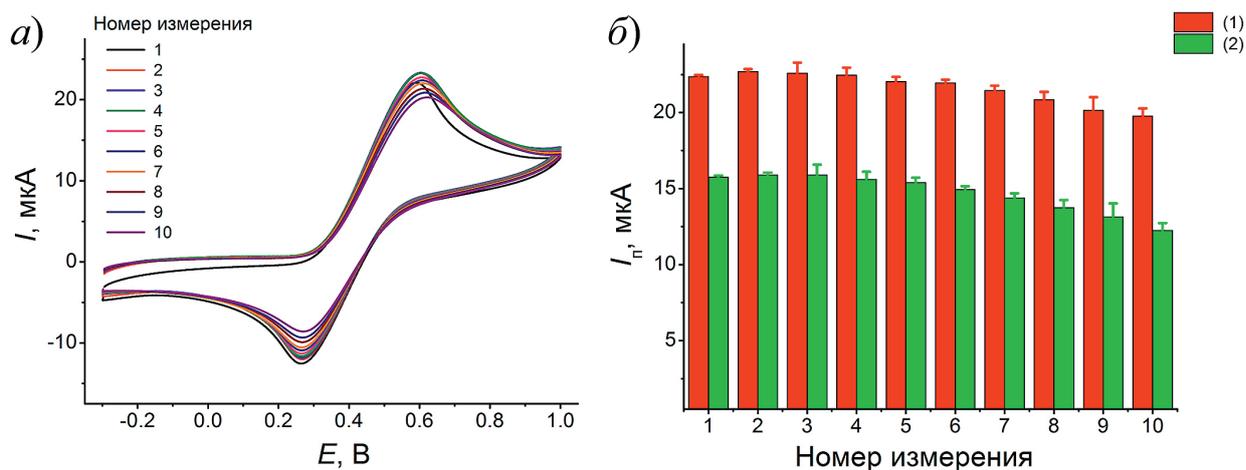


Рис. 5. Влияние числа циклов на отклик немодифицированного СУЭ в присутствии 3 мМ Fc-COOH в 0.1 М HEPES pH 7.0: а) циклические вольтамперограммы; б) токи пиков окисления (1) и восстановления (2)

Fig. 5. Effect of the number of cycles on the response of bare GCE in the presence of 3mM Fc-COOH in 0.1 M HEPES pH 7.0: а) cyclic voltammograms; б) oxidation (1) and reduction (2) peak currents

Значения токов пиков окисления и восстановления практически не снижаются с увеличением числа циклов сканирования потенциала (рис. 5, б). Это позволяет сделать вывод о том, что в предыдущих экспериментах снижение сигнала связано с недостаточной адсорбцией медиатора, вследствие которой свободные молекулы Fc-COOH переходят в раствор, а не превращаются в положительно заряженный ион ферроцена на поверхности электрода.

Оценено влияние карбоксильной группы в структуре медиатора на его адсорбционные характеристики. Для этого Fc-COOH на электроде была заменена на Fc и изучена зависимость его пиков окисления и восстановления на СУЭ, модифицированном УЧ, от концентрации на поверхности (табл.). Установлено, что токи редокс-пиков Fc в два раза меньше по сравнению с токами Fc-COOH. Кроме того, изменение высоты пиков с увеличением концентрации медиатора незначительно. По-видимому, это можно объяснить наличием электростатических взаимодействий в модифицирующем слое и влиянием стерических факторов, связанных с отсутствием заместителя в системе колец Fc.

Табл. Токи редокс-пиков Fc при варьировании его концентрации на электродной поверхности в среде 0.1 М HEPES pH 7.0

Table. Redox peak currents of various Fc concentrations at the electrode surface in 0.1 М HEPES pH 7.0

c_{Fc} , mM	I_{pa} , мкА	I_{pk} , мкА
0.1	0.7 ± 0.6	–
0.2	1.5 ± 0.4	–
1.0	28 ± 4	23 ± 3
2.0	30 ± 5	25 ± 4
10.0	44 ± 5	32 ± 3
20.0	56 ± 6	47 ± 2

2.2. Электрохимические характеристики П5А на УЧ. На следующем этапе работы рассмотрены электрохимические характеристики другого типа медиаторов – производных П5А. Как показано ранее в работе [8], соотношение хиноновых и ареновых звеньев в составе макроциклов косвенно влияет на электрохимический сигнал этих соединений в силу воздействия стерических факторов, зависящих от расположения звеньев в молекуле и количества редокс-центров, участвующих в реакциях электронного обмена.

Макроцикл П5А 1 сочетает в своей структуре два ареновых и три хиноновых фрагмента, способных к обратимым превращениям по типу хинон-гидрохинон. Водный раствор П5А 1 капельно наносили на поверхность углеродного модификатора и регистрировали циклические вольтамперограммы (рис. 6, а). Пик окисления П5А 1 наблюдается при +0.4 В. При малых концентрациях высота этого пика возрастает с увеличением количества медиатора на поверхности электрода и достигает максимального значения при количестве вещества, равном 0.5 нмоль. Дальнейшее трехкратное увеличение количества П5А 1 приводит к снижению значений тока пика окисления в полтора раза (рис. 6, б). Возможно, это связано с образованием агрегатов макроцикла, что затрудняет процесс электронного обмена на границе раздела электрод – раствор.

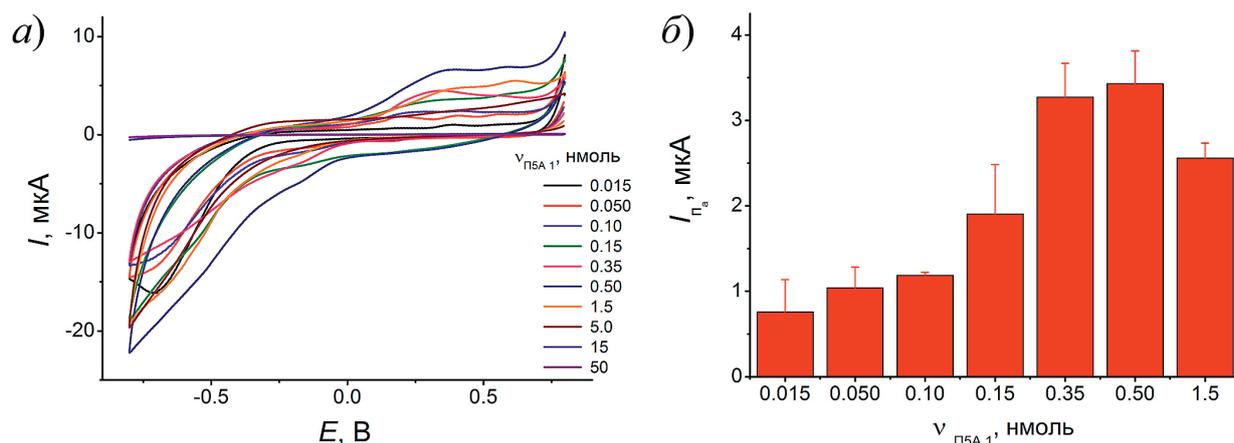


Рис. 6. Влияние количества П5А 1 на электроде на отклик СУЭ, модифицированного УЧ и П5А 1: а) циклические вольтамперограммы; б) токи пика окисления. Фоновый электролит – 0.1 М НЕРЕС рН 7.0, $n = 4$

Fig. 6. Effect of P5A 1 quantity at the electrode on the response of GCE modified with CB and P5A 1: а) cyclic voltammograms; б) oxidation peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 М НЕРЕС рН 7.0, $n = 4$

Поскольку в случае П5А 1 значения токов пиков окисления на вольтамперограммах относительно невелики, а их изменение при варьировании концентрации соединения остается незначительным, то на следующем этапе исследований рассмотрены свойства П5А 2, в структуре которого два хиноновых фрагмента. В этом случае должно отличаться и предполагаемое число ионов водорода, которые могут влиять на ход процесса на электроде. Исследование концентрационной зависимости П5А 2 в тех же условиях, что и для П5А 1, показало, что редокс-пики на вольтамперограммах являются более выраженными (рис. 7, а), но разность потенциалов пиков увеличивается. Высота пиков окисления П5А 2 возрастает до максимального значения при количестве медиатора 0.15 нмоль/СУЭ. Дальнейшее увеличение концентрации П5А 2 на электроде не приводит к статистически значимому изменению токов окисления, однако при достижении 1 нмоль/СУЭ токи пика резко снижаются. При более высоких количествах П5А 2 (> 1 нмоль) происходит дальнейшее уменьшение токов вплоть до полного сглаживания пика на вольтамперограммах (рис. 7, б).

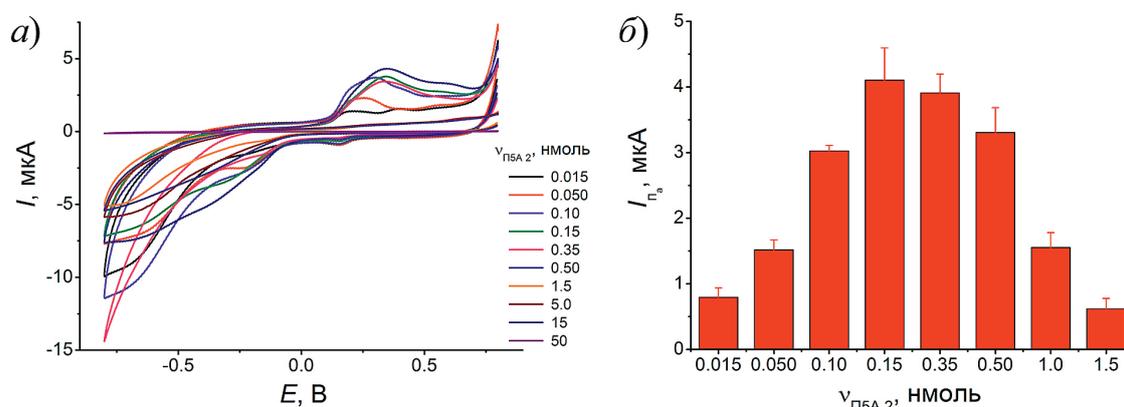


Рис. 7. Влияние количества П5А 2 на электроде на отклик СУЭ, модифицированного УЧ и П5А 2: а) циклические вольтамперограммы; б) токи пика окисления. Фоновый электролит – 0.1 М НЕРЕС рН 7.0, $n = 4$

Fig. 7. Effect of P5A 2 quantity at the electrode on the response of GCE modified with CB and P5A 2: а) cyclic voltammograms; б) oxidation peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 М НЕРЕС рН 7.0, $n = 4$

Стабильность покрытия, получаемого адсорбцией медиатора на поверхности углеродного модификатора, изучена при концентрации макроцикла, отвечающей максимальному значению тока пика окисления. Для этого модифицированный УЧ и П5А 2 электрод помещали в ячейку с рабочим буферным раствором и проводили непрерывное десятикратное циклирование потенциала в диапазоне от -0.8 до $+0.8$ В (рис. 8).

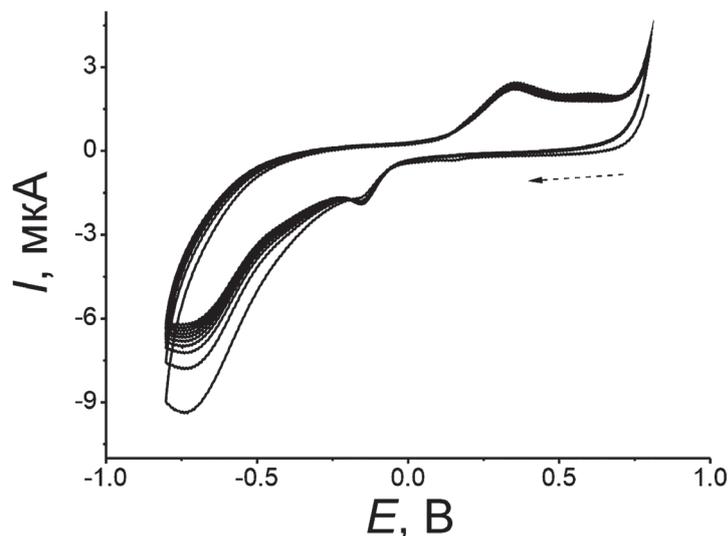


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы СУЭ, модифицированного УЧ и П5А 2. Фоновый электролит – 0.1 М НЕРЕС рН 7.0, 10 циклов

Fig. 8. Cyclic voltammograms on GCE modified with CB and P5A 2. Supporting electrolyte – 0.1 M НЕРЕС рН 7.0, 10 cycles

Пик окисления П5А 2 при 0.35 В на циклической вольтамперограмме является более выраженным по сравнению с пиком П5А 1 в аналогичных условиях. Кроме того, на вольтамперограммах проявляется пик восстановления, который не всегда подлежит математической обработке по причине низкой воспроизводимости. С увеличением числа циклов сканирования потенциала значения токов пиков П5А 2 практически не меняются, что говорит о высокой степени адсорбции и стабильности покрытия на электроде. Тем не менее значения тока пика окисления достаточно малы.

С целью увеличения сигнала П5А 2 на поверхности электрода на следующем этапе исследования варьировали рН рабочего раствора. В кислой среде (рН 2.0–4.0) значения токов пиков окисления выше, чем при рН 7.0, но очень резко снижаются при трехкратном циклировании потенциала. Напротив, измерения при рН 8.0 показывают крайне малые значения, приближающиеся к значению 1.5 мкА, хотя изменение токов пика при трехкратном сканировании является незначительным. Также показано, что при проведении измерений в среде с рН 6.0 и 7.0 достигается максимальная обратимость редокс-процесса. Таким образом, для дальнейших исследований свойств покрытий использовали рН 7.0.

Для покрытия УЧ-П5А 3 проведена оценка аналогичных характеристик. Концентрационная зависимость приведена на рис. 9. Морфология циклических вольтамперограмм и зависимость токов пика окисления П5А 3 от количества макроцикла на электроде схожи с характеристиками, полученными для П5А 2.

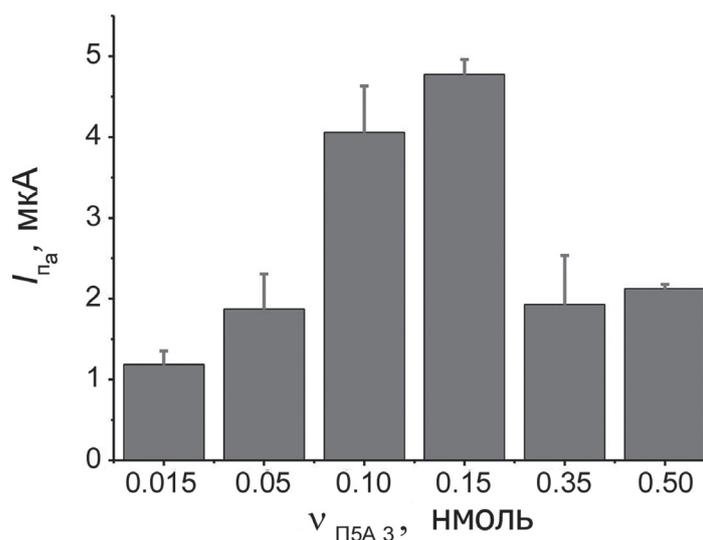


Рис. 9. Влияние количества П5А 3 на СУЭ, модифицированном УЧ, на токи пиков окисления медиатора в 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 9. Effect of P5A 3 quantity at GCE modified with CB on the oxidation peak currents of the mediator in 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Таким образом, электрохимические свойства модифицирующего слоя на основе УЧ и П5А 1–3 зависят от количества хиноновых звеньев в молекуле макроцикла, что объясняется изменением числа функциональных групп, способных к обратимому окислению или восстановлению на поверхности электрода. Влияние на характеристики покрытия оказывает не только кислотность среды, но и количество медиатора электронного переноса на УЧ. При достижении максимального значения тока пика окисления П5А на СУЭ дальнейшее увеличение количества макроцикла приводило к инактивации поверхности электрода непроводящими агрегатами.

2.3. Взаимное влияние двух медиаторов электронного переноса на характеристики покрытия. Применение медиаторов электронного переноса при сборке электрохимических сенсоров позволяет увеличивать отклик различных соединений. Рассмотрены характеристики покрытия при введении в состав модифицирующего слоя Fc или Fc-COOH в сочетании с П5А. Интерес представляет взаимное влияние двух медиаторов на характеристики покрытия за счет действия стерических факторов и электростатических взаимодействий между ферроценовым фрагментом и участками связывания макроцикла.

Предварительно была оптимизирована методика приготовления раствора, содержащего в равных количествах рассматриваемые производные ферроцена и макроциклы. Для этого готовили исходные растворы Fc-COOH, Fc и П5А 1, 2 и 3 в ацетоне. Затем растворы смешивали в необходимых пропорциях, сохраняя постоянной концентрацию ферроценового компонента и изменяя концентрацию макроцикла в 3 раза в меньшую и большую сторону. Концентрация Fc и Fc-COOH была выбрана с учетом установленных максимальных значений токов пика окисления на вольтамперограммах для каждого компонента в отдельности и составляла 0.3 мМ. Подбор концентрации макроциклического компонента проводили таким образом, чтобы высота и положение пиков на вольтамперных кривых были схожи с таковыми для ферроценовых медиаторов электронного переноса.

Полученную смесь медиаторов наносили капельно на поверхность УЧ, а затем регистрировали циклические вольтамперограммы (рис. 10, а) для каждого количественного соотношения медиаторов.

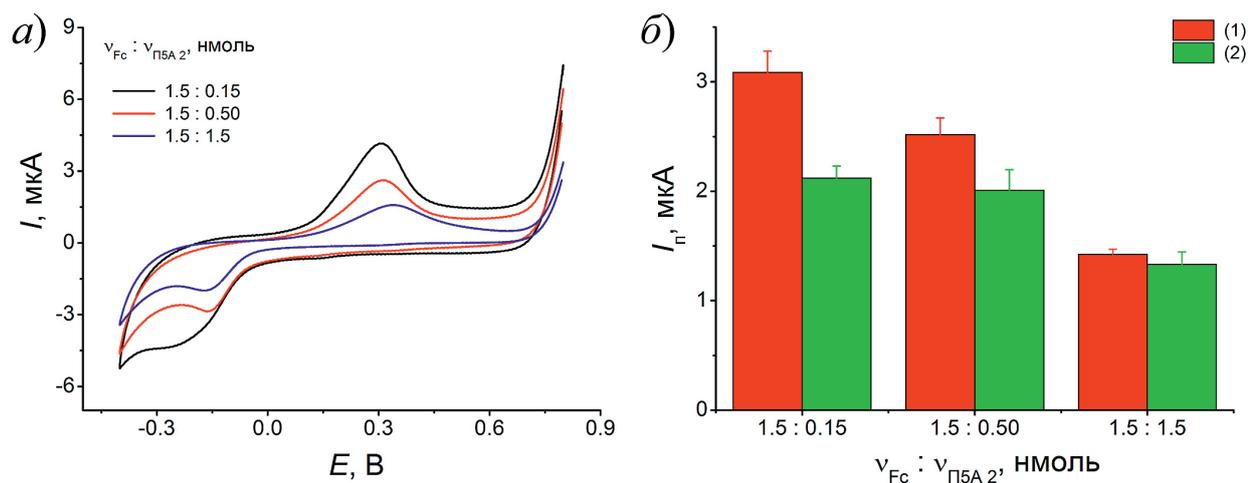


Рис. 10. Влияние количественного соотношения медиаторов на отклик СУЭ, модифицированном УЧ и сочетанием Fc и П5А 2: а) циклические вольтамперограммы; б) токи пика окисления. Фоновый электролит – 0.1 М НЕРЕС pH 7.0, $n = 4$

Fig. 10. Effect of the quantitative ratio of the mediators on the response of GCE modified with CB and the mixture of Fc and P5A 2: a) cyclic voltammograms; b) oxidation peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 M НЕРЕС pH 7.0, $n = 4$

Использование сочетания двух медиаторов электронного переноса приводит к изменению формы циклических вольтамперограмм, которое заключается в присутствии пары пиков, что говорит об улучшении обратимости электронного переноса в слое. Однако необходимо отметить, что вместо двух пар пиков – по одной на каждый медиатор – на кривых регистрируется только одна. Увеличение концентрации макроциклического компонента приводит к снижению высоты пиков, в максимальной точке достигающих 3 μA , и снижению обратимости в целом. Наблюдаемый эффект, возможно, связан с электростатическим отталкиванием положительно заряженных ионов ферроцена и катионных центров макроцикла, что приводит к недостаточной адсорбции П5А на поверхности УЧ. Снижение высоты пиков с увеличением концентрации макроцикла скорее всего связано с агрегацией П5А, которой не препятствует наличие второго медиатора.

Чтобы избежать агрегации макроциклического компонента и повлиять на распределение заряда в модифицирующем слое, использовано сочетание Fc-COOH с П5А 3. Наличие отрицательно заряженной карбоксильной группы должно способствовать адсорбции макроцикла за счет формирования на поверхности СУЭ так называемых полиэлектролитных слоев. Действительно, при регистрации циклических вольтамперограмм на СУЭ, модифицированном УЧ и сочетанием этих двух медиаторов (рис. 11, а), вид вольтамперных кривых изменяется. На анодной ветви вольтамперограмм, полученных при соотношении компонентов Fc-COOH : П5А, равном 31.5 : 0.15 и 1.5 : 0.5, наблюдаются два пика окисления, которые по положению на шкале потенциалов соответствуют окислению каждого из медиаторов по отдельности. Пики окисления имеют меньшее разрешение, чем пики восстановления на тех же кривых. При наибольшей концентрации макроцикла в слое на кривой снова проявляется только одна пара пиков. В данном случае концентрация П5А втрое превышала содержание Fc-COOH, что приводило к перекрыванию низкого сигнала редокс-превращений катиона ферроцена.

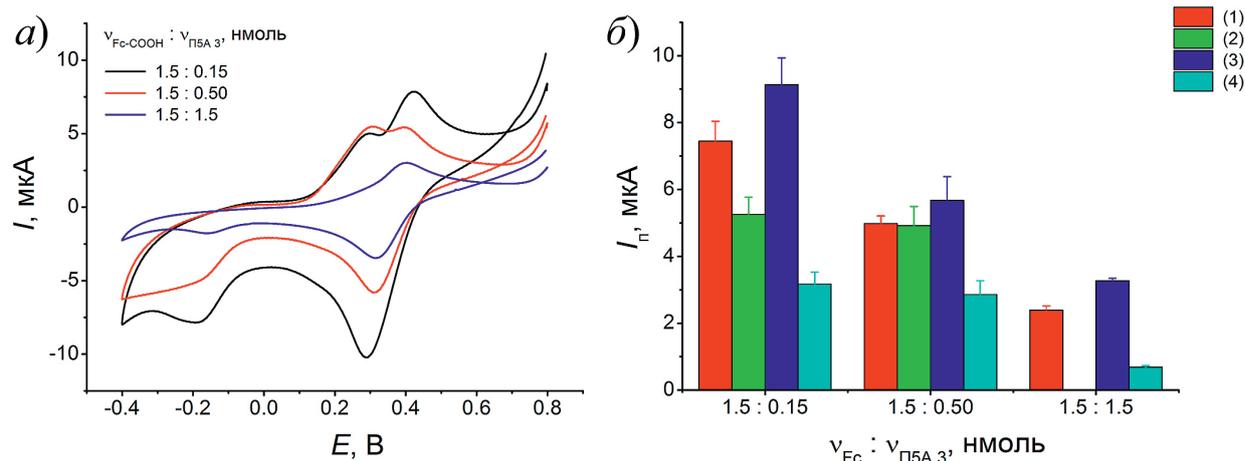


Рис. 11. Влияние количественного соотношения медиаторов на отклик СУЭ, модифицированном УЧ и сочетанием Fc-COOH и П5А 3: а) циклические вольтамперограммы; б) токи пиков окисления (1, 2) и восстановления (3, 4). Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 11. Effect of the quantitative ratio of the mediators on the response of GCE modified with CB and the mixture of Fc-COOH and P5A 3: a) cyclic voltammograms; b) oxidation (1, 2) and reduction (3, 4) peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Максимальные значения токов пиков получены для сочетания двух медиаторов электронного переноса в соотношении Fc-COOH : П5А 3, равном 1.5 : 0.15 нмоль на СУЭ. Это соотношение обеспечивает высокую воспроизводимость покрытия и удовлетворительные вольтамперные характеристики, поэтому оно было выбрано для дальнейших исследований. Но это покрытие, включающее два медиатора электронного переноса одновременно, было относительно нестабильным при многократном сканировании потенциала в связи с выходом Fc-COOH в раствор. Для решения этой проблемы можно использовать дополнительный слой, покрывающий медиаторы электронного переноса.

2.4. Полимерное покрытие для стабилизации модифицирующего слоя. Для предотвращения недостаточной адсорбции Fc-COOH на поверхности углеродного модификатора, верхний дополнительный слой модификатора должен удовлетворять некоторым требованиям, поскольку в слое уже находятся катионные и анионные центры. Во-первых, новый слой должен был отрицательно или положительно заряженным, чтобы электростатические взаимодействия, возникающие в слое, препятствовали потере составляющих. Во-вторых, модификатор должен обладать не только определенной плотностью, чтобы предотвратить смывание с поверхности рабочего электрода, но и достаточной проницаемостью для доступа к поверхности низкомолекулярных соединений, которые могут выступать в роли потенциальных аналитов.

Первым кандидатом на роль такого внешнего модификатора стал ПСС. Благодаря наличию анионных центров, ПСС должен вступать в электростатические взаимодействия с катионными центрами макроцикла на поверхности УЧ. ПСС капельно наносили на электрод, модифицированный УЧ и Fc-COOH с П5А 3 в соотношении 1.5 : 0.15. После высушивания при комнатной температуре электрод промывали дистиллированной водой для удаления несвязавшихся компонентов, помещали в рабочую ячейку и проводили пятикратное сканирование потенциала. Значения токов пика окисления после второго измерения стабилизировались в отличие от токов пика восстановления, которые снижались вплоть до нулево-

го значения. Таким образом, установлено, что наружный слой модификатора с анионными центрами негативно влияет на характеристики разработанного покрытия, снижая обратимость электронного переноса.

Поэтому анионный модификатор был заменен поликатионным соединением, в частности, ПАНИ, который активно применяется в качестве модифицирующего покрытия в составе электрохимических сенсоров [10]. Причем ПАНИ способен не только выполнять роль электроактивной подложки для иммобилизации биоконпонентов, но может быть и защитным слоем, который предотвращает смывание составляющих слоя и в то же время оставляет доступ аналита к рабочей поверхности электрода [10].

Электрополимеризацию анилина на немодифицированном СУЭ проводили из раствора мономера в щавелевой кислоте. Такой способ получения полимера обеспечивает большую упорядоченность звеньев получаемого полимерного продукта за счет допирования оксалат-ионами. Поскольку ПАНИ часто получают из неорганических кислот (серная, соляная, хлорная), использование щавелевой кислоты предполагает возможность работы в средах с более мягкими условиями. Процесс электрополимеризации инициируется катион-радикалом, возникающим при потенциалах в области +1.2 В. Оптимальное число циклов сканирования равно 4 и обеспечивает достаточную плотность полимера и равномерность распределения на поверхности электрода [10].

После электрополимеризации модифицированный электрод переносили в чистый буферный раствор и регистрировали циклические вольтамперограммы в отсутствие мономерной формы ПАНИ. В области 0.6 В наблюдается пик окисления, а при -0.3 В – пик восстановления, что соответствует паре пиков редокс превращений эмеральдина, являющегося электроактивной формой ПАНИ. Поскольку ПАНИ проявляет электроактивные свойства только в кислых средах, высота пика окисления при втором и последующем циклах сканирования резко снижалась, что объясняется возможной деактивацией полианилиновой пленки в нейтральной среде.

Электрополимеризация анилина из щавелевой кислоты поверх УЧ и Fc-COOH с П5А 3 дает интересные результаты. Отклик электрода после всех этапов модифицирования в чистом рабочем буферном растворе (рис. 12, а) стабилизируется уже к третьему циклу сканирования потенциала, а значения токов пиков окисления и восстановления составляют 75 ± 11 и 60 ± 10 мкА соответственно (рис. 12, б). Сравнивая результаты измерений, можно заметить, что значения токов пиков для ПАНИ в отсутствие и в присутствии других модификаторов различаются в два раза. В свою очередь, токи редокс-пиков СУЭ, модифицированного УЧ и сочетанием Fc-COOH и П5А 3, после нанесения ПАНИ становятся в 10 раз выше. Полученные результаты позволяют заключить, что при наличии двух медиаторов в составе модифицирующего слоя токи пиков окисления и восстановления ПАНИ растут за счет значимого вклада медиаторов в процессы электронного обмена на границе полимерного слоя.

На следующем этапе исследования проведена оценка вольтамперных характеристик полученного покрытия. Поскольку электроактивность ПАНИ сильно зависит от рН среды рабочего раствора, модифицированный электрод помещали в ячейку с УБР и регистрировали пять циклических вольтамперограмм в широком диапазоне потенциалов в ряду рН от 2.0

до 8.0 (с шагом через 1). На рис. 13 приведены значения токов пиков, полученных на пятом цикле сканирования потенциала.

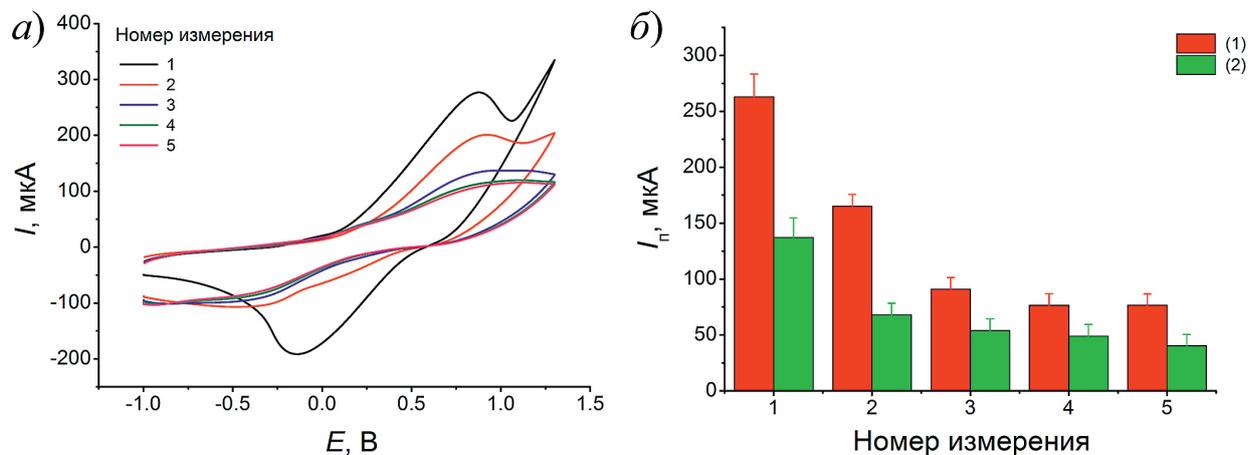


Рис. 12. Влияние числа циклов на отклик СУЭ, модифицированного УЧ, Fc-COOH с П5А 3 и ПАНИ: а) циклические вольтамперограммы и б) токи пика окисления (1) и восстановления (2) ПАНИ. Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 12. Effect of the number of cycles on the response of GCE modified with CB, the mixture of Fc-COOH and P5A 3, and PANI: a) cyclic voltammograms; b) oxidation (1) and reduction (2) peak currents of PANI. Supporting electrolyte – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

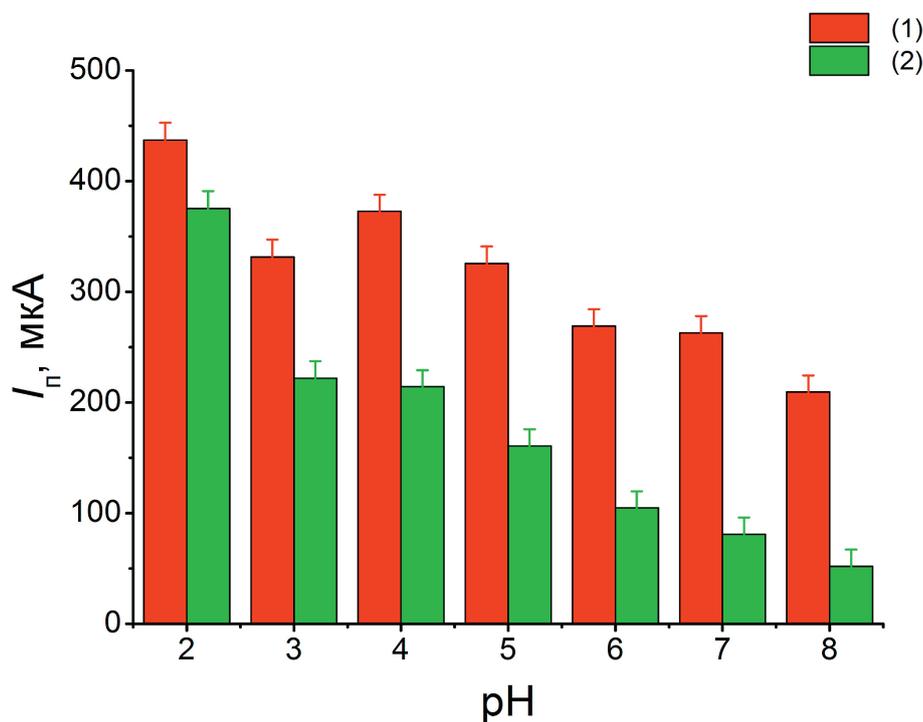


Рис. 13. Токи пиков окисления (1) и восстановления (2) ПАНИ в составе модифицирующего покрытия на основе УЧ, Fc-COOH с П5А 3 и ПАНИ на пятом цикле сканирования в УБР в зависимости от pH, $n = 4$

Fig. 13. Oxidation (1) and reduction (2) peak currents of PANI within the modifying coating based on CB, the mixture of Fc-COOH and P5A 3, and PANI during the fifth potential scan cycle in universal buffer at various pH values, $n = 4$

Изменение соотношения значений токов пиков окисления и восстановления свидетельствует о снижении обратимости электронного переноса в пленке ПАНИ. Так, в кислой среде (рН 2.0) соотношение близко к единице, тогда как в области нейтральных рН токи восстановления почти вдвое ниже. В щелочной области рН пики восстановления слабо выражены. Эти изменения хорошо заметны на пятом цикле сканирования потенциала, в то время как на первом цикле зависимость токов от рН практически отсутствует. Это можно объяснить отсутствием дополнительного притока ионов водорода при многократном циклировании потенциала, что осложняет протекание процесса окисления катиона ферроцена внутри слоя и нарушает его обратимость. Затруднение притока ионов водорода возникает вследствие увеличения рН, которое превращает ПАНИ в непроницаемую пленку, изолирующую внутренние составляющие компоненты модифицирующего слоя. Для подтверждения этой гипотезы проведен эксперимент с попеременным переносом модифицированного электрода в раствор с рН 4.0 и 7.0. Аналогично предыдущим измерениям токи редокс-пиков на первом цикле сканирования потенциала продемонстрировали отсутствие чувствительности к изменению рН среды (рис. 14, а). На рис. 14, б приведена зависимость токов пиков окисления и восстановления ПАНИ на пятом цикле, имеющая пилообразный характер: при попеременном переносе модифицированного электрода в растворы с различным рН значения практически точно возвращались к исходным.

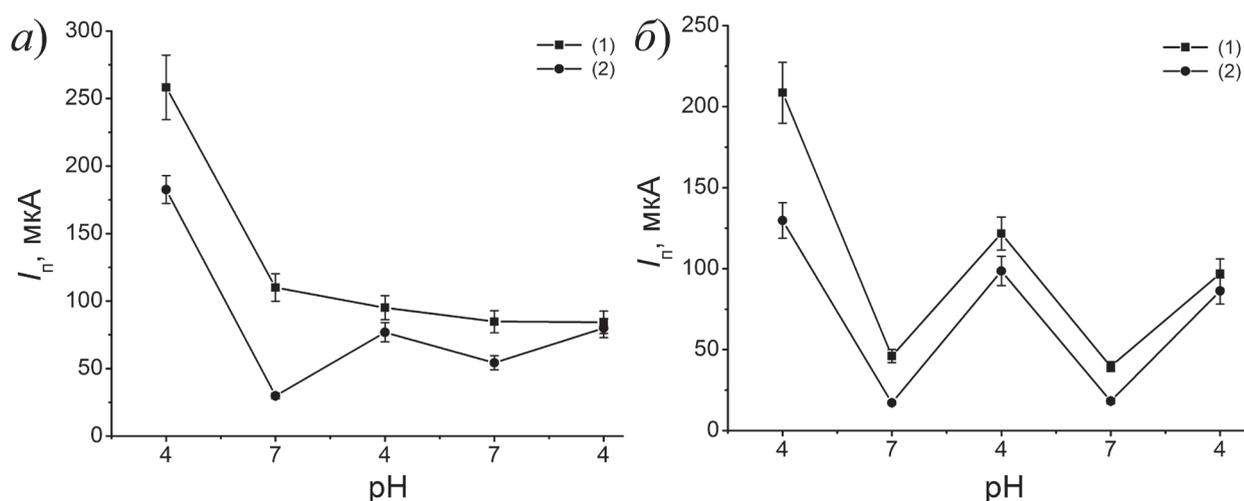


Рис. 14. Зависимость токов пиков окисления (1) и восстановления (2) на СУЭ, модифицированном УЧ, Fc-COOH с П5А 3 и ПАНИ, от рН УБР на первом (а) и пятом (б) циклах сканирования потенциала, $n = 3$

Fig. 14. Dependence of the oxidation (1) and reduction (2) peak currents on GCE modified with CB, the mixture of Fc-COOH and P5A 3, and PANI on the universal buffer pH during the first (a) and fifth (b) potential scan cycles, $n = 3$

Адсорбционная природа электродного процесса подтверждена при варьировании скорости сканирования потенциала. Ниже приведены уравнения билигарифмических зависимостей тока окисления (1) и восстановления (2) от скорости сканирования на пятом цикле.

$$\lg I_{\text{pa}} = (-5.90 \pm 0.16) + (1.18 \pm 0.089) \lg v, \quad R^2 = 0.9888 \quad (1)$$

$$\lg I_{\text{pk}} = (-5.73 \pm 0.14) + (0.93 \pm 0.073) \lg v, \quad R^2 = 0.9848 \quad (2)$$

Билигарифмическая зависимость носит линейный характер в диапазоне скорости сканирования от 5 до 400 мВ/с. Значения наклона зависимости составили 1.12 и -0.92 для окисления и восстановления соответственно.

Заключение

Разработанное покрытие на основе углеродной черни, сочетания частично окисленного производного П5А с Fc-COOH и ПАНИ может применяться для анализа соединений, превращения которых происходят с изменением pH среды, например, реакций с участием ферментов. ПАНИ в кислых средах обладает электроактивностью и играет роль изолятора при переходе в более щелочную область. Сочетание двух медиаторов электронного переноса в составе слоя позволяет получить более высокие значения токов пика окисления и восстановления полимера, а соответственно, повысить перспективность применения сенсора для определения низких концентраций предполагаемых аналитов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Ogoshi T., Kanai S., Fujinami S., Yamagishi T., Nakamoto Y. *para*-Bridged symmetrical pillar[5]arenes: Their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130, No 15. P. 5022–5023. <https://doi.org/10.1021/ja711260m>.
2. Cragg P.J., Sharma K. Pillar[5]arenes: Fascinating cyclophanes with a bright future // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41, No 2. P. 597–607. <https://doi.org/10.1039/C1CS15164A>.
3. Zhang H., Zhao Y. Pillararene-based assemblies: Design principle, preparation and applications // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19, No 50. P. 16862–16879. <https://doi.org/10.1002/chem.201301635>.
4. Dai X.-Y., Su Q.-L., Huang T.-T., Liu J., Wei T.-B., Yao H., Shi B., Lin Q. Synthesis and applications of conjugated pillar[5]arenes // *Tetrahedron.* 2024. V. 159. Art. 134021. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2024.134021>.
5. Cao S., Zhou L., Liu C., Zhang H., Zhao Y., Zhao Y. Pillararene-based self-assemblies for electrochemical biosensors // *Biosens. Bioelectron.* 2021. V. 181. Art. 113164. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113164>.
6. Xia W., Hu X.-Y., Chen Y., Lin C., Wang L. A novel redox-responsive pillar[6]arene-based inclusion complex with a ferrocenium guest // *Chem. Commun.* 2013. V. 49, No 44. P. 5085–5087. <https://doi.org/10.1039/C3CC41903G>.
7. Zhang Z., Liang H., Li M., Shao L., Hua B. Host–guest complexation of perethylated pillar[6]arene toward ferrocene derivatives both in solution and solid state: Different binding modes induced by minor structural changes of guests // *Org. Lett.* 2020. V. 22, No 4. P. 1552–1556. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00152>.
8. Shamagsumova R.V., Kulikova T.N., Porfireva A.V., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Rogov A.M., Stoikov D.I., Evtugyn G.A. Electrochemistry and electrochemical assessment of host–guest complexation of substituted pillar[m]arene[n]quinones // *J. Electroanal. Chem.* 2023. V. 938. Art. 117444. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117444>.
9. Fernández L., Carrero H. Electrochemical evaluation of ferrocene carboxylic acids confined on surfactant–clay modified glassy carbon electrodes: Oxidation of ascorbic acid and uric acid // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50, No 5. P. 1233–1240. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.016>.
10. Kulikova T.N., Porfireva A.V., Evtugyn G.A., Hianik T. Electrochemical aptasensor with layer-by-layer deposited polyaniline for Aflatoxin M1 voltammetric determination // *Electroanalysis.* 2019. V. 31, No 10. P. 1913–1924. <https://doi.org/10.1002/elan.201900274>.

References

1. Ogoshi T., Kanai S., Fujinami S., Yamagishi T., Nakamoto Y. *para*-Bridged symmetrical pillar[5]arenes: Their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 15, pp. 5022–5023. <https://doi.org/10.1021/ja711260m>.

- Cragg P.J., Sharma K. Pillar[5]arenes: Fascinating cyclophanes with a bright future. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 2, pp. 597–607. <https://doi.org/10.1039/C1CS15164A>.
- Zhang H., Zhao Y. Pillararene-based assemblies: Design principle, preparation and applications. *Chem. –Eur. J.*, 2013, vol. 19, no. 50, pp. 16862–16879. <https://doi.org/10.1002/chem.201301635>.
- Dai X.-Y., Su Q.-L., Huang T.-T., Liu J., Wei T.-B., Yao H., Shi B., Lin Q. Synthesis and applications of conjugated pillar[5]arenes. *Tetrahedron*, 2024, vol. 159, art. 134021. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2024.134021>.
- Cao S., Zhou L., Liu C., Zhang H., Zhao Y., Zhao Y. Pillararene-based self-assemblies for electrochemical biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 2021, vol. 181, art. 113164. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113164>.
- Xia W., Hu X.-Y., Chen Y., Lin C., Wang L. A novel redox-responsive pillar[6]arene-based inclusion complex with a ferrocenium guest. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, no. 44, pp. 5085–5087. <https://doi.org/10.1039/C3CC41903G>.
- Zhang Z., Liang H., Li M., Shao L., Hua B. Host–guest complexation of perethylated pillar[6]arene toward ferrocene derivatives both in solution and solid state: Different binding modes induced by minor structural changes of guests. *Org. Lett.*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 1552–1556. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00152>.
- Shamagsumova R.V., Kulikova T.N., Porfireva A.V., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Rogov A.M., Stoikov D.I., Evtugyn G.A. Electrochemistry and electrochemical assessment of host–guest complexation of substituted pillar[n]arene[n]quinones. *J. Electroanal. Chem.*, 2023, vol. 938, art. 117444. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117444>.
- Fernández L., Carrero H. Electrochemical evaluation of ferrocene carboxylic acids confined on surfactant–clay modified glassy carbon electrodes: Oxidation of ascorbic acid and uric acid. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 5, pp. 1233–1240. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.016>.
- Kulikova T.N., Porfireva A.V., Evtugyn G.A., Hianik T. Electrochemical aptasensor with layer-by-layer deposited polyaniline for Aflatoxin M1 voltammetric determination. *Electroanalysis*, 2019, vol. 31, no. 10, pp. 1913–1924. <https://doi.org/10.1002/elan.201900274>.

Информация об авторах

Татьяна Николаевна Краснова, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории исследований органических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: wefy2009@ya.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5400-3512>

Мария Александровна Калинина, магистрант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: masha.kalinina.2001@list.ru

Дмитрий Николаевич Шурпик, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: DNShurpik@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7914-6533>

Иван Иванович Стойков, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: Ivan.Stoikov@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3019-7866>

Геннадий Артурович Евтюгин, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4694-7836>

Author Information

Tatiana N. Krasnova, Cand. Sci. (Chemistry), Junior Researcher, Laboratory of Organic Compounds Research, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *wefy2009@ya.ru*

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5400-3512>

Mariya A. Kalinina, Master's Student, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *masha.kalinina.2001@list.ru*

Dmitry N. Shurpik, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Organic and Medicinal Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *DNShurpik@mail.ru*

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7914-6533>

Ivan I. Stoikov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Head of Department of Organic and Medicinal Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *Ivan.Stoikov@mail.ru*

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3019-7866>

Gennady A. Evtugyn, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Head of Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *Gennady.Evtugyn@kpfu.ru*

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4694-7836>

Поступила в редакцию 16.09.2024

Принята к публикации 15.10.2024

Received September 16, 2024

Accepted October 15, 2024