

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Жолудов Юрій Тимофійович**

УДК 535.379: 543.426: 539.216.2

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ**  
**МОДИФІКОВАНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДІВ**

Спеціальність 01.04.01 – фізика приладів, елементів та систем  
105 – прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Ю.Т. Жолудов

Науковий консультант – Рожицький Микола Миколайович, доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Жолудов Ю.Т.* Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих функціональних електродів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем (105 – прикладна фізика та наноматеріали) – Харківський національний університет радіоелектроніки МОН України, Харків, 2021.

Хемілюмінесцентні та електрохімічні методи аналізу займають важливу роль у медичних, лабораторних та клінічних дослідженнях. Під час використання хемілюмінесцентних методів можливе детектування відгуку системи на рівні одиниць фотонів за секунду. До недоліків методу належать неможливість керування аналітичною реакцією. Електрохімічні методи, в свою чергу, дозволяють проводити аналіз за програмою, що повністю визначається експериментатором. Це забезпечує можливість повторювати експеримент та отримувати відтворювані результати. Недоліком електрохімічного методу аналізу є низька порівняно з хемілюмінесцентним методом межа детектування. Поєднати переваги обох зазначених методів та значною мірою позбутися їхніх недоліків дозволяє метод електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) аналізу. Сутність цього методу полягає в генерації світла під час хімічної реакції між частками, що утворюються в електродних редокс процесах під час проведення електролізу розчину. Відсутність спонтанної ЕХЛ, різна природа збуджуючого (електричного) та аналітичного (оптичного) сигналів усуває наявність фонових шумів в аналітичному сигналі та дозволяє отримати низьку межу детектування на рівні  $10^{-10}$  М і краще.

У галузі електрохімічної та ЕХЛ аналітики розвивається тенденція до мініатюризації аналітичних пристроїв, створення чутливих і селективних сенсорів. Для цього потрібна іммобілізація функціональних структур та речовин на електроди. Це дає поштовх у розвитку ЕХЛ аналізу, зокрема,

сприяє підвищенню його селективності та достовірності за рахунок використання люмінесцентних матеріалів з різними електрохімічними та люмінесцентними властивостями. Тому, метою роботи є розроблення наукових основ створення, керування роботою та проведення аналізу з використанням сенсорів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції на функціонально модифікованих електродах.

Для досягнення мети були поставлені і вирішені такі завдання: провести експериментальні дослідження електрохімічних та ЕХЛ властивостей сенсорних електродів, модифікованими функціональними плівками різного типу; дослідити механізми роботи та ефективність використання співреагентів для збудження електрогенерованої хемілюмінесценції на функціонально модифікованих електродах сенсорів; дослідити вплив технології виготовлення робочого електрода ЕХЛ сенсора на механізми та особливості протікання фізико-хімічних процесів на таких функціонально модифікованих електродах; провести аналіз, побудувати фізичні і математичні моделі та провести комп'ютерне моделювання основних фізичних процесів, які протікають під час роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим робочим електродом; визначити можливості аналітичного застосування досліджених модифікованих електродів з детектування речовин, стабільність і відтворюваність результатів аналізу.

Об'єктом досліджень є явище електрогенерованої хемілюмінесценції на модифікованих електродах. Предметом досліджень є закономірності та моделі фізико-хімічних процесів переносу речовини, носіїв заряду і енергії електронного збудження, та емісії світла в електрохемілюмінесцентних сенсорах з модифікованими функціональними електродами.

В процесі дослідницької роботи отримані такі наукові результати:

Вперше показано переваги використання електродів, модифікованих легованими азотом алмазоподібними плівками, над електродами зі скловуглецю, для збудження ЕХЛ у розчині, що дозволяє отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі та проводити електроліз при більш

високих електродних потенціалах і таким чином розширити номенклатуру аналітів, які можна детектувати методом ЕХЛ.

Вдосконалено фізико-хімічну модель процесу генерації ЕХЛ у плівках з молекулами люмінофорів під час використання співреагенту тетрафенілборат іону, що дозволило оптимізувати умови збудження ЕХЛ та підвищити чутливість сенсорів з використанням таких модифікованих електродів.

Вдосконалено методику генерації ЕХЛ у системах з низько ефективними емітерами шляхом сенсibiliзації емісії світла напівпровідниковими квантовими точками CdSe, що дає змогу підвищити ефективність генерації ЕХЛ і покращити чутливість визначення аналітів в таких системах.

Вперше продемонстровано можливість отримання багатокольорової ЕХЛ від кількох водонерозчинних люмінофорів, інкорпорованих у полімерні плівки на електроді, що суттєво розширює номенклатуру люмінофорів, які можуть бути застосовані для створення електрохемілюмінесцентних сенсорів, та розширити їхні функціональні можливості.

Набуло подальшого розвитку математичне моделювання процесів переносу речовини та заряду в тонкошаровому ЕХЛ сенсорі з модифікованим робочим електродом, що дозволило знайти зв'язок між швидкістю переносу заряду крізь напівпроникну плівку на електроді, відстанню між електродами та кінетикою збудження ЕХЛ при електролізі прямокутними імпульсами, що, в свою чергу, дозволяє оптимізувати структуру та режим роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим електродом.

Вперше визначено вплив кінетичних параметрів сигналу електролізу та наявності напівпроникної полімерної плівки на електроді на ефективність генерації сигналу ЕХЛ в аналітичній системі амінокислота триптофан – співреагент тетрафенілборат іон, що дозволяє оптимізувати структуру електрода та режим роботи ЕХЛ сенсора для визначення біологічно важливого аналіту триптофану та підвищити чутливість визначення аналіту.

Реалізована комп'ютерна модель процесів, що протікають в кюветі ЕХЛ сенсора з функціонально модифікованими електродами, дозволяє проводити

оптимізацію параметрів кювети ЕХЛ сенсора та електропровідності модифікованого електрода, прогнозувати кінетику електричного та ЕХЛ відгуку.

Розроблена технологія виготовлення люмінесцентних нанокристалів CdSe методом лазерної фрагментації суспензії порошку похідної речовини в органічному розчиннику дозволяє швидко і ефективно створювати високочисті флуоресцентні наночастки без домішок прекурсорів і реагентів, які можуть застосовуватися для виготовлення елементів оптоелектронної техніки та для аналітичних задач.

**Ключові слова:** вуглецева нанотрубка, електрогенерована хемілюмінесценція, квантова точка, люмінофор, модифікований електрод, сенсор.

## ABSTRACT

*Zholudov Y.T.* Electrochemiluminescent sensors based on modified functional electrodes. – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences on speciality 01.04.01 – physics of devices, elements and systems (105 – applied physics and nanomaterials). – Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv, 2021.

Chemiluminescent and electrochemical methods of analysis play an important role in medical, laboratory and clinical studies. When using chemiluminescent methods, it is possible to detect the response of the system at the level of single photons per second. The disadvantages of this method include the inability to control the analytical response. Electrochemical methods, in turn, allow the analysis in accordance to the program, which is completely determined by the experimenter. This provides an opportunity to repeat the experiment and get reproducible results. The disadvantage of the electrochemical method of analysis is the low detection limit compared to the chemiluminescent method. The method of electrochemiluminescent (ECL) analysis can combine the advantages of both methods and largely eliminates their disadvantages. The essence of this method is to generate light during a chemical reaction between particles formed in electrode redox processes during electrolysis of the solution. The absence of spontaneous ECL, the different nature of the excitation (electrical) and analytical (optical) signals eliminates the presence of background noise in the analytical signal and allows to obtain a low detection limit of  $10^{-10}$  M and better.

In the field of electrochemical and ECL analytics, there is a tendency to miniaturize analytical devices, create sensitive and selective sensors. This requires immobilization of functional structures and substances on the electrodes. This gives impetus to the development of ECL analysis, in particular, increases its selectivity and reliability through the use of luminescent materials with different electrochemical and luminescent properties. Therefore, the aim of the work is to

develop the scientific basis for the creation, control and analysis using sensors based on the phenomenon of electrogenerated chemiluminescence on functionally modified electrodes.

To achieve this goal, the following tasks were set and solved: to conduct experimental studies of electrochemical and ECL properties of sensor electrodes, modified with functional films of different types; to investigate the mechanisms of work and the efficiency of using coreactants for excitation of electrogenerated chemiluminescence on functionally modified sensor electrodes; to investigate the influence of the manufacturing technology of working electrode of ECL sensor on the mechanisms and features of physical and chemical processes on such functionally modified electrodes; to carry out the analysis, to construct physical and mathematical models and to carry out computer modeling of the basic physical processes which take place during the operation of ECL sensor with the modified working electrode; to determine the possibilities of analytical application of the investigated modified electrodes for the detection of substances, stability and reproducibility of the analysis results.

The object of research is the phenomenon of electrogenerated chemiluminescence on modified electrodes. The subject of research is the regularities and models of physical and chemical processes of transport of matter, charge carriers and electronic excitation energy, and emissions of light in electrochemiluminescent sensors with modified functional electrodes.

In the course of research work the following scientific results were obtained.

For the first time, there was demonstrated the advantage of using electrodes modified with nitrogen-doped diamond-like films over glassy-carbon electrodes to excite ECL in solutions, which allows to obtain radical-recombination ECL in aqueous medium and to conduct electrolysis at higher electrode potentials, which allows expanding the range of analytes that can be detected using ECL method.

The physical and chemical model of the ECL generation process within films with phosphor molecules using the tetraphenylborate ion co-reactant was improved,

which allowed to optimize the ECL excitation conditions and to increase the sensitivity of the sensors using such modified electrodes.

The study of ECL in systems with low efficiency emitters has been further developed, the possibility of using CdSe semiconductor quantum dots to sensitize light emission of such systems has been shown, which allows to increase the efficiency of ECL generation and improve the sensitivity of analytes in such systems.

For the first time, the possibility of obtaining multi-colored ECL from several water-insoluble phosphors incorporated into polymer films on the electrode was demonstrated, which significantly expands the range of phosphors that can be used to create electrochemiluminescent sensors and expand their functionality.

Mathematical modeling of matter and charge transfer processes in a thin-layer ECL sensor with a modified working electrode was further developed, which allowed to find a relationship between the rate of charge transfer through a semipermeable film on the electrode, the distance between electrodes and ECL excitation kinetics under rectangular pulse electrolysis which in turn allows to optimize the structure and mode of operation of the ECL sensor with a modified electrode.

For the first time, the influence of kinetic parameters of electrolysis signal and the presence of a semipermeable polymer film at the electrode on the efficiency of ECL signal generation in the analytical system tryptophan - co-reactant tetraphenylborate ion, which allows to optimize the structure of the electrode and operation mode of ECL sensor for determination of biologically important tryptophan analyte and increase the sensitivity of the its detection.

A computer model of the processes occurring in the cell of the ECL sensor with functionally modified electrodes is implemented, which allows to optimize the parameters of the cell of the ECL sensor and the electrical conductivity of the modified electrode, to predict the kinetics of electrical and ECL response.

The developed technology of luminescent CdSe nanocrystals manufacturing by laser fragmentation of a powder suspension in an organic solvent allows for fast



and efficient creation of high-purity fluorescent nanoparticles without impurities of precursors and reagents that can be used to manufacture optoelectronic elements and for analytics.

**Key words:** carbon nanotube, electrogenerated chemiluminescence, luminophore, modified electrode, sensor, quantum dot.

### Список публікацій здобувача за темою дисертації

#### Статті

1. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence in systems with tetraphenylborate anion as a co-reactant», *The Analyst*, vol. 136, no. 3, pp. 598–604, 2011.

2. O.M. Bilash, Y.T. Zholudov, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescent detection of labile radical intermediates of electrochemical reactions», *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 10, pp. 2127–2131, 2011.

3. Ю. Жолудов, Е. Белаш, А. Кукоба, та Н. Рожицкий, «Сенсибилизация электрогенерированной хемиллюминесценции полупроводниковыми квантовыми точками», *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, т. 2, по. 8, С. 71–75, 2011.

4. Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, Е.А. Кукоба, О.М. Білаш, та М.М. Рожицький, «Електрохемілюмінесцентний аналізатор ЕЛАН-3d для біомедичних досліджень», *Радиотехника: Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.*, по. 158, С. 180–186, 2009.

5. Ю. Жолудов, Е. Белаш, та Н. Рожицкий, «Электрохемиллюминесцентные свойства органических пленок с внедренными углеродными нанотрубками», *Журнал нано- та електронної фізики*, т. 4, по. 2, С. 02030-1 - 02030-4, 2012.

6. Ю.Т. Жолудов та Н.Н. Рожицький, «Электрохемиллюминесцентные системы с композитными полислоями Ленгмюра-Блоджетт», *Вестник*

Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. сер.: "физика", no. 1020, С. 97–100, 2012.

7. D.V. Snizhko, Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescence at nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes», *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 260–266, 2014.

8. С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, В.Е. Стрельницкий, Ю. Т. Жолудов, та Н.Н. Рожицкий, «Электрохимические свойства легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда постоянного тока», *Журнал нано- та електронної фізики*, no. 7(2), С. 020111 – 02011-5, 2015.

9. Y.T. Zholudov, C.L. Sajti, N.N. Slipchenko, and B.N. Chichkov, «Generation of fluorescent CdSe nanocrystals by short-pulse laser fragmentation», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 12, pp. 1–10, 2015.

10. S.A. Kitte, C. Wang, S.Li, Y. Zholudov, L.Qi, J.Li, and G.Xu, «Electrogenerated chemiluminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using N-(3-aminopropyl) diethanolamine as coreactant», *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 408, no. 25, pp. 7059–7065, 2016.

11. C. Wang, Y.T. Zholudov, A. Nsabimana, G. Xu, and J. Li, «Sensitive and selective electrochemical detection of artemisinin based on its reaction with p-aminophenylboronic acid», *Analytica Chimica Acta*, vol. 937, pp. 39–42, 2016.

12. S. Majeed, W. Gao, Y. Zholudov, K. Muzyka, and G. Xu, «Electrochemiluminescence of acridines», *Electroanalysis*, vol. 28, no. 11, pp. 2672–2679, 2016.

13. S.A. Kitte, W. Gao, Y.T. Zholudov, L.Qi, A. Nsabimana, Z. Liu, and G. Xu, «Stainless steel electrode for sensitive luminol electrochemiluminescent detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Glucose, and Glucose Oxidase Activity», *Analytical Chemistry*, vol. 89, no. 18, pp. 9864–9869, 2017.

14. S.A. Kitte, M.N. Zafar, Y.T. Zholudov, X. Ma, A. Nsabimana, W. Zhang, and G. Xu, «Determination of concentrated hydrogen peroxide free from

oxygen interference at stainless steel electrode», *Analytical Chemistry*, vol. 90, no. 14, pp. 8680–8685, 2018.

15. Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, «Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir-Blodgett film at the electrode» *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, 2008.

16. Y.T. Zholudov and G. Xu, «Electrogenerated chemiluminescence at a 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant», *The Analyst*, vol. 143, no. 14, pp. 3425–3432, 2018.

17. Г.Б. Халед, А.В. Кукоба, О.М. Білаш, Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, та К.М. Музика, «Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів», *Радиотехника: Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.*, №192. С. 106–112, 2018.

18. Y. Zholudov, N. Lysak, D. Snizhko, O. Reshetniak, and G. Xu, «Electrochemiluminescence analysis of tryptophan in aqueous solutions based on its reaction with tetraphenylborate anions», *The Analyst*, vol. 145, no. 9, pp. 3364–3369, 2020.

19. A. Abdussalam, F. Yuan, X. Ma, F. Du, Y.T. Zholudov, M.N. Zafar, and G. Xu, «Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) electrochemiluminescence using ronalite as coreactant and its application in detection of foodstuff adulteration», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 857, p. 113752-1–113752-6, 2020.

20. И. Березовская, Ю. Жолудов, «Спектроскопическое исследование свойств квантово-размерных структур для метода фотодинамической терапии» *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 46, no. 4/5, С. 56–59, 2010.

21. Ю.Т. Жолудов, «Перенос энергии возбуждения в оптохемотронном излучателе с модифицированными электродами» *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 48, no. 6/5. С. 26–29, 2010.

22. Ю.Т. Жолудов, «Електрохемілюмінесцентне детектування маркованих об'єктів» *Радіоелектронні і комп'ютерні системи*, т.4, по. 45, С. 133–137, 2010.

23. Ю.Т. Жолудов, «Моделирование переходных процессов в электрохемилюминесцентном сенсоре с модифицированным электродом», *Системи обробки інформації*, т. 8, по. 98. С. 75–78, 2011.

### **Тези доповідей на конференціях**

24. Ю.Т. Жолудов та М.М. Рожицький, «Перенос энергии возбуждения в электрохемилюминесцентном сенсоре с модифицированным электродом», у *3-я Міжнар. науково-технічна конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2008, с. 211.

25. Y. Zholudov, A. Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence for investigation of langmuir-blodgett films containing organic luminophors», in *The 3rd Eelectrochemistry in Nanoscience meeting (ElecNano3)*, Paris, France, 2009, p. 41.

26. Y. Zholudov, Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence from sandwiched langmuir-blodgett films containing different organic luminophors», in *5th ECHEMS Meeting «Electrochemistry in... Functional Molecules and Materials»*, Weingarten, Germany, 2009, p. 34.

27. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescent detection of tetraphenylborate ion» in *Річна сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»*, Гурзуф, Україна, 2010, с. 22.

28. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицький, «Сенсибилизация электрогенерированной хемилюминесценции полупроводниковыми квантовыми точками», in *4-а Міжнар. науково-технічна конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2010, с.50.

29. Y. Zholudov, O. Bilash, and M. Rozhitskii, «Detection of tetraphenylborate anion in solutions using electrochemiluminescence», in *7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2010)*, Lesbos, Greece, 2010, p. 44.

30. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescence in systems with tetraphenylborate ion as a coreactant», in *16th Int .symp. bioluminescence and chemiluminescence (ISBC 2010)*, Lyon, France, 2010 in *Luminescence*, vol. 25, no. 2, 2010, pp. 202–203.

31. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescence of doped nanoordered organic films» in *Electrochemistry in Nano Structuration of Substrates and Energy, ElecNano4-7th ECHEMS*, Paris, France, 2011, p. OC–17.

32. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, D. Snizhko, and M. Rozhitskii, «Automated electrochemiluminescent analyzer for research and assay», in *7th Int. Conf. "IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications»*, Chania, Greece, 2011, p. 258.

33. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицкий, «Электрохемилюминесцентный анализ биосистем с использованием нанофотонных электродов, модифицированных углеродными нанотрубками», in *36-я Межд. научно-практическая конф. «Применение лазеров в медицине и биологии»*, Судак, Україна, 2011, С. 148–150.

34. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, та M. Rozhitskii, «Tetraphenylboron coreactant for electrochemiluminescent systems», in *63rd Annu. Meeting Int. Society of Electrochemistry*, Prague, Czech Republic, 2012, p. 31.

35. Y. Zholudov, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence in composite Langmuir-Blodgett multilayers with organic luminophors», in *4th German-Ukrainian Symposium «Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology»*, Ilmenau, Germany, 2012, pp.45–46.

36. Yu. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Spectroscopic identification of emitter in electrochemiluminescent reactions with tetraphenylborate anion», in *17th Int. symp. bioluminescence and*

*chemiluminescence (ISBC 2012)*, Guelph, Canada, 2012 in *Luminescence*, vol. 27, no. 2, p. 177.

37. Ю.Т. Жолудов, Н.Н. Рожицкий, та Н.И. Слипченко, «Синтез полупроводниковых наночастиц методом лазерной абляции для аналитических применений», in *бю Межд. научная конф. «Функциональная база нанoeлектроники»*, Алушта, Украина, 2013, С. 74–77.

38. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrodes modified with carbon nanotubes for electrochemiluminescent bioassay» in *3rd Internat. conf. Nanobiophysics: fundamental and applied aspects (NBP-2013)*, Kharkov, Ukraine, 2013, p. 32.

39. Y. Zholudov and M. Rozhitskii, «ECL in the films synthesized by tetraphenylborate anion oxidation» in *Int. Meeting Electrogenerated Chemiluminescence ECL2014*, Bertinoro, Italy, 2014, p. WE.O4.

40. Y. Zholudov, M. Rozhitskii, «Direct electrochemiluminescent detection of tetraphenylboron anion – an example of self coreactant ECL reaction», in *The 15th Int. Symp. Electroanalytical Chemistry (15th ISEAC)*, Changchun, China, 2015, P. 142–144.

41. Y. Zholudov and G. Xu, «ECL detection of tetraphenylborate ion using 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode» in *Int. Conf. Electrogenerated Chemiluminescence ECL2016*, Bordeaux, France, 2016, p. TU.O6.

42. N.M. Lysak, D.V. Snizhko, Yu.T. Zholudov, and G. Xu, «Electrochemiluminescent method of tryptophan detection for assay of biological samples» in *5th Int. Conf. NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects*, Kharkiv, Ukraine, 2017, p. 120.

43. Yu. Zholudov, A.S. Aljebur, and A. Kukoba, «Top-down synthesized CdSe nanoparticles for electroanalytical and labeling applications», in *39th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2019)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 458–461.

44. D. Snizhko, Y. Zholudov, and O. Bilash, «Sensor based on diamond-like film modified electrodes for bilirubin detection», in *IEEE 39th Int. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 471–474.

45. Yu. Zholudov, D. Snizhko, and G. Xu, «Detection of tryptophan based on its electrochemiluminescent reaction with tetraphenylborate anion», in *The 17th int. symp. electroanalytical chemistry & The 3rd int. meeting electrogenerated chemiluminescence (17th ISEAC & 3rd ECL)*, Changchun, China, 2019, pp. 142–143.

46. Y. Zholudov, A. Kukoba, L. Sajti, and B. Chichkov, «Generation of fluorescent nanoparticles by laser fragmentation technique for electrochemiluminescent assay», in *8th Int. Conf. Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL)*, Sozopol, Bulgaria, 2019, pp. 151–156.

47. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, V. Gura, G. Khaled, and G. Xu, «9,10-diphenylanthracene/polyvinylbutyral/glassy carbon based transducer: from spin coater development to electrochemiluminescent applications», in *40th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2020)*, Kyiv, Ukraine, 2020, pp. 552–556.

48. Y. Zholudov, A. Aljebur, D. Snizhko, and G. Xu, «Electrochemiluminescent detection of tryptophan aminoacid» in *XI Int. Scientific Conf. "Functional Basis of Nanoelectronics"*, Odesa, Ukraine, 2020, pp. 16–19.

49. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, D. Martynov, S. Misochenko, and G. Khaled, «Coreactant-change based strategy towards selective electrochemiluminescent detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media», in *5th Middle East and Africa conf. biomedical engineering (MECBME)*, Amman, Jordan, 2020, Art. 9265173, pp. 1–4.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛОВ І СКОРОЧЕНЬ .....	20
ВСТУП .....	22
РОЗДІЛ 1 ОСНОВИ РОБОТИ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ СЕНСОРІВ .....	33
1.1 Електрогенерована хемілюмінесценція .....	33
1.2 Механізми генерації ЕХЛ.....	37
1.2.1 Методи з використанням механізму анігіляції .....	37
1.2.2 Методи, що використовують механізм зі співреагентом.....	41
1.2.3 Катодна люмінесценція або ЕХЛ на гарячих електронах.....	45
1.2.4 Застосування теорії Маркуса.....	45
1.3 Унікальні особливості ЕХЛ.....	48
1.4 ЕХЛ люмінолу .....	52
1.5 ЕХЛ люмінофори .....	54
1.5.1. Неорганічні системи.....	55
1.5.2. Органічні системи .....	66
1.5.3. Системи з напівпровідниковими наночастками .....	78
1.6 Імобілізація люмінофорів на поверхні електрода .....	82
1.7 Обладнання для ЕХЛ аналізу.....	87
1.8 ЕХЛ на впорядкованих плівках Ленгмюра-Блоджетт.....	93
1.8.1 Технологія Ленгмюра-Блоджетт.....	94
1.8.2 Результати ЕХЛ досліджень.....	97
1.9 Висновки .....	100
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ .....	103
2.1 Обладнання .....	103
2.1.1 Комплекс для ЕХЛ-аналізу ЕЛАН-3D. ....	104
2.1.2 Потенціостат Autolab PGSTAT302N .....	110
2.1.3 Цифровий лічильник фотонів «Pulsar» .....	111
2.1.4 Спін-коутер .....	112



2.1.5	Комплекс для ЕХЛ-аналізу ЕЛАН-2.....	116
2.1.6	Зовнішній кюветний модуль для ЕХЛ досліджень.....	119
2.1.7	Ванна Ленгмюра-Блоджетт LT-102.....	121
2.2	Методики проведення досліджень.....	123
2.2.1	Методика отримання спектрів ЕХЛ.....	125
<b>РОЗДІЛ 3 ВОЛЬТАМПЕРНІ ТА ЕХЛ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ З</b>		
<b>АЛМАЗОПОДІБНИМ ПОКРИТТЯМ.....</b>		
		128
3.1	Наноструктуровані алмазні плівки на молібденових підкладках.....	131
3.2	Алмазоподібні плівки на скловуглецевих підкладках.....	139
3.2.1	Радикал-рекомбінаційна ЕХЛ у водному розчині люмінофору.....	142
3.2.2	ЕХЛ зі співреагентами на АПП електродах.....	145
3.3	Висновки.....	149
<b>РОЗДІЛ 4 ЕХЛ У ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ З ЛЮМІНОФОРАМИ.....</b>		
		151
4.1	Полімерні плівки, отримані методом «спін-коутингу».....	151
4.1.1	Механізм ЕХЛ процесу.....	163
4.1.2	Стабільність плівок.....	166
4.1.3	Порівняння з ЕХЛ у плівках з рубреном.....	167
4.1.4	Порівняння з гомогенною ЕХЛ системою $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТФБ}$ .....	169
4.1.5	Висновки.....	171
4.2	Впорядковані плівки, отримані методом Ленгмюра-Блоджетт.....	173
<b>РОЗДІЛ 5 ЕХЛ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....</b>		
		180
5.1	ЕХЛ у полімерних плівках з вуглецевими нанотрубками.....	180
5.2	Сенсибілізація ЕХЛ квантовими точками.....	186
5.3	ЕХЛ у плівках з квантовими точками.....	196
5.4	Нові типи квантових точок для ЕХЛ досліджень.....	200
5.4.1	Роль розчинника для синтезу наночасток CdSe методом короткоімпульсної лазерної фрагментації.....	205
5.4.2	Оптичні властивості синтезованих наночасток CdSe.....	208
<b>РОЗДІЛ 6 СПІВРЕАГЕНТИ ДЛЯ ЕХЛ У МОДИФІКОВАНИХ</b>		
<b>ЕЛЕКТРОДАХ.....</b>		
		217

6.1	Новий тип ЕХЛ співреагенту – тетрафенілборат іон .....	217
6.1.1	Окислення іона ТФБ у воді .....	220
6.1.2	Водна ЕХЛ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ з ТФБ .....	224
6.1.3	ЕХЛ у системах з ТФБ у неводному середовищі.....	229
6.1.4	Механізм ЕХЛ процесу.....	233
6.2	ЕХЛ співреагент – амінопропіл діетаноламін (АПДЕА) .....	236
6.2.1	ЕХЛ та електрохімія на золотих електродах.....	238
6.2.2	Механізм генерації ЕХЛ.....	241
6.2.3	ЕХЛ та електрохімія на платинових електродах .....	242
6.2.4	Порівняння ЕХЛ відгуків співреагентів на Au та Pt електродах ....	243
6.2.5	ЕХЛ та електрохімія на скловуглецевих електродах .....	245
6.2.6	Оптимізація та визначення $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .....	245
РОЗДІЛ 7 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ В ЕХЛ СЕНСОРАХ.....		249
7.1	Перехідні процеси в ЕХЛ сенсорі.....	249
7.1.1	Дифузійний масоперенос в розчині.....	252
7.1.2	Перенос енергії електронного збудження в плівці люмінофору.....	254
7.1.3	Результати чисельного моделювання перехідних процесів.....	255
7.1.4	Врахування схем ЕХЛ процесу.....	257
7.2	Локалізація енергії електронного збудження.....	260
РОЗДІЛ 8 АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ЕХЛ НА МОДИФІКОВАНИХ ЕЛЕКТРОДАХ.....		269
8.1	ЕХЛ визначення окисників з використанням плівок ДФА/ПВБ.....	269
8.2	ЕХЛ визначення на основі впорядкованих плівок ЛБ з люмінофорами.....	272
8.3	Методика ЕХЛ аналізу триптофану .....	274
8.3.1	Електрохімічні і ЕХЛ властивості системи Trp-ТФБ.....	277
8.3.2	Оптимізація експериментальних умов для виявлення триптофану .....	281
8.3.3	Вплив модифікації електрода на відгук ЕХЛ.....	284
8.3.4	ЕХЛ аналіз триптофану .....	286

8.3.5 Вплив рН на емісію ЕХЛ .....	287
8.3.6 Спектроскопічні дослідження системи.....	288
8.3.7 Роль індольної групи.....	289
8.3.8 Вплив кисню та фонового електроліту .....	291
ВИСНОВКИ.....	293
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	297
ДОДАТОК А.....	348
ДОДАТОК Б .....	349
ДОДАТОК В.....	353

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛОВ І СКОРОЧЕНЬ**

$\lambda_{\text{ем}}$  – довжина хвилі випромінювання;

$\lambda_{\text{ЕХЛ}}$  – довжина хвилі електрохемілюмінесценції;

$\Phi_{\text{ем}}$  – квантовий вихід випромінювання;

$\Phi_{\text{ЕХЛ}}$  – квантовий вихід електрохемілюмінесценції;

FWHM – повна ширина на половині максимуму;

НWHM – половинна ширина на половині максимуму;

ІСТ – внутрішньо-молекулярне переносення заряду;

ІТО – оксид індія-олова;

MeCN – ацетонітрил;

MLCT – перехід з перенесенням заряду між металом та лігандом;

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  – трис-2,2'-біпіридилрутений (II);

Trp – триптофан;

TPrA – трипропіламін;

АПДЕА – N-(3-амінопропіл)діетаноламін;

АПП – алмазоподібна плівка;

БДЕА – N-бутилдіетаноламін;

ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія;

ДМФ – диметилформамід;

ДФА – 9,10-дифенілантрацен;

ЕХЛ – електрогенерована хемілюмінесценція;

КЕФ – капілярний електрофорез;

КТ – квантова точка;

ЛБ – метод Ленгмюра-Блоджетт;

НЧ – наночастка;

ОДЕ – обертовий дисковий електрод;

ОДЕК – обертовий дисковий електрод з кільцем;

ОА – олеїламіну;

ПВБ – полівінілбутираль;

ПА – проточно-інжекційний аналіз;

СВ – скловуглець;

ТБА – іон тетрабутіламонію;

ТБАП – тетрабутіламонія перхлорат;

ТОФ – триоктилфосфін;

ТПА – трипропіламін;

ТМФ – триметилол-фосфін;

ТФБ – тетрафенілборат;

ФБ – фосфатний буфер;

ФЛ – фотолюмінесценція;

ХЛ – хемілюмінесценція.

## ВСТУП

### Актуальність теми

Люмінесцентні та електрохімічні методи аналізу займають провідну роль у медичних, лабораторних та клінічних дослідженнях. Сукупність таких факторів, як легкість автоматизації, простота методик, низька собівартість, високі метрологічні показники обумовлюють пріоритет у процесі обрання того чи іншого аналітичного методу. Серед люмінесцентних методів дослідження поширеним є метод хемілюмінесцентного аналізу, що зумовлено його високою чутливістю. Оскільки аналітичним сигналом є світло, що виникає під час хімічної реакції з участю речовини, що досліджується (аналіту), то можливе детектування відгуку системи на рівні одиниць фотонів за секунду. До недоліків методу належать неможливість керування аналітичною реакцією, а саме, після додавання реагентів, відразу виникаюча хімічна реакція йде некеровано, тому найчастіше реагенти додаються безпосередньо в детекторну зону, що ускладнює конструкцію апарату. На відмінну від цього електрохімічні методи, насамперед, вольтамперометричні, дозволяють проводити аналіз за програмою, що повністю визначається експериментатором. Це забезпечує можливість повторювати експеримент та отримувати відтворювані результати. Досягнення у мініатюризації електродних систем та керуючої електроніки дозволяють розробляти на базі цього методу дуже малорозмірні аналітичні пристрої, до рівня лабораторії на чіпі. Недоліком електрохімічного методу аналізу є низька порівняно з хемілюмінесцентним методом межа детектування. Поєднати переваги обох зазначених методів та значною мірою позбутися їхніх недоліків дозволяє метод електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) аналізу. Сутність даного методу полягає в генерації світла під час хімічної реакції між частками, що утворюються в електродних редокс процесах під час проведення електролізу розчину. Таким чином, аналітична реакція має місце тільки тоді, коли буде подано збуджуючий електричний сигнал. Відсутність спонтанної ЕХЛ, різна

природа збуджуючого (електричного) та аналітичного (оптичного) сигналів усуває наявність фонових шумів у аналітичному сигналі та дозволяє отримати низьку межу детектування на рівні  $10^{-10}$  М і менше. При цьому проблема методологічної складності ЕХЛ аналізу вирішується на сучасному рівні шляхом автоматизації процесу дослідження, та компенсується значно кращою чутливістю, селективністю, більш низькою межею визначення речовин, що досягаються в аналізі.

У галузі електрохімічної та ЕХЛ аналітики розвивається тенденція до іммобілізації функціональних структур та речовин на електроди для створення ефективних сенсорів. Іммобілізація здійснюється методом адсорбції з розчину на пористі матриці, що нанесені на електроди, включення в полімерні плівки, хімічне зв'язування тощо. Оскільки переважна більшість ефективних електрохемілюмінофорів є водонерозчинними, то реалізація можливості нанесення на електроди плівок з такими люмінофорами надасть суттєвий поштовх у розвитку ЕХЛ аналізу, зокрема підвищенню його селективності та достовірності за рахунок використання люмінесцентних матеріалів з різними електрохімічними та люмінесцентними властивостями.

Дослідження тонких органічних плівок на поверхні електродів є актуальною як для розробки та оптимізації параметрів пристроїв, призначених для хімічного аналізу рідких середовищ – сенсорів, так і для фундаментального розуміння фізико-хімічних процесів, що в них протікають. В останньому випадку роль плівок на поверхні електродів зводиться до створення умов для протікання селективної аналітичної реакції з максимально високим виходом аналітичного сигналу. Для цього, як правило, необхідно забезпечити потрібну структуру модифікаційного покриття, впровадити в його склад функціональні елементи (молекули), які безпосередньо беруть участь в аналітичній реакції. Метод ЕХЛ дозволяє отримати цінну інформацію про механізми і кінетики редокс процесів, що протікають в структурі модифікованого електрода сенсора.

Таким чином, *залишається невирішеною проблема* узагальнення та систематизації механізмів та характеристик ЕХЛ процесів на електродах, модифікованих різними функціональними покриттями, що важливо для створення нових типів вимірювальних елементів для якісного та кількісного аналізу складу рідин на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції – ЕХЛ сенсорів.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дослідження та розробки цієї роботи проводились у рамках: а) проектів Українського науково-технологічного центру №4495 «New biophotonic method and nanostructure sensor instrument for diagnostics of tuberculosis active form» та №5067 «Development of novel nanophotonic technologies and devices for detection of dangerous and toxic organic substances in surrounding water objects»; б) держбюджетних НДР №255-1 «Нова концепція та спосіб побудови конструкції системи високої чутливості для контролю та діагностики біооб'єктів» (№ ДР 0011U002954), №324-1 «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних нітроароматичних сполук» (№ ДР 0118U002063); в) НДР для молодих науковців №314-1 «Аналітична система для електрохемілюмінесцентного визначення потужних окисників у водних середовищах» (№ ДР 0116U006901); г) двосторонніх українсько-китайських НДР № М/109-2019 та № М/97-2020 «Нові технології електрохемілюмінесцентного виявлення біологічно важливих флуоресцентних амінів без використання міток» (№ ДР 0119U102307 та 0120U104160); д) двосторонньої українсько-німецької НДР № ІВ-034 «Дослідження та розробка електродів модифікованих вуглецевими нанотрубками для (біо)аналітичних застосувань за допомогою високошвидкісної електрохімії»; е) індивідуального гранту ДААД А/14/02402 «Synthesis of semiconductor nanocrystals using liquid phase laser ablation for electrochemiluminescent assays»; ж) індивідуального гранту Академії наук Китаю для запрошених науковців CAS PIFI 2015VMB035 «Film modified electrodes for electrochemiluminescent sensor system»; з) гранту Національного



фонду досліджень України №2020.02/0390 «Новітні (електро)хемілюмінесцентні (біо)сенсорні платформи з лазерно-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами», виконавцем або керівником яких був здобувач.

### **Мета і завдання дослідження**

Метою роботи є розроблення наукових основ створення, керування роботою та проведення аналізу з використанням сенсорів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції на функціонально модифікованих електродах.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі завдання.

1. Провести експериментальні дослідження електрохімічних та ЕХЛ властивостей сенсорних електродів, модифікованих функціональними плівками різного типу: леговані електропровідні алмазоподібні плівки, полімерні плівки з люмінофорами, полімерні плівки з наноструктурами типу вуглецеві нанотрубки та напівпровідникові квантові точки.

2. Визначити механізми та особливості протікання фізико-хімічних процесів збудження ЕХЛ на функціонально модифікованих робочих електродах ЕХЛ сенсора.

3. Дослідити механізми роботи та ефективність використання співреагентів для збудження ЕХЛ на функціонально модифікованих електродах сенсорів.

4. Провести аналіз, побудувати фізичні і математичні моделі та провести комп'ютерне моделювання основних фізичних процесів: перенесення речовини, носіїв заряду і енергії електронного збудження, які протікають під час роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим робочим електродом.

5. Дослідити вплив умов виготовлення функціонально модифікованих електродів на характеристики та ефективність ЕХЛ випромінювання в таких структурах.

6. Визначити можливості аналітичного застосування досліджених модифікованих електродів з детектування речовин, стабільність і відтворюваність результатів аналізу.

### **Об'єкт дослідження**

Об'єктом дослідження є явище електрогенерованої хемілюмінесценції на модифікованих електродах.

### **Предмет дослідження**

Предметом дослідження є закономірності та моделі фізико-хімічних процесів переносу речовини, носіїв заряду і енергії електронного збудження, та емісії світла в електрохемілюмінесцентних сенсорах з модифікованими функціональними електродами.

### **Методи досліджень**

В роботі використані такі методи дослідження:

- електрохемілюмінесцентні та електрохімічні методи (циклічна вольтамперометрія, метод обертового дискового електрода, імпульсна вольтамперометрія) для дослідження вольтамперометричних та ЕХЛ властивостей модифікованих електродів сенсора;

- спектроскопічні методи для дослідження оптичних властивостей функціональних компонентів плівок та розчинів, параметрів емісії ЕХЛ;

- метод «спін-коутингу» та Ленгмюра-Блоджетт для нанесення полімерних плівок з інкорпорованими функціональними структурами;

- методи чисельного розв'язання рівнянь математичної фізики та кінетичних рівнянь для моделювання фізичних процесів в електросхемілюмінесцентному сенсорі;

- методи математичної статистики для оцінки достовірності результатів досліджень.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше показано переваги використання електродів, модифікованих легованими азотом алмазоподібними плівками, над електродами зі скловуглецю, для збудження ЕХЛ у розчині, що дозволяє

отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі та проводити електроліз при більш високих електродних потенціалах і таким чином розширити номенклатуру аналітів, які можна детектувати методом ЕХЛ.

2. Вдосконалено фізико-хімічну модель процесу генерації ЕХЛ у плівках з молекулами люмінофорів у ході використання співреагенту тетрафенілборат іону, що дозволило оптимізувати умови збудження ЕХЛ та підвищити чутливість сенсорів з використанням таких модифікованих електродів.

3. Вдосконалено методику генерації ЕХЛ у системах з низько ефективними емітерами шляхом сенсibiliзації емісії світла напівпровідниковими квантовими точками CdSe, що дає змогу підвищити ефективність генерації ЕХЛ і покращити чутливість визначення аналітів в таких системах.

4. Вперше продемонстровано можливість отримання багатокольорової ЕХЛ від кількох водонерозчинних люмінофорів, інкорпорованих у полімерні плівки на електроді, що суттєво розширює номенклатуру люмінофорів, які можуть бути застосовані для створення електрохемілюмінесцентних сенсорів, та розширити їхні функціональні можливості.

5. Набуло подальшого розвитку математичне моделювання процесів переносу речовини та заряду в тонкошаровому ЕХЛ сенсорі з модифікованим робочим електродом, що дозволило знайти зв'язок між швидкістю переносу заряду крізь напівпроникну плівку на електроді, відстанню між електродами та кінетикою збудження ЕХЛ при електролізі прямокутними імпульсами, що, в свою чергу, дозволяє оптимізувати структуру та режим роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим електродом.

6. Вперше визначено вплив кінетичних параметрів сигналу електролізу та наявності напівпроникної полімерної плівки на електроді на ефективність генерації сигналу ЕХЛ в аналітичній системі амінокислота триптофан – співреагент тетрафенілборат іон, що дозволяє оптимізувати

структуру електрода та режим роботи ЕХЛ сенсора для визначення біологічно важливого аналіту триптофану та підвищити чутливість визначення аналіту.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Теоретичні й експериментальні результати роботи використані в ході створення функціональних електродів ЕХЛ сенсорів згідно з програмою робіт проектів УНТЦ №4495 та №5067, держбюджетних НДР №234-1, №255-1, НДР для молодих науковців №314-1, двосторонніх українсько-китайських НДР № М/109-2019 та № М/97-2020, двосторонньої українсько-німецької НДР № ІВ-034, гранту ДААД А/14/02402, гранту Академії наук Китаю CAS PIFI 2015VMB035, гранту НФД України №2020.02/0390.

Реалізована комп'ютерна модель процесів, що протікають в комірці ЕХЛ сенсора з функціонально модифікованими електродами, дозволяє проводити оптимізацію параметрів комірки ЕХЛ сенсора та електропровідності модифікованого електрода, прогнозувати кінетику електричного та ЕХЛ відгуку.

Розроблена технологія виготовлення люмінесцентних нанокристалів CdSe методом лазерної фрагментації суспензії порошку похідної речовини в органічному розчиннику дозволяє швидко і ефективно створювати високочисті флуоресцентні наночастки без домішок прекурсорів і реагентів, які можуть застосовуватися для виготовлення елементів оптоелектронної техніки, для аналітичних задач.

### **Особистий внесок здобувача.**

Всі основні результати, що становлять суть роботи й представлені в пунктах новизни, наукового та практичного значення, одержані автором самостійно. Вибір напрямку досліджень, формулювання ідеї і мети, обґрунтування завдань, планування експериментальних досліджень та участь у виконанні їхньої основної частини, а також обробка та узагальнення їхніх результатів є особистим внеском здобувача. Результати роботи відображені в статтях [1 – 23] та тезах доповідей [24 – 49]. В роботах, опублікованих у співавторстві [1 – 20], здобувачу належать такі результати:

1. Дослідження вольт-амперних та ЕХЛ властивостей електродів, модифікованих функціональними плівками, аналіз закономірностей ЕХЛ процесу [5 – 8, 14 – 17].
2. Дослідження ЕХЛ у гомогенних системах, аналіз закономірностей ЕХЛ процесу [1, 2, 10, 11, 13, 18 – 19].
3. Розробка програмного забезпечення для керування експериментом, збору та аналізу даних дослідження [4].
4. Розглянуто та класифіковано види ЕХЛ систем та їхнє аналітичне застосування в світі [12].
5. Дослідження та аналіз спектроскопічних властивостей люмінесцентних квантових точок, ЕХЛ систем [9, 20].

Виготовлення електропровідних алмазних та алмазоподібних покриттів та їхня електронна мікроскопія виконані фахівцями ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України. Виготовлення електродів, модифікованих плівками Ленгмюра-Блоджет та вуглецевими нанотрубками у полімерній матриці виконані фахівцями Інституту монокристалів НАН України. Лазерний синтез напівпровідникових квантових точок виконано в рамках Україно-Німецької програми ДААД «Східноєвропейське партнерство», керівники М.І. Сліпченко та Б.Н. Чічков. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та положення, що є результатом особистої роботи здобувача.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались на 20 всеукраїнських і міжнародних конференціях та форумах: Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 2008, 2010); The 3rd Electrochemistry in Nanoscience meeting, ElecNano3, (Париж, Франція, 2009); 5th ECHEMS Meeting «Electrochemistry in... Functional Molecules and Materials», (Вайнгартен, Німеччина, 2009); International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence – (ISBC) (Ліон, Франція, 2010; Гелф, Канада, 2012); Річна сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»

(Гурзуф, 2010); 7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2010) (Лесбос, Греція, 2010); Electrochemistry in Nano Structuration of Substrates and Energy, ElecNano4-7<sup>th</sup> ECHEMS (Париж, Франція, 2011); 7th International conference «IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications» (Ханія, Греція, 2011); Міжнародна науково-практична конференція «Применение лазеров в медицине и биологии» (Судак, 2011); 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, (Прага, Чеська Республіка, 2012); German-Ukrainian Symposium «Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology», (Ільменау, Німеччина, 2012); VI Міжнародна наукова конференція «Функціональна база наноелектроніки», (Алушта, 2013); Internat. conf. Nanobiophysics: fundamental and applied aspects (Харків, 2013, 2017); International Conference on Electrogenated Chemiluminescence ECL (Бертіноро, Італія, 2014; Бордо, Франція, 2016); International Symposium on Electroanalytical Chemistry (ISEAC), (Чанчунь, Китай, 2015); The 17 international symposium on electroanalytical chemistry & The 3 international meeting on electrogenerated chemiluminescence (17th ISEAC & 3rd ECL) (Чанчунь, Китай, 2019); IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO (Київ, 2019, 2020); IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers CAOL2019 (Созополь, Болгарія, 2019); X-th International scientific conference «Functional basis of nanoelectronics», (Харків-Одеса, 2019); 5th IEEE Middle East and Africa Conference on Biomedical Engineering, MECBME 2020 (Амман, Йорданія, 2020).

**Публікації.** Результати досліджень подано у 49 роботах: 10 статтях у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України (2 проіндексовані базою даних Scopus, квартиль Q3 та Q4), 13 закордонних статтях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus (10 – квартиль Q1, 2 – квартиль Q2, 1 – квартиль Q3), та 26 збірках матеріалів та тез доповідей міжнародних та всеукраїнських конференцій.

**Структура дисертації.** Дисертація складається із вступу, восьми розділів, висновків, переліку джерел посилання, додатків. Робота викладена на 359 сторінках, містить 7 таблиць та 132 рисунки. Перелік джерел посилань не містить 447 найменувань.

У **першому розділі** проаналізований сучасний стан розвитку ЕХЛ аналізу, розробки ЕХЛ сенсорів та сфери їхнього застосування. Розглянуто теорію ефекту ЕХЛ з метою його використання для створення нового покоління ЕХЛ сенсорів для задач аналітичної хімії та біомедичного аналізу. Проведено аналіз сучасних тенденцій в галузі дослідження явища ЕХЛ, а також нових технологій, які використовуються для модифікації електродів ЕХЛ сенсорів з метою вдосконалення їхніх властивостей та розширення сфери застосування.

Проаналізовано стан вирішення проблеми створення доступних ефективних ЕХЛ сенсорів та нових ЕХЛ систем. Зроблено висновок про перспективність використання функціонально модифікованих електродів для розширення кола люмінофорів та ЕХЛ співреагентів, що можуть використовуватися для розробки аналітичних методів та сенсорів, і необхідність створення теоретичних основ електричних, оптичних та фізико-хімічних процесів, що протікають на електродах ЕХЛ сенсорів, модифікованих різними функціональними покриттями.

На основі проведеного аналітичного огляду сформульовано мету та задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** наведено опис обладнання та методик, використаних у роботі.

В **третьому розділі** наведено результати досліджень процесів протікання струму та генерації ЕХЛ на міжфазній межі розчин електроліту – електрод, модифікований електропровідними легованими алмазоподібними плівками.

У **четвертому розділі** наведено результати вольтамперометричних та ЕХЛ досліджень процесів у полімерних плівках різної природи з

інкорпорованими молекулами люмінофорів. Електрохімічне дослідження тонких органічних плівок на поверхні електродів є актуальним як для розробки та оптимізації параметрів пристроїв, призначених для хімічного аналізу рідких середовищ – сенсорів, так і для фундаментального розуміння фізико-хімічних процесів, що протікають в них.

У **п'ятому розділі** наведено результати вольтамперометричних та ЕХЛ досліджень процесів у полімерних плівках з інкорпорованими функціональними елементами у вигляді вуглецевих нанотрубок, люмінесцентних напівпровідникових нанокристалів, а також показано застосування люмінесцентних нанокристалів для посилення гомогенної ЕХЛ та показано нові типи люмінесцентних нанокристалів для ЕХЛ застосувань.

У **шостому розділі** представлені результати досліджень нових типів співреагентів для генерації ЕХЛ у водних середовищах.

У **сьомому розділі** наведено результати математичного моделювання процесів дифузійного масопереносу речовини в розчині та переносу і локалізації енергії збудження у функціонально модифікованих електродах ЕХЛ сенсорів на основі тонкошарової комірки.

У **восьмому розділі** наведено результати за ЕХЛ визначенням модельних аналітів з використанням модифікованих електродів.



## РОЗДІЛ 1

### ОСНОВИ РОБОТИ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ СЕНСОРІВ

У розділі проаналізований сучасний стан розвитку ЕХЛ аналізу, розробки ЕХЛ сенсорів та сфери їхнього застосування. Розглянуто теорію ефекту ЕХЛ з метою його використання для створення нового покоління ЕХЛ сенсорів для задач аналітичної хімії та біомедичного аналізу. Проведено аналіз сучасних тенденцій в галузі дослідження явища ЕХЛ, а також нових технологій, які використовуються для модифікації електродів ЕХЛ сенсорів з метою вдосконалення їхніх властивостей та розширення сфери застосування.

Розглянуто поточний стан вирішення проблеми створення доступних ефективних ЕХЛ сенсорів та нових ЕХЛ систем. Проаналізовано перспективність використання функціонально модифікованих електродів для розширення кола люмінофорів та ЕХЛ співреагентів, що можуть використовуватися для розробки аналітичних методів та сенсорів, і необхідність створення теоретичних основ електричних, оптичних та фізико-хімічних процесів, що протікають на електродах ЕХЛ сенсорів, модифікованих різними функціональними покриттями.

#### 1.1 Електрогенерована хемілюмінесценція

Електрохімічна люмінесценція (ЕХЛ) – це явище, в якому – електрохімічно створені реагенти об'єднуються та продукують світло. Ці реагенти генеруються в основному за допомогою двох механізмів: анігіляції та співреагенту. Кожен з цих механізмів має різні переваги і спирається на різні шляхи для генерації електронно-збудженого стану, що в кінцевому підсумку випромінює світло. Проте всі механізми ЕХЛ передбачають електрохімічне створення хімічних речовин, які реагують для випромінювання світла. Цей процес відрізняється від електролюмінесценції, що є процесом рекомбінації електронно-діркової пари та хемілюмінесценції, що є більш широким

терміном, який охоплює також хімічні частки, які не можуть не бути електрохімічно утвореними.

Електрохімічна люмінесценція вперше спостерігалася в 1960-х роках з рубреном, 9,10-дифенілантраценом (ДФА) та подібними сполуками [50, 51]. Ще одним видом сполук, про ЕХЛ поведінку яких існує багато літератури, є трис-2,2'-біпіридилрутений (II) ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ), ЕХЛ якого вперше спостерігалася на початку 1970-х років [52]. Починаючи з цього часу дослідження розповсюджувалися на нові люмінофори, прикладні застосування та фундаментальний аналіз ЕХЛ механізмів. Була опублікована значна кількість оглядів, що охоплюють різні аспекти ЕХЛ [53–70], включаючи кілька монографій [66]. Таким чином, ця робота охоплює принципи, світло-випромінюючі системи, обладнання та застосування ЕХЛ з особливим упором на сферу біологічного застосування.

Через 40 років досліджень ЕХЛ стала дуже потужною аналітичною методикою та широко використовується в таких сферах, як, наприклад, імунологічний аналіз, дослідження харчових продуктів та води, а також виявлення агента біологічного зараження. ЕХЛ також успішно використовується у сукупності проточно-інжекційним аналізом (ПІА), високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ), капілярним електрофорезом (КЕФ) та мікрокомпонентним аналізом як аналітична реакція в детекторі [71]. На рис. 1.1 показано часову вісь різних подій, що становлять розвиток методу ЕХЛ: 1964–1965 рр. – перші експерименти [72, 50, 51]; 1965 – теорія [73]; 1966 р. – перехідні процеси [74, 75]; 1969р. – дослідження впливу магнітного поля [76]; 1972 р. – виходження електрохемілюмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [77]; 1977 р. – винаходження оксалату як співреагенту [78]; 1981 р.– винаходження ЕХЛ у водних розчинах [79]; 1982 – винаходження полімерного електрохемілюмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -полімер [80] та співреагенту персульфату [81]; 1984 р. – маркування  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [82]; 1987 р. – винаходження співреагенту трипропіламіну (ТПА) [83, 84] 1989 р. – біоаналіз [85, 86];

1993 р. – ультрамікроелектроди [87]; 1998 р. – керування ЕХЛ реакцією лазером [88]; 2002 р. – напівпровідникові нанокристали [89].

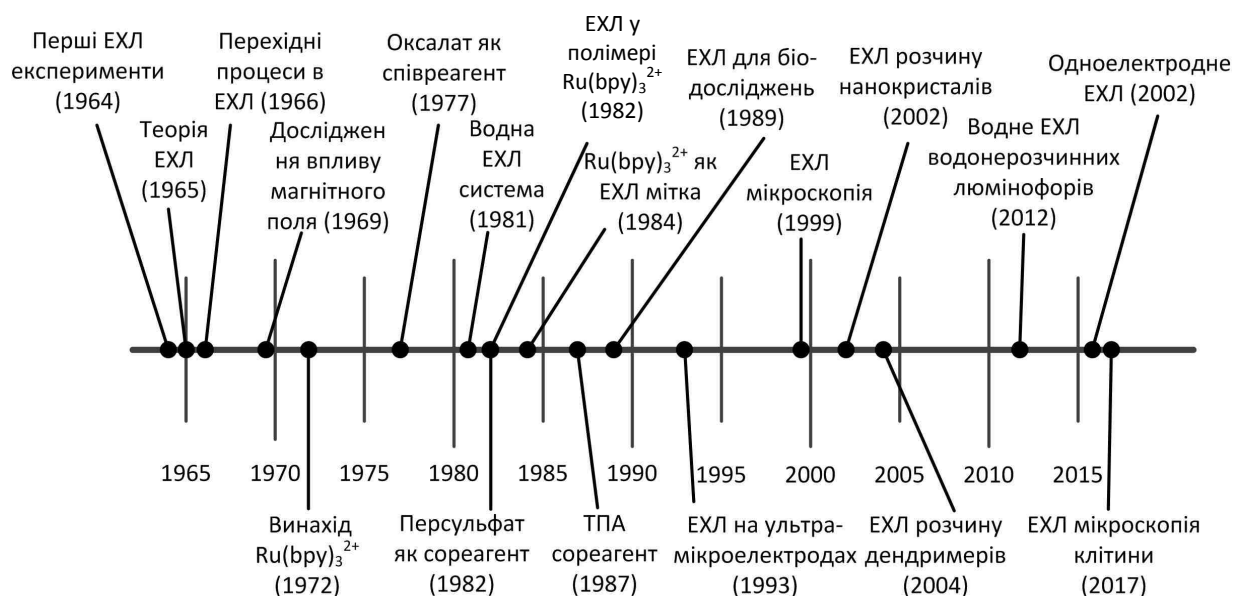


Рисунок 1.1 – Часова лінія ЕХЛ [90].

Аналіз літератури за допомогою систем ScifinderScholar показує, що було опубліковано понад 2000 журнальних статей, книжкових розділів та патентів за тематикою ЕХЛ досліджень. Загальна кількість публікацій, наведена на рис. 1.2, за останні 20 років збільшилася експоненціально, з яких 40–50% були біореалізовані. Подібні обсяги документів за ЕХЛ також можна знайти з Thomson ISI Web of Science, а також бази даних Scopus.

Значна кількість оглядів за різними тематиками, що досліджують ЕХЛ, також доступна в літературі [55, 57–60, 63–65, 68, 70, 71, 91–116], зокрема в опублікованій всебічній монографії з ЕХЛ [89]. У цій першій монографії наведено як огляд поточного стану досліджень, так і стисла історія ЕХЛ досліджень, як експериментальні, так і теоретичні аспекти ЕХЛ. Тобто огляд поведінки співреагентів, органічних молекул та металевих хелатів разом із наведенням прикладів застосуванням ЕХЛ у імунологічному аналізі, проточно-інжекційному аналізі, хроматографії, капілярному електрофорезі, а також у виготовленні світловипромінюючих пристроїв та дисплеїв, ретельно

обговорюються. Як результат, цей розділ має розкрити основи ЕХЛ, дати огляд його унікальної особливості та дослідити механізми декількох типів ЕХЛ систем, а потім провести огляд нових розробок у сфері ЕХЛ, такі як інструментарій для ЕХЛ досліджень та ЕХЛ люмінофори, та, нарешті, застосування ЕХЛ з акцентом на виявлення та визначення біологічно важливих речовин.

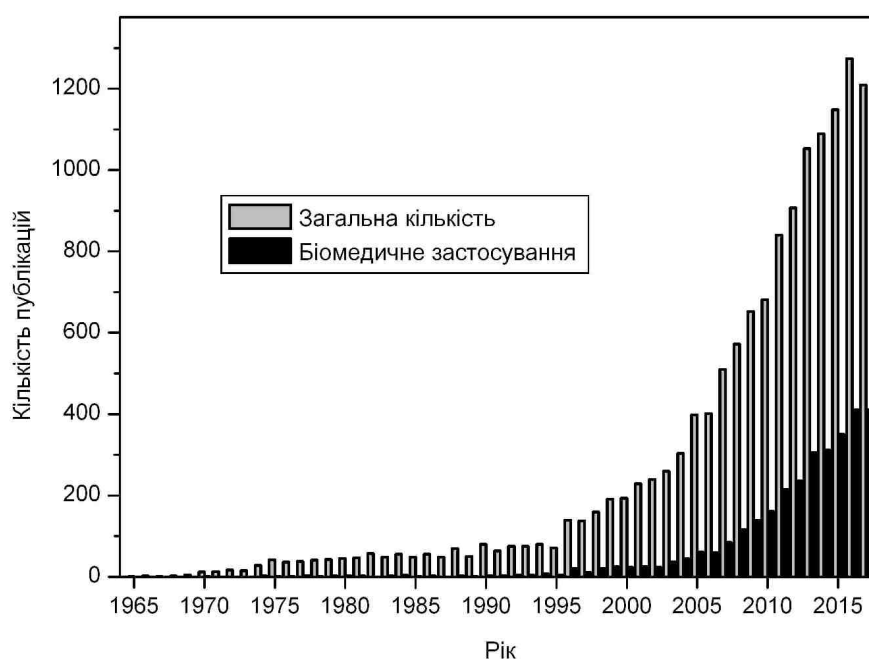


Рисунок 1.2 – Кількість публікацій, опублікованих на тему дослідження ЕХЛ, як функція років відповідно до Scifinder Scholar

Походження ЕХЛ – це заселення електронного енергетичного рівня збудженого стану, часто, але не завжди того самого, який заселяється флуоресцентним та фосфоресцентним шляхами, і радіаційна релаксація цього збудженого стану. Визначення часток, які можуть брати участь в ЕХЛ, часто полягає в тому, щоб спочатку знайти частки, які мають гарні люмінесцентні властивості і мають досить високу квантову ефективність. Проте деякі експериментальні факти показують, що це не завжди є прямою кореляцією.

ЕХЛ має застосування від біохімічної діагностики до виявлення небезпечних хімікатів у рідких відходах і світловипромінюючих пристроїв.

Взагалі, аналітичні застосування знайшли значно більше використання, ніж світловипромінюючі.

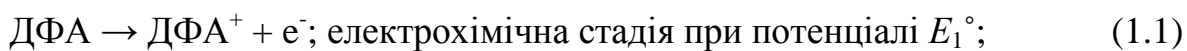
## 1.2 Механізми генерації ЕХЛ

Як правило, ЕХЛ ділиться на два широкі табори з точки зору механізмів: анігіляція і співреагент, кожен з яких описаний нижче. Спільність між ними полягає в тому, що в обох випадках два види часток утворюються електрохімічно, і ці два види часток беруть участь в реакції перенесення електрону, яка продукує емісійний стан.

### 1.2.1 Методи з використанням механізму анігіляції

У фотохімічному контексті анігіляція може бути визначена як подія, в якій два атоми або молекули у збудженому електронному стані взаємодіють (як правило, в ході зіткнення) з утворенням одного атома або молекули в збудженому електронному стані, а іншого – у його основному електронному стані. [117, 118] Всі схеми хемілюмінесценції [119] та анігіляційної ЕХЛ мають цю спільну властивість, хоча початкові дві молекули зазвичай знаходяться не у фотохімічному збудженому стані, а в електронному стані, відмінному від їхнього основного стану. Ще одна спільність схем анігіляційної ЕХЛ полягає в тому, що вони зазвичай потребують двох стрибків або лінійного сканування потенціалу: окислювального і відновлюваного.

1. Один тип анігіляційного механізму полягає в генерації електронно-акцепторного та донорного станів випромінювальних часток. У випадку 9,10-дифенілантрацену (ДФА), наприклад, аніон і катіон продукуються на поверхні електродів: вони рекомбінують і утворюють один основний стан ДФА і один збуджений стан ДФА\*.



Циклічна вольтамперограма, що включає в себе обидва ці процеси, показана на рис. 1.3 [120]. Ці реакції вважаються "енергетично достатніми", оскільки вільна енергія реакції більша або дорівнює енергії емісійного стану.

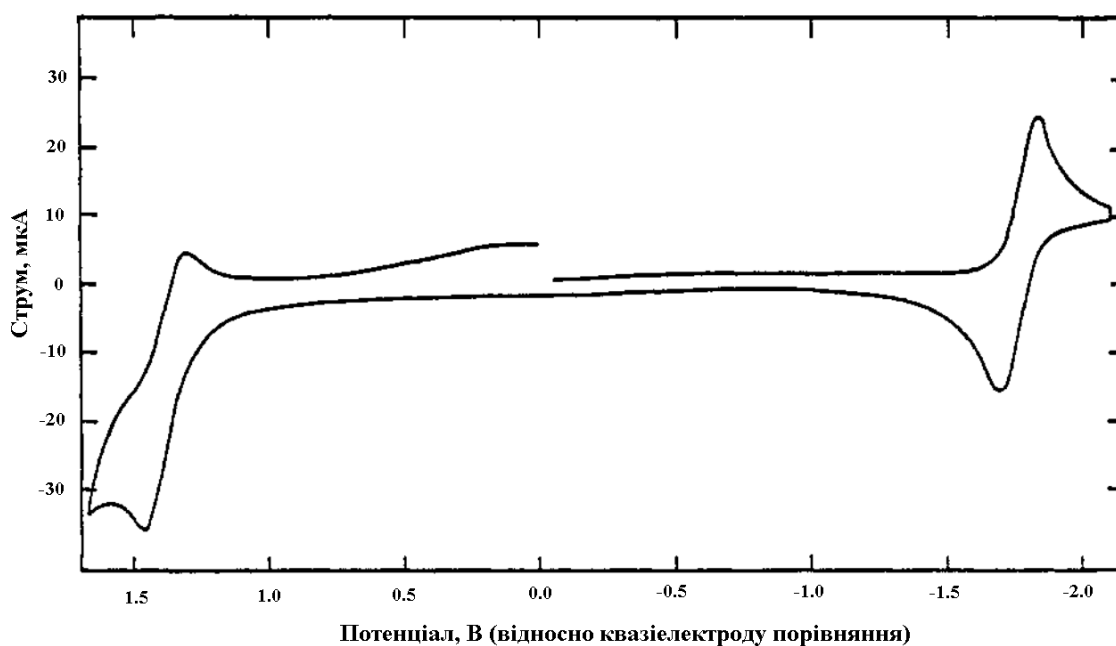
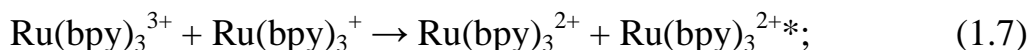
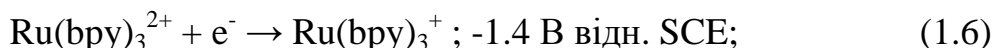
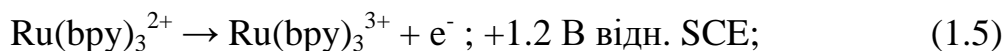


Рисунок 1.3 – Циклічна вольтамперограма 0,98 мМ розчину ДФА у 0,105 М ТБАП-ДМФ. Швидкість сканування 0,2 В/с, платиновий електрод площею 0,08 см<sup>2</sup> [120]

Коли "енергетично достатня" реакція генерує синглетний збуджений стан, процес називається S-маршрутом або синглетним маршрутом. Проте не всі енергетично-достатні реакції відбуваються через синглетний стан. Деякі енергетично-достатні реакції відбуваються через триплетний стан, який може

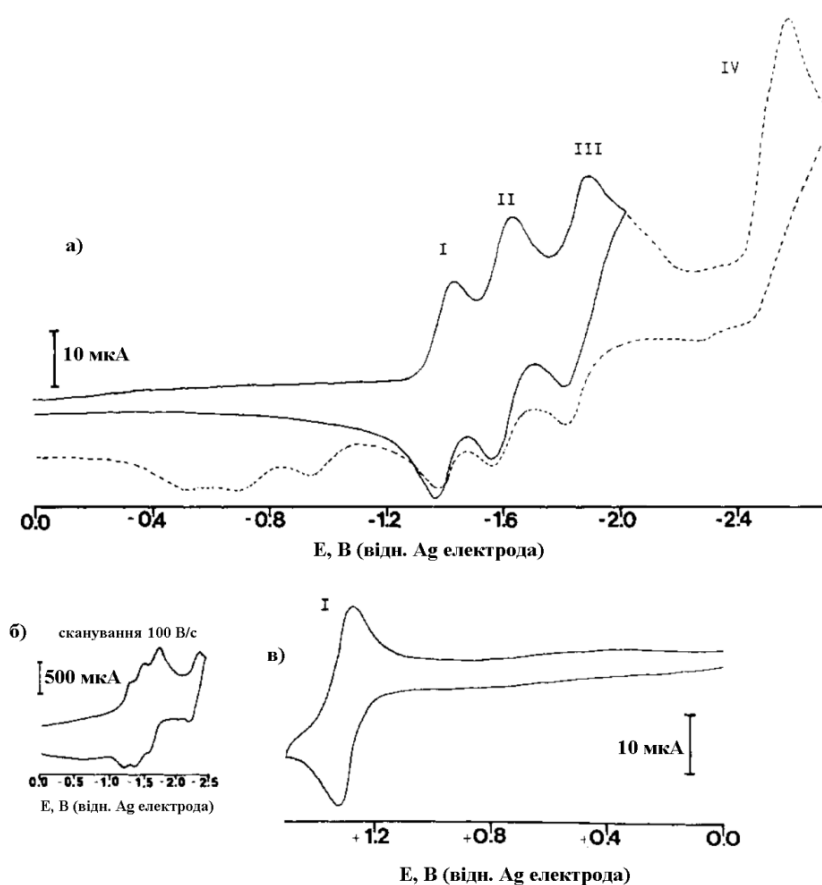
випромінювати світло [121]. Приклад цього – ЕХЛ реакції за участю  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Циклічна вольтамперограма та спектр випромінювання ЕХЛ наведено на рис. 1.4 [55].



2. Інший тип анігіляції – триплет-триплетна анігіляція. Це трапляється, коли два триплети одного і того ж типу стикаються один з одним і реагують з формуванням одного синглетного збудженого стану та одного основного стану. Синглет релаксує до основного стану і випромінює світло.

Триплет-триплетна анігіляція часто є наступною реакцією за перенесенням електрона між акцептором та донором, які не є однаковими частками. Така схема часто називається "перехресною реакцією". Одним з відомих прикладів є система ДФА та  $N,N,N',N'$ -тетраметил-*p*-фенілендіамін (ТМПД), в якій ДФА отримує електрон під час сканування потенціалу в області відновлення, а ТМПД втрачає електрон під час сканування потенціалу в анодному діапазоні. Потім  $\text{ДФА}^-$  і  $\text{ТМПД}^+$  реагують з утворенням триплету ДФА і ТМПД в основному стані. Два триплети ДФА потім анігілюють з формуванням синглету ДФА і ДФА в основному стані, і потім синглетний стан випромінює квант світла.

A)



B)

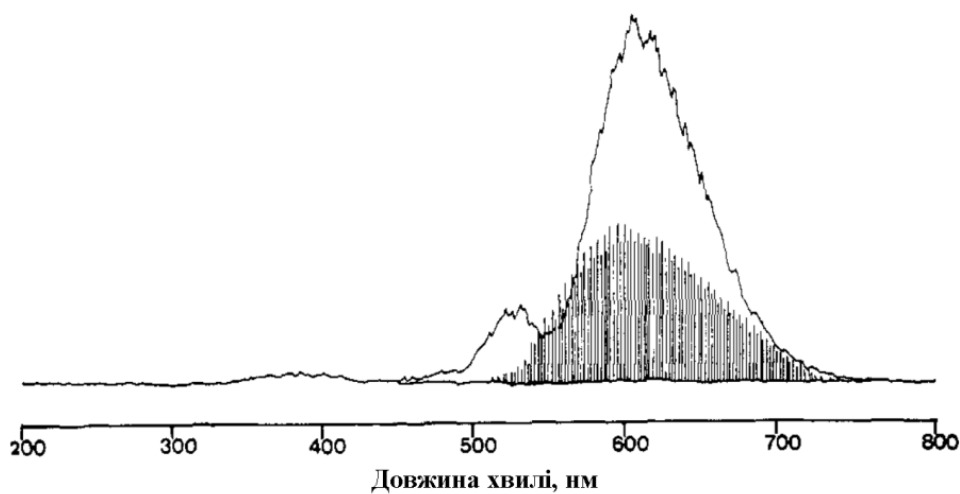
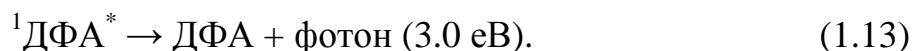
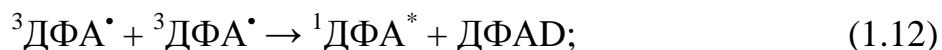
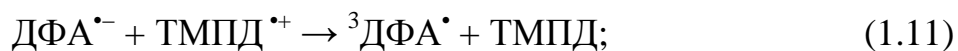


Рисунок 1.4 – а) Циклічна вольтамперограма 1 мМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} / \text{CH}_3\text{CN} / 0,1 \text{ M}$   $\text{TBAF}_4$  на Pt мікроелектроді, (а) сканування від 0,0 до 2,6 В, швидкість сканування  $V=200 \text{ мВ/с}$ ; (б) те саме, що й (а),  $V=100 \text{ В/с}$ , (в) сканування від 0,0 до +1,4 В,  $V=200 \text{ мВ/с}$ ; б) ЕХЛ та спектри люмінесценції  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  від 450 до 800 нм. Лінійчатий спектр – ЕХЛ. Розчин для ЕХЛ – 1мМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} / \text{CH}_3\text{CN} / 0,01 \text{ TBAF}_4$ , для люмінесценції те саме, крім фонового електроліту, збудження при 500 нм [50]





Цей маршрут зазвичай називають Т-маршрутом і він вважається "енергетично недостатнім", оскільки у початковій реакції ДФА-ТМПД не вистачає енергії для отримання кінцевого емісійного стану.

Перевагою першого механізму анігіляції є те, що він вимагає лише електрохемілюмінесцентних часток у розчині, крім розчинника та фонового електроліту, необхідного для електрохімічних експериментів. Недоліком обох видів анігіляції є те, що вони вимагають від розчинника та фонового електроліту, щоб вікно доступних потенціалів було достатньо широким, щоб дозволити як окислення, так і відновлення. Багато органічних розчинників, особливо ацетонітрил та диметилформаїд, мають таке вікно, але вода не має.

### 1.2.2 Методи, що використовують механізм зі співреагентом

Складність отримання анігіляційної ЕХЛ у воді популяризувала використання механізму зі співреагентом. У цьому механізмі у розчині присутні інші частки, наприклад, трипропіламін [122, 123], і вони окислюються або відновлюються на тому ж етапі потенціальної програми, як і ЕХЛ активні частки. Співреагент утворює нові молекули, які реагують з ЕХЛ люмінофором з виходом збудженого стану. Співреагентами часто є третинні аміни, але багато досліджень проілюстрували й інші типи співреагентів. Як і в усіх ЕХЛ реакціях, механізм зі співреагентом вимагає акту перенесення електрону для отримання емісійного стану. Проте механізм передбачає крок

або лінійну розгортку потенціалу лише в одному напрямку. У випадку окислення співреагент піддається окисненню і часто ряду наступних реакцій, зрештою утворюючи відновник. Цей відновник діє як електронний донор до окисленої форми ЕХЛ люмінофору, яка утворюється при тому ж потенційному кроці або лінійній розгортці. Це називається механізмом "окислювального відновлення". На відміну від цього, механізм "відновлювального окислення" передбачає електрохімічне відновлення співреагенту, що згодом утворює окислювач, що окислює відновлену форму люмінофору.

Трипропіламін (ТПА, TPrA) є найбільш широко використовуваним та вивченим співреагентом, і, незважаючи на численні дослідження, спрямовані на виявлення співреагентів з кращими властивостями випромінювання та стійкості, трипропіламін залишається реагентом, який використовується в клінічній діагностиці [51] та стандартом, відносно якого вимірюється ефективність інших. Реакція з його участю як ЕХЛ співреагент вперше спостерігалася в 1980-х роках [123], і з тих пір була дуже докладно вивчена. [124–126].

Іншими розповсюдженими співреагентами є персульфат-іон, який діє за схемою відновного окислення та оксалат-іон, який діє за схемою окислювального відновлення. Різні співреагенти та їхні властивості зведені у відповідній літературі [127]. Виявлені десятки сполук, що виступають в ролі співреагентів, і їхня концентрація може бути аналітично визначена шляхом вимірювання рівня ЕХЛ, що генерується в їхній присутності [121].

Вплив рН є значним в експериментах зі співреагентами. Це особливо важливо з точки зору практичного застосування, оскільки багато аналітів знаходяться в галузі біохімії і їхні розчини буферизовані. Оптимальним рівнем рН для ЕХЛ з використанням трипропіламіну є рН=7,5 [128]. Дослідження з окремими аналітами зазвичай включають аналіз залежності від рН. Причина, через яку рН впливає на ЕХЛ поведінку, полягає в тому, що у випадку амінів амінна група співреагенту має бути в депротонованій формі до початку всієї послідовності реакцій, що призводять до ЕХП. Проте, дуже лужні умови часто

викликають конкуруючі реакції, які зменшують вихід ЕХЛ, тому зазвичай потрібна оптимізація рН. Механізм цього процесу детально вивчено в останні роки [125, 126]. Механізм показав чотири можливі схеми, наведені на рис. 1.5.

Схема 1

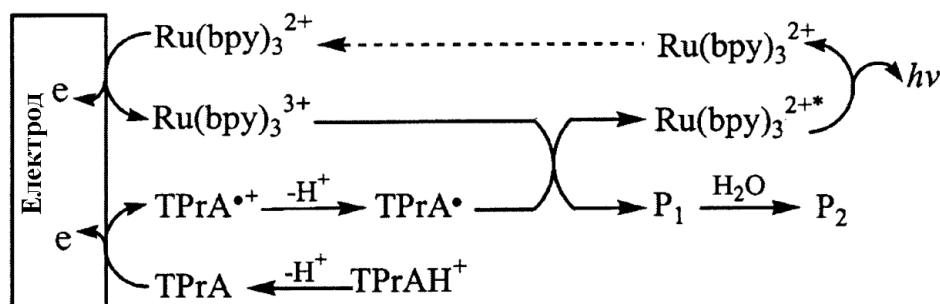


Схема 2

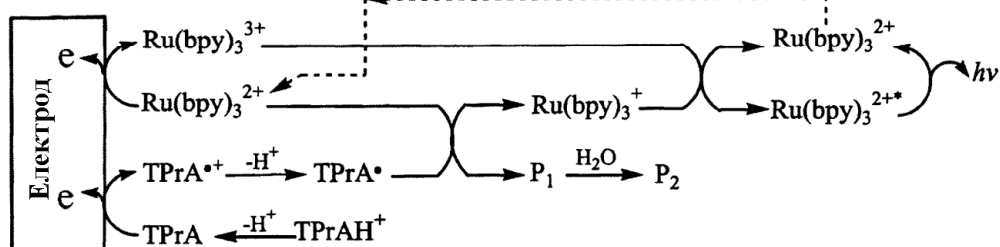


Схема 3

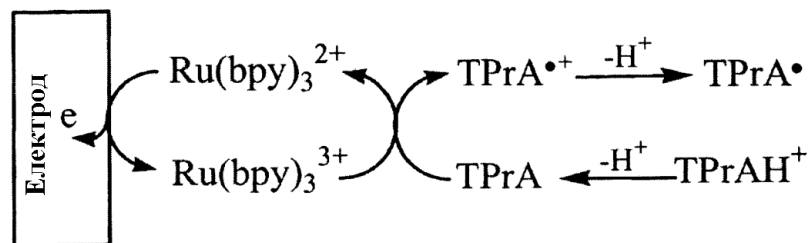
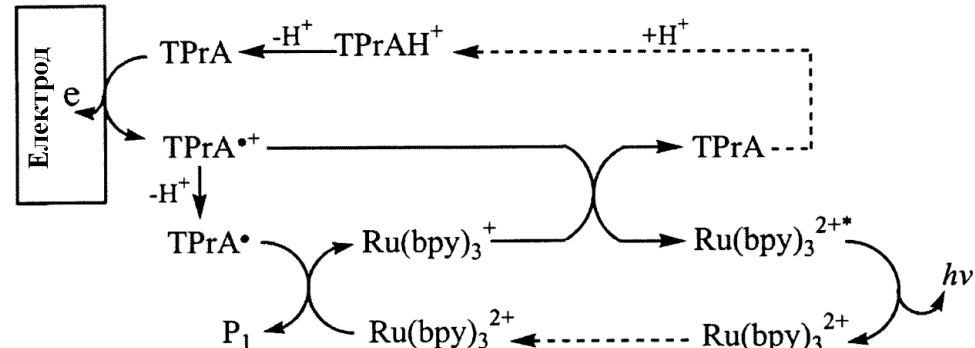
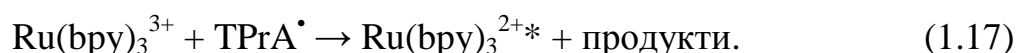
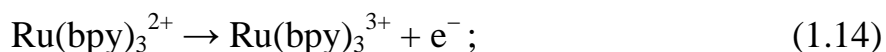


Схема 4

Рисунок 1.5 – Схеми реакції співреагенту трипропіламіну з  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [125]

На схемі 1 відбуваються наступні реакції:



В схемі 2  $\text{TPrA}^\bullet$  відновлює  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ , а  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  реагує безпосередньо з  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , щоб сформувати одну молекулу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в основному стані та одну у збудженому стані, який випромінює світло. На схемі 3 на поверхні електрода утворюється тільки  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ; він гомогенно окислює  $\text{TPrA}$ , який зазнає втрати протона і утворює  $\text{TPrA}^\bullet$ . Ця схема майже не працює, коли концентрація  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  низька.

На схемі 4 на поверхні електродів окислюється тільки  $\text{TPrA}$ . Це дає  $\text{TPrA}^\bullet$ , що відновлює  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . Ці частки перехоплюють  $\text{TPrA}^{\bullet+}$  до втрати протона і відновлюють його, залишаючи  $\text{TPrA}$  і  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Важливою частиною загальної реакційної схеми є також депротонування іона амонію ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ) початкового третинного аміну до його реакції.

Однак ці механізми залишили деякі суперечливі твердження. Катіон  $\text{R}_3\text{N}^+$ , який утворюється окисленням, здається або довговічним, про що свідчать результати вимірювань ЕПР, або короткоживучим, про що свідчить відсутність будь-якої зворотної електрохімічної хвилі і пікові потенціали значно нижчі, ніж значення  $E_0'$ , оцінене за допомогою фотоіндукованого перенесення електронів. Було представлено гіпотезу, що включає всі ці результати [127]. Вона стверджує, що при рН нижче 5 депротонування  $\text{R}_3\text{NH}^+$  є реакцією, що обмежує швидкість, і що при рН вище 5, утворення нейтрального радикалу аміну стає стадією, що обмежує швидкість. Цей амінний нейтральний радикал був припущений як кінцевий продукт ланцюга реакцій, починаючи з окислення депротонованого аміну  $\text{R}_3\text{N}$  до  $\text{R}_3\text{N}^+$ , утворення іонної пари між  $\text{R}_3\text{N}^+$  та  $\text{HPO}_4^{-3}$  (у фосфатному буфері), а також

втрата протона частинкою  $R_3N^{*+}$  для утворення  $R_3N^*$ , який є нейтральним радикалом аміну. Згідно з гіпотезою, іонна пара – це ті частки, що спостерігаються під час вимірювань ЕПР.

ЕХЛ зі співреагентами також можуть мати місце в неводних розчинниках, таких як ацетонітрил, диметилформаїд.

### 1.2.3 Катодна люмінесценція або ЕХЛ на гарячих електронах

ЕХЛ також утворюється за допомогою катодної люмінесценції або "гарячими" електронами, або за рахунок енергетичних електронів, що інжектуються в розчин електроліту з поверхні, покритої оксидом (іноді називається поверхнею провідник/ізолятор/електроліт) [128]. Алюміній є розповсюдженим електродним матеріалом для цих експериментів, а плівка ізолятора, оксиду алюмінію, має бути 5 нм або менше, щоб генерувати ЕХЛ [129]. Використовуються також поверхні оксиду танталу / танталу. Емісія ЕХЛ спостерігається у водних розчинах  $Ru(bpy)_3^{2+}$  [130], а також у розчинах тіантрону та гептаметин-ціанінового барвника в ацетонітрилі [35]. Такі дослідження також виконувалися з ароматичними хелатами Tb (III) [131] та Eu(III) [132], Dy(III), Sm(III) [133, 134]. Механізм на гарячих електронах, як правило, потрапляє в одну з трьох категорій: (1) відновлення гарячими електронами емітерів ЕХЛ, з наступним окисненням у збуджений стан радикалом – акцептором електронів, (2) утворення окисного радикалу гарячим електроном, окиснення емітерів ЕХЛ та наступне відновлення радикалу люмінофору гарячим електроном, і (3) перенесення енергії з гарячого електрона до емітера ЕХЛ.

### 1.2.4 Застосування теорії Маркуса

ЕХЛ вже давно вважається емпіричним доказом реальності інвертованої області Маркуса. Інвертована область Маркуса є особливим елементом теорії

перенесення електрона Маркуса, яка описує енергетику перенесення електронів у термінах реорганізації, необхідної як для оболонки розчинника, так і для середовища хімічних зв'язків після перенесення електрона [135]. Ця реорганізація покладається на принцип Франка-Кондона, ідею про те, що ядерні переміщення значно повільніші, ніж електронні. Використовуючи цю концепцію, початковий стан (реагенти) має як стан рівноваги своїх ядерних переміщень ( $x_i$ ), так і ряд більш високоенергетичних конфігурацій, і коли одна з ядерних конфігурацій з високою енергією збігається з кінцевим станом (продуктами), швидко відбувається електронний перенос.

Початкові та кінцеві стани описуються кривими, показаними на рисунку 1.6 [136]. Ці параболічні криві становлять потенційну енергію стану, припускаючи, що при зміні ядерної координати  $x$  потенційна енергія змінюється чимось схоже на пружину з константою сили.  $\Delta G_{if}$ , зміна енергії Гіббса між початковим і кінцевим станом, і  $\Delta G^\ddagger$ , вільна енергія активації, позначені на рисунку. Також на рисунку позначено  $\lambda$ , коефіцієнт, який відображає як оболонку розчинника, так і енергію реорганізації зв'язку.



Рисунок 1.6 – Перенесення електрона в нормальній (ліворуч) і інвертованій (праворуч) області Маркуса. Безбар'єрне перенесення  $\Delta G^\ddagger = 0$  (посередині) відповідає  $\lambda + \Delta G_{if} = 0$ . Схеми потенціальних енергій реагенту та продукту як функції реакційної координати дані в наближенні нульового порядку [135]

Лівий рисунок ілюструє помірно екзотермічну реакцію. Переходячи до середнього рисунку, по мірі того, як  $\Delta G_{if}$  стає більш екзотермічною, енергія активації  $\Delta G^\ddagger$  наближується до нуля, збільшуючи швидкість реакції до максимального значення. Переходячи до правого рисунку, по мірі того, як  $\Delta G_{if}$  стає ще більш екзотермічною, енергія активації знову зростає. Це зображує інвертовану область Маркуса, в якій сильно екзотермічна реакція призводить до повільнішої, а не більш швидкої кінетики реакції. Ця діаграма є наближенням нульового порядку, в якому не може відбуватися перенесення електронів. Під час введення електронного зв'язування реагентів дві параболічні криві дають верхню ( $E_+$ ) та нижню ( $E_-$ ) поверхні, а реакція йде по нижній поверхні.

Інвертована область Маркуса має застосування до ЕХЛ, оскільки емісія світла виникає незважаючи на високо екзотермічний безвипромінювальний шлях реакції. Реакція анігіляції між двома іонами для отримання двох продуктів в основному стані зазвичай дуже екзотермічна. Але наявність емісії збудженого стану вказує на те, що, крім генерації часток в основному стані є й інший шлях. Це вказує на те, що генерації часток в основному стані є достатньо екзотермічною, щоб бути інвертованою областю Маркуса, але також доступні інші швидші реакційні шляхи, які продукують молекули в збудженому стані.

Діаграми координат реакції для ЕХЛ процесів за Т-шляхом та S-шляхом показані на рисунку 1.7. Кожний рисунок включає в себе як продукти в основному стані (зліва), так і продукти у збудженому стані (справа). І в обох випадках, збуджений стан продукту має меншу енергію активації, ніж його основний стан.

Важливість цього багатогранна. Одним з пунктів є те, що генерація двох основних станів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  є сильно екзоенергетичною реакцією, але ця реакція не є домінуючою, тому що інвертована область Маркуса обумовлює формування збудженого стану  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Інший момент полягає в тому, що ретельне застосування теорії Маркуса має прогностичну силу для розробки

нових ЕХЛ систем. Наприклад, за допомогою теорії Маркуса можна передбачити ефективність ЕХЛ, доки має місце тільки реакція анігіляції, без інших конкурентних реакцій. Правильний підхід до теорії має включати віброне збудження в продуктах реакції, динаміку молекул розчинника та зміни у відстані переносу електрона. Залежність від відстані перенесення електрона особливо важлива під час розробки нових ЕХЛ систем, оскільки донорно-акцепторні фрагменти мають бути близькі один до одного.

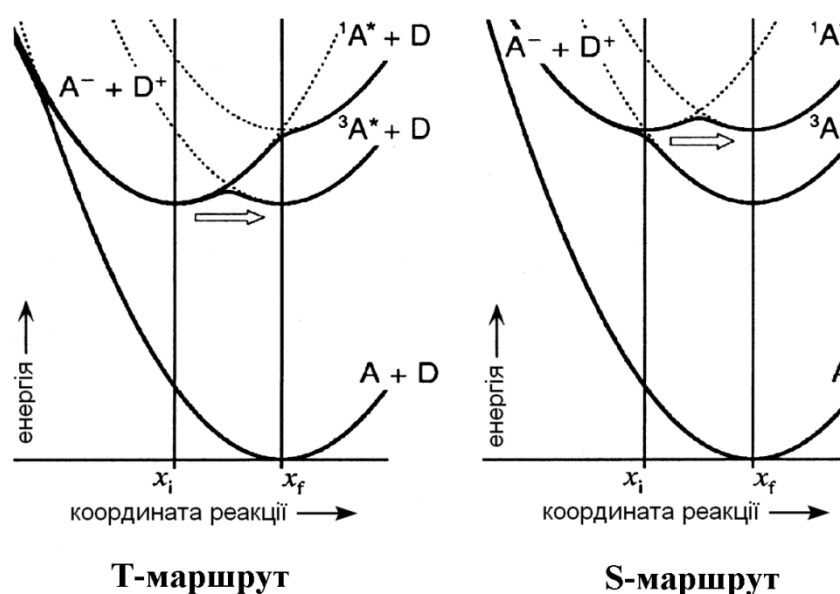


Рисунок 1.7 – Діаграми координат реакції для ЕХЛ процесів го Т-маршруту (ліворуч) і S-маршруту (праворуч). Криві потенційної енергії подані в наближеннях нульового порядку (пунктирні криві) і першого порядку (суцільні Е-криві). В останньому випадку виродженість в точках перетину кривих потенційної енергії видалена [42]

### 1.3 Унікальні особливості ЕХЛ

Тож пожна підбити підсумок і порівняти ЕХЛ та інші методи генерації світла для вирішення аналітичних задач.

Люмінесценція – це випромінювання світла без тепла. Як зазначалося в останніх оглядах [90, 106, 137], світло може випромінюватися за допомогою



ряду люмінесцентних процесів, які включають фотолюмінесценцію (ФЛ), хемілюмінесценцію (ХЛ) та ЕХЛ. У таблиці 1.1 наведено перлік видів люмінесценції та їх походження.

Таблиця 1.1 – Різні види люмінесценції

Вид люмінесценції	Причина виникнення	Посилання
Фотолюмінесценція (ФЛ)	Оптичне збудження сполук	138–140
Хемілюмінесценція (ХЛ)	Хімічне збудження сполук	138–144
Біолюмінесценція (БЛ)	Світіння організмів (хімічне збудження в біореакціях)	145
Електрохемілюмінесценція (ЕХЛ)	Електрогенероване хімічне збудження	55, 57–60, 91–115
Електролюмінесценція (ЕЛ)	Випромінююча рекомбінація електронів та дірок у матеріалі (зазвичай напівпровідник) внаслідок проходження електричного струму через матеріал або впливу сильного електричного поля	90, 146
Радіохемілюмінесценція	Випромінювання, викликане збудженням через радіохімічні реакції	147–151
Ліолюмінесценція	Збудження, індуковане розчиненням опроміненого чи іншим шляхом енергетично-зарядженого твердого тіла	152, 153
Сонолюмінесценція (СЛ)	Збудження сполук за допомогою ультразвуку, або енергією, що надходить з внутрішніх центрів СЛ води, або хімічним збудження гідроксильними радикалами та атомарним воднем	154–158

ЕХЛ – це різновид ХЛ, в якій обидві, ЕХЛ та ХЛ, включають виробництво світла, що супроводжується високо енергійними реакціями електронів у сполуках; однак, люмінесценція в ХЛ ініціюється шляхом змішування необхідних реагентів і часто контролюється шляхом ретельного маніпулювання потоком речовин. У протилежність ХЛ, люмінесценція в ЕХЛ ініціюється та контролюється шляхом зміни електродного потенціалу. На рисунку 1.8 схематично описано загальні принципи ФЛ, ХЛ та ЕХЛ.

Як аналітичний метод, ЕХЛ має кілька переваг перед ХЛ. По-перше, в ЕХЛ електрохімічна реакція дозволяє контролювати час та положення світловипромінюючої реакції. Контролюючи час початку електролізу, випромінювання може бути затримане, доки, наприклад, не відбудуться інші необхідні для аналізу реакції, такі як імунні або ферментні реакції. Контроль над положенням проведення реакції може бути використаний для обмеження випромінювання світла в область, яка точно розташована відносно детектора, підвищуючи чутливість аналізу, та збільшуючи співвідношення сигналу до шуму. Гарним прикладом цього є комбінація ЕХЛ з технологією магнітних сфер для аналізу у потоці, що дозволяє відрізнити зв'язану мітку з незв'язаною міткою без етапу поділу [159, 160]. Контроль над місцем проведення реакції ЕХЛ може використовуватися для визначення результатів більш ніж однієї аналітичної реакції, що може проводитися на масивах електродів, або послідовно за певною програмою активації електродів, або одночасно з використанням чутливого до позиції детектора [161]. По-друге, ЕХЛ може бути більш селективним ніж ХЛ, оскільки генерацію збуджених станів в ЕХЛ можна контролювати зміною електродних потенціалів. По-третє, ЕХЛ, як правило, є не руйнуючим методом дослідження, оскільки в багатьох випадках випромінювання ЕХЛ може бути відновлене після ЕХЛ аналізу (тобто аналіз може бути повторено).

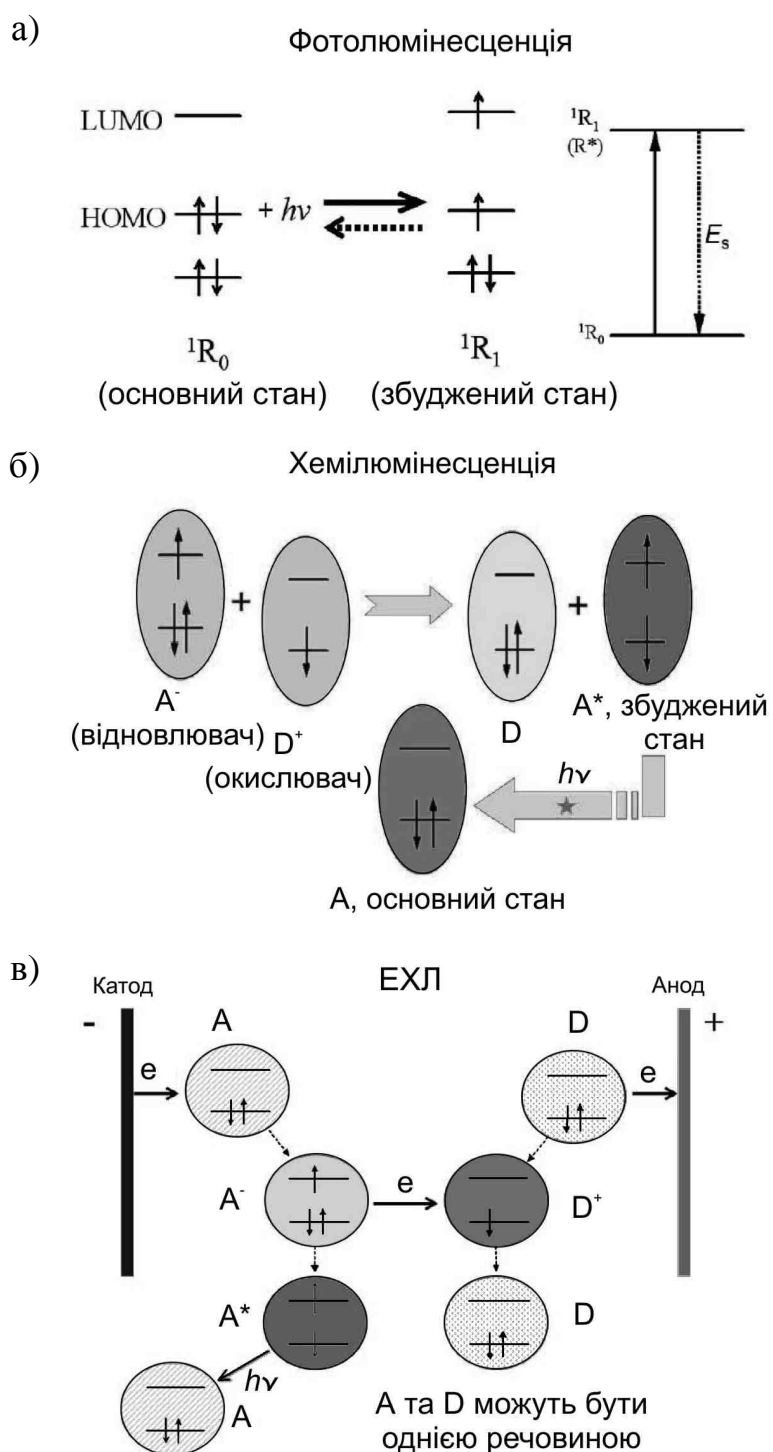


Рисунок 1.8 – Схематичні діаграми з загальними принципами

(а) фотолюмінесценції, (б) хемілюмінесценції, та

(в) електрогенерованої хемілюмінесценції

Оскільки ЕХЛ – це метод отримання світла на електроді, в певному сенсі ЕХЛ є поєднанням електрохімічних та спектроскопічних методів. ЕХЛ має багато чітких переваг перед іншими методами виявлення, які базуються на

спектроскопії [53, 66]. Наприклад, порівняно з методами флуоресценції, відгук ЕХЛ не включає компоненти світла джерела; отже, відсутні супутні проблем, пов'язані з розсіяним світла джерела та люмінесцентних домішок у пробі. Більш того, специфічність реакції ЕХЛ з співреагентом зменшує проблеми наявності побічних реакцій, таких як самогасіння.

#### 1.4 ЕХЛ люмінолу

Перша робота про ЕХЛ люмінолу (5-аміно-2,3-дигідро-1,4-фталазіндіон) була опублікована в 1954 р., що отримано на падаючому ртутному електроді при відновленні кисню в лужному середовищі в присутності люмінолу.[162] Це згодом стало більш детальним дослідженням анодної генерації ЕХЛ у схожих реакційних середовищах на Pt-електроді. [163, 164] ЕХЛ люмінолу часто має місце в лужному розчині з пероксидом водню при електрохімічному окисненні [111].

Проте нещодавнє дослідження показало, що кисень, перекис водню або інші окисники не є необхідними для анодної генерації ЕХЛ люмінолу на Pt або графітовому електроді в лужному розчині, і вважається, що електрогенерована моноаніонна форма 3-амінофталевої кислоти може бути джерелом ЕХЛ. [165] Оскільки люмінол може випромінювати ЕХЛ у широкому діапазоні експериментальних умов, які включають:

- 1) різні розчинники (водний [111] або диметилсульфоксидний [166]);
- 2) широкий діапазон рН (слабкокислотний [167], нейтральний до високих рН [168–174]);
- 3) наявність або відсутність кисню та/або пероксиду водню, [64, 165, 166, 170–172, 175–178];
- 4) різні електродні матеріали (Hg [162], Pt [163–165], Au [168–169, 174, 179–181], графіт і суміш парафіну з графітом, паста з вуглецевими нанотрубками [165, 172, 182], Cu [183, 184], скловуглець [168, 178, 180], оксид індія-олова (ІТО) [185], та електроди з графітових чорнил, що містять

тетраціанохінодіметан [186, 187]) або електроди, модифіковані наночастинками [168-170, 174, 181, 188–191], глиноземом [192, 193] та покриттями самоскладальними одношаровими / багатшаровими [194, 195];

5) різні напрями і діапазони сканування потенціалу електрода [170–172];

б) інші супутні хімічні речовини, такі як  $\text{Br}^-$  та  $\text{Cl}^-$  [168, 170, 175, 196];

то спостерігається ряд хвиль ЕХЛ, що знаходяться в різних областях потенціалів і пов'язані зі збудженими станами моноаніонних форм 3-амінофталевої кислоти або 3-амінофталату, утворених, наприклад, від окислення люмінолу, його депротонованих форм або їхньої електроокисленої форми та різні кисневмісних окисників, таких як  $\text{O}_2^\bullet$  та  $\text{HO}_2^\bullet$ . Схема на рисунку 1.9 підсумовує узагальнену реакцію ЕХЛ з люмінолом, що є загальноприйнятою. Випромінювання ЕХЛ люмінолу дещо змінюється з використанням різних розчинників, максимум емісію  $\sim 245$  нм спостерігається у воді та  $\sim 490$  нм у ДМСО [166, 171, 172]. Емісія в лужних розчинах зазвичай набагато сильніша, ніж у нейтральних розчинах. Електроди, модифіковані наночастинками (НЧ), такі як Au або Ag НЧ, можуть посилювати випромінювання ЕСЛ на 2–3 порядки порівняно з початковими не модифікованими електродами [174]. Розмір і характер НЧ та характер електрода-субстрата також можуть впливати на поведінку ЕХЛ [168]. Набагато сильніша емісія ЕХЛ була виявлена на Au електроді, що модифіковано НЧ Ag, ніж на Au електроді, що модифіковано НЧ Au [174]. Такі електроди, що модифіковані НЧ, показали гарну стійкість і відтворюваність під час окислення люмінолу та генерації ЕХЛ [168, 170, 181, 188]. Підвищення ЕХЛ може бути пов'язано зі збільшенням площі електродів, а також каталітичним ефектом НЧ на окислення люмінолу, отже, і на ЕХЛ.

Повідомлялося про порівняльні дослідження між ефірами акридину (2',3',6'-трифторфеніл 10-метилакридан-9-карбоксилат) /  $\text{H}_2\text{O}_2$ , люмінол /  $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  / ТПА ЕХЛ [185]. Потенціали  $> 1$  В відносно Ag/AgCl показали корозійний вплив на ІТО. Досліджено вплив рН та концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  на ЕХЛ

визначення ацидидного ефіру в планарній проточній комірці. Межі виявлення (МВ) акридинового ефіру та люмінолу встановлені відповідно 65 та 72 пМ.

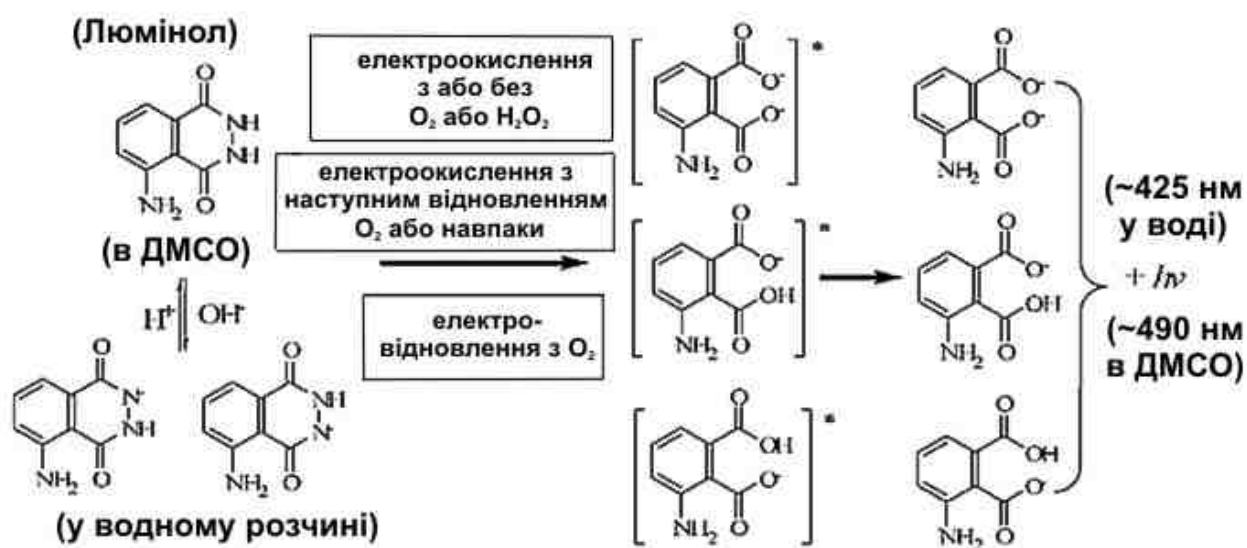


Рисунок 1.9 – Схема ЕХЛ люмінолу

ЕХЛ композиції люмінолу сильно відрізняється від класичної анігіляції іонів або ЕХЛ систем зі співреагентом, про які йшлося у пунктах 1.2.1 та 1.2.2. По-перше, в системі з люмінолом відсутні окиснені та відновлені його форми, що залучені в хімічний процес. По-друге, сам люмінол може бути безпосередньо окислений на електроді для отримання світла. По-третє, після окислення люмінол не може бути регеновано після емісії світла.

### 1.5 ЕХЛ люмінофори

В останні кілька років був синтезований ряд нових ЕХЛ-випромінюючих часток та були проведені дослідження їхніх ЕХЛ властивостей. Русійною силою таких досліджень є (а) пошук нових люмінофорів з вищою ефективністю ЕХЛ і (б) модифікація часток-випромінювачів так, щоб вони могли використовуватися для маркування біомолекул. Всі люмінофори, що розглядаються в наступному розділі, класифікуються за трьома категоріями: (а) неорганічні системи, які в

основному містять металоорганічні комплекси; (б) органічні системи, які охоплюють поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВи); і (в) системи напівпровідникових наночасток.

### 1.5.1. Неорганічні системи

Через їхні відмінні властивості у фотохімії, електрохімії та ЕХЛ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  та його похідні є одним з найбільш вивчених класів координаційних комплексів [66, 94, 111]. Багато спроб було зроблено при проектування або модифікації лігандів комплексів, щоб поліпшити як випромінювання світла, так і ефективність передачі електрону таких систем. Нещодавні зусилля в цій області були спрямовані на синтез і ретельне вивчення властивостей нового сімейства моно- та двоядерних поліпіридинських комплексів  $\text{Ru}(\text{II})$ , що містять 5-арилтетразолатні ліганди, такі як депротонувана форма 4-(1H-тетразол-5-іл) бензонітрил (4-TBNH) та біс (1H-тетразол-5-іл) бензол (BTBH2) (рис. 1.10) [197]. Електрохімія комплексу  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})]^+$  в MeCN показала чотири одноелектронних процеси відновлення і одноелектронне окислення. Перші два відновлення були цілком зворотними, тоді як два наступні були суміщені з наступними хімічними реакціями, ймовірно, пов'язаними з депротонуванням, або розчинником, або електролітом, одного з атомів азоту тетразолату.

Як показано на рис. 1.11, вольтамперометрична крива двоядерного комплексу  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})\text{Ru}]^{3+}$  має п'ять піків відновлення і два піки окислення. Обидва піки окислення є зворотними одноелектронними процесами, і перший з них пов'язаний з  $\text{Ru}(\text{II})$ , який зв'язаний з тетразолатною часткою ліганда-моста. Електрохімічна поведінка двоядерного комплексу  $[\text{Ru}(\text{BTB})\text{Ru}]^{2+}$  дуже схожа на поведінку моноядерного комплексу  $[\text{Ru}(4\text{TBN})]^+$  з одним окисленням і чотирма відновленнями, за винятком того, що для кожного піку мають місце двоелектронні реакції перенесення електрона.

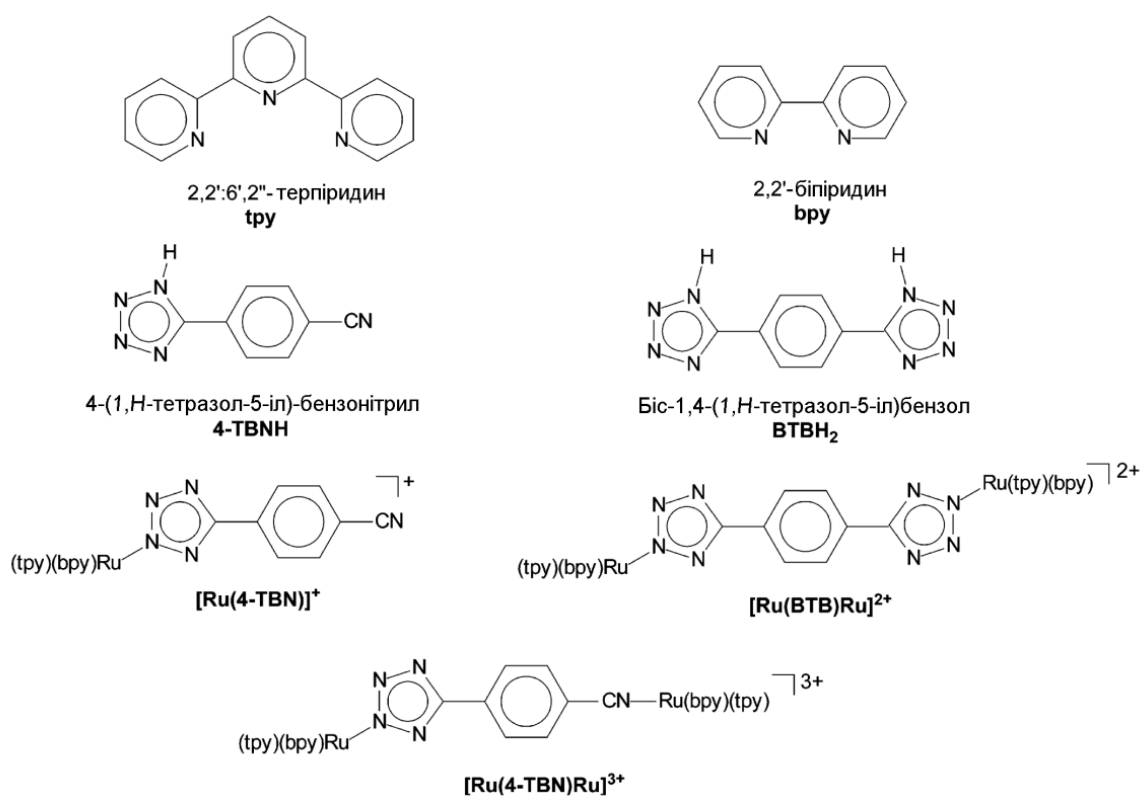


Рисунок 1.10 – Ліганди, комплекси та скорочення [197].

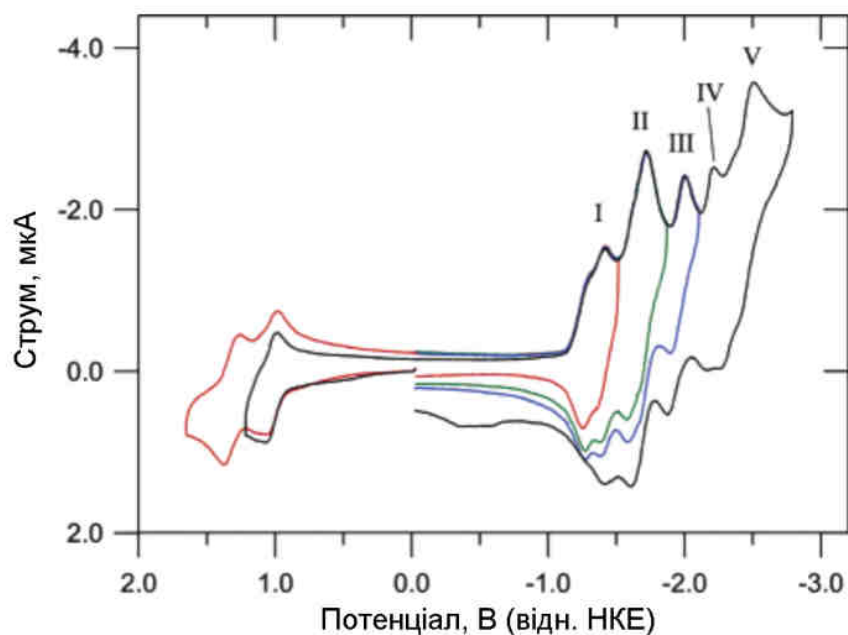


Рисунок 1.11 – Циклічна вольтамперометрична крива для 1 мМ двоядерного комплексу  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})\text{Ru}]^{2+}$  в розчині 0.05 М (ТБА) $\text{PF}_6/\text{MeCN}$ : робочий електрод, Pt диск діаметром 1,25 мм; електрод порівняння НКЕ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ; швидкість сканування 1 В/с [197]



Спектри ЕХЛ комплексів були отримано за допомогою реакцій анігіляції іонів та відображені на рисунку 1.12. Виявлено виключно високу ефективність ЕХЛ на рівні 150% для двоядерного комплексу  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})\text{Ru}]^{3+}$  по відношенню до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , що має абсолютну ефективність ЕХЛ 0,05 в  $\text{MeCN}$  [121, 198, 199]. Цей результат дозволяє припустити, що вихід утворення збуджених станів близький до 100%, що є перспективним для подальшого розвитку цих люмінофорів у пристроях ЕХЛ. Раніше та ж сама дослідницька група повідомляла про ЕХЛ у розчині та твердому стані кількох комплексів  $\text{Ru}(\text{II})$ , що містять тетразолатні групи [200].

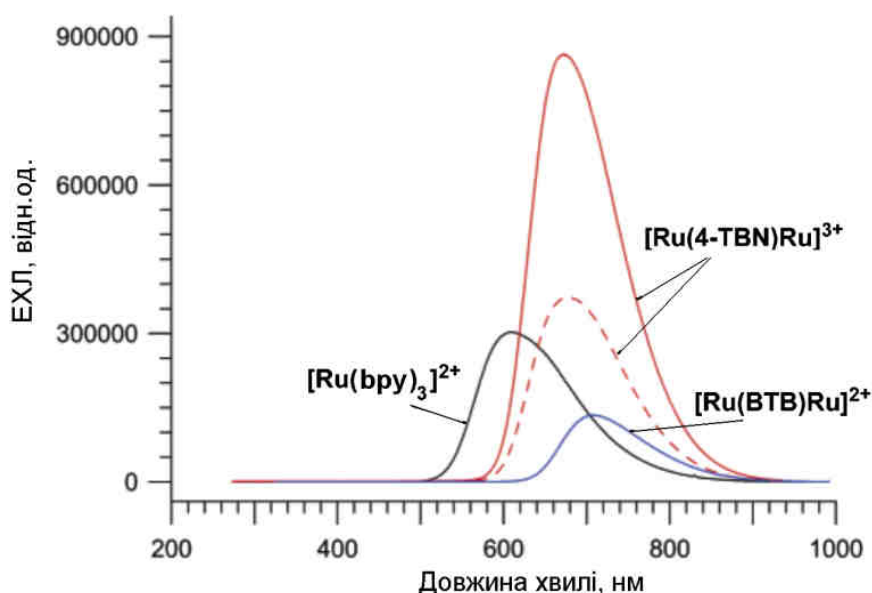


Рисунок 1.12 – Спектри ЕХЛ еталонної сполуки  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (чорна крива),  $[\text{Ru}(\text{BTB})\text{Ru}]^{2+}$  (синя крива) та  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})\text{Ru}]^{2+}$  (червоні криві). Штрихова червона лінія для  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})\text{Ru}]^{2+}$  – це спектр, отриманий шляхом анігіляції одноелектронно окислених і відновлених молекул; суцільна червона лінія отримана для подвійно окислених та відновлених форм комплексу.

Спектри ЕХЛ отримані для 1 мМ розчинів в  $\text{MeCN}$  та  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  як фонові електроліти [197]

Також були представлені синтез та фото-фізичні, електрохімічні та ЕХЛ властивості трьох симетричних арил-діамідних молекулярних

двоядерних комплексів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (рис. 1.13). Усі комплекси показали характерний адсорбційний перехід перенесення заряду метал-ліганд (MLCT) та подібну редокс поведінку. Була знайдена відсутність або дуже слабка взаємодія між двома центрами  $\text{Ru}(\text{II})$ , а їхні максимуми емісії ЕХЛ були зміщеними приблизно на 65 нм у червону зону порівняно з їхнім спектром флуоресценції. Високі рівні емісії ЕХЛ [1–11,5 проти 1,0 для  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ] двоядерних комплексів, які можуть бути пов'язані з полярністю і кон'югацією всіх молекул, вказують на те, що цей тип сполуки  $\text{Ru}(\text{II})$  може бути дуже корисний у світловипромінювальних пристроях та в аналізі біомолекул на основі явища ЕХЛ.

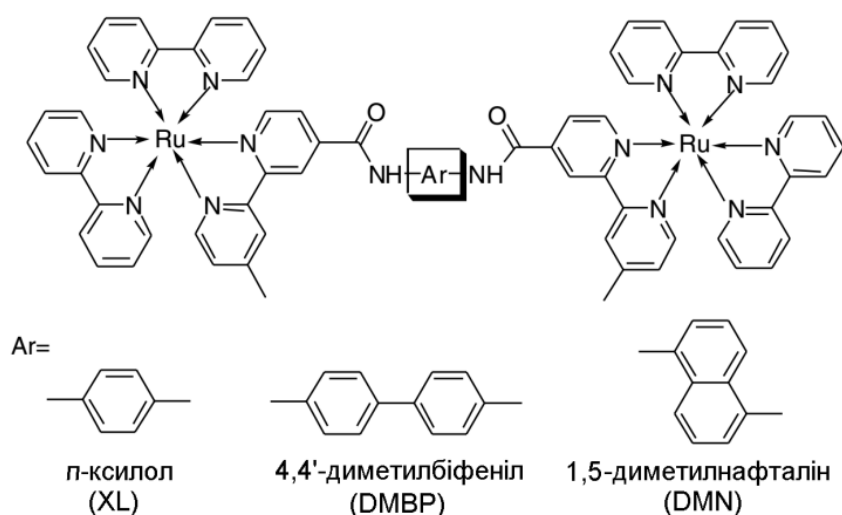


Рисунок 1.13 – Двоядерні комплекси  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з арил-діамідним містком [201]

Існує робота про синтез, електрохімію, спектроскопію та ЕХЛ п'яти  $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{II})(\text{L})(\text{PF}_6)$  комплексів [202], де L становить різні ацетилацетонатні ліганди, включаючи (а) бензоїлацетонат (BA), (б) теноїлтрифторацетонат (TTFA), (с) 4,4,4-трифтор-1-феніл-1,3-бутандіонат (TFPB), (d) 1,1,1-трифтор-2-4-пентандіонат (TFPD) і (е) дибензоїлметид (DBM). Всі комплекси мали поглинання в ультрафіолетовій та видимій областях спектра з видимими поглинаннями від 350 нм до 700 нм, характерним для переходів MLCT. Залежно від характеру ацетилацетонатного ліганду спостерігалися максимуми випромінювання ФЛ в діапазоні 575–600 нм, що також характерно для

переходів MLCT. Значно нижча ефективність ЕХЛ ( $\phi_{\text{ЕХЛ}} \sim 0.013-0.051$ ) комплексів, ніж стандарт  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $\phi_{\text{ЕХЛ}} = 1.0$ ), отримана з реакцій зі співреагентом ТПА, свідчить про те, що замінники, що забирають електрони, можуть суттєво знизити ефективність ЕХЛ біпіридилних комплексів Ru(II).

Систематичні дослідження впливу ліганду на ефективність ЕХЛ у серії 2,2'-біпіридил [203, 204] та о-фенантролін [205] (o-phen або phen) заміщені комплекси Ru(II), що містять різні R-діімінні ліганди, такі як 2-(2-піридил) бензимидазол (PBI<sub>m</sub>-H), 2-(2-піридил)-N-метилбензимидазол (PBI<sub>m</sub>-Me), 4,4'-диметил-2,2'-біпіридил (dmbpy) та 4-карбоксиметил-4'-метил-2,2'-біпіридил (mbpy-CH<sub>2</sub>COOH), виявили хорошу кореляцію між донорною здатністю ліганду та кількістю заміщень та властивостями ЕХЛ комплексів. Ефективність ЕХЛ, як правило, збільшується, під час введення до комплексу менше електрон-донорних лігандів. Іншими словами, сильний донорний ліганд у комплексі Ru(II) може призвести до зменшення емісії ЕХЛ. Оскільки донорні властивості лігандів збільшуються в тому порядку, як phen < bpy < dmbpy << PBI<sub>m</sub>-Me < PBI<sub>m</sub>-H, ефективність ЕХЛ комплексів Ru(II) зменшується у такий спосіб: phen > bpy > dmbpy > PBI<sub>m</sub>-Me > PBI<sub>m</sub>-H.

Дослідження дендримерів, периферично функціоналізованих комплексами поліпіридилу Ru(II), на даний момент були суттєво розширені. Раніше посилені ЕХЛ спостерігалася для дендримеру, приєднаного до декількох комплексів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [206]. Коли дендримери поліамідаміну (РАМАМ) та поліаміну використовували як носії для ковалентного з'єднання ряду комплексів Ru(II), таких як  $\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')$  [L = bpy, phen; L' = bpy-CO-, mbpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO- і phen-Cl], чотири та три ідентичні молекули могли бути приєднані до дендримеру, відповідно [207,208]. Хоча вільний  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$  має ефективність ЕХЛ 1,94 порівняно зі стандартом  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , приблизно лише половина інтенсивності ЕХЛ була отримана порівняно з аналогом, коли комплекси Ru(II) були пов'язані з мережею дендримерів. Крім того, довжина спейсера, що пов'язує дендример та комплекс, значно вплинула на інтенсивність ЕХЛ; для інтенсивного випромінювання ЕХЛ необхідний

спейсер алкільної групи з щонайменше трьома атомами вуглецю. Нарешті, випромінювання ЕХЛ було значно сильнішим, коли комплекси Ru(II) були приєднані до дендримерів поліаміну, а не до дендримерів РАМАМ. Слід зазначити, однак, що всі молекули дендримерів містять низку третинних та вторинних амінних груп, які можуть виступати в ролі співреагентів і взаємодіяти з приєднаними комплексами Ru(II), коли прикладається достатній анодний потенціал. Отже, може бути отримана сильна фонові ЕХЛ і без додавання основного співреагенту.

Порівняльне вивчення семи похідних  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з одним або більше моно-/бізаміщувачами у положенні 4 та/або 4' біпіридинового кільця було проведено для визначення зв'язку між їхньою ФЛ та ефективністю ЕХЛ [209]. Вимірювання ЕХЛ у системі похідних  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ТПА у водних розчинах фосфатного буферу (ФБ) (рН 6,8 з додаванням неіоногенної поверхнево-активної речовини) на Pt-електроді призвело до висновку, що через складність процесу генерації ЕХЛ, ефективність ФЛ не може бути використана для прогнозування інтенсивності ЕХЛ, і немає очевидних зв'язків між квантовим виходом ФЛ та інтенсивністю ЕХЛ. Наприклад, порівняно з  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , етоксикарбонілзаміщена похідна  $[\text{Ru}(\text{bpy}-(\text{COOEt})_2)_3]^{2+}$ , один з найбільш ефективних люмінофорів при фотозбудженні, не давала інтенсивної ЕХЛ, тоді як люмінофори з нижчим квантовим виходом ФЛ продемонстрували вищий рівень ЕХЛ. Подібний висновок також був досягнутий для комплексів іридію(III) як в умовах анігіляційної ЕХЛ, так і ЕХЛ зі співреагентом [210, 211].

Незважаючи на те, що ряд ЕХЛ міток на основі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  є комерційно доступними для зв'язування з амінами, вуглеводами, карбоновими кислотами, тіолами та ДНК [159, 212], нещодавно було опубліковано кілька нових функціоналізованих похідних  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [209, 213], які можуть бути використані для позначення білків або молекул з первинними амінними групами.

Нещодавно повідомлялося про надзвичайно ефективну ЕХЛ циклометалізованих комплексів Ir(III) [210, 211, 214–216], в яких значення ефективності ЕХЛ деяких хелатів були навіть вище, ніж ефективність ФЛ [211]. Перша група комплексів має загальну формулу  $(pq)_2Ir(L)$ , в якому  $pq$  є 2-фенілхіноліновим аніоном, а  $L$  – моноаніонний бідентатний ліганд (наприклад, ацетилацетонат (acac), піколінат (pico), див. рис. 1.14) [210].

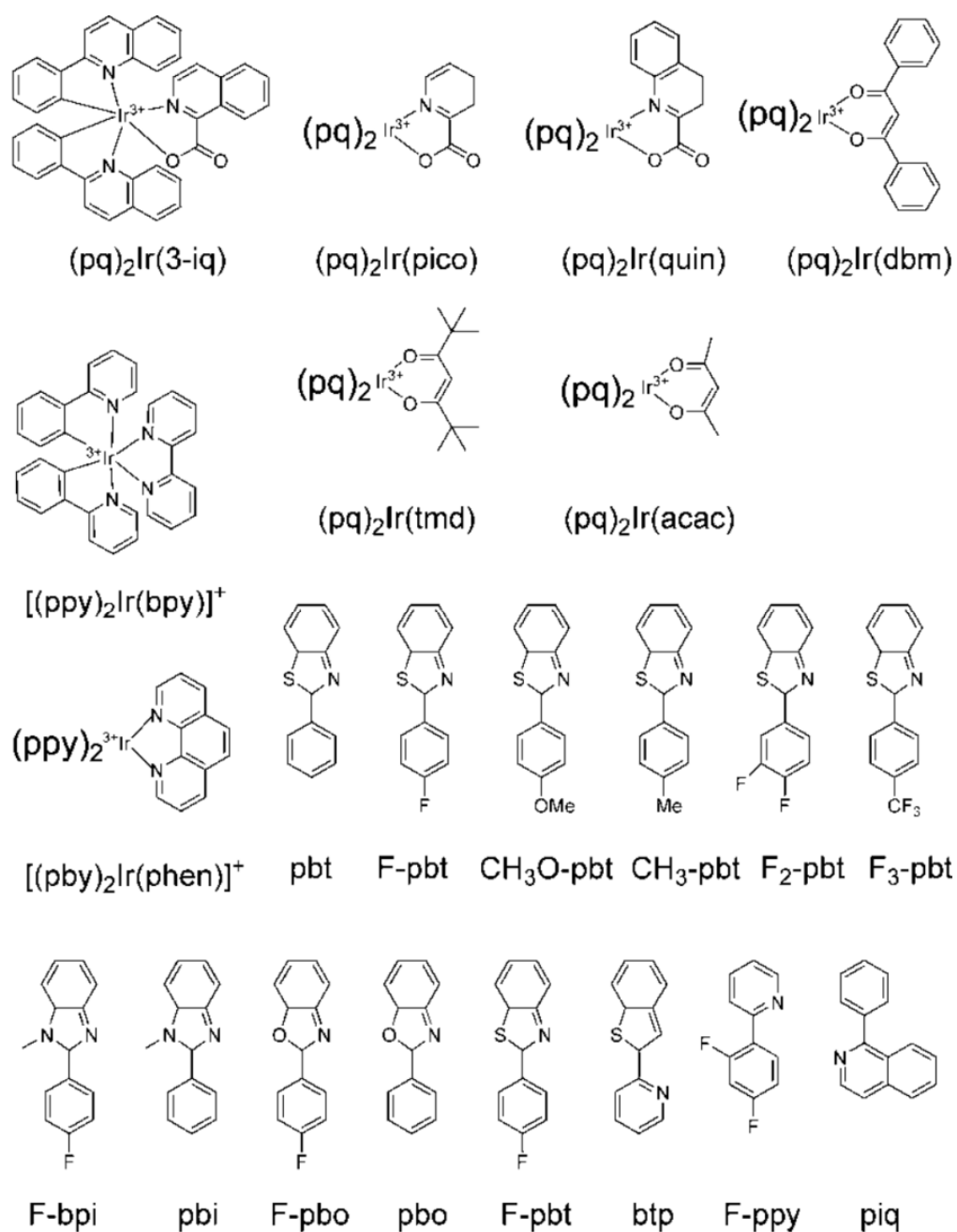


Рисунок 1.14 – Досліджені циклометалізовані комплекси іридію(III) та ліганди з їхнім скороченими назвами [217]

Їхня електрохімічна і спектроскопічна поведінка є аналогічною до комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . В  $\text{MeCN}$  і одноелектронне окиснення навколо 1,0–1,1 В відносно SCE і перше відновлення в діапазоні від -1,45 до -1,70 В відносно SCE у більшості випадків зворотні. Максимальна емісія ЕХЛ припадає на діапазон 600–615 нм, що приблизно на 20 нм зміщено в червону зону порівняно з їхньою емісією ФЛ. Ефективність ЕХЛ вимірювалась трьома способами: анігіляція іонів, окислювально-відновлювальна ЕХЛ з ТПА як співреагентом та окислювально-відновлювальна ЕХЛ з  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  як співреагент.

Більшість комплексів у цій групі демонструвала винятково високу ефективність ЕХЛ. Наприклад,  $\phi_{\text{ЕХЛ}}=0.88$  для  $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{pic})$  спостерігався в процесі анігіляції, що в  $\sim 17$  разів вище, ніж у  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . У тих самих експериментальних умовах для систем  $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{acac})/\text{ТПА}$  та  $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{tmd})$  ( $\text{tmd}=2,2,6,6$ -тетраметил-3,5-гептандіон) /  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , спостерігалася, відповідно, до 77 та 26 разів вища ефективність ЕХЛ відносно стандарту  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Як і очікувалось, інтенсивність ЕХЛ залежить, в першу чергу, від електрохімічної стійкості редокс-прекурсорів  $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{L})$ . Наприклад,  $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ , що має незворотне відновлення, дає ефективну ЕХЛ під час процесу окислювального відновлення, але менш інтенсивну ЕХЛ як при анігіляції, так і при відновлювально-окислювальних процесах (рис. 1.15). На відміну від цього, редокс частки, що генеруються з  $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{pic})$ , дуже стабільні. Отже, високоефективна ЕХЛ генерується в усіх трьох процесах.

Друга група комплексів  $\text{Ir}(\text{III})$  може бути сформульована як  $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{L})]^+$ , де  $\text{ppy} = 2$ -фенілпіридиновий аніон і  $\text{L} = \text{bpy}$  і  $\text{phen}$  [214]. Максимуми емісії ФЛ та ЕХЛ припадають на 605 нм і інтенсивність ЕХЛ зі співреагентом ТПА в 2 та 4 рази перевищують значення для системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} / \text{ТПА}$ , відповідно.

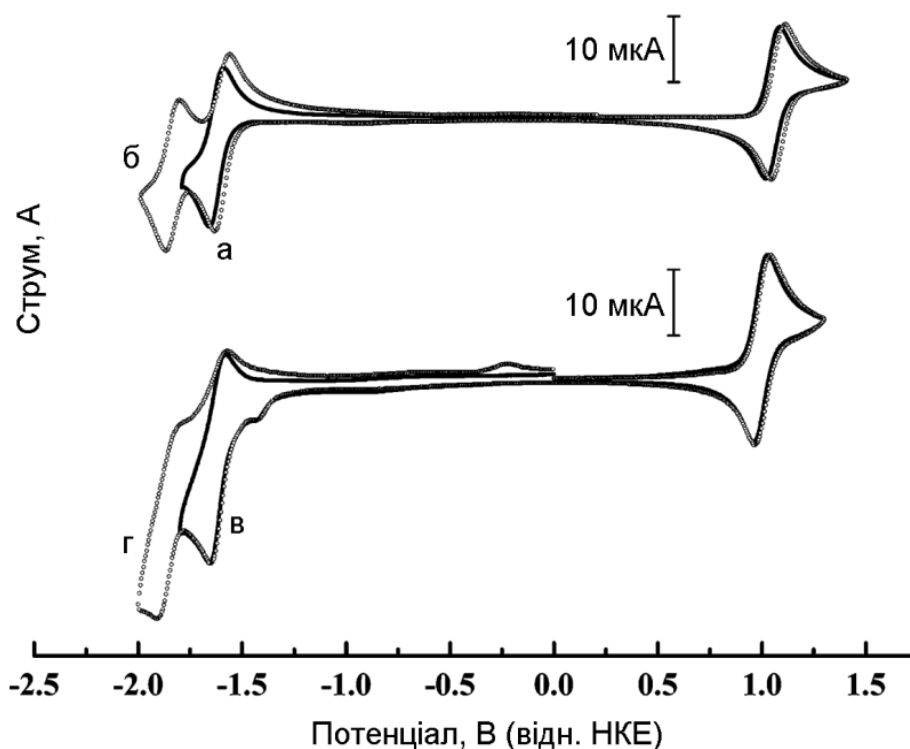


Рисунок 1.15 – Циклічні вольтампелограми 1 мМ  $(pq)_2Ir(pico)$ :  
 (а) сканування до -1,8 В; (б) сканування до -2,0 В і 1 мМ  $(pq)_2Ir(асас)$ ;  
 (в) сканування до -1,8 В; (г) сканування до -2,0 В у розчині MeCN.  
 Швидкість сканування 0,2 В/с; фоновий електроліт 0,1 М  $(TBA)PF_6$  [210]

Спільна формула для третьої групи комплексів Ir (III) може бути виражена як  $L_2Ir(асас)$ , де L є різними органічними лігандами (див. рис. 27), які здатні координувати іони Ir(III) ковалентного метал-азотного та іонного метал-вуглецевого зв'язків [211,218]. В результаті іонної анігіляції між одноелектронно окисленим комплексом Ir(III)  $L_2Ir(асас)^+$  і одноелектронно відновленою ароматичною нітрильною молекулою  $A^-$  спостерігається надзвичайно висока ефективність ЕХЛ (до 0,55, що в 15 разів вище за  $Ru(bpy)_3^{2+}$ ). Більшість комплексів  $L_2Ir(асас)$  також можуть бути зворотно відновлені до утворення моноаніонних та дианіонних часток, але їхні перші хвилі відновлення були більш негативними, ніж у доданих ароматичних нітрилів (А). Спектри ЕХЛ демонстрували сліди вібронних структур, і їх випромінювання залежало від характеру ліганду L. Спостерігалися кольори від ледве зеленого (~490 нм) до глибокого червоного (~640 нм), що може бути

корисним для виготовлення пристроїв відображення та мультиплексивного аналізу на основі ЕХЛ. Вважається, що яскраве випромінювання ЕХЛ пов'язане з утворенням сильно випромінювального збудженого триплетного стану  ${}^3L_2Ir(acac)^*$  в реакції:



ЕХЛ Ir(III) комплексів, зв'язаних з полімерами Nafion та полі(9-вінілкірбазол) (PVC), також досліджували, використовуючи ТПА як співреагент у воді (0,2 М ФБ, рН 8) та MeCN (0,10 М (ТПА)PF<sub>6</sub>) [219]. Значна і відтворювана ЕХЛ спостерігалася для комплексів Ir(ppu)<sub>3</sub> та (btp)<sub>2</sub>Ir(acac) при їхньому зв'язуванні з PVC в MeCN, а комплекс (Fppu)<sub>2</sub>Ir(pic) (рис. 1.14) показав ЕХЛ одночасно у водних та MeCN розчинах, коли зв'язаний з полімерами Nafion і PVC, відповідно.

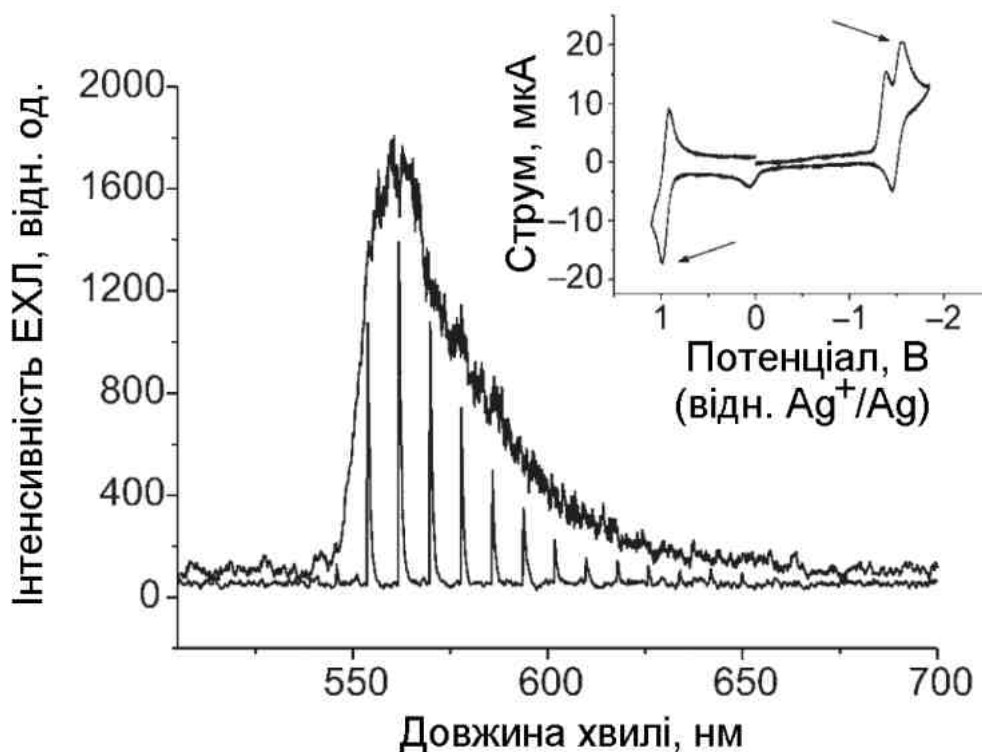


Рисунок 1.16 – Спектри ЕХЛ  $(pS-1)_2$  (див. структуру на рис. 1.17) у  $CH_2Cl_2$ , 0,1 М (ТБА)PF<sub>6</sub>, з часом перемикування  $1\text{ с}^{-1}$  (дискретні лінії) та  $50\text{ мс}^{-1}$  (крива). Вставка: відповідна циклічна вольтамперограма, прикладені потенціали вказані стрілками [223]



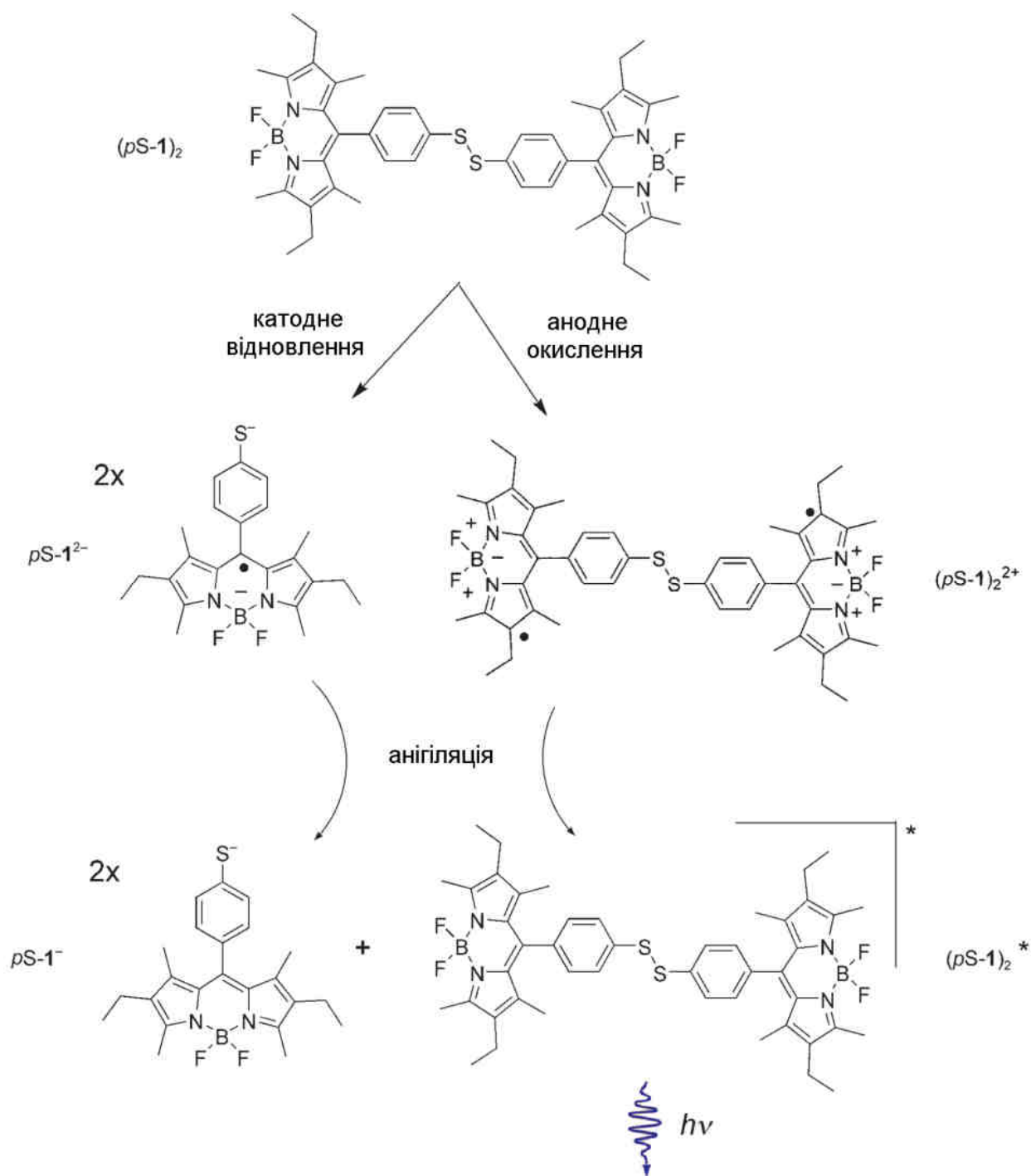


Рисунок 1.17 – Схема механізму генерації ЕХЛ шляхом анігіляції в  $(pS-1)_2$

Реєстрація фотолумінесценції Pb(II) в наномолярних концентраціях [220] призвело до вивчення ЕХЛ комплексів Pb(II)-броміду [221]. Слабка ЕХЛ була отримана від кластера  $Pb_4Br_{11}^{3-}$ , утвореного по місцю за допомогою реакції Pb(II) та іонів броміду в MeCN (0,1 М ТБАВr), з ТПА як співреагент.

Механізм ЕХЛ цієї системи не з'ясований, і межа виявлення Pb(II) на основі методу ЕХЛ була приблизно на рівні мікромолярних концентрацій.

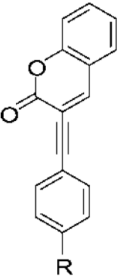
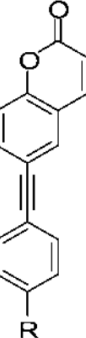
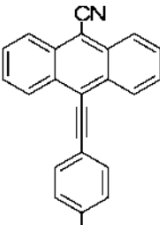
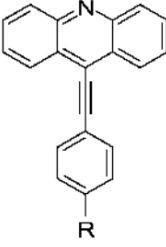
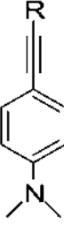
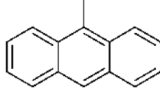
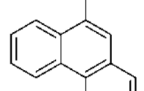
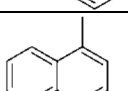
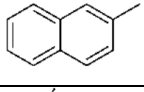
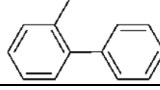
Оскільки комплекси дипірометану на основі бору (BDP) використовували як лазерні барвники у зв'язку з їхнім високим квантовим виходом ФЛ, в ряді досліджень було вивчено поведінку ЕХЛ декількох вибраних барвників типу BDP у спробі використовувати ці молекули як люмінесцентні мітки або як молекулярні перемикачі [222–224]. Як показано на рис. 1.16 та рис. 1.17, для *m*-феніл заміщеного дисульфіду BDP (*pS*-1)<sub>2</sub> спостерігаються спектри ЕХЛ з максимальним випромінюванням при ~565 нм під час використання змінних потенціалів для окиснення та відновлення барвника [223]. Подібна поведінка спостерігалась для барвника дигідроазулен-BDP [224] та декількох інших BDP барвників [222].

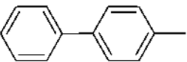
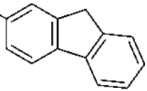
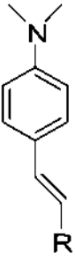

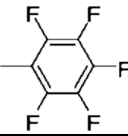



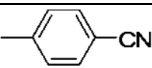
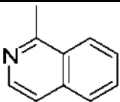
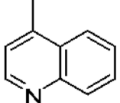
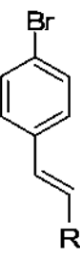
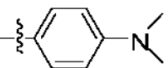
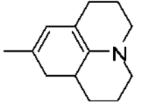
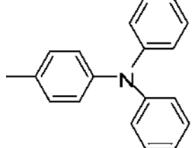
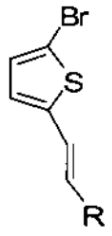
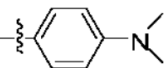
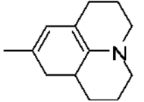
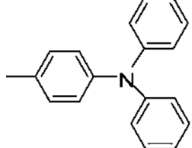
### 1.5.2 Органічні системи

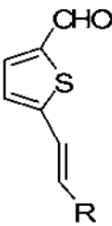
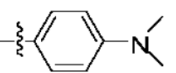
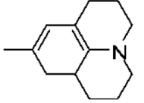
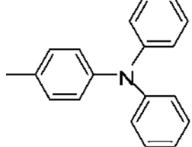
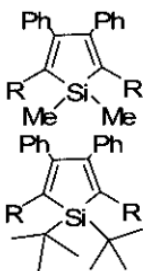
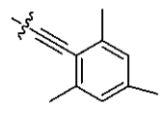
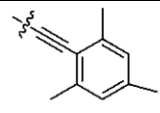
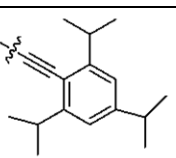
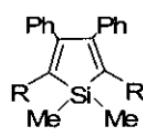
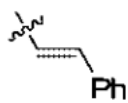
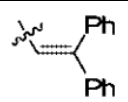
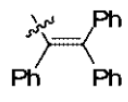
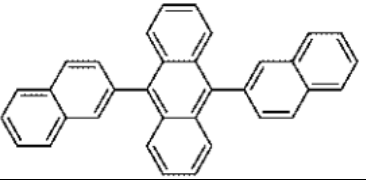
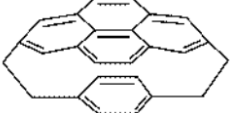
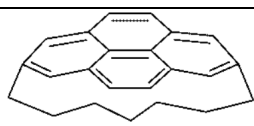
Останнім часом було синтезовано низку серій люмінофорів донорно-акцепторного типу, з метою зрозуміти вплив структури на їхню спектроскопічну, електрохімічну та ЕХЛ поведінку. Перші п'ять серій люмінофорів включають 32 сполуки (табл. 1.2, **1-32**) з акцепторами хіноліну та ізохіноліну та арильними донорами, з'єднаними потрійним зв'язком [225, 226].

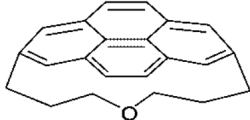
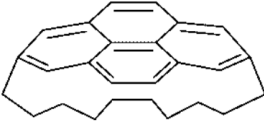
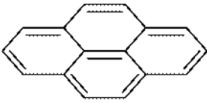
Таблиця 1.2 – Спектроскопічні та ЕХЛ властивості органічних люмінофорів [217]

Сполука	R	№	$\lambda_{em}$ (нм)	$\Phi_{em}$	$\lambda_{EXL}$ (нм)	$\Phi_{EXL}$	Посил.
	-H	1	361	0.013	463	1.3	226
	-Me	2	364	0.0022	472	0.5	226
	-OMe	3	405	0.0060	479	37.8	226
	-NMe <sub>2</sub>	4	527	0.24	540	2.0	226
	-NEt <sub>2</sub>	5	528	0.027	539	7.6	226
		6	533		547		225
		7	531	0.040	527	7.5	226
		8	359		531		225
	-H	9	354	0.082	448	0.1	226
	-Me	10	370	0.24	460	0.1	
	-OMe	11	406	0.25	слабка		
	-NMe <sub>2</sub>	12	534	0.030	слабка		
	-NEt <sub>2</sub>	13	532	0.037	слабка		
		14	534	0.027	слабка		
	-H	15	378	0.0005	451	5.0	226
	-Me	16	374	0.0033	449	4.8	
	-OMe	17	422	0.045	450	15	
	-NMe <sub>2</sub>	18	538	0.0027	448	2.8	
	-NEt <sub>2</sub>	19	536	0.0039	500	3.6	
		20	540	0.0013	481	1.0	
	-H	21	372	0.017	463	1.0	226
	-Me	22	382	0.10	553	1.0	
	-OMe	23	414	0.24	слабка		
	-NMe <sub>2</sub>	24	534	0.025	слабка		
	-NEt <sub>2</sub>	25	534	0.030	слабка		
		26	536	0.017	слабка		
	-H	27	372	0.0012	440	6.5	226
	-Me	28	376	0.0018	524	7.2	
	-OMe	29	404	0.028	457	22.0	
	-NMe <sub>2</sub>	30	530	0.013	525	12.0	
	-NEt <sub>2</sub>	31	528	0.018	527	0.9	
		32	530	0.013	слабка		

Сполука	R	№	$\lambda_{\text{ем}}$ (нм)	$\Phi_{\text{ем}}$	$\lambda_{\text{EXЛ}}$ (нм)	$\Phi_{\text{EXЛ}}$	Посил.
	-H	33	406	0.88	439	0.60	228
	-Me	34	416	0.73	456	0.03	
	-OMe	35	456	0.55	438	0.20	
	-OCHMe <sub>2</sub>	36	464	0.43	451	0.50	
	-NMe <sub>2</sub>	37	550	0.009	505	0.06	
	-H	38	364	0.011	456	0.008	228
	-Me	39	440	0.016	448	0.005	
	-OMe	40	465	0.029	454	0.003	
	-OCHMe <sub>2</sub>	41	470	0.034	455	0.004	
	-NMe <sub>2</sub>	42	438	0.009	478	10 <sup>-4</sup>	
	-H	43	460	0.58	542	229	
	-Me	44	466	0.73	541		
	-OMe	45	496	0.64 <sup>c</sup>	536		
	-NMe <sub>2</sub>	46	603	0.10	556		
	-NEt <sub>2</sub>	47	604	0.08	550		
	-N <sub>6</sub>	48	608	0.05	540		
	-H	49	431	0.16	473	0.044	230
	-Me	50	434	0.27	482	0.022	
	-OMe	51	464	0.59	480	0.09	
	-OCHMe <sub>2</sub>	52	469	0.53	487	0.012	
	-	53	466	0.62	479	0.021	
	OCH <sub>2</sub> CH(Et)(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) -NMe <sub>2</sub>	54	569	0.043	534	0.01	
		55	563	0.18	537	231	
		56	488	0.26	немає EXЛ		
		57	484	0.24	441		
		58	472	0.35	немає EXЛ		
		59	447	0.25	457		

Сполука	R	№	$\lambda_{em}$ (нм)	$\Phi_{em}$	$\lambda_{EXL}$ (нм)	$\Phi_{EXL}$	Посил.
		60	472	0.43	517		
		61	452	0.59	немає EXL		
		62	451		545		232
		63	484		509		
		64	441		461		
		65	468		484		
		66	483		471		
		67	519		521		
		68	522		530		
		69	536		540		
		70	452	0.229	460		233
		71	479	0.075	490		
		72	464	0.175	469		
		73	460	0.135	564		233
		74	473				
		75	600	0.095	523		

Сполука	R	№	$\lambda_{\text{ем}}$ (нм)	$\Phi_{\text{ем}}$	$\lambda_{\text{ЕХЛ}}$ (нм)	$\Phi_{\text{ЕХЛ}}$	Посил.
		76	600	0.279	577		233
		77	633	0.233	614		
		78	594	0.264	570		
		79	522	0.300		0.01	234
		80	529	0.630	~529	0.1	
		81	507	0.560	~507	0.1	
		82	548	0.183	~548	0.001	234
		83	584	0.016		0.01	
		84					
		85	422	0.86	430	0.90	235
		86	422	0.38	(430, 590)	немає ЕХЛ	236
		87	423	0.37	(439, 603)	немає ЕХЛ	236

Сполука	R	№	$\lambda_{em}$ (нм)	$\Phi_{em}$	$\lambda_{EHL}$ (нм)	$\Phi_{EHL}$	Посил.
		88	429	0.19	(444, 607)	немає ЕХЛ	236
		89	397	0.54	(414, 587, 681) (420, 589)	дуже слабка яскрава	236
		90	393	0.60	(513, 644) (418, 514)	дуже слабка	236

Усі сполуки показали синьо-зелену флуоресценцію, що в дихлорметані була сильнішою за таку в ацетонітрилі. Слабкий зсув Стокса у діапазоні 25–88 нм спостерігався для сполук, що не мають або мають слабкі донорні групи (-H, -Me, -OMe), а ті, що мають сильні донорні групи, виявили більший зсув Стокса в діапазоні 150–188 нм, що узгоджується з внутрішньо-молекулярним переносом заряду (ICT) [227]. Було отримано дуже подібні циклічні вольтамперограми для всіх сполук, які показали зворотне відновлення в діапазоні від -0,80 до -2,16 В відносно Ag/AgCl і незворотне окиснення від 0,55 до 2,16 В відносно Ag/AgCl. Перші хвилі відновлення та окиснення були приписані відновленню акцепторної групи хінолінілу та окисненню донор-заміщеної фенільної групи, відповідно. Серед п'яти серій перша група (сполуки **1-7**) виявилася найбільш складною для відновлення. Що стосується окиснення, то сполуки зі слабкими електрон-донорними групами, як правило, мають більш високі потенціали окиснення. Випромінювання ЕХЛ добре спостерігалось для тих сполук із донорними групами, прикріпленими до вуглецю через етиніл-місток, які мають орто- та параподібне співвідношення відносно кільцевого гетероатома азоту в групі хінолінілу/ізохінолінілу, тоді як дуже слабка або повністю відсутня ЕХЛ спостерігалася для тих сполук, в яких донори зв'язані через потрійний зв'язок з метаподібним співвідношенням. ЕХЛ для слабких донор-заміщених сполук [50, 72–74, 79–81, 85, 86], вважають,

походить з нормального ексимера, утвореного шляхом анігіляції електрохімічно генерованих іон-радикалів, через планарний характер цих молекули (E-маршрут, рис. 1.18,а). Сполуки із сильними донорними групами (4–8, 31) давали ЕХЛ з їх ICT станів шляхом прямої анігіляції радикальних іонів через великий кут повороту між площиною хінолінового фрагмента та донорським фенілом (рис. 1.18,б). Загалом ICT ЕХЛ може генеруватися лише тими системами, що мають полярний розподіл заряду та низьке орбітальне перекриття між донорною та акцепторною групами.

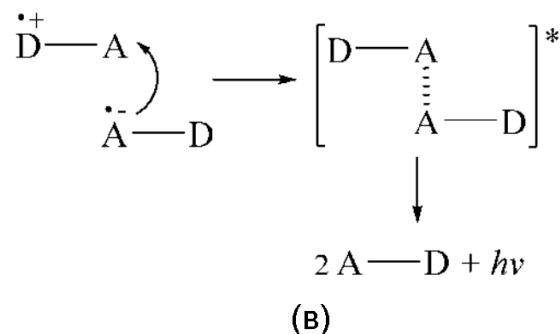
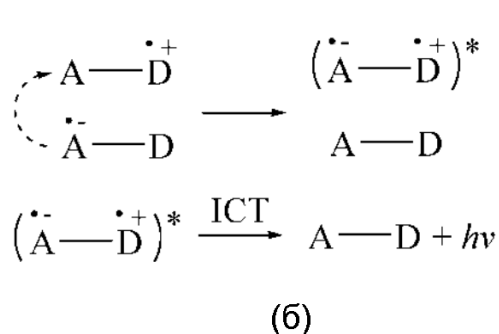
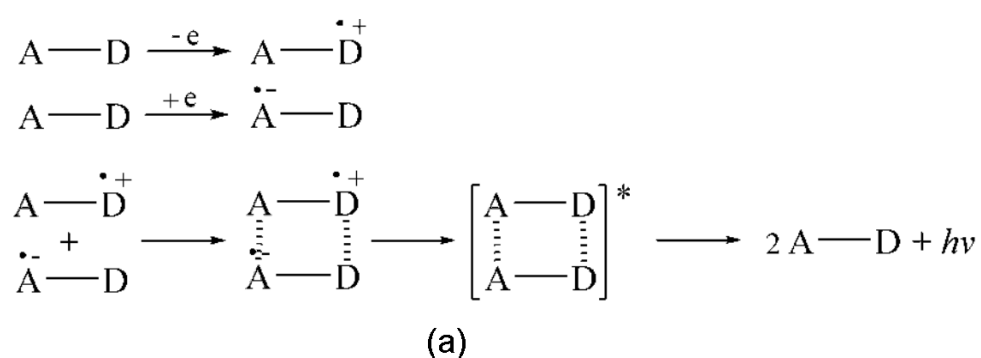


Рисунок 1.18 – Схема випромінювання ЕХЛ донорно (D) – акцепторних (A) типів люмінофорів з (а) ексимерами, (б) системами внутрішньо-молекулярного переносу заряду (ICT) і (в) ексимерами Н-типу, яким сприяє π-π взаємодія між двома частками А

Вважається, що особлива агрегація утворення ексимеру Н-типу в **18–20** відповідає за синій зсув ЕХЛ порівняно з максимумами флуоресценції їхнього розчину. Лише 4-хінолінільні системи мають такі ексимери Н-типу, в яких два хінолінільні фрагменти складені в стек з донорними фенільними групами, що виступають перпендикулярно один від одного (рис. 1.18,б,в і рис. 1.19). Крім



того, вважається, що ЕХЛ для сполук **1–8** відбувається за S-маршрутом, а решта (**9–32**) прямують за T-маршрутом. Це пояснюється тим, що лише в першому випадку ентальпія анігіляції, яка оцінюється за даними циклічної вольтамперометрії, є достатньо великою відносно їхньої енергії синглетного збудження, що оцінена з емісії ФЛ.



Рисунок 1.19 – Запропонована структура димеру Н-типу сполуки **20** [226]

Ще дві серії люмінофорів, наведені в табл. 1.2 (**33–42**), є донор-вмісними фенілетінілкумаринами [228]. Сполуки **33–37** становлять 3-ізомери з пласкою геометрією, тоді як **38–42** – це 6-ізомери зі скрученою геометрією. Найбільш імовірно, що дуже слабкий електронний зв'язок між донорними та акцепторними фрагментами у 6-ізомерів, відносно 3-ізомерів, відповідає за різні властивості УФ та видимих спектрів поглинання досліджених похідних кумарину. Отже, відсутність додаткових смуг переносу заряду в 6-ізомерах робить їхні УФ-видимі спектри подібними до властивостей незаміщеного кумарину.

Значення  $\phi_{em}$  ФЛ для сполук **33–36** значно вище, ніж для **38–42**.  $\phi_{em}$  зменшується зі збільшенням сили донора і є найвищим для **33** і найнижчим для **37** (і для **42**). Можливе гасіння за рахунок ІСТ з групи N,N-диметиланіліну до кумарину сусідньої молекули або навіть сильного збудженого ІСТ стану може бути причиною цього зниження квантового виходу. Позиції максимуму ЕХЛ для **33–36** та **38–41** близькі та знаходяться в діапазоні 438–456 нм, і лише трохи змінюються під впливом наявності сильних донорів, таких як група –NMe<sub>2</sub> на фенільній групі, з'єднаній через потрійний С-С зв'язок. Вважається, що всі сполуки випромінюють ЕХЛ шляхом триплет-триплетної анігіляції, що

прямує з їхньої нижчої ентальпії реакції анігіляції, і утворення ексимерів та агрегатів Н-типу також має місце, як було розглянуто раніше для сполук **1–32**.

Флуоресцентне випромінювання може бути змінене в діапазоні від 460 до 610 нм, шляхом приєднання набору донорів до фрагменту фенілетинілантронітрилу (табл. 1.2, **43–48**) [229]. Дивно, але всі сполуки випромінюють ЕХЛ з майже одним і тим самим максимумом при 545 нм незалежно від характеру донорних груп. Тобто максимуми ЕХЛ для **43–45** були зсунуті в червону ділянку на 40–80 нм, а для сполук **46–48** максимальні значення ЕХЛ мали синій зсув на 40–68 нм порівняно з їх максимумами флуоресценції. Більше того, хоча ЕХЛ випромінювалася у високо полярному MeCN, жодної ФЛ не спостерігалось в цьому розчиннику для **46–48**. Ці дані дозволяють припустити, що стан, відповідальний за емісію ЕХЛ, відрізнявся від стану для ФЛ, як це описано раніше [228], і що вся емісія ЕХЛ могла б бути з тих самих збуджених станів, як запропоновано на рис. 1.19.

Для вивчення впливу донорної стеричної завади та сили на ЕХЛ, синтезовано серію донорно-акцепторних етинив з акридином як акцептором і декількома донор-заміщеними фенільними групами (табл. 1.2, **49–54**) [230]. Всі сполуки давали ЕХЛ з анігіляції радикальних аніонів і радикальних катіонів по Т-шляху. Сполуки зі слабкими донорами (**49–53**), незалежно від того, чи були вони здатні викликати стеричні завади, чи ні, давали ексимерну ЕХЛ, тоді як сполука **54**, яка має найсильнішу донорну групу (-NMe<sub>2</sub>), мала синій зсув спектра ЕХЛ. Це показує, що ексимерна ЕХЛ (і, можливо, мономерна ЕХЛ) визначається силою електрон-донорної групи, а не стеричними завадами на донорній ділянці.

Хоча високоефективна ЕХЛ часто випромінюється високо флуоресцентними молекулами, немає прямої кореляції між квантовим виходом ФЛ і  $\phi_{\text{ЕХЛ}}$  через складність генерації ЕХЛ шляхом анігіляції або реакції зі співреагентом. Це підтверджено дослідженнями ФЛ і ЕХЛ сімейства арил- $\pi$ -донор-арильних молекул (табл. 1.2, **55–61**) [231]. Усі сполуки показали високі квантові вихідні флуоресценції ( $\phi_{\text{em}} = 0,18-0,59$ ) у розчині, а також

спостерігалась їхня яскрава твердотільна фотолюмінесценція. Електрохімічно всі сім сполук продемонстрували дуже подібну поведінку в MeCN (50 mM ТБАП), зі зворотним відновленням при потенціалі приблизно -0,90 В відносно Ag/AgCl та незворотним окисненням приблизно 1,16 В відносно Ag/AgCl. Проте їхня ЕХЛ поведінка була дуже різною. Сполуки **55** і **57** показали зсунуту в синю область емісію ЕХЛ порівняно з фотолюмінесцентним сигналом, що, ймовірно, походила з агрегатів Н-типу. Сполука **59** показала ЕХЛ, пов'язану з мономерним ICT, а **60** – ексімерну ЕХЛ емісію. Неочікувано не було отримано ніякої активності ЕХЛ для сполук **56**, **58** та **61**. Це може бути пов'язано з нестабільністю радикальних іонів, особливо радикального аніону. Крім того, для сполуки **61**, навіть якщо флуоренільна структура є жорсткою і планарною, вигинання, викликане жорсткістю за рахунок метиленового містку, ймовірно, запобігає ICT, і, отже, ніякої ЕХЛ не спостерігається.

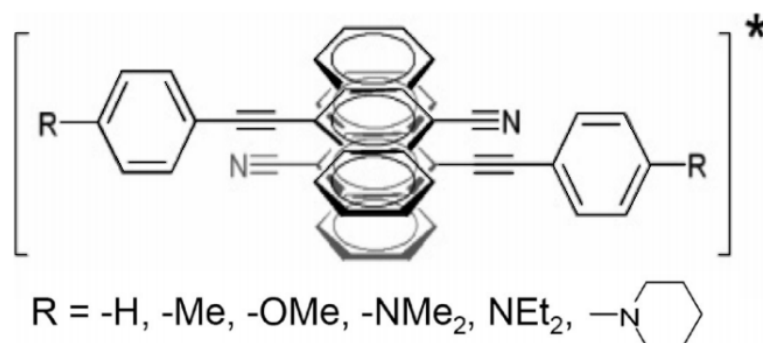


Рисунок 1.20 – Формування Н-ексімера або транс-ексімера, запропоноване для ЕХЛ-випромінювального стану сполук **43–48** в таблиці 1.2 [229]

Дослідження ЕХЛ серії донорно-акцепторних стильбеноїдних систем (табл. 1.2, **62–69**) [232], що мають N,N-диметиламіногрупу як донора та піридин, тіофен, хінолін та заміщені фенільні групи як акцептори, вказують на те, що більшість сполук у групі (**63–69**) має ICT ЕХЛ (рис. 1.18,б) шляхом прямої анігіляції радикальних іонів. Проте для сполук зі слабким ICT (**62**) ЕХЛ випромінюється з ексімерного стану. Через те, що тіофен має меншу активність з відриву електрона, і робить сполуку **62** менш полярною у

збудженому стані, відбувається більш ефективна делокалізація зарядів у радикальних іонах, що робить формування ексимеру більш сприятливим.

Сполуки **70–78**, перераховані у таблиці 1.2, є донорно-акцепторно- $\pi$ -кон'югованими люмінофорами з фенілвінільною або тієнілвінільною групою як місток, бромідною або альдегідною групами як акцептор, а решта як донор. Всі сполуки показали хорошу електрохімічну стійкість, продемонстрували дві послідовні одноелектронні окислювальні хвилі, причому перша зворотна, а друга незворотна. З іншого боку, спостерігається одна квазі-зворотна або незворотна одноелектронна хвиля відновлення. Запропоновано три різні категорії механізмів ЕХЛ для кожної з трьох груп сполук. Сполуки **70–72** давали типові та прості мономерні випромінювання ЕХЛ, яке виникало внаслідок анігіляції їхніх радикальних катіонів та радикальних аніонів, оскільки їхні максимуми ЕХЛ добре узгоджуються з їхніми максимумами флуоресценції. ЕХЛ емісія сполук **73–75** була пов'язана з ексимерним випромінюванням, спостерігались значні (на 50–104 нм) зсуви максимуму ЕХЛ у червону частину спектра відносно їхнього максимуму флуоресценції. Нарешті, сполуки **76–78** продемонстрували випромінювання ЕХЛ з ексимерно-подібного агрегату Н-типу, що має випромінювання ЕХЛ із синім зсувом відносно максимуму їхньої флуоресценції. Ці припущення були підкріплені рентгенівським структурним аналізом деяких вивчених сполук.

Електрохімія, спектроскопія та ЕХЛ двох наборів із шести люмінофорів на основі силолу (табл. 1.2, **79–84**) були також досліджені [234]. Перша група (**79–81**) та друга група (**82–84**) сполук є етиніл- і етилензаміщеними силолами, відповідно. У їхній електрохімічній та фотофізичній поведінці спостерігались різні тенденції. Оскільки етинілзаміщені силולי (**70–81**) були більш стерично жорсткими, вони показали більш високі квантові виходи ФЛ (0,3-0,63 відносно флуоресцеїну як стандарту), ніж етилензаміщені силולי (**82–84**,  $\phi_{em} < 0,183$ ), але незахищені потрійні зв'язки призводять до поганої поведінки під час окислення. В процесі додавання терт-бутильних груп до кремнію, зв'язки ставали більш захищеними від вторинних гомогенних реакцій. Внаслідок

цього сполуки **80** та **81** демонстрували більш високу квантову ефективність флуоресценції ( $\phi_{em}=0,63, 0,56$  для **80** та **81**, відповідно,  $\phi_{em}=0,30$  для **79**), і давали інтенсивну ЕХЛ при анігіляції радикальних іонів. Для зменшення стеричного напруження в **83** та **84** 2,5-замінники були змушені обертатися відносно площини силольного фрагмента, тоді як сполука **82** може залишатися цілком планарною. Таким чином, люмінофори **83** і **84** були менш захищені від вторинних реакцій під час окислення або відновлення. Отже, їхні радикальні іони були менш стабільними, і вони показали менший квантовий вихід флуоресценції, ніж **82**, і слабку ЕХЛ.

Як і у випадку з люмінолом (підрозділ 1.4), синя інтенсивна емісія ЕХЛ має місце в лужних розчинах після електрохімічного окислення акридинового фосфатного ефіру (9-(фенілтіофосфорилосиметиліден)-10-метилакридидинатрієвої солі) у присутності  $H_2O_2$  або розчиненого молекулярного кисню [237]. Ця сполука може бути використана як маркер в аерованому розчині проби для автоматизованого аналізу біомолекул без додавання  $H_2O_2$ .

9,10-біс(2-нафтил) антрацен (**85** в табл. 1.2) та його полімери, відомі як нові люмінесцентні матеріали в світлодіодних пристроях, довели, що генерують ефективно та стабільно блакитне випромінювання при низькій напрузі [238–240]. У розчині PhH/MeCN (1:1) він показав високий флуоресцентний квантовий вихід 0,86 відносно ДФА [235]. Також спостерігалася сильна, інтенсивна ЕХЛ у тому ж розчиннику, що містив 0,1 М ТБАП при імпульсному перемиканні потенціалу між потенціалами першого окислення і відновлення сполуки. Відповідно до його флуоресценції, також була зареєстрована емісія ЕХЛ з максимумом при 430 нм з ефективністю 0,90 порівняно з ДФА. Повністю зворотне одноелектронне окислення та відновлення до радикальних іонів було пов'язане з перенесенням електронів на антраценове ядро. Негайно після другого відновлення ядра, яке було одноелектронним незворотним процесом, відбувалася швидка реакція протонування. Вважається, що третє та четверте перенесення електрона відбуваються на двох нафтильних групах.

Також раніше були опубліковані дослідження фотофізичних, електрохімічних та ЕХЛ властивостей сімейства непланарних піренових похідних ("піренофани", табл. 1.2, **86–89**) [236]. Загалом, піренофани з коротшим мостом через положення 2 і 7 показали менш позитивні потенціали піків окислення та більш негативні потенціали відновлення. Неplanарність в цих сполуках призвела до значного зменшення квантового виходу ФЛ, а також до незначного червоного зсуву як спектра поглинання, так і емісії порівняно з піреном (**90**), планарною молекулою. Крім того, на відміну від пірену, емісія ексимерів не спостерігалась в спектрі флуоресценції навіть при концентраціях до 1 мМ. Нестабільність катіона, а також аніона, в деяких системах спричиняє відсутність або низьку інтенсивність ЕХЛ при анігіляції радикальних іонів. Проте спектри ЕХЛ усіх чотирьох піренофанів, отриманих шляхом утворення радикального аніона в присутності бензоїлпероксиду як співреагент показали широке "ексімер-подібне" випромінювання, на додачу до емісії мономерів, що спостерігається при коротших довжинах хвиль.

Нарешті, вивчалась електрохімія та ЕХЛ двох лінійних, стереорегулярних та структурно визначених похідних PPV, полі(дистирилбензол-б-(етиленоксид)) з відповідними 12 і 16 повторними фрагментами етиленоксиду в скелеті [241]. У  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  спостерігали однеелектронне перенесення, зворотне для обох полімерів окислення при  $\sim 0,75$  В відносно  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Реакції ЕХЛ з максимальним виходом при  $\sim 1,10$  В відносно  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  отримували з полімерних плівок у MeCN (0,10 М ТБАП) у присутності ТПА після окиснення як ТПА, так і плівки.

### 1.5.3 Системи з напівпровідниковими наночастками

Дослідження ЕХЛ напівпровідникових наночасток (НЧ, також відомих як нанокристали, квантові точки), вперше було повідомлено в 2002 році для НЧ кремнію, де ЕХЛ генерувалась як шляхом анігіляції, так і в реакції зі співреагентами оксалатом та персульфатом в MeCN [89]. Крім елементарних

напівпровідників (наприклад, Si та Ge), багато складних напівпровідників (наприклад, CdS, CdSe та CdTe) також можуть давати емісію EXЛ (табл. 1.3).

Спільною рисою EXЛ поведінки, отриманої в системах з НЧ, є значний червоний зсув максимуму EXЛ відносно їхньої фотолюмінесценції, що дозволяє стверджувати, що випромінюючі стани є різними. Вважається, що ФЛ спектроскопія в основному зондує внутрішню структуру частинки і дає інформацію про електронний перехід (заборонену зону) матеріалу, тоді як електрохімія та дослідження EXЛ в основному дозволяють провести аналіз поверхні частинок, оскільки емісія EXЛ, як правило, не чутлива до розміру НЧ та використаного поверхнево-активного агента (оболонки), але більш чутлива до хімії поверхні та наявності поверхневих станів [242].

Ця модель (рис. 1.21) була додатково підтверджена за допомогою дослідження EXЛ НЧ структури ядро/оболонка CdSe / ZnSe [99]. НЧ CdSe, які були добре пасивовані оболонкою ZnSe, показали інтенсивний пік EXЛ на довжині хвилі, що відповідає міжзонному переходу ФЛ, а також емісію, що мала червоний зсув на  $\sim 200$  нм від піка ФЛ. Цей спектр EXЛ показав, що у системі присутні як повністю пасивовані НЧ, так і непасивовані. Цей факт демонструє, що EXЛ є ефективним методом дослідження поверхневих станів напівпровідникових НЧ.

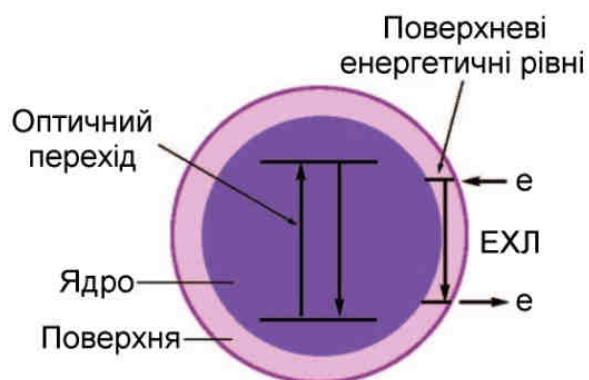


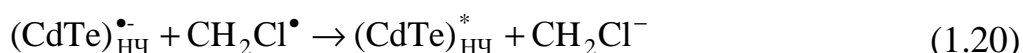
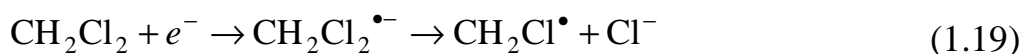
Рисунок 1.21 – Схематичне зображення ФЛ та EXЛ у напівпровідникових НЧ [243]

Таблиця 1.3 – Спектроскопічні та ЕХЛ властивості напівпровідникових наночасток у розчині [217]

НЧ (діаметр, нм)	Поверхнево-активний агент	ЕХЛ середовище	$\lambda_{\text{ем}}$ (нм)	$\lambda_{\text{ЕХЛ}}$ (нм)	По-сил.
Si (~2-4)	октанол, октен, і октантіол	(а) MeCN (0,1 М ТНАР) (б) 2,5 мМ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / MeCN (0,1М ТНАР) (в) 6 мМ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / ДМФ (0,1М ТБАП)	420	640	89
Ge (4,5)	вуглеводні ланцюги $\text{C}_8$	ДМФ(0,1 М ТБАП)	500	700	244
CdS (~4)	тіогліцерин			немає ЕХЛ	245
CdS (~5)	не вкриті	(а) MeCN (0,1 М ТБАП) (б) 0,1 М NaOH (0,1 М $\text{KNO}_3$ )	616	700	246
нанотрубки CdS (~7)		0,1М ФБ (рН 8) / 0,1М KCl / 0,01М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		500, 640	247
CdSe (3,2)	ТОРО	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0,1 М ТБАП)	545	740	248
CdSe (~2,5)	октадекан-амін	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0,1 М ТБАП)		510, 663	249
CdSe/ZnSe	додециламін	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0,1 М ТБАП)	580	580, 740	243
CdTe (4)	ТОРО	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0,1 М (ТРА)PF <sub>6</sub> ) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ виступає в якості співреагенту	635	638	250
CdTe (2,0-3,5)	МАО	0,10 М KCl	562		251
Нанопластівці $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (10-150)		(а) 0,05 М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / 0,1 М KOH / 0,1 М KCl (б) $\text{H}_2\text{O}_2$ та розчинений $\text{O}_2$ виступають як співреагент		2 хвили ЕХЛ на ЦВАМ	252
ZnS (5-7)		0,10 М NaOH	440	~460	253
ZnS/Zn(OH) <sub>2</sub> (7-11)		0,10 М NaOH + 10 мМ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	440	~460	253



Механізм ЕХЛ напівпровідникових НЧ відбувається за загальними шляхами реакції анігіляції та реакції ЕХЛ із співреагентами, як показано в пунктах 1.2.1 та 1.2.2. Необхідно зазначити, що в ході дослідження ЕХЛ з НЧ CdTe у CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, що містив 0,1 М (ТБА)PF<sub>6</sub>, було запропоновано новий співреагент, сам CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [250]. У цьому випадку при потенціалі першого відновлення був виявлений суттєвий сигнал ЕХЛ, що не може бути пояснено анігіляцією окисно-відновних форм НП, оскільки продукувалися лише відновлені форми; не було окислених частинок, які б діяли як акцептори електронів. Набагато слабкіший сигнал ЕХЛ було зареєстровано під час зміни реакційного середовища на суміш бензол-МеСN при потенціалі першого відновлення, що було пов'язано з можливою наявністю певних домішок у комірці. Раніше радикали CH<sub>2</sub>Cl<sup>•</sup>, що утворюються під час опромінення CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, були запропоновані як акцептори електронів для окислення ароматичних вуглеводнів [254]. На основі цього посилання CH<sub>2</sub>Cl<sup>•</sup> було запропоновано в як окислювач у системі. Відновлений CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, розкладається на CH<sub>2</sub>Cl<sup>•</sup> і Cl<sup>-</sup>, а окислювач CH<sub>2</sub>Cl<sup>•</sup> приймає електрон із відновлених НЧ і формує випромінювальний стан (рівняння 1.19 та 1.20) [250].



Окрім вищезгаданої ЕХЛ НЧ у рідкій фазі, також були опубліковані кілька робіт про ЕХЛ НЧ у плівках. Наприклад, у плівках, що містять Si НЧ, вкриті октадецилом (~3,4 нм) на ІТО, отримано ЕХЛ як для катодної, так і для анодної розгортки потенціалу у розчинах КОН, що містять персульфат [255]. ЕХЛ мала відносно широкий спектр (FWHM = 160 нм) з піковою довжиною хвилі ~670 нм, подібно до спектрів ФЛ. Інші дослідження плівок з НЧ включають плівки PbSe [256], CdSe та моношари CdSe в молекулярних органічних пристроях [257, 258] та CdSe/ZnS [259], ZnS/CdSe та НЧ типу

ядро/оболонка CdSe/CdS [260]. Такі дослідження важливі тому, що НЧ можуть знайти застосування в оптоелектронних системах або як компоненти в майбутніх нанoeлектронних пристроях. Крім того, тонкі плівки напівпровідникових НЧ можуть також мати кращі електрохімічні та ЕХЛ властивості, оскільки НЧ у розчині часто мають низьку розчинність, низьку концентрацію та малий коефіцієнт дифузії.

### 1.6 Іммобілізація люмінофорів на поверхні електрода

Перші дослідження з іммобілізації та реєстрації ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  та його похідних на поверхні електрода почалися в 1980-х роках; ЕХЛ-випромінюючі центри були прикріплені до електрода або через катіон-обмінний полімер Nafion [261, 262] або безпосередньо електрополімеризувалися на електроді. Далі йшла моношарова іммобілізація комплексів рутенію та реєстрація їхньої поверхневої ЕХЛ [263–265]. Інтерес дослідників у цій галузі останнім часом суттєво зріс, оскільки ЕХЛ можна використовувати як чутливий метод детектування для систем ПІА, ВЕРХ та КЕ, а використання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в традиційному ЕХЛ аналізі у рідкій фазі, де  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  додається в проточний буфер або зберігається в резервуарі для детектування, є дуже коштовним, ускладнює дизайн експерименту та робить мініатюризацію інструмента складною. З іншого боку, посилений сигнал ЕХЛ може бути отриманий з добре сконструйованого та прив'язаного до поверхні детектора. Було використано ряд підходів для іммобілізації комплексів рутенію на поверхні електродів (табл. 1.4), які включають в себе введення молекул  $\text{Ru}(\text{II})$  до (1) різних типів композиційних плівок на основі золь-гелю [266–271], (2) композитних плівок на основі іонообмінного полімеру (наприклад, Nafion) [272–277], (3) композитних плівок на основі НЧ [278–280], та (4) інші [281–284]. Потрібно врахувати кілька факторів для побудови гарного твердотільного ЕХЛ детектора. По-перше, достатня кількість комплексу рутенію має бути зв'язана з поверхнею електродів, оскільки інтенсивність

ЕХЛ, як правило, пропорційна концентрації випромінювальних центрів. Це може бути досягнуто за допомогою іонообмінних полімерів, кремнезему або інших дрібних частинок. По-друге, композитні плівки або пасти, що містять Ru(II), повинні бути достатньо провідними, що дозволить здійснювати швидке перенесення електронів між електродом, рутенієвими комплексами та ЕХЛ співреагентом або аналітами. Впровадження вуглецевих нанотрубок або Au чи Pt НЧ у композитні плівки може суттєво збільшити їхню провідність, а також кількість включених комплексів Ru(II). По-третє, не має бути вимивання випромінювальних центрів з плівки в широкому діапазоні реакційних середовищ протягом тривалого періоду, оскільки вимивання може призвести до низької стабільності, поганої відтворюваності та зниженої чутливості. Сильна електростатична взаємодія між позитивно зарядженими рутенієвими комплексами та негативно зарядженою катіонообмінною полімерною мережею Nafion або частинками кремнезему роблять Nafion і кремнезем дуже популярними під час приготування твердотільних ЕХЛ детекторів (табл. 1.4). Встановлено, що ковалентне прикріплення рутенієвих комплексів до електродів не дає вимивання в розчин [267], а золь-гель композитні плівки, що мають структуру Ru(II)-оксид титану-Nafion стабільні при високому вмісті органічних розчинників (30%, об.) [276]. Нарешті, необхідна хороша адгезія між електродом та композитними плівками, що іноді вимагає попередньої обробки поверхні електродів [278]. У таблиці 1.4 наведені нещодавно опубліковані підходи до іммобілізації рутенієвих комплексів на різних електродних поверхнях для твердофазного ЕХЛ детектування, а також, за можливості, реакційне середовище, стабільність композитних плівок, аналіти та межі їхнього виявлення. Зрозуміло, що твердофазні ЕХЛ детектори дуже чутливі до виявлення багатьох біомолекул.

Таблиця 1.4 – Імобілізація  $Ru(bpy)_3^{2+}$  на поверхні електрода для твердофазного ЕХЛ детектування [217]

Вид іммобілізації	Умови вимірювання та стабільність електрода	Аналіти і межа визначення	Посил.
золь-гель композити / скляна пластина з легованим фтором оксидом олова	ППА	щавлева кислота, 1 мкМ	266
вуглецеві нанотрубки – органічно модифіковані силікатні плівки / скловуглець	ППА, 0,1 М фосфатний буфер, рН 9	ДНК сперми оселедця, $2,0 \cdot 10^{-7}$ г/мл	266
композитні плівки вуглецеві нанотрубки / Nafion / GC	10 мМ ацетатний буфер, 50 мМ NaCl, рН 5,5	ДНК сім'яних залоз лосося, 34,4 нМ; ген p53, 0,393 нМ	276
композитна плівка Nafion-діоксид кремнію / скловуглець	10 мМ ацетатний буфер / 50 мМ KNO <sub>3</sub> , рН 5,0	ТПА, 0,1 мкМ; оксалат, 2 мкМ	284
композитна тонка плівка PPS-діоксид кремнію – Трітон X-100 / скловуглець	ППА	оксалат, 0,1 мкМ; ТПА, 0,1 мкМ; NADH, 0,5 мкМ	268
композитна тонка плівка PPS-кремнезем / скловуглець	ППА, стабільний протягом 6 місяців у повітрі	ТПА, 0,1 мкМ; пролін і т. д.	269
багатошарові плівки [Керамічні НЧ / $Ru(bpy)_3^{2+}$ ] <sub>n</sub> / ITO		ТПА, 20 нМ; оксалат, 100 нМ	278
композитні плівки з діоксиду цирконію-Nafion / графіт	КЕФ, розчин фосфату, стабільний у фосфаті протягом більше 90 годин	ТПА, 5 нМ; лідокаїн, 10 нМ; пролін, 10 мкМ	273
композитні плівки з діоксиду цирконію-Nafion / графіт	КЕФ-ЕХЛ на мікрочіпі	трамадол, 25 мкМ; лідокаїн, 5 мкМ; офлоксацин, 10 мкМ	272
мембрана діоксид титану-Nafion/скловуглець		хлор фенамін малеат, 6 нМ	274
золь-гель мембрана діоксиду титану / скловуглець	ППА, 0,1 М фосфат, рН 7,4	оксалат, 5,0 мкМ; пролін, 4,0 мкМ	285
композитні плівки з діоксиду титану / Nafion, отримані з золь-гелю / скловуглець	50 мМ фосфатний буфер, рН 7,0; ВЕРХ, стійкий при високому вмісті органічного розчинника (30%, об.)	ТПА, 0,1 мкМ; оксалат, 1,0 мкМ; еритроміцин із сечі, 1,0 мкМ	276

Продовження таблиці 4.1

отримані з золь-гелю плівки діоксиду титану / Nafion / Pt	ВЕРХ	зразки сечі людини: промазин, 0,529 мкМ; хлорпромазин, 0,833 мкМ; трифлупромазин, 1,64 мкМ; тіорідазин, 1,71 мкМ; трифлуоперазин, 2,94 мкМ; еритроміцин, 1,11 мкМ	269
TMOS-DiMe-DiMOS-PSS силікатна плівка / скловуглець	ППА, 0,1 М фосфатний буфер / 0,2 М KNO <sub>3</sub> , рН 7,5	кодеїн, 5 нМ; морфін, 30 нМ	268
TMOS-DiMe-DiMOS-PSS силікатна плівка / скловуглець	ППА, рН 9,5	берберин, 5 мкМ; трігонеллін, 8 мкМ; алантоїн, 20 мкМ; бетаїн, 50 мкМ	268
TMOS-DiMe-DiMOS-PSS силікатна плівка / скловуглець	ППА, 0,1 М фосфатний буфер, рН 8,0, 5%-е зменшення ЕХЛ для 10 мкМ метамфетаміну протягом 10 днів	метамфетамін, 20 мкМ	270
електрополімеризований Ru(4-метил-4'-вініл-2,2'-bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> / Pt	200 циклів регенерації протягом 6 місяців, 0,1 М ацетатний буфер, рН6,5 та рН 11	протестований з оксалатом, етиламіном, діетиламіном та триетиламіном	284
електростатичне приєднання Ru (II) до монослоя бензолсульфонової кислоти / скловуглець	ППА, 0,1 М фосфатний буфер, рН 8,0, зберігали висушеним протягом 1 тижня без зниження ЕХЛ	ТПА, 1 мкМ	283
отриманий з золь-гелю керамо-вуглець - Nafion електрод	аналіт попередньо екстрагували в електрод, 50 мМ фосфатний буфер, рН 7,0	діоксопрометаин, 0,66 нМ	277
металлополімер [Ru(bpy) <sub>2</sub> (PVP) <sub>10</sub> ] <sup>2+</sup>			282
композитні плівки Pt НЧ / Eastman AQ55D	50 мМ фосфатний буфер, рН 7,5	ТПА, 1 фМ	278
функціоналізований органосилікатами Ru(II) / ІТО	50 мМ фосфатний буфер, рН 7,0, зберігається при кімнатній температурі більше 6 місяців, ~ 10% втрати ЕХЛ, плівка не розчиняється в органічних розчинниках	випробований з ТПА, винною кислотою, аскорбіновою кислотою, промазином, NADH, оксалатом, проліном та ін.	271
композитні плівки золь-гель-хітозан-PSS-алкоголь дегідрогеназа / скловуглець	0,1 М фосфатний буфер, рН 7,5, зберігали при 4 °С протягом 10 днів, ЕХЛ без змін	спирт, 9,3 мкМ	270
агрегати алкоголь дегідрогеназа-Au НЧ / ІТО	0,25 М NAD <sup>+</sup> фосфатний буфер, рН 7,5, стабільний протягом 4 тижнів при 4 °С	спирт, 3,33 мкМ	279

### Закінчення таблиці 4.1

агрегати вкритих цитратом Au НЧ-Ru(II) / ITO	50 мМ фосфатний буфер, рН 9,2	протестовані з 0,5 мМ ТПА	280
композитні плівки Eastman AQ55D-вуглецеві нанотрубки / скловуглець	фосфатний буфер, рН 7,6, у повітрі протягом 2 тижнів, струм окислення Ru(II) змінюється <5%	ТПА, 30 пМ	276
легований Ru(II) SiO <sub>2</sub> на коаксіальному нанокабелі багатостінних вуглецевих нанотрубок/ ITO	фосфатний буфер, рН 7,56	ТПА, 39 пМ	283
композитні плівки багатостінних вуглецевих нанотрубок-Nafion / скловуглець	фосфатний буфер, рН 7,0	NADH, 0,82 мкМ	276
багатошарові плівки SiO <sub>2</sub> НЧ / Ru(II) / ITO	фосфатний буфер, рН 8,2	ТПА, 10 нМ	280
супермолекулярні мікроструктури, утворені самозбиранням з Ru(II) та H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> / ITO	50 мМ фосфатний буфер, рН 9,2	протестований з 25 мкМ ТПА	279
золь-гель, ковалентно зв'язаний з Ru(II) / скловуглецем	похідна Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> з лінкерами, що здатні до гідролізації, стійкі у повітрі >8 місяців, відсутність виходу із золь-гелевих плівок	протестовано з 1 мМ кодеїну	267
сульфоно-функціоналізований діоксид кремнію MCM-41 - вуглецевий пастовий електрод на основі іонної рідини	0,1М фосфатний буфер, рН 7,5	ТПА, 7,2 нМ	281
Nafion-магнітні НЧ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Pt (магніт)	50 мМ фосфатний буфер, рН 7,0, стабільність краща, ніж у композитів, модифікованих Nafion та діоксид титану - Nafion	ТПА, 1 мкМ	286
вуглецевий пастовий електрод, модифікований цеолітом Y	ТПА, фосфатний буфер 0,10 М, рН 6,3, стабільний у повітрі протягом 15 днів і до 100 редокс циклів у фосфатному буфері	героїн, 1,1 мкМ	287

## 1.7 Обладнання для ЕХЛ аналізу

Принцип дії комерційних ЕХЛ аналізаторів медичного призначення заснований на збудженні електронно-енергетичних рівнів продуктів хемілюмінесцентних реакцій в електричному полі і механізмі перенесення енергії з хімічно збуджених продуктів реакцій "антиген-антитіло" на здатний до люмінесценції акцептор. Для забезпечення високої чутливості, точності, збіжності і відтворюваності результатів вимірювань в аналізаторах передбачені автоматизовані системи підготовки магнітних мікрочастинок і реагентів, що надходять до спеціального електрохемілюмінесцентного реактора – кювети з електродами і для подачі напруги й ініціювання процесів хемілюмінесценції. При подачі напруги на електроди кювети, в ній генеруються кванти оптичного випромінювання, яке вимірюється фотоелектронним помножувачем і спеціальною системою обробки імпульсних сигналів. Всі тест системи для електрохемілюмінесцентних аналізаторів розроблені на основі стрептовідінбіотінової технології із застосуванням рутенієвої мітки, що має надзвичайну стабільність. Керування процесом вимірювань здійснюється за допомогою спеціального програмного забезпечення і комп'ютерного комплексу [15].

У роботах [84, 85] описаний зв'язаний з ПК ЕХЛ-аналізатор «ORIGEN 1 Analyzer» американської фірми IGEN для визначення біооб'єктів з використанням методів проточно-інекційного аналізу, імуно-хімічного аналізу і непрямого ЕХЛ аналізу. В роботі [85] ілюстровані можливості приладу при імуноелектрохемілюмінесцентному визначенні діоксину, тіротропіна, карціноембріонних антигенів, фетопротеїна та ін. Також зареєстровані продукти ланцюгової реакції полімерази, кількісно визначені копії гена вірусу імунодефіциту HIV1, проведено аналіз проб ДНК. Переваги імуно-ЕХЛ аналізу – відсутність необхідності введення радіоізотопних міток, виключно низькі межі виявлення на субпікомольном (0.2 ПКМ) рівні з досить широким динамічним діапазоном визначень, простота, універсальність,

швидкодія – дозволяють розраховувати на широке використання в біомедичних завданнях і клінічній практиці.

На цей час на ринку присутня лише кілька компаній, що представляють прилади для ЕХЛ аналізу, причому всі вони призначені для медицини, зокрема для ЕХЛ імуноаналізу і базуються на технології ORIGEN, розроблений раніше фірмою IGEN.

Це, перш за все, ЕХЛ аналізатори фірми BioVeris Co. На даний момент фірма просуває на ринок лінійку аналізаторів M-Series, а саме ЕХЛ аналізатор М 384 (рис. 1.22) і М1М (рис. 1.23) [288, 289].

Аналізатор М 384 є універсальною аналітичною системою, здатний працювати з планшетами для зразків на 96 і 384 лунки. Аналіз у приладі заснований на технології BV-tag, тобто використанні маркерів, мічених ЕХЛ активними мітками. Аналіз проводиться в потоці, паралельно може проходити до восьми потоків. Прилад повністю автоматизований, не вимагає підготовки проб, всі реагенти додаються в пробу автоматично, процедура аналізу завантажується на підставі штрих-коду, зісканованого з планшети.



Рисунок 1.22 – ЕХЛ аналізатор BioVeris М 384





Рисунок 1.23 – ЕХЛ аналізатор BioVeris M1M

Аналізатор M1M є простим у застосуванні одноканальним ЕХЛ аналізатором з легко доступними контейнерами для проб і відходів. Система розрахована на просування технологій аналізу компанії BioVeris в такій області, як біологічна безпека, фармакологія, екологія. Модифікація приладу M1MR укомплектована дослідним програмним забезпеченням і є відкритою системою для розробки нових процедур аналізу. Прилади цієї серії є менш продуктивними порівняно з іншими аналізаторами, але при цьому мають можливість модифікації застосовуваних аналітичних процедур і тому більш прийнятні для дослідницьких цілей.

Всі ЕХЛ аналізатори фірми BioVeris з серії M-Series можуть використовувати різноманітність специфічних до різних антитіл ЕХЛ маркерів, що надаються розробником, і різні протоколи імуноаналізу.

Іншим великим гравцем на ринку ЕХЛ аналізу є Roche Diagnostics. Дана компанія пропонує на ринку ЕХЛ імуноаналізу ряд приладів різної продуктивності для проведення лабораторних досліджень як дрібними лабораторіями, так і великими – MODULAR ANALYTICS E 170, cobas e 411, Elecsys 2010 [290, 291].

EXL аналізатор MODULAR ANALYTICS E 170 (рис. 1.24) є високопродуктивною модульною аналітичною системою (170 зразків на годину в одному модулі), здатну працювати автоматично практично без втручання обслуговуючого персоналу. Кожен модуль, а в системі їх може бути до чотирьох, має 25 каналів для подачі різних реагентів, які використовуються в різних протоколах аналізу. Всі операції з передачі проб між елементами аналізатора, а також пробопідготовка, здійснюються в автоматичному режимі.



Рисунок 1.24 – EXL імуноаналізатор Roche MODULAR ANALYTICS E 170

EXL аналізатор Cobas e 411 (рис. 1.25) є повністю автоматизованим, багатоканальним аналізатором, що використовує складну технологію EXL, щоб забезпечити високу чутливість методу і широкий динамічний діапазон аналізу.

З інтуїтивним призначенням для користувача інтерфейсом сенсорного екрану, цей аналізатор пропонує користувачеві зручну можливість коригувати процес проведення аналізу і швидко отримувати результати з високим ступенем точності і надійності.

Аналізатор Cobas e 411 є більш досконалою і більш сучасною модифікацією аналізатора Elecsys 2010, який використовується в більш ніж 10 000 лабораторій у всьому світі. Аналізатор cobas e 411 втілює в собі найостанніші досягнення в області імунохімічної електрохемілюмінесцентної

діагностики. Методологія ЕХЛ, ексклюзивна технологія аналізаторів Elecsys 2010, modular Analytics e-170 і Cobas 6000 фірми RocheDiagnostics дозволяє проводити аналізи з точністю, порівнянною з точністю ПЛР (полімеразної ланцюгової реакції).



Рисунок 1.25 – Імунохімічний електрохемілюмінесцентний аналізатор Cobas e 411

За побажанням користувача імунохімічний електрохемілюмінесцентний аналізатор Cobas e 411 може бути об'єднаний в єдину систему з біохімічним аналізатором Cobas c 311. Така система дозволить розмістити на невеликій площі обладнання, яке дозволить проводити з високим ступенем точності більшу частину аналізів, які використовуються в клінічній діагностиці.

Аналізатор Cobas e 411 має широкий діапазон доступних тестів. Спеціальний 9-хвилинний STAT-режим дає користувачеві унікальну можливість швидкого проведення тестів, які використовуються для діагностики критичних станів пацієнта: hCG +  $\beta$ ; Troponin T 4th Gen.; CK-MB; Myoglobin; РТН. Можливість швидкого проведення тестів, які використовуються для діагностики критичних станів, робить цей аналізатор незамінним у лікарнях швидкої медичної допомоги.

Аналізатор Cobas e 411 дає користувачеві можливість проведення

гетерогенних імунологічних досліджень, список його тестів включає такі найважливіші, як детектування кардіомаркерів, включаючи proBNP, більш ніж 50 тестів для детектування анемії, хвороб кісткової тканини, раку, аналізу гормонального статусу і виявлення інфекційних хвороб.

Конструкція приладу дозволяє здійснювати детектування глобул у розчині, що аналізується. Продуктивність аналізатора становить до 88 тестів / годину, можливе проведення 18 тестів з прямим доступом.

ЕХЛ аналізатори Elecsys 1010 (рис. 1.26) і Elecsys 2010 є настільним аналізатором із середньою продуктивністю, мають можливість паралельного доступу до проб, 15 каналів підведення реагентів і керується за допомогою терморегулятора відсікання для їхнього зберігання. Система може бути додатково оснащена модулем автоматичного завантаження проб в лінійних ланках, що забезпечує продуктивність системи до 88 тестів за годину і вибірку проб у довільному порядку.



Рисунок 1.26 – ЕХЛ імуноаналізатор Roche Elecsys 1010

Розроблено для потреб як малих, так і великих лабораторій. Завантаження реактивів у спеціальних касетах, програмування методик за допомогою штрихового коду, можливість виконання екстреного аналізу без переривання поточного процесу, короткий час аналізу (9 або 18 хвилин)

створюють умови для мінімізації трудових витрат і робочого часу.

Використання новітніх технологій електрохемілюмінесцентного аналізу дозволило розробити тест-системи з високою точністю, чутливістю, специфічністю і відтворюваністю. Даний метод дозволяє вимірювати концентрацію речовин у широкому діапазоні, що скорочує частоту застосування розведень і виключає появу "Hook-ефекту". за необхідності можливе автоматичне перед- і построзведення зразків, яке гарантуватиме отримання точного результату.

Широкий перелік застосовуваних тест-систем відповідає потребам лабораторії широкого профілю.

Характеристика аналізатора Elecsys 1010:

- метод аналізу – твердофазний пробірочний (магнітні мікрочастки;
- робочий протокол – рутинний аналіз, екстрений аналіз, стандартний профіль;
- калібрування – рекалібровка по двох точках, стабільність до 8 тижнів;
- паралельне тестування – до шести тестів на борту одночасно (до 15 тестів для Elecsys 2010);
- ідентифікація – штрих-коди для реагентів, калібраторів і зразків;
- пробірки для зразків – первинні і вторинні різних розмірів;
- робочий екран – чорно-білий у Elecsys 1010 і кольоровий touch-екран у Elecsys 2010;
- реагенти – готові до використання, установка в стандартних касетах.
- продуктивність: до 60 аналізів за годину (до 90 аналізів за годину для Elecsys 2010), перший результат через 9 або 18 хвилин.

### 1.8 EXЛ на впорядкованих плівках Ленгмюра-Блоджетт

Є чимала кількість робіт, присвячених емісії EXЛ люмінофорами, імобілізованими в органічних плівках, нанесених на поверхню електродів різними методами. Серед методів нанесення тонких органічних плівок на

поверхню електродів особливе місце займає метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Плівки ЛБ є прикладом штучно організованих двовимірних молекулярних структур, отриманих перенесенням мономолекулярного шару з межі розділу фаз повітря-рідина на тверду підкладку. Характерною особливістю ЛБ-плівок є впорядковане розташування молекул, фіксована просторова орієнтація, точно регульована товщина шару. Найважливішою властивістю ЛБ-методу є можливість отримання систем з регульованою архітектурою на рівні окремих молекулярних шарів. ЛБ-технологія надає широкі можливості кількісно вивчати різні просторові, орієнтаційні та агрегаційні ефекти перетворення енергії збудження, що неможливо або важко зробити в інших середовищах.

### 1.8.1 Технологія Ленгмюра-Блоджетт

Використання технології Ленгмюра-Блоджетт дозволяє вдосконалити ЕХЛ метод за рахунок переведення визначених речовин з аналізованого обсягу в ЛБ моношари на поверхні електрода-сенсора та здійснити проведення аналізу виключно у водній фазі. Запропонована методика найбільш ефективно може бути використана для визначення нерозчинних у воді екотоксикантів, які досить легко можуть бути екстраговані з води органічними розчинниками. Такими екотоксикантами є поліаце, більшість з яких мають потужно виражені канцерогенні або мутагенні властивості. Поліацени утворюються в процесі спалювання різних видів палив (автомобілі, коксохімічне виробництво тощо). Найвідомішим поліаценом є 3,4-бензпірен – найсильніший канцероген, що належить до речовин 1-го класу небезпеки (ГДК = 0,001мкг/м<sup>3</sup>). Таким чином, визначення змісту поліаценів у навколишньому середовищі, в першу чергу в природних водах, є дуже актуальним завданням. Поліацени володіють люмінесцентними властивостями, але їхнє визначення традиційними аналітичними методами ускладнює та обставина, що вони не розчиняються у воді, а перебувають в ній у вигляді нанорозмірних частинок [15].

Для зменшення кількості розчинника може бути використана технологія ультразвукового емульгування. В отриманий екстракт додається необхідна кількість амфифільної речовини, здатної створювати ЛБ-шари. Отриманий розчин наносять на водну поверхню ЛБ-ванни та за допомогою рухомого бар'єру формують моношар, що складається з упорядкованих молекул амфифільних речовини, між якими затиснуті молекули поліаценів. З необхідним тиском стиснення отриманий моношар переносять на поверхню електрода-сенсора, який поміщається як робочий електрод в триелектродну ЕХЛ-комірку. Ячейка заповнюється водним розчином фонового електроліту, в який додано необхідну кількість співреагенту (наприклад, тріпропіламіну). До робочого електрода прикладається задана потенційна програма та вимірюється інтенсивність ЕХЛ, що визначається замість поліаценів.

Реалізація запропонованого методу вимагає рішення ряду технологічних завдань, основні з яких – вибір лентгмюрогенної амфифільної речовини для формування ЛБ-шару (матеріалу матриці), визначення умов формування упорядкованого (рідкокристалічного) ЛБ-моношару та способу його перенесення з поверхні субфази на електрод-сенсор, визначення оптимальної кількості ЛБ-моношарів на електроді-сенсорі, вибір співреагенту та його оптимальної концентрації. Для визначення оптимальних умов проведення запропонованої аналітичної процедури були проведені дослідження модельної системи, в якій використовувалися поліацен рубрен та 9,10-діфенілантрацен (ДФА).

Поверхнева структура отриманих моношарів контролюється на нанорівні атомно-силовим мікроскопом NT-206 фірми Micritestmachine. Со. Аналітичні дослідження проводилися за допомогою ЕХЛ-аналізатора «ЕЛАН-3D» методом циклічної вольтамперометрії з одночасною реєстрацією інтенсивності ЕХЛ. У цих вимірах швидкість зміни потенціалу робочого електрода становила 100 мВ/с. Для вимірювання інтенсивності люмінесценції використовували фотоелектронний помножувач з мультилужним фотокатодом «ФЕУ-140» при напрузі на катоді –1400В.

Технологія ЛБ дозволяє отримати моно та багат шарові високоорганізовані плівки з контрольованою товщиною, орієнтацією та високою поверхневою щільністю люмінесцентних центрів. Однак поліациени, зокрема, рубрен та ДФА, не є амфифільними та не здатні самостійно утворювати однорідні та стабільні ленгмюровські моношари на поверхні водної субфазы та, таким чином, ЛБ-плівки. Одним з підходів до вирішення такої проблеми є створення ЛБ-плівок змішаних, бінарних систем на основі термодинамічно стабільних амфифільних мономерних або полімерних сполук з імобілізованими в них молекулами поліациенів. Головна вимога до компонентів – здатність утворювати фазово-однорідну систему. З урахуванням останнього, як ленгмюрогенні матриці в роботі використані відомі ленгмюрогенні як мономерні, так і полімерні сполуки – стеаринова кислота, октадециловий спирт, поліметилметакрилат (ПММА), поліамідокислота та суміш поліамідокислоти та октадецилового спирту. Для всіх цих речовин були досліджені умови формування та перенесення моношарів на поверхню струмопровідної підкладки з плівкою індію-оксиду олова (ІТО), визначені люмінесцентні властивості отриманих ЛБ-плівок і розроблена технологія створення впорядкованих молекулярних структур з інкорпорованими модельними поліациенами.

Аналіз наведеного на рисунку 1.27 атомно-силового зображення поверхні ІТО-електрода, модифікованого ЛБ-шарами системи ПММА/рубрен, показує, що полімерні молекули ПММА згорнуті в плоскі глобули розміром близько 100 нм. Можливо, саме цим пояснюється суттєво більша порівняно з іншими дослідженими матрицями поверхнева концентрація модельних поліациенів. Ймовірно, молекули рубрена інкорпоровані між спіральними кільцями вертикально орієнтованих амфифільних мономерних ланок ПММА.



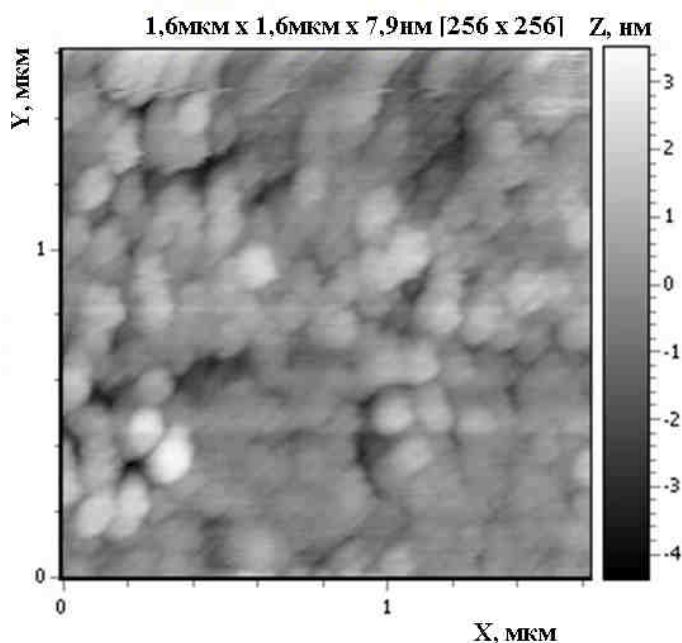


Рисунок 1.27 – Атомно-силове зображення поверхні ІТО електрода, модифікованого ЛБ-шарами системи ПММА/рубрен

### 1.8.2 Результати ЕХЛ досліджень

Дослідження проводилися з використанням ЕХЛ аналізатора ЕЛАН-3d. Збудження сигналу ЕХЛ здійснювалося методом циклічного сканування потенціалу робочого електрода в анодній області зі швидкістю 100 мВ/с. Модифіковані електроди знаходилися в електрохімічній комірці, заповненій водним розчином фонового електроліту і співреагенту трипропіламіну (ТПА). ЕХЛ реакція люмінофорів, іммобілізованих у ЛБ плівці, збуджувалася за схемою окисного відновлення. Як електроди були використані скляні підкладки, покриті шаром прозорого провідного оксиду ІТО ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ). Плівки містили поліметилметакрилат (ПММА) як плівкоутворюючий агент та молекули органічних люмінофорів – рубрену та 9,10-діфенілантрацену.

На рис. 1.28 наведені приклади вольтамперометричного та ЕХЛ відгуку 10 шарових ЛБ плівок з рубреном та ДФА у водному розчині, що містить 10 мМ ТПА. На обох графіках ЕХЛ починається при потенціалі, типовому для окислення відповідного люмінофору в органічному розчиннику (рубрен  $\approx 0,95$  В, ДФА  $\approx 1,2$  В). Вольтамперометричний відгук ДБ плівок з

рубреном не демонструє чіткої хвилі редокс процесу, на відміну від плівок ЛБ, що містять ДФА.

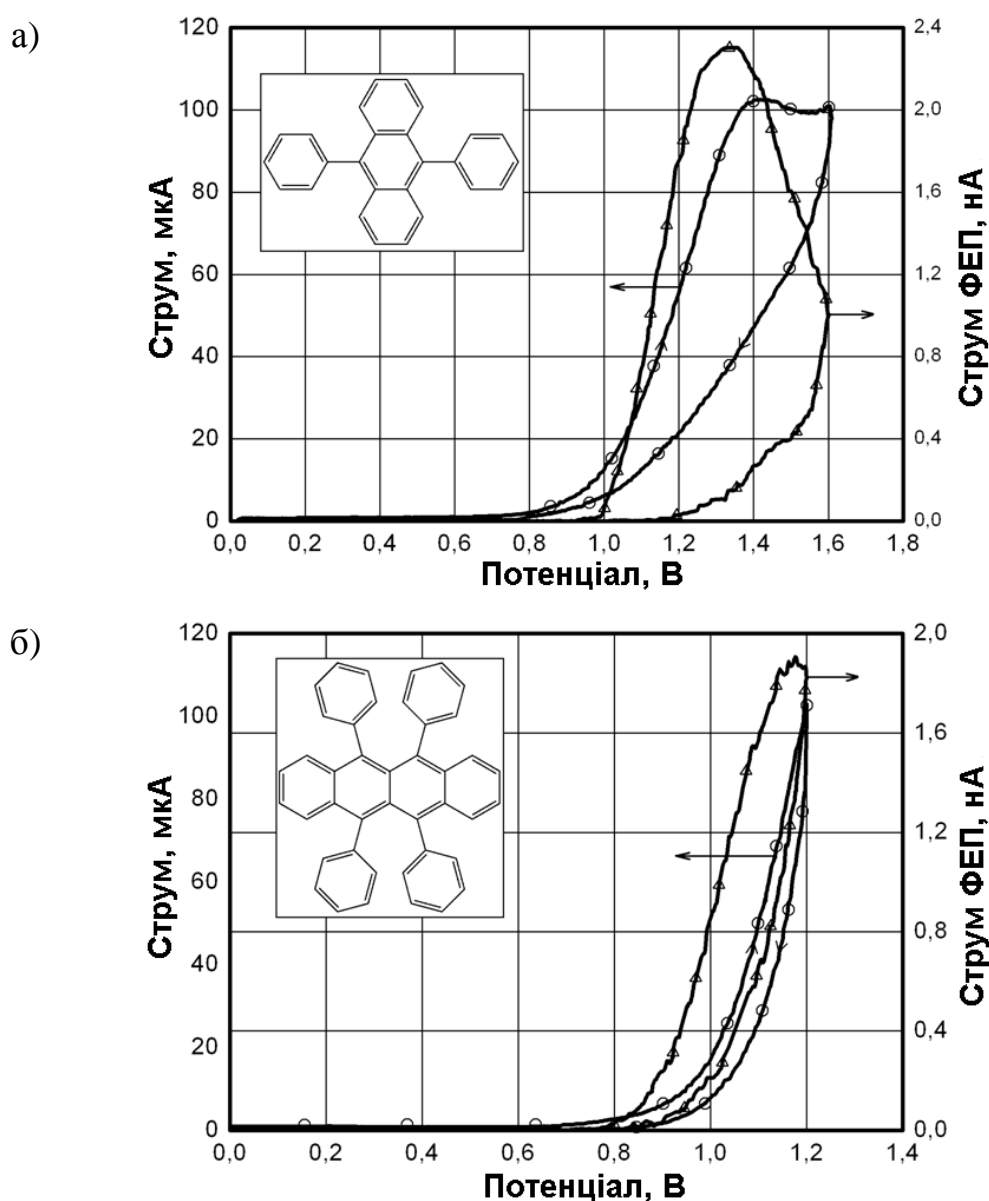


Рисунок 1.28 – Електрохімічний та ЕХЛ відгук ЛБ плівок (10 моношарів) на ІТО а) рубрен/ПММА; б) ДФА/ПММА. Розчин: 0,1 М LiClO<sub>4</sub>, 10 мМ ТПА

Для визначення ролі товщини ЛБ плівки проводились дослідження для плівок, що містять 1, 3, 5, 15 та 50 моношарів з рубреном (рис. 1.29). Крива на рис. 1.29 становить максимальні значення інтенсивності ЕХЛ у ЛБ плівках різної товщини. Чітко видно, що залежність емісії ЕХЛ від товщини плівки має кілька областей із суттєво різним нахилом, що можна віднести до

взаємодії між різними механізмами переносу електронів через плівку. Серед можливих способів передачі електронів – тунельне проходження через всю плівку або окремі моношари (стрибки); проникнення електроактивних речовин у плівку з подальшою дифузією та реакцією на електроді; проникнення електроактивних часток через наскрізні пори. Редокс активний люмінофор у плівці ЛБ може також слугувати редокс інтермедіатором для окислення співреагенту. Внесок кожного із згаданих механізмів у загальний електрохімічний струм та інтенсивність ЕХЛ, безумовно, залежатиме від структури, товщини та вмісту плівки.

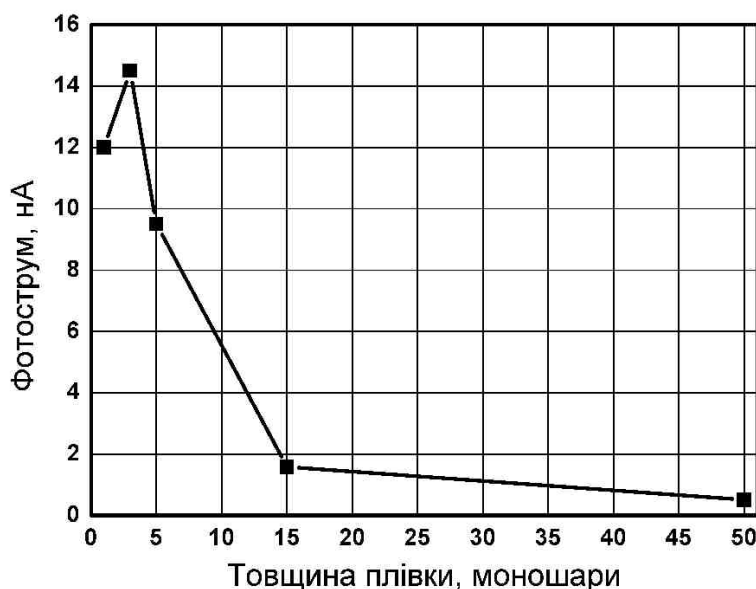


Рисунок 1.29 - ЕХЛ відгук плівок рубрен/ПММА в залежності від кількості моношарів (1, 3, 5, 15, 50 моношарів). Розчин:  $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4 + 10 \text{ mM ТПА}$

Видно чіткий пік для тришарової плівки. Цей пік може бути спричинений або вищою ефективністю збудження ЕХЛ, або вищою ефективністю випромінювання, або тим й іншим. Початкове підвищення ефективності збудження ЕХЛ із збільшенням кількості моношарів може бути спричинене зростанням покриття електродів плівкою та / або утворенням більш шорсткої поверхні плівки, доступної для реакції зі співреагентом. Подальше зниження ефективності збудження ЕХЛ з товщиною плівки

пояснюється утворенням однорідної плівки без отворів, що запобігає прямому окисленню співреагенту на електроді та зменшує провідність плівки. У цьому відношенні слід зазначити, що, як гомогенне окислення ТПА люмінофором, так і гетерогенне окислення на електроді сприяють підвищенню інтенсивності ЕХЛ для випадку системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$ . Таким чином, проникнення ТПА через отвори та окислення на електроді може бути основним механізмом збудження ЕХЛ для ЛБ плівок, які тонші приблизно 5 моношарів.

Таким чином було показано можливість генерації ЕХЛ у плівках ЛБ з органічними люмінофорами, що може в подальшому слугувати основою для створення нових типів сенсорів.

## 1.9 Висновки

Огляд літературних джерел за темою роботи свідчить про швидкий розвиток фундаментальних досліджень і застосування ЕХЛ протягом останніх років і демонструє, що ЕХЛ є потужним інструментом для надчутливого виявлення та кількісного визначення біомолекул. Високопродуктивні, мініатюрні біосенсори на базі технології ЕХЛ та модифікованих електродів, здатні на мультиплексне виявлення аналітів з високою чутливістю, низькою межею визначення та високою селективністю та стабільністю, будуть і надалі привертати увагу як дослідницької спільноти, так і представників високотехнологічних компаній. З подальшим більш глибоким розумінням механізмів ЕХЛ розроблятимуться нові високоефективні ЕХЛ системи на основі нових емітерів світла та співреагентів. Аналітичні методи на основі як підсилення ЕХЛ, так і її гасіння відіграватимуть важливу роль у розробці нових методологій для чутливого розпізнавання та детектування біомолекул, розширюватимуться термодинамічні та кінетичні дослідження взаємодії біомолекул з використанням методу ЕХЛ. Комбінація ЕХЛ з іншими методами надасть змогу розробляти нові інструменти або давати цінну інформацію про молекулярні структури та внутрішньоклітинні компоненти біологічних сполук.

У кінцевому підсумку це все веде до реалізації можливості виявлення одиничних біомолекул, що вирішує низку аналітичних проблем у галузях клінічної діагностики та біомедичних досліджень.

В основі подальшого розвитку ЕХЛ аналізу безсумнівно лежить створення компактних, малокоштовних та ефективних ЕХЛ сенсорів, в основі яких лежать функціонально модифіковані електроди, роль яких зводиться до створення умов для протікання аналітичної ЕХЛ реакції (імобілізація люмінофору, співреагенту, забезпечення селективності редокс реакції та/або каталітичної активності електродної поверхні).

Викладені в розділі результати опубліковані в авторських роботах [12, 15].

Таким чином, метою дисертаційної роботи є розроблення наукових основ створення, керування роботою та проведення аналізу з використанням сенсорів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції на функціонально модифікованих електродах.

Для досягнення поставленої мети поставлені такі задачі, вирішення яких наведено у таких розділах:

- провести експериментальні дослідження електрохімічних та ЕХЛ властивостей сенсорних електродів, модифікованих функціональними плівками різного типу: леговані електропровідні алмазоподібні плівки, полімерні плівки з люмінофорами, полімерні плівки з наноструктурами типу вуглецеві нанотрубки та напівпровідникові квантові точки;

- визначити механізми та особливості протікання фізико-хімічних процесів збудження ЕХЛ на функціонально модифікованих робочих електродах ЕХЛ сенсора;

- дослідити механізми роботи та ефективність використання співреагентів для збудження ЕХЛ на функціонально модифікованих електродах сенсорів;

- провести аналіз, побудувати фізичні і математичні моделі та провести комп'ютерне моделювання основних фізичних процесів: перенесення

речовини, носіїв заряду і енергії електронного збудження, які протікають під час роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим робочим електродом;

- дослідити вплив умов виготовлення функціонально модифікованих електродів на характеристики та ефективність ЕХЛ випромінювання в таких структурах;

- визначити можливості аналітичного застосування досліджених модифікованих електродів з детектування речовин, стабільність і відтворюваність результатів аналізу.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

В розділі наведено опис обладнання та методик, що використовувались для проведення досліджень.

#### 2.1 Обладнання

Для ЕХЛ-досліджень використовували комплекси «ЕЛАН-2» та «ЕЛАН-3D». До складу обох входили такі елементи:

- джерело живлення високої напруги Hamamatsu Model C9525;
- потенціостат Autolab PGSTAT128N;
- ФЕП-140 (для «ЕЛАН-2», білушний Sb-K-Cs фотокатод) та ФЕП-135 (для «ЕЛАН-3D», мультилушний K-Na-Sb-Cs фотокатод);
- перетворювач струму в напругу (ПСН);
- світлонепроникний бокс;
- балон з аргоном;
- комірка для ЕХЛ-композиції.

Для обробки результатів ЕХЛ-аналізу використовували програмне забезпечення Nova 1.7.

Потенціометричні вимірювання були здійснені за допомогою рН-метра РР-15 та електрода РУ-Р11 виробництва компанії «Sartorius mechatronics».

Спектроскопічні оптичні вимірювання здійснювалися за допомогою оптико-волоконного спектрометра OceanOptics QE65000, джерела безперервного випромінювання на основі дейтерієвої та галогенної вольфрамової ламп OceanOptics DT-mini-2-GS, а також джерела безперервного випромінювання на основі ксенонової лампи OceanOptics PX-2. Для математичної обробки результатів спектральних вимірювань використовували програмне забезпечення SpectraSuite.

Для зважування використовували ваги аналітичні другого класу типу АДВ-200.

### 2.1.1 Комплекс для ЕХЛ-аналізу ЕЛАН-3D

Основні компоненти ЕХЛ комплексу включають в себе джерело електричної енергії для ЕХЛ реакції на електроді в електрохімічній комірці та оптичний детектор для вимірювання або інтенсивності світла, що випромінюється (як фотоструму чи відлік/с), або його спектроскопічного відгуку. Незважаючи на те, що певні типи ЕХЛ інструментів тепер є комерційно доступними, всі ЕХЛ дослідження у цій роботі, були виконані на ЕХЛ інструментарії власного виробництва.

Всі електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження в даній роботі проводилися за допомогою комплексу ЕЛАН-3D. Структурна схема приладу наведена на рис. 2.1. До складу комплексу входить три основних модулі: модуль керування електрохімічними та оптичними вимірюваннями, плата вводу-виводу інформації і персональний комп'ютер.

На рис. 2.2 наведено зовнішній вигляд кюветного модуля аналізатора ЕЛАН-3D без світлозахисного кожуха.

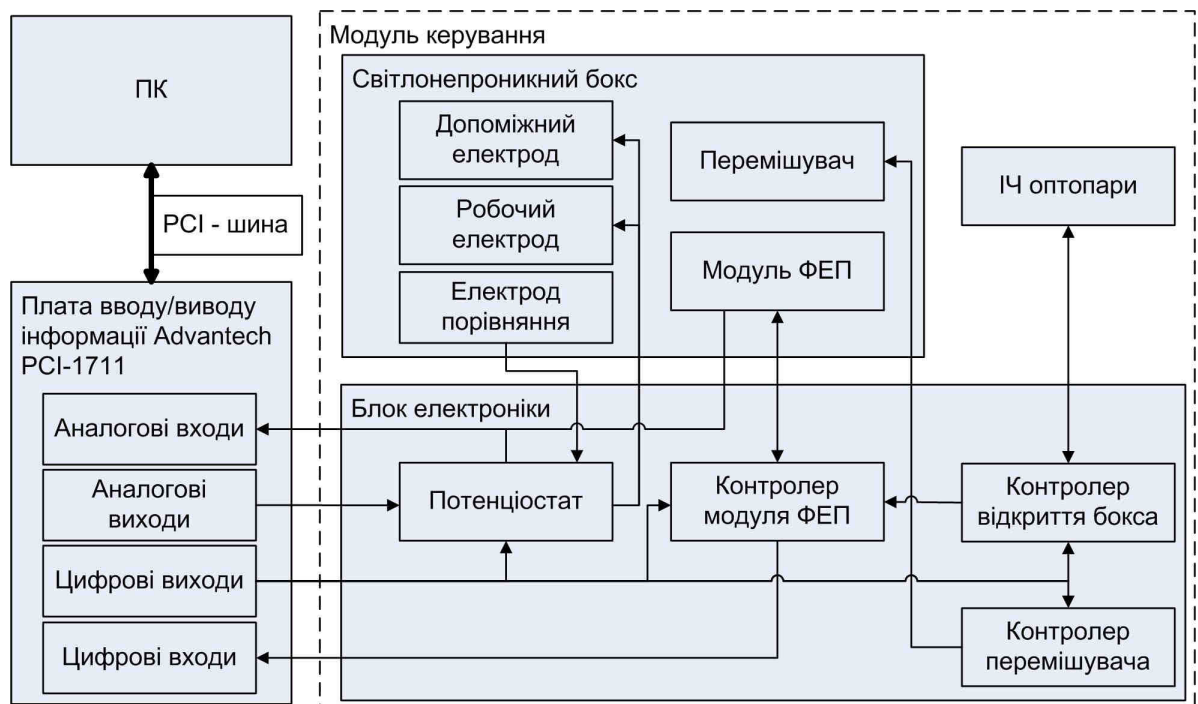


Рисунок 2.1 – Структурна схема ЕХЛ аналізатора



Керування комплексу ЕЛАН-3D здійснюється за допомогою ПК з відповідним програмним забезпеченням плати вводу-виводу інформації, яку, за допомогою інтерфейсного кабелю, поєднано з модулем керування.

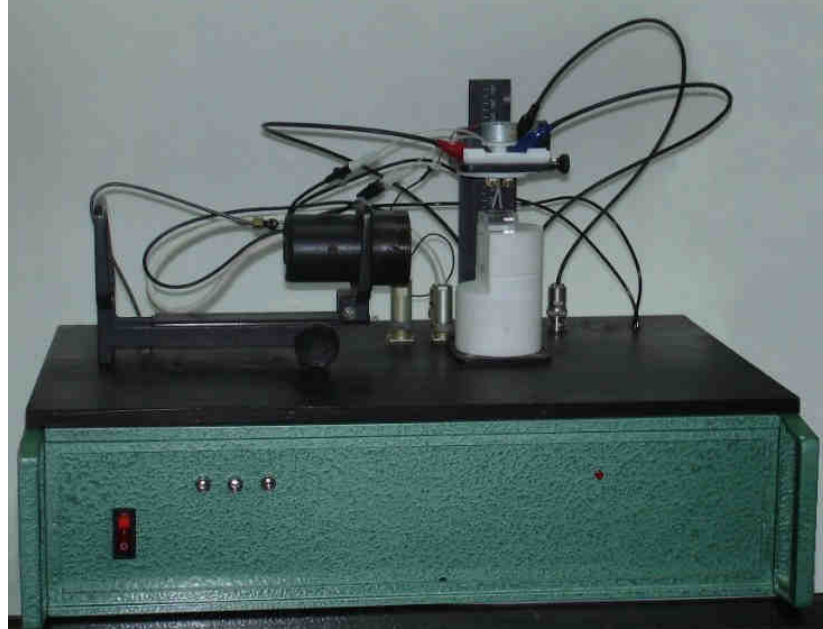


Рисунок 2.2 – Кюветний модуль ЕХЛ-аналізатора ЕЛАН-3D

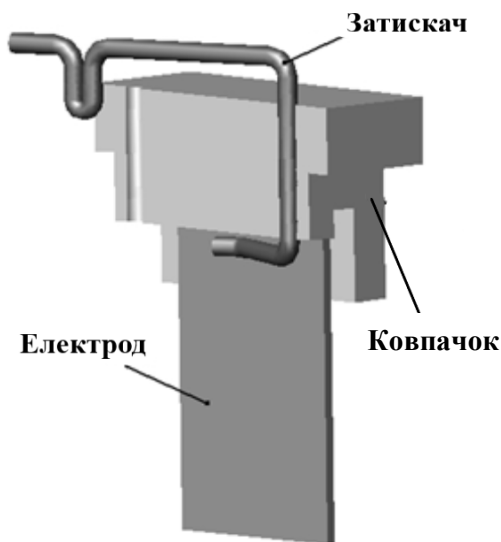
Структура комплексу зумовлена необхідністю забезпечення наступних функцій, необхідних для проведення ЕХЛ досліджень: потенціостатування триелектродної комірки, одночасний вимір емісії фотонів та струму, що протікає через робочий електрод, з їхньої прив'язкою до сигналу збудження (потенціал робочого електрода відносно потенціалу розчину). Також для забезпечення більшої функціональності приладу є можливість підключення допоміжного електрода та електрода порівняння. Підключення допоміжного електрода дозволяє вимірювати рівноважний потенціал робочого електрода. Можливість підключення електрода порівняння зменшує ризик виходу з ладу електроніки потенціостата під дією статичної електрики, оскільки електрод порівняння підключено до підсилювача з високим імпедансом. Ця ситуація може виникнути під час проведення маніпуляцій з електрохімічною коміркою як то заміни електродів або розчину, додавання реагентів тощо.

Реєстрація оптичного сигналу в системі здійснюється за допомогою модуля фотоелектронного помножувача (ФЕП) (робочий діапазон довжин хвиль якого 300 – 900 нм). Особливостями ФЕП є висока чутливість, мініатюрність, низька споживча потужність, наявність вбудованих перетворювача фотострум-напруга та джерела високовольтного живлення, легкість інсталяції та керування. Зважаючи на високу вартість та чутливість до інтенсивного зовнішнього опромінення модуля ФЕП у комплексі ЕЛАН-3D було передбачено функції захисту помножувача від нештатного режиму експлуатації при знятій кришці світлонепроникного боксу. Цей захист реалізовано за допомогою схеми контролю положення кришки боксу на базі оптичних датчиків, яка відключає модуль ФЕП у разі відкриття боксу. Окрім цього, модуль ФЕП обладнано захисним затвором, який дозволяє закривати фотокатод помножувача для захисту від можливої деструктивної дії зовнішнього світла, коли фотоприймач не експлуатується. Це також дозволяє проводити контроль темного струму ФЕП без необхідності вилучення зразка зі світлонепроникного боксу, що є важливою функцією контролю характеристик роботи модуля ФЕП.

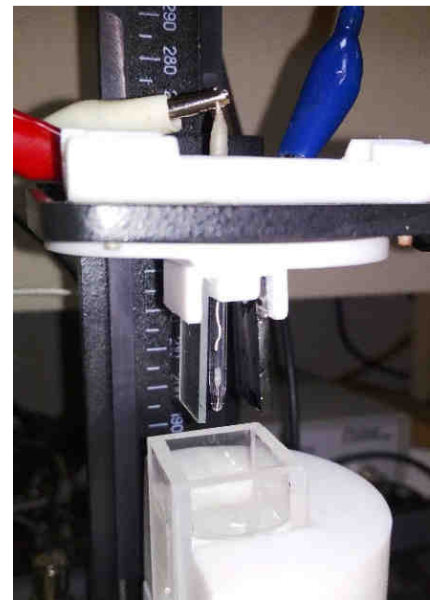
До основних технічних характеристик комплексу ЕЛАН-3D належать можливість роботи з триелектродною ЕХЛ-коміркою, здійснювати поляризацію допоміжного електрода в діапазоні від -10 В до +10 В і струмом до 10 мА, при цьому забезпечується дискретизація зміни потенціалу в 1 мВ. Використання чутливих операційних підсилювачів з МОН-транзисторами на вході забезпечує вимірювання аналітичного струмового сигналу, що проходить через комірку, від 1 пА. Це дозволяє здійснювати високоточне потенціостатування комірки, що є важливим елементом у дотриманні відповідності аналітичної техніки до ЕХЛ-методики. Використання модуля ФЕП з струмовою схемою реєстрації оптичного сигналу з інтегрованим пікоамперним операційним підсилювачем для перетворювання фотострум-напруга та наявність схеми керування вбудованим джерелом високовольтного живлення дозволяє проводити дослідження оптичного сигналу з динамічним

діапазоном до 7 порядків величини (70 дБ), при цьому максимальна чутливість фотокатоду сягає значення 78 мА / Вт при 680 нм. Завдяки цьому є можливість досліджувати широкий спектр аналітичних реакцій, що супроводжуються як високим, так і слабким рівнем випромінювання оптичного аналітичного сигналу.

Важливою особливістю комплексу є наявність світлозахисного боксу, де розміщується кварцова комірка у спеціальній системі кріплення, роз'ємні для підключення електродів комірки, модуль ФЕП на рухомій підставці, система газогонів для підведення захисної аргонної атмосфери до комірки. Система кріплення електродів виконана у вигляді ексцентричних затискачів для швидкого встановлення електродів різної товщини та конфігурації (рис. 2.3, а). Необхідність в цьому зумовлена потребою у дослідженнях різних електродів, що мають плоску конструкцію, яка найбільш зручна при побудові тонкошарових сенсорів. У процесі дипломної роботи, тримач електродів був модифікований (рис. 2.3, б).



а)



б)

Рисунок 2.3 – а) Схема тримача електродів (показана лише половина) з пластинкою електродів та затиском.

б) Зображення модифікованого тримача електродів

Комплекс спрямовано переважно на дослідження нових електродних матеріалів, зокрема модифікованих різними молекулярними та наноструктурами плоских підкладок. Він надає можливість проводити розробку нових інноваційних методик аналізу та відповідного обладнання з залученням досягнень у галузях новітніх матеріалів та нанотехнологій. Цей факт зумовлює використання комплексу як бази для розробки та випробувань різноманітних сенсорів – пріоритетної задачі у галузі розробки сучасних аналітичних систем.

На рис.2.4 наведено схему вимірювального модуля комплексу ЕЛАН-3D.

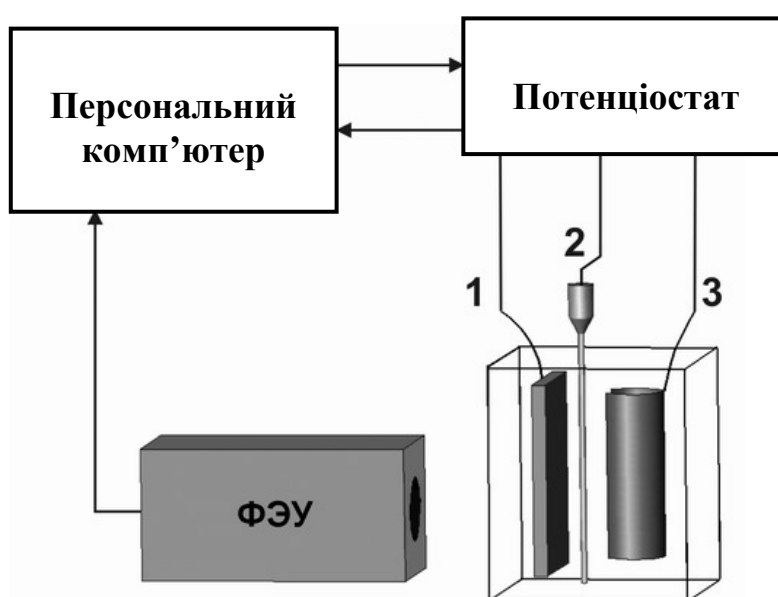


Рисунок. 2.4 – Схема вимірювального модуля комплексу «ЕЛАН-3d»:

- 1 – модифікований робочий електрод; 2 – електрод порівняння;  
3 – допоміжний електрод

Керування комплексом ЕЛАН-3D здійснюється за допомогою спеціально написаного для цього програмного забезпечення (ПЗ). Зв'язок між ПЗ комплексом та модулем керування здійснюється через плату за допомогою її драйвера. До основних функцій, які покладені на ПЗ комплексу ЕЛАН-3D належать: встановлення параметрів експерименту та створення відповідної

програми розгортки потенціалу робочого електрода електрохімічної комірки; видача створеної потенціальної програми під час експерименту та збір даних.

ПЗ комплексу ЕЛАН-3D реалізує ЕХ та ЕХЛ дослідження та аналіз методом циклічної вольт-амперометрії, тобто потенціал робочого електрода лінійно змінюється з початкового значення до потенціалу реверса (анодного чи катодного), а потім повертається назад з певною швидкістю розгортки. Швидкість розгортки потенціалу може сягати значення 10 В/с, при цьому крок зміни потенціалу складає 1,24 мВ. Залежно від потреби розгортка потенціалу може здійснюватися в один бік (анодний чи катодний) від початкового значення (половина циклу), або в обидва боки (повний цикл). Кількість циклів при цьому обмежена значенням 1000, що практично більш ніж достатньо для реальних задач. Для зручності користування програма розгортки графічно відображається у вікні налаштування параметрів експерименту (рис. 2.5).

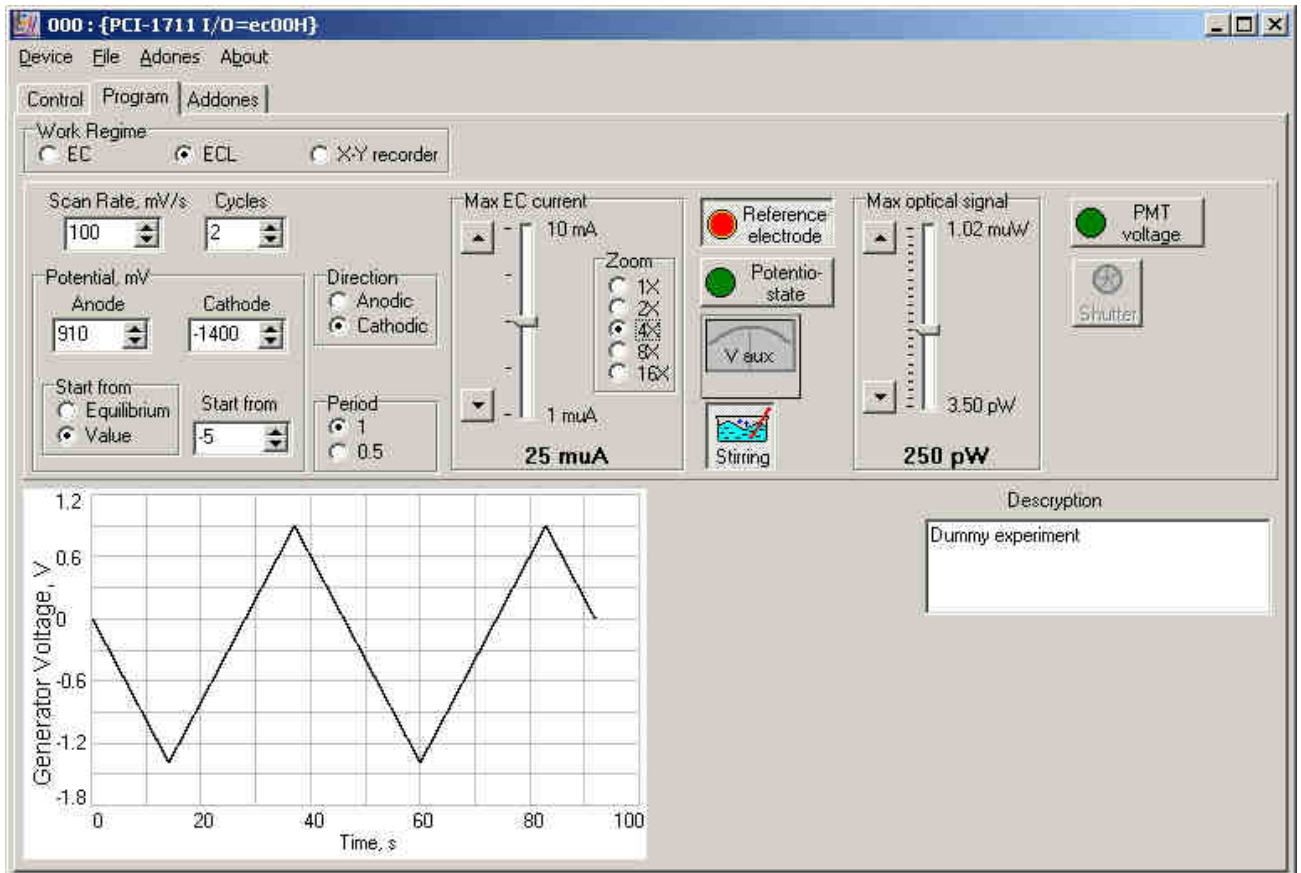


Рисунок 2.5 – Вікно налаштування параметрів експерименту

Залежно від обраного режиму роботи на панелі результатів відображаються один (електрохімічні) або два (електрохімічні та ЕХЛ) набори даних. Для зручності проведення експериментів на графічній панелі окрім результатів останнього дослідження можливе відображення всіх, лише обраних або *n* останніх результатів. Крім того можливо додавати до переліку відображених результатів дані, завантажені з зовнішнього файлу на твердому диску комп'ютера. Також для зменшення шумів та спрощення аналізу даних є можливість їхньої фільтрації під час відображення кількома простими методами.

### 2.1.2 Потенціостат Autolab PGSTAT302N

Потенціостат Autolab PGSTAT302N (рис. 2.6) призначений для проведення будь-яких електрохімічних вимірювань. Цей модульний прилад спеціально адаптований для експериментів в електролітах з низькою провідністю. Прилад можна налаштовувати та покращувати, додавши один або декілька доступних додаткових модулів або аксесуарів. Доступні аналогові та цифрові входи та виходи для взаємодії та керування зовнішніми пристроями [292].



Рисунок 2.6 – Потенціостат Autolab PGSTAT302N

Для керування роботою потенціостат використовується програмне забезпечення Nova 1.7.

Електрохімічна станція Autolab PGSTAT128N може підключатися як до кюветних модулів аналізаторів ЕЛАН-3d та ЕЛАН-2, так і до зовнішнього кюветного модуля. В таблиці 2.1 наведені основні технічні характеристики потенціостат PGSTAT128N.

Таблиця 2.1 – Основні технічні параметри PGSTAT302N

Основні характеристики	
З'єднання електродів	2, 3 та 4
Діапазон потенціалів	+/- 10 В
Напруга	+/- 12 В
Максимальний струм	+/- 800 мА
Діапазони струму	1 А - 10 нА
Точність потенцілу	+/- 0.2 %
Роздільна здатність по потенцілу	0.3 мкВ
Точність по струму	+/- 0.2 %
Роздільна здатність по струму	0.0003 % (діапазону струму)
Вхідний опір	> 1 ГОм
Пропускна здатність потенціостата	500 кГц
Інтерфейс комп'ютера	USB
Управління програмним забезпеченням	NOVA

### 2.1.3 Цифровий лічильник фотонів «Pulsar»

Цифровий лічильник фотонів «Pulsar» з програмним забезпеченням контролю та візуалізації даних застосовується під час вимірювання слабких і надслабких світлових потоків (до одиночних фотонів за секунду) в комплексі ЕХЛ-аналізатора.

«Pulsar» – цифровий модуль з подвійним виходом (рис. 2.7) – аналоговим і цифровим – і підтримкою USB інтерфейсу, який може використовуватися в якості лічильника фотонів у поєднанні з фотоелектронним помножувачем та інших застосуваннях. «Pulsar» сконструйований на основі мікроконтролера ARM 7, який має швидкісний лічильник, що працює в безперервному режимі.



Рисунок 2.7 – Зовнішній вигляд цифрового лічильника фотонів «Pulsar»

Особливостями комплексу є його часова роздільна здатність сигналу:

- для цифрового інтерфейсного виходу 10 мкс;
- для аналогового інтерфейсного виходу 100 мкс.

що є істотним для швидкісної реєстрації слабких світлових потоків електрохемілюменісценції, хемілюменісценції, біологічної спонтанної люменісценції тканин тощо.

#### 2.1.4 Спін-коутер

Метод нанесення плівок на підкладку, що обертається (Spin Coating) використовується для нанесення тонкої плівки (кілька нм до декількох мкм), нанесення розчину цільового матеріалу в розчиннику зазвичай здійснюється



шляхом крапельного рівномірно нанесення по всій поверхні підкладки під час її обертання (рис 2.8,а).

Спін-коутер, який використовувався у цій роботі було виготовлено з дисководу, який було модифіковано (рис. 2.8,б). Після модифікації у приладі з'явилась можливість контролювати кількість обертів на хвилину та бачити їх значення.

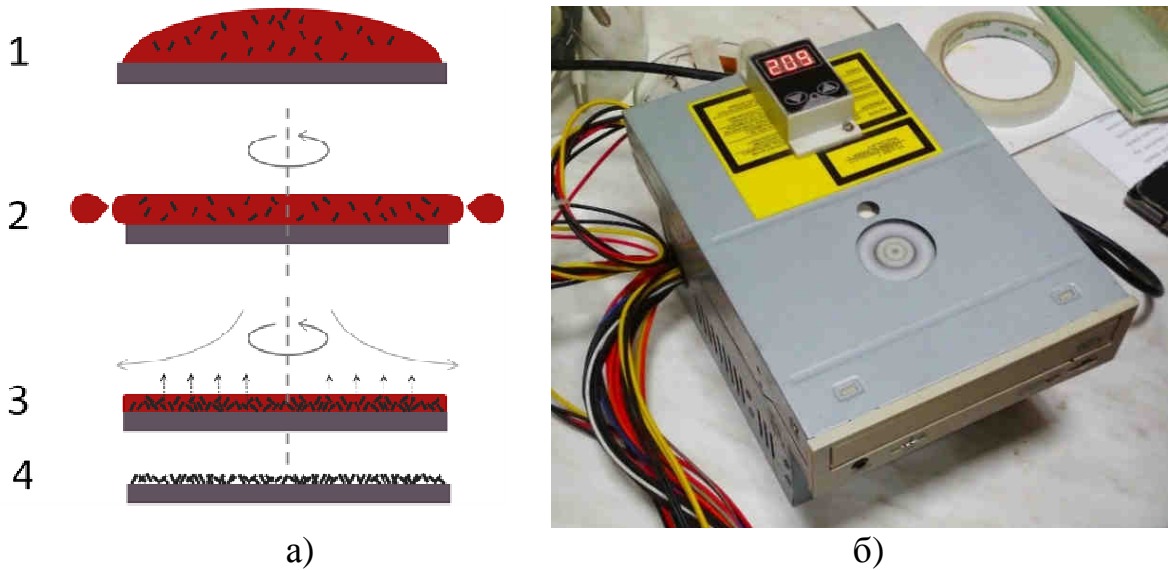


Рисунок 2.8 – Схема нанесення тонких плівок методом спін-коутингу (а); зображення спін-коутеру під час роботи (б)

Спочатку підкладка покривається розчином, що містить молекули, цільового матеріалу в розчиннику (1). Потім підкладка обертається на високій швидкості, і більшість розчину скидається з підкладки в сторону (2). Потім повітряний потік висушує розчинник, що виходить з плівки, що залишилася на поверхні підкладки (3). Після повного випаровування розчинника на поверхні підкладки залишаються тільки молекули цільові сполуки (4).

Обертання продовжується, доки рідина відтискається від країв підкладки, доки не буде досягнена бажана товщина плівки. Застосований розчинник, як правило, нестійкий і одночасно випаровується. Чим вище кутова швидкість обертання, тим менша плівка. Товщина плівки також залежить від в'язкості і концентрації розчину та розчинника [293].

Обертання підкладки з високою швидкістю (зазвичай  $> 10$  обертів за секунду, тобто  $> 600$  оборотів за хвилину) означає, що доцентрова сила в поєднанні з поверхневим натягом розчину витягують шар рідкого покриття в рівномірну плівку. Протягом цього часу розчинник випаровується, залишаючи потрібний матеріал на підкладці у вигляді покриття [294].

Переваги нанесення покриття центрифугуванням є проста і відносна легкість процедури, що дозволяє отримати тонкі та рівномірні покриття. У зв'язку з високою швидкістю обертання сильний повітряний потік призводить до малого часу сушіння, що, в свою чергу, призводить до високої впорядкованості на макро- та нанорівні.

Недоліком центрифугування є те, що за своєю суттю метод є одиничним, отже, має відносно низьку продуктивність. Час швидкого сушіння також може призвести до зниження продуктивності для деяких конкретних нанотехнологій, які вимагають часу для себе самоорганізації та/або кристалізації.

Незважаючи на ці недоліки, *spin coating*, як правило, є відправною точкою і орієнтиром для більшості дослідницьких та виробничих процесів, що використовуються для створення тонких і рівномірних покриттів.

Іноді цю область називають "наукою про висихання фарби" оскільки у всіх наведених нижче прикладах частина або весь ключовий процес відбувається під час сушіння плівки розчину, тому контроль цього процесу є критичним.

Це означає, що властивості плівок для оптоелектроніки та нанозастосувань не просто залежать від фізичних характеристик (товщина, однорідність), але також дуже сильно від обробки (часу сушіння і умов центрифугування). Це можна порівняти з багатьма процесами нанесення подібних покриттів у різних галузях взагалі, таких як, наприклад, нанесення фоторезиста, де кінцевий результат у цілому залежить від точності дотримання відповідних етапів центрифугування. З цієї причини є широке розмаїття

методик, які часто використовуються в органічній електроніки та нанотехнологіях – особливо в науково-дослідницькому середовищі.

Діапазон швидкостей обертання важливий, оскільки це визначає діапазон товщини, які можуть бути досягнуті в даному методі нанесення. Виробляти однорідні плівки можна відносно легко під час обертання підкладки близько 1000 оборотів за хвилину, в більшості випадків якісні плівки можуть бути досягнуті при зниженні швидкості близько 500 або 600 оборотів за хвилину. В найбільш поширених машинах для формування плівок методом обертання підкладки мають максимальну швидкість 6000 обертів за хвилину, що обумовлено можливістю розчину взаємодіяти з підкладкою, та залишатися на ній до висихання.

У зв'язку з вище перерахованим, проаналізувавши методи модифікації нанесення плівки на електрод, можна зробити висновок про те, що метод spin coating, використаний у даній роботі, є одним з найбільш поширених методів нанесення тонких плівок на підкладки.

Метод spin coating використовується в різних галузях промисловості і технологічних секторах. Перевага методу – є його здатність швидко і легко виробляти дуже однорідні плівки, починаючи від кількох нанометрів до декількох мікрон у товщину. Завдяки здатності мати сильний повітряний потік на високих швидкостях обертання підкладки, це призводить до короткого часу сушіння, що, в свою чергу, призводить до високої концентрації речовини на обох макро- та наномасштабах довжини.

Недоліком покриття центрифугуванням є те, що воно за своєю природою є одиничним процесом (один субстрат) і, отже, має відносно низьку продуктивність порівняно з виготовленням за рулонною технологією. Збільшення часу сушіння також може бути необхідним для деяких нанотехнологій, які вимагають часу для самостійного збирання та / або кристалізування.

### 2.1.5 Комплекс для ЕХЛ-аналізу ЕЛАН-2.

Схема приладу для реєстрації вольтамперограм і вольтлюменогам наведена на рис. 2.9. Збуджуючу напругу з програматора (2) подають на електроди ЕХЛ-комірки (1), що знаходиться у світлонепроникному боксі перед ФЕП (фотоелектронним помножувачем) (3). ФЕП живлять від високовольтного стабілізатора напруги (4). Сигнали з ФЕП через ПСН (перетворювач струму в напругу) потрапляють на підсилювач (5), а далі на комп'ютер (6). Із розчинів також видаляють  $O_2$  шляхом пропускання  $Ag$  з балона (7).

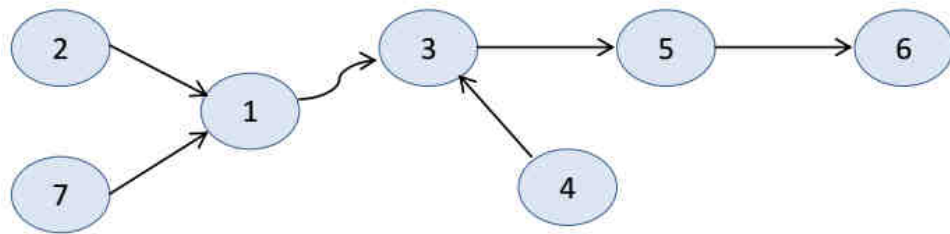


Рисунок 2.9 – Схема приладу для вивчення вольтамперограм і вольтлюменогам ЕЛАН-2

В Україні явище електрогенерованої хемілюмінесценції вперше почало вивчатися в сімдесятих роках минулого сторіччя на кафедрі біомедичної інженерії Харківського інституту радіоелектроніки під керівництвом професора Рожицького Миколи Миколайовича. Саме тут, у науково-дослідній та навчальній лабораторії «Аналітична оптихемотроніка» був розроблений і виготовлений аналітичний оптико-електронний прилад – комплекс «ЕЛАН-2» (рис. 2.10), який дозволяє проводити ЕХЛ- і електрохімічний аналіз розчинів неорганічних і органічних сполук. Комплекс складається з програматорів – ПГІ-3, ЕХП-3, що мають вбудований біпотенціостат, та ЕХЛ-аналізатора ЕХЛА-2 з кюветним модулем (рис. 2.11).

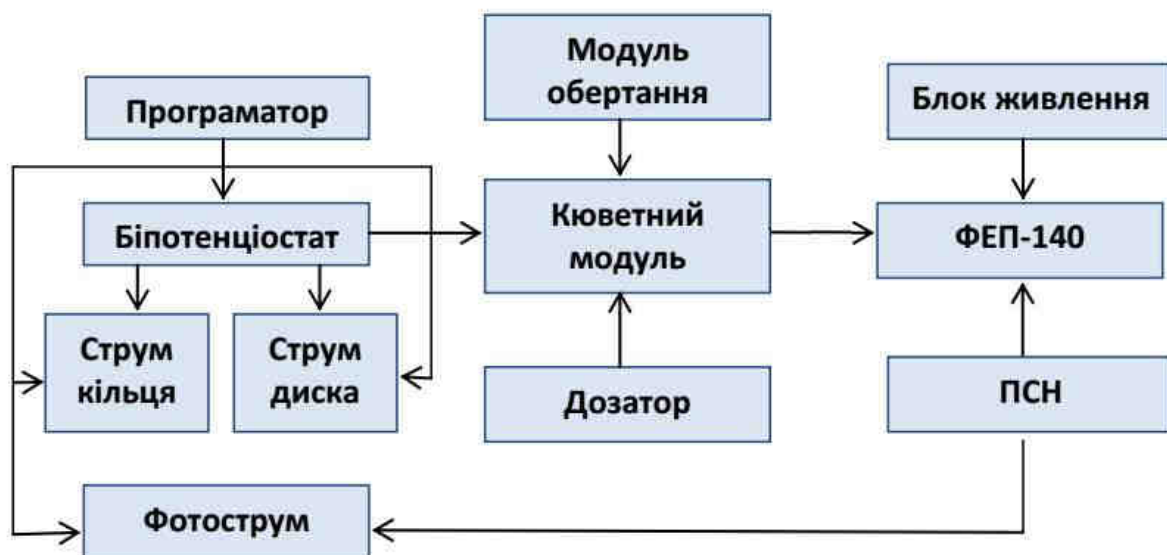


Рисунок 2.10 – Структурна схема приладу «ЕЛАН-2»



Рисунок 2.11 – Приладовий комплекс «ЕЛАН-2»

За допомогою програматора ППІ-3 збуджують ЕХЛ шляхом зміни потенціалу електрода. При цьому відбувається почергове генерування іон-радикалів люмінофору на поверхні електрода. Програматор ЕХП-3 призначений для генерування напруги, що поляризує електроди.

Аналізатор ЕХЛА-2 спільно з програматором ЕХП-3 використовують для проведення прямого та непрямого ЕХЛ-аналізу розчинів у комірці. Конструктивно ЕХЛА-2 складається з двох модулів: оптико-механічного кюветного і електромеханічного модуля обертання. Реєстрацію аналітичного сигналу світлового виходу ЕХЛ проводять за допомогою високочутливих ФЕП-84-2 або ФЕП-140, які розташовані безпосередньо під дном ЕХЛ-комірки. Електронно-механічний модуль забезпечує обертання робочого електрода, а кюветний – екранування від зовнішньої засвітки, електричного та магнітного полів, фіксацію комірки відносно ФЕП.

Одночасно з вимірюванням ЕХЛ, прилад дозволяє проводити електрохімічний аналіз та досліджувати електродні процеси методами поляризації електродів [295].

Особливу увагу слід звернути на побудову ЕХЛ-кювети (рис. 2.12), що є складовим компонентом описаного вище приладу. Прилад «ЕЛАН-2» дозволяє реалізувати на практиці методики обертового дискового електрода (ОДЕ) та обертового дискового електрода з кільцем (ОДЕК). Це можливе саме за рахунок спеціальної структури кювети та електродного вузла.

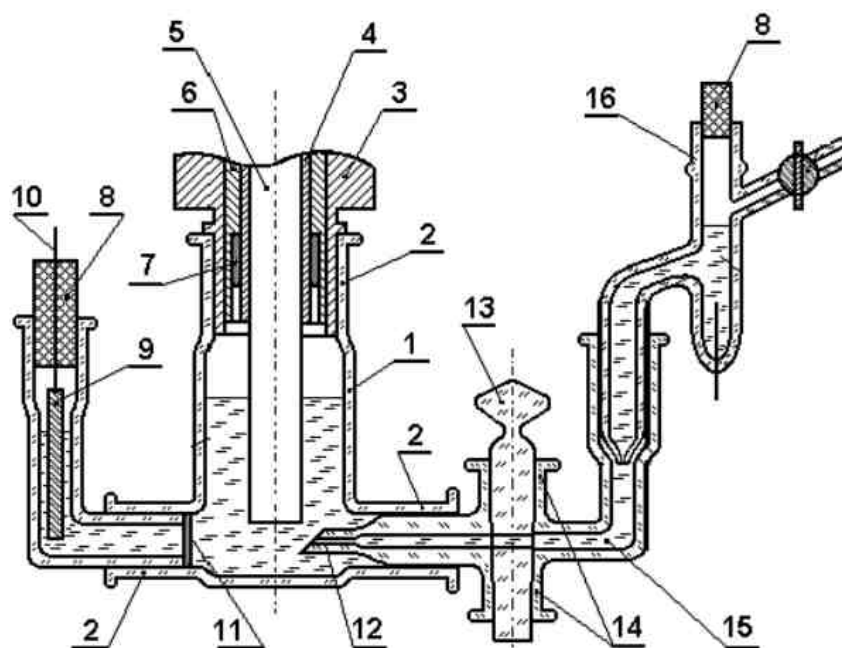


Рисунок 2.12 – ЕХЛ-комірка з ОДЕ(К) з комплексу «ЕЛАН-2»: 1 – скляний корпус, об’єм 15 см<sup>3</sup>; 2 – конічні шліфові муфти; 3 – посадковий конус вузла обертання; 4 – патрон кріплення вузла ОДЕ(К); 5 – вузол ОДЕ(К); 6 – напрямна втулка; 7,8 – фторопластові ущільнююча прокладка і пробки; 9 – допоміжний електрод, Pt пластина; 10 – контакт підключення електрода 9 до електрохімічного програматора; 11 – пориста мембрана; 12 – капіляр Лугіна-Габера з краном 13 в конічних шліфових муфтах 14; 15 – сольовий місток; 16 – електрод порівняння [295, 296]

### 2.1.6 Зовнішній кюветний модуль для ЕХЛ досліджень

Для ЕХЛ досліджень на скло вуглецевих стаціонарних дискових електродах, зокрема, в ЕХЛ системі з триптофаном використовувався зовнішній кюветний модуль на базі ФЕП-130 у зв’язці з потенціостатом Autolab PGSTAT302N. Комірка з ЕХЛ-композицією знаходиться у світлонепроникному боксі, під яким розміщений фотоприймач типу ФЕП-130 (рис. 2.13).

У цьому комплексі для живлення високої напруги ФЕП використовують джерело Hamamatsu Model C9525 High Voltage Power Supply (до 2000 В) (рис. 2.14).

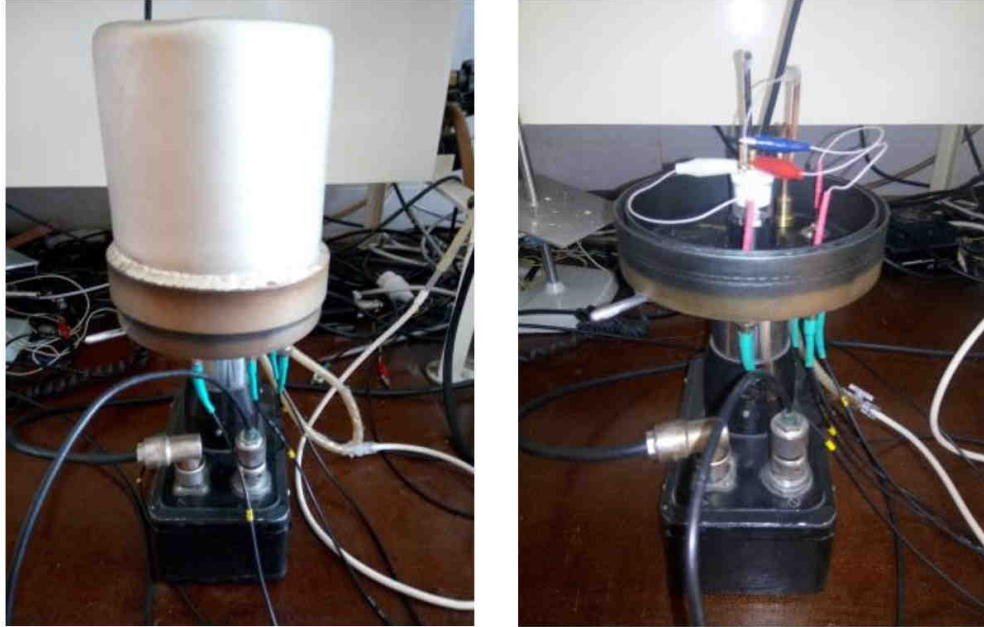


Рисунок 2.13 – ЕХЛ-комірка у світлонепроникному боксі, під яким знаходиться ФЕП



Рисунок 2.14 – Джерело живлення високої напруги ФЕП  
Hamamatsu Model C9525

Сигнал з ФЕП надходить на перетворювач струму в напругу (рис. 2.15). Кисень із комірки видаляють за допомогою барботування розчину аргоном (газорозподільну систему для ЕХЛ досліджень наведено на рис. 2.16).





Рисунок 2.15 – Перетворювач струму в напругу



Рисунок 2.16 – Газорозподільна система

### 2.1.7 Ванна Ленгмюра-Блоджетт LT-102

Плівки ЛБ, які досліджувалися в даній роботі, були отримані на установці LT-102, Microtestmachines Co, Республіка Білорусь – ванні Ленгмюра-Боджетт. Ванна і її система управління була встановлена в спеціально розробленій пилозахисній камері і управлялася персональним комп'ютером. Дана ванна має один фторопластовий рухливий бар'єр, одну робочу поверхню, лазерний датчик поверхневого натягу типу «ваги Вільгельмі». Дана установка є повністю автоматизованою і дозволяє проводити дослідження ізотерм стискування плівок ЛБ, а також їхнє нанесення методом вертикального занурення (можна отримувати шари типу X, Y і Z). Схема установки LT-102 наведена на рис. 2.17, а фотографія ванни і системи управління – на рис. 2.18.

Рисунок 2.17 – Структурна схема ванни Ленгмюра- Блоджетт LT-102, Microtestmachines Co .: 1 – водна субфаза; 2 – фторопластова вана; 3 – пилозахисна кришка; 4 – тримач підкладок; 5 – ваги Вільгельмі, 6 – датчик поверхневого натягу; 7 – система управління ванни; 8 – рухомий бар'єр; 9 – підкладка для нанесення плівки

Датчик поверхневого натягу установки LT-102 є прямокутною пластинкою з фільтрувального паперу розміром 20×15 мм, яка частково занурена у водну субфазу і укріплена на гнучкій пластинчастій пружині-підосі. Сила взаємодії датчика з поверхнею рідини визначає кут згинання пластинчастої пружини, на якій укріплений відбивач світла. Лазерний промінь потрапляє на відбивач, а звідти на секціонований фотоприймач. За різницею сигналів верхньої і нижньої секцій фотоприймача визначається сила поверхневого натягу водної субфазы. Перед кожним циклом вимірювань і нанесення плівок датчик поверхневого натягу замінюється на новий і проводиться його калібрування. Для калібрування датчика необхідно виміряти поверхневий натяг чистої водної субфазы і встановити для відповідного відгуку оптичного датчика величину натягу 72,8 мН/м. Після цього датчик піднімають над рівнем водної субфазы і встановлюють для відповідного відгуку величину поверхневого натягу 0 мН/м.



Рисунок 2.18 – Фотографія ванни Ленгмюра- Блоджетт LT-102, Microtestmachines Co. і блоку управління до неї

## 2.2 Методики проведення досліджень

Нижче стисло наведено основні методики, які використовувалися в дослідженні. Більш детально вони описані у розділах, де проводились відповідні дослідження.

ЕХЛ та електрохімічні та дослідження методами лінійної та циклічної вольтамперометрії проведено з використанням комплексів ЕЛАН-3d, ЕЛАН-2, а також з використанням потенціостату Autolab PGSTAT128N у поєднанні з фотометричним модулем на базі ФЕП 130, потенціостату CHI 660C у поєднанні з хемілюмінометром VPCL-1KIC. ЕХЛ дослідження методом імпульсної вольтамперометрії проведено з використанням комплексів потенціостатів Autolab PGSTAT128N та CHI 660C із відповідними оптичними модулями.

Лінійну та циклічну вольтамперометрію виконано зі швидкістю розгортки потенціалу від 10 мВ/с до 1000 мВ/с на стаціонарних плоских електродах з електропровідним алмазоподібним покриттям на молібденовій підкладці, ІТО електродах на скляній підкладці, дискових скловуглецевих

електродах та дисковому обертовому електроді установки ЕЛАН-2. Величини потенціалів наведено по відношенню до хлоридсрібного електрода порівняння.

Спектроскопічні дослідження проводились з використанням волоконно-оптичної модульної спектроскопічної системи на базі спектрометра QE65000 з волокнами типу UV/SR-VIS, імпульсної короткодугової ксенонової лампи PX-2 (флуоресцентні вимірювання), дейтерій-галогенної лампи DT-MINI-2-GS (Ocean Optics Inc., США). Також вимірювання спектрів ЕХЛ проводились за допомогою набору кольорових скляних фільтрів за ГОСТ 9411-81 та фотометричних модулів на базі ФЕП. Спектри лазер-синтезованих напівпровідникових квантових точок досліджувались за допомогою спектрофотометра UV-1650 (Shimadzu GmbH, Німеччина) у спектральному діапазоні 190–1100 нм. Однофотонні та двофотонні флуоресцентні спектри збудження квантових точок реєстрували за допомогою волоконно-оптичного спектрометра OceanOptics HR4000.

Лазерний синтез квантових точок проводили за допомогою пікосекундної лазерної системи TruMicro 5050 Yb: YAG (Trumpf GmbH, Німеччина), лазерні імпульси 7 пс, центральна довжина хвилі 1030 нм, діаметр пучка: 6 нм, з використанням гальванометричного сканера HurrySCAN II-14 (Scanlab AG, Німеччина, швидкість сканування до 3 м/с). Зображення ТЕМ квантових точок реєстрували на мідних сітках з вуглецевим покриттям (Plano GmbH, Німеччина) за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа S / TEM 200 кВ (FEI Tecnai F20).

Електронна мікроскопія алмазоподібних наноструктур була досліджена за допомогою автоемісійного скануючого електронного мікроскопу JSM-7001F (JEOL, Японія), а морфологія поверхні за допомогою атомно силового мікроскопа NT-206 (Microtestmachines Co., Білорусь).

Плівки Ленгмюра-Блоджетт, які досліджувалися в даній роботі, були отримані на установках LT-102 (Microtestmachines Co, Білорусь) та УНМ-2 (МНПО НІОПІК, Росія). Нанесення плівок методом спін-коутингу

проводилось на установці, розробленій в лабораторії Аналітичної оптохемотроніки ім. М.М. Рожицького.

Обробку результатів досліджень проведено із застосуванням програмних пакетів Microsoft Office Excel, OriginPro та Wolfram Mathematica.

### 2.2.1 Методика отримання спектрів ЕХЛ

Оптико-волоконний спектрометр Ocean Optics QE65000 не здатний зафіксувати таку слабку емісію світла, як у досліджуваній системи. Тому спектр ЕХЛ отримували за допомогою того самого приладу («ЕЛАН-3D»), але використовували при цьому кольорові оптичні стекла (під комірку на ФЕП клали одне скло або комбінацію двох). Для того, щоб зрозуміти, які саме світлофільтри були необхідні, знімали їхні спектри пропускання на вищевказаному спектрометрі (рис. 2.19).

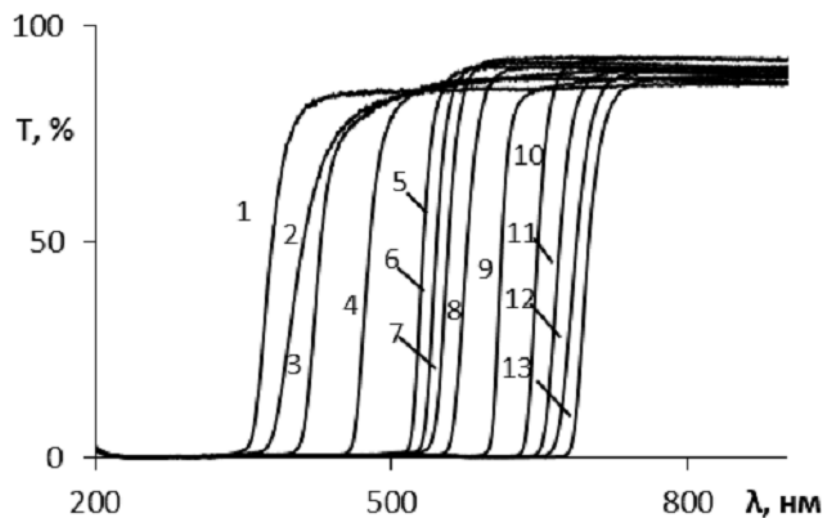


Рисунок 2.19 – Спектри пропускання оптичних стекол (1 – БС-8; 2 – ОС-11; 3 – ЖС-4; 4 – ЖС-16; 5 – ОС-11; 6 – ОС-12; 7 – ОС-13; 8 – ОС-14; 9 – КС-11; 10 – КС-15; 11- КС-17; 12 – КС-18; 13 – КС-19)

Використовуючи математичні програми, отримані спектри пропускання віднімали один від одного, також знімали спектри пропускання для деяких

комбінацій оптичних стекол. Результатом було отримання еквівалентного оптичного смугового фільтра (рис. 2.20).

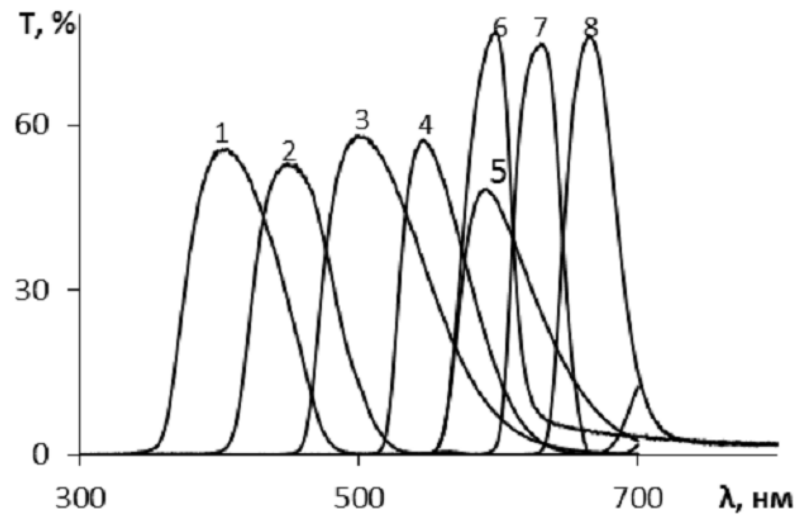


Рисунок 2.20 – Спектр пропускання еквівалентного смугового фільтра

(1 – БС-8 + ФС-1; 2 – ЖС-11 + СС-5; 3 – ЖС-16 + СЗС-8;  
4 – ОС-11 + СЗС-21; 5 – ОС-14 + СЗС-23; 6 – ОС-14 – КС-11;  
7 – КС-11 – КС-15; 8 – КС-15 – КС-18)

У цьому розділі доцільно описати ряд математичних операцій з оброки отриманих значень та побудови спектра ЕХЛ у підсумку:

1) корегували кожне значення ЕХЛ, отримане зі світлофільтром (СФ), урахувуючи опорні точки без нього (БСФ<sub>1</sub> – значення, отримане без світлофільтра, до реєстрації сигналу із світлофільтром; БСФ<sub>2</sub> – значення, отримане без світлофільтра, після реєстрації сигналу із світлофільтром) за такою формулою:

$$X = \text{СФ} / ((\text{БСФ}_1 + \text{БСФ}_2) / 2), \quad (2.1)$$

2) нормували кожне значення X відносно величини пропускання відповідного фільтра (85–90 % – для окремих стекол та 60 % – для комбінацій світлофільтрів):

$$Y = X / T, \quad (2.2)$$

де  $T$  – пропускна спроможність оптичного фільтра (фільтрів);

3) віднімали нормовані результати  $Y$  (лише для значень, отриманих із окремими стеклами), різниця показувала частку світла, що пройшло через еквівалентний смуговий фільтр;

4) враховували різну пропускну спроможність фільтрів:

$$Z = Y * S_i / S_{\max}, \quad (2.3)$$

де  $S_i$  – площа під кривою пропускання світлофільтра  $i$ ;  $S_{\max}$  – площа під кривою пропускання світлофільтра з максимальною пропускною спроможністю;

5) значення  $Z$  нормували відносно спектра фотокатода відповідного ФЕП (рис. 2.21):

$$Q = Z / I_{\text{ФЕП}}, \quad (2.4)$$

де  $I_{\text{ФЕП}}$  – нормована інтенсивність пропускання фотокатода ФЕП при довжині хвилі, що відповідає максимуму пропускання комбінації світлофільтрів;

б) спектри, отримані таким чином, подавали у вигляді гістограми (наприклад, як у роботі [297]).

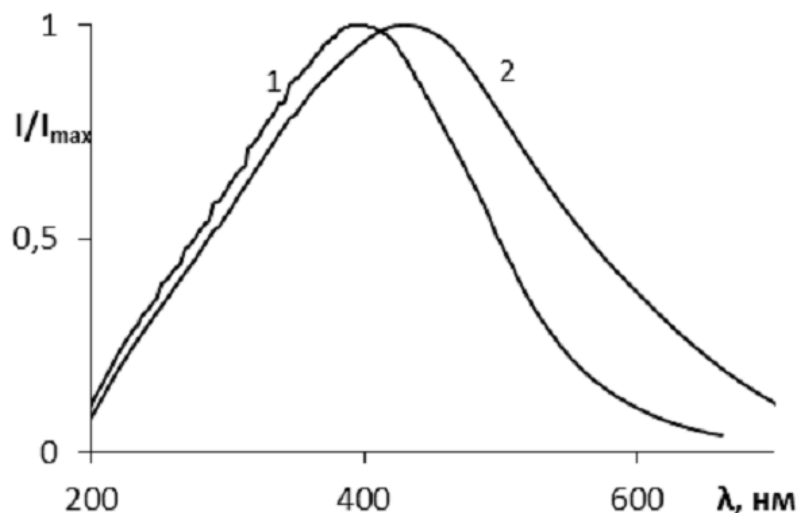


Рисунок 2.21 – Нормовані спектри фотокатодів ФЕП-140 (1) та ФЕП-135 (2)

### РОЗДІЛ 3

## ВОЛЬТАМПЕРНІ ТА ЕХЛ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ З АЛМАЗОПОДІБНИМ ПОКРИТТЯМ

У розділі наведено результати досліджень процесів протікання струму та генерації ЕХЛ на міжфазній межі розчин електроліту – електрод, модифікований електропровідними легованими алмазоподібними плівками.

Основні обмеження багатьох електрохімічних та ЕХЛ аналітичних методів у воді зумовлені властивостями традиційних електродних матеріалів, а саме вузьким діапазоном робочих потенціалів, високим ємнісним та адсорбційним струмами, нестабільною поведінкою під час електролізу. Згадані обмеження значно ускладнюють процедуру аналізу або навіть роблять аналіз неможливим. Як можливе вирішення зазначених проблем слід розглянути виготовлення електродів із використанням нових матеріалів або модифікацію поверхні електрода відповідними наноструктурованими плівками. Технологія осадження провідних алмазоподібних вуглецевих плівок, легованих азотом, дає можливість створювати такі плівки на поверхні електрода і, таким чином, успішно вирішувати проблеми водного аналізу.

Відомо, що алмазний матеріал є електричним ізолятором на противагу модифікаціям провідного вуглецю – графіту та графену. Провідність наноалмазного матеріалу може бути досягнута введенням елементів з третьої або п'ятої груп періодичної системи в кристалічну решітку алмазу, наприклад, леговані бором алмазоподібні вуглецеві плівки (АПП) [298,299]. Але бор є досить токсичним елементом, і електроди з бором мають бути перероблені з особливими запобіжними заходами після використання. Азот – це найбільш екологічно безпечна добавка для АПП, враховуючи процес її виготовлення, застосування та переробки [300]. Однак використання азоту для легування АПП призводить до проблем, пов'язаних із труднощами внесення азоту в кристалічну структуру алмазу. На відміну від легування кристалічного алмазу бором, коли при великих дозах він стає напівметалевим матеріалом із



структурою алмазу, можливість легування АПП азотом без впливу на кристалічну структуру алмазу обмежена [301]. Введення азоту в АПП призводить до ряду ефектів [302, 303]. При низьких концентраціях азот полегшує групування центрів  $sp^2$ -фази у кластери. Далі в ході концентрації вище 10% азот викликає утворення нових центрів  $sp^2$ -фази. Водночас вміст  $sp^3$ -фази в АПП значно зменшується. Нарешті, азот утворює нелегуючі (компенсовані) центри в результаті різноманітності його конфігураційного зв'язку з вуглецевою матрицею. Зі збільшенням вмісту азоту в покритті питомий опір останнього поступово зменшується.

Алмаз має виключно високу хімічну стійкість, стабільність електрохімічних властивостей, широке вікно доступних потенціалів у водних середовищах (вікно ідеальної поляризації) при вкрай низькій величині фонового струму. За сукупністю цих показників він перевершує такі матеріали, як золото, платина, скловуглець й інші електродні матеріали, що широко застосовуються в електрохімії [304]. Розвиток методів отримання легованих електропровідних алмазних матеріалів, особливо методів газофазного хімічного синтезу алмаза (методів CVD) у вигляді покриттів площею в десятки квадратних сантиметрів, відкрило можливість практичного використання унікальних властивостей алмазу як електродний матеріал в різних областях [305].

В цей час при отриманні електропровідних алмазних покриттів широко використовується метод CVD синтезу легованих азотом алмазних покриттів у наноструктурному стані. Електропровідність в таких матеріалах обумовлена провідністю, насамперед, меж зерен, яка залежить від ступеня легування азотом [306]. У загальному випадку, властивості таких покриттів залежатимуть від структури покриттів і ступеня легування азотом, тобто від умов синтезу та способу реалізації методу синтезу. Тому, з одного боку, є можливість отримувати покриття з дуже широким спектром властивостей, з іншого – ускладнюється порівняння і трактування результатів досліджень покриттів, отриманих різними авторами і різними способами. Це стосується,

зокрема, і результатів дослідження електрохімічних властивостей таких покриттів.

Найбільш поширеним методом синтезу алмазних покриттів і, в тому числі, легованих азотом наноструктурних покриттів, є метод синтезу в плазмі НВЧ розряду. Відповідно, більшість результатів з електрохімічних властивостей легованих азотом наноструктурних покриттів отримано під час дослідження покриттів, синтезованих саме таким методом. У роботах [307, 308] показано, що формування наноструктурних алмазних покриттів при синтезі в плазмі тліючого розряду в схрещених  $E / H$  полях відбувається при концентраційних співвідношеннях компонент газової фази значно відрізняються порівняно зі складом у разі синтезу в плазмі НВЧ розряду. Крім цього, обладнання для синтезу алмазних покриттів у плазмі тліючого розряду значно простіше порівняно з обладнанням, в якому використовується СВЧ розряд. Останнє важливо, якщо розглядати перспективи практичного використання методу для отримання електродів на основі алмазних покриттів.

Тому становить інтерес провести дослідження, метою яких було визначення електрохімічних та ЕХЛ характеристик легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів, отриманих у плазмі тліючого розряду, і впливу на них структури і величини питомої провідності, а також умов отримання покриттів.

Формування наноструктурних алмазних покриттів проводилось на обладнанні Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут", Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій НАН України в рамках спільного проекту Українського науково-технологічного центру. Основні характеристики обладнання для нанесення плівок наведені в роботі [307].

### 3.1 Наноструктуровані алмазні плівки на молібденових підкладках

Одним типом електродів, що модифікувались, були наноструктурні алмазні електроди, що леговані азотом та отримані методом газозфазного хімічного синтезу на молібденових підкладках.

Як підклади під час отримання алмазних покриттів використовувалися пластинки з молібдену розмірами  $7 \times 7$  мм і товщиною 0.4 мм (рис. 3.1). Перед нанесенням покриття поверхня підкладок оброблялася порошком ультрадисперсного алмазу з метою створення на поверхні підкладок первинних центрів кристалізації алмазної фази.

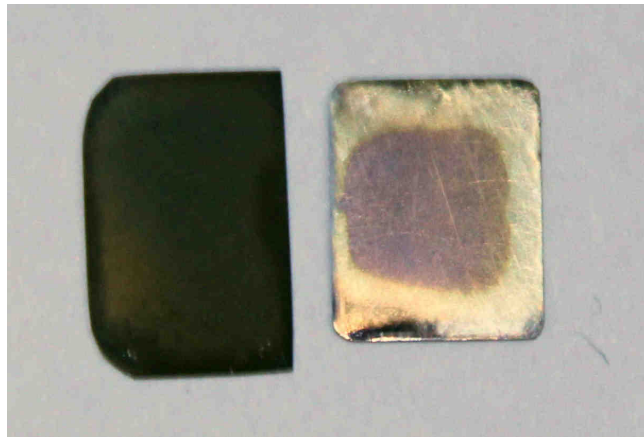


Рисунок 3.1 – Фотографія модифікованого алмазом електрода (ліворуч) і молібденової підкладки (праворуч)

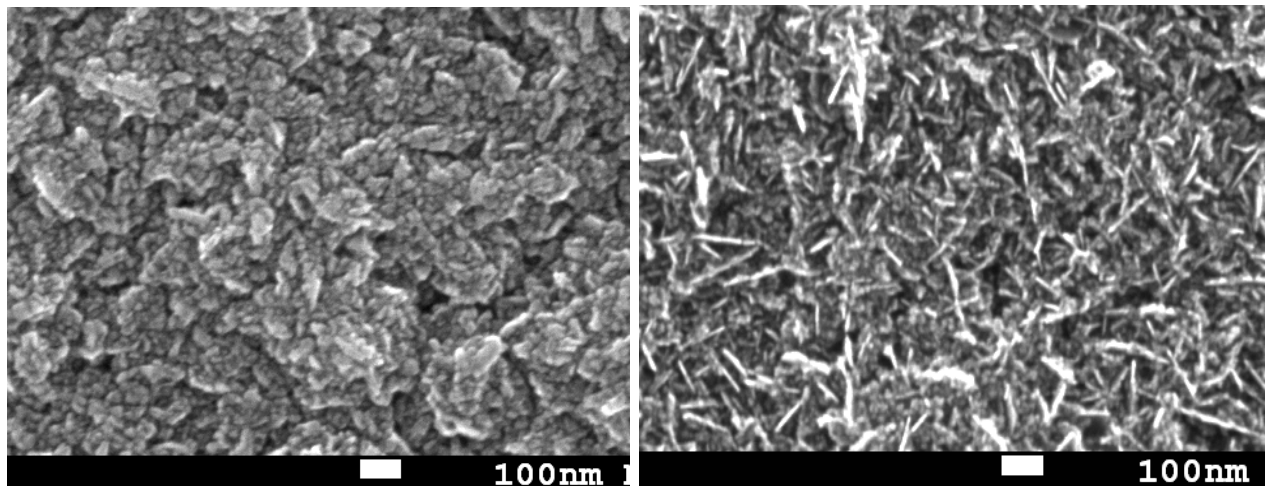
Синтез легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів здійснювали з газової фази з вмістом аргону 60% – 65%, азоту 19% – 25% і метану від 1,8% до 2,1% при загальному тиску  $8 \times 10^3$  Па. Зміна складу газової фази в зазначених межах у ході синтезу наноструктурних легованих азотом алмазних покриттів, а також температури їхнього синтезу, як показано в роботах [309], дозволяло отримувати покриття з різною структурою і величиною питомої електричного опору в діапазоні від одиниць Ом  $\times$  см до  $10^5$  Ом  $\times$  см. В таблиці 3.1 наведено дані з характеристиками отриманих зразків, які досліджувалися в даній роботі.

Таблиця 3.1 – Характеристики зразків

№ зразка	Склад газової фази Ar/H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Температура підкладки, °К	Товщина, мкм	Питомий опір, Ом×см
1	60/18,9/19/2,1	1185	4,7	$2,8 \times 10^4$
2	60/19,2/19/1,8	1270	5,8	$8 \times 10^2$
3	65/14,2/19/1,8	1195	6,3	$2 \times 10^1$
4	65/14,2/19/1,8	1160	5,4	$1,3 \times 10^3$
5	65/7,9/25/2,1	1160	6,9	0,9

Час осадження покриттів вибирався з умови досягнення ними товщини не менше 4 мкм. Як показали попередні дослідження структури цих алмазних покриттів, при такій товщині вони не мають наскрізних отворів, що виключає залучення підкладки в електрохімічні процеси і її вплив на електрохімічні властивості покриття.

На рис. 3.2 наведена структура поверхні алмазних покриттів, отриманих в різних умовах.



а

б

Рисунок 3.2 – Скануюча електронна мікроскопія поверхні алмазних покриттів, отриманих в різних умовах: а) зразок №1; б) зразок №5

Як показали дослідження, область потенціалів ідеальної поляризації і електрохімічна активність легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів, отриманих у різних умовах, помітно відрізняється. Аналіз отриманих результатів показав, що ці відмінності важко співвіднести зі зміною концентрації азоту в складі газової фази або будь-якого іншого її компонента в ході синтезу алмазних покриттів. Більш явно простежувався зв'язок між змінами величини робочого вікна потенціалів і величиною питомого опору досліджених покриттів. Максимальні значення величини вікна потенціалів (близько 4В) (див. рис. 3.3) мають покриття з питомим електричним опором на рівні  $(10^4 - 10^5)$  Ом $\times$ см.

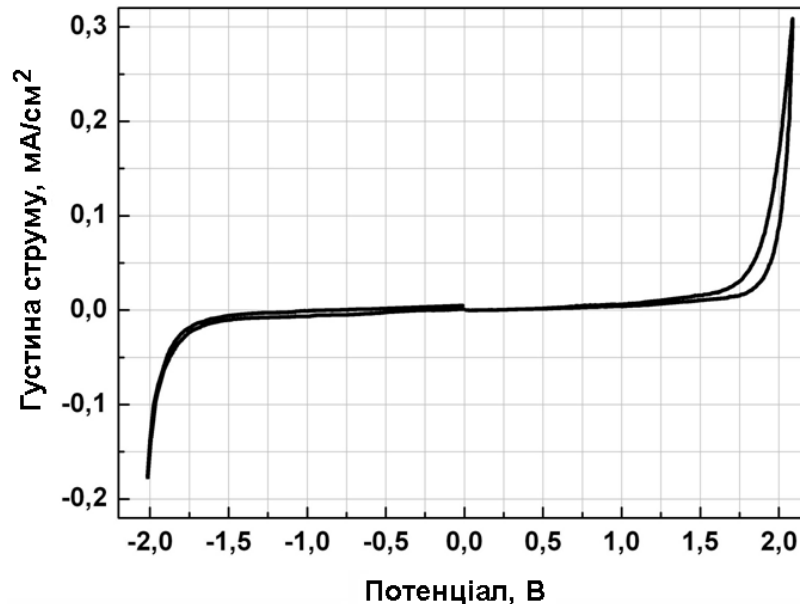


Рисунок 3.3 – Фонова циклічна вольтамперограма у водному середовищі на алмазному електроді (зразок № 1). Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с

Зі зменшенням величини питомого опору діамантових покриттів робоче вікно потенціалів також зменшувалася до величини близько 3В для покриттів з опором на рівні  $10^3$  Ом  $\times$  см і менше. На рисунку 3.4 наведено фонову вольтамперограму зразка, що має питомий опір на рівні 20 Ом $\times$ см (зразок № 3). Для порівняння на рисунку також наведено фонову вольтамперограму для скловуглецевого електрода. Для даного зразка робоче вікно потенціалів

лежить в діапазоні від  $-1.65\text{ В}$  –  $1.45\text{ В}$  і становить величину  $3.1\text{ В}$ . Межі вікна визначені при рівні фонового струму  $0.1\text{ мА/см}^2$ , що приблизно відповідає величині піка струму окислення дослідженої редокс пари при концентрації  $1\text{ мМ}$  та швидкості розгортки потенціалу  $100\text{ мВ/с}$ .

Найбільший інтерес до алмазних електродів для електрохімічного аналізу пов'язаний з низьким рівнем ємнісного струму порівняно з іншими електродними матеріалами, що дозволяє істотно знизити межу виявлення аналітів. Як видно з вольтамперограм, на рис. 3.4 величина струму перезаряду ємності подвійного електричного шару на електроді зі скловуглецю істотно перевищує таку для легованого азотом алмазного покриття. Середня величина ємнісного струму в області потенціалів близько нуля становить для скловуглецю близько  $76\text{ мкА/см}^2$ , а для алмазу  $5.3\text{ мкА/см}^2$ , тобто приблизно в 14 разів нижче.

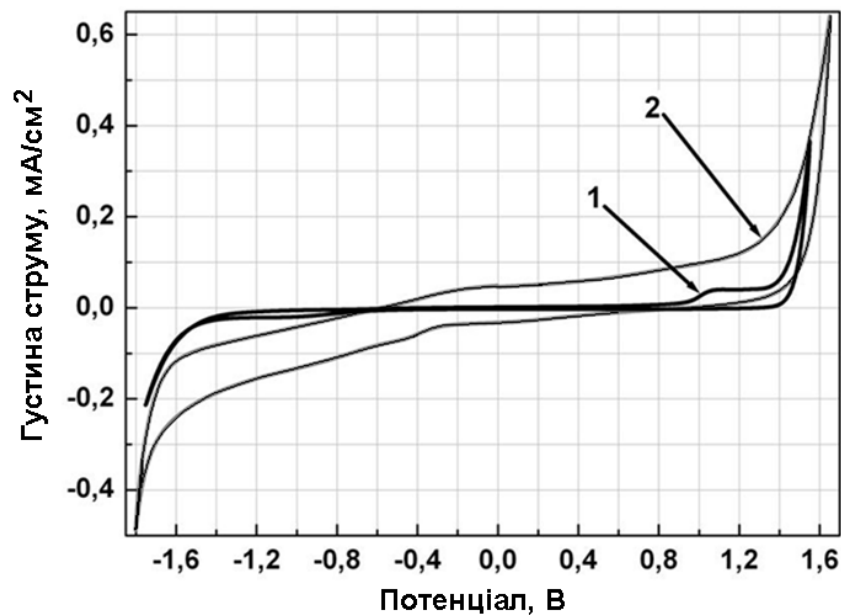


Рисунок 3.4 – Фонові циклічні вольтамперограми у водному середовищі на діамантовому (1) (зразок № 3) і скловуглецевому (2) електродах,  $V = 100\text{ мВ/с}$

Дослідження електрохімічної активності легованих азотом наноструктурних покриттів з питомим електричним опором більше  $10^4\text{ Ом} \times \text{см}$

показали, що такі зразки проявляють вкрай низьку електрохімічну активність, спостерігається істотне розширення хвиль редокс процесу і сильне відносне зміщення потенціалів піку прямої та зворотної хвиль на величину близько 1.4 В (див. рис. 3.5).

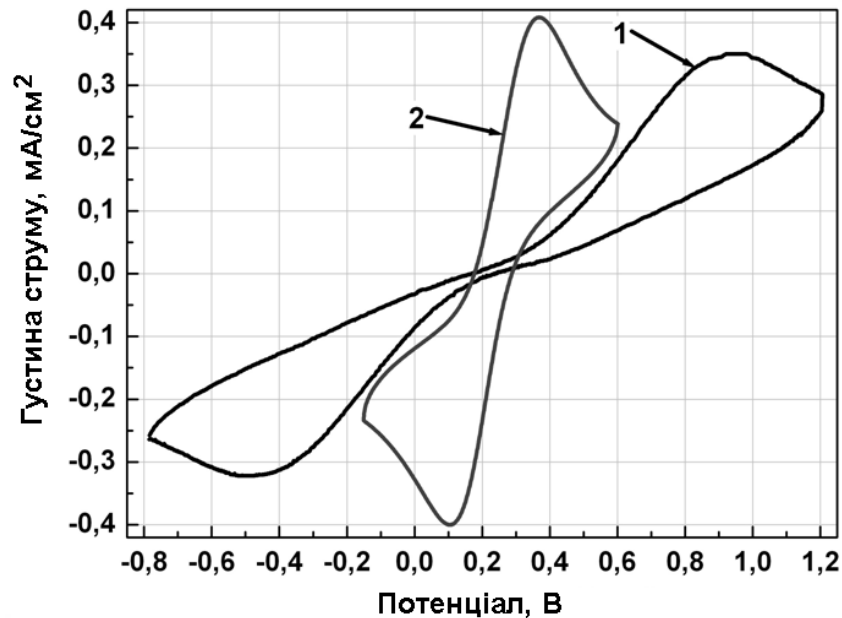


Рисунок 3.5 – Циклічні вольтамперограми водного розчину 1 мМ  $K_3Fe(CN)_6$  + 1 мМ  $K_4Fe(CN)_6$  на алмазному (1) (зразок № 1) і скловуглецевому (2) електродах. Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с

Зі зменшенням питомого опору алмазного покриття на вольтамперограмах зменшується різниця потенціалів між піками струму прямої і зворотної хвилі редокс процесу.

Дослідження зразків, що мають питомий опір на рівні  $10^3$  і менше, показують, що на електрохімічні властивості отриманих діамантових плівок істотно впливає температура підкладки, на яку відбувається осадження. На рисунку 3.6 наведено циклічні вольтамперограми редокс пари на алмазних електродах № 2, № 3 та № 4 за швидкістю розгортки потенціалу 10 мВ / с, які виходили при однаковому складі газової суміші, але при різній температурі підкладки (1270 ° К, 1195 ° К і 1160 ° К відповідно). Як видно з рисунка, з пониженням температури підкладки спостерігається зниження струмів піку

окислення і відновлення редокс пари. При цьому збільшується зсув потенціалів між прямою і зворотною хвилею, і спостерігається збільшення несиметричності редокс процесу. Несиметричність полягає в непропорційному зменшенні піку хвилі відновлення порівняно з хвилею окислення. Для наведених зразків це співвідношення становить: № 2 – 1.15, № 3 – 1.43, № 4 – 1,48. Для порівняння, на зразку зі скловуглецю те ж співвідношення становить 1.11. Це може вказувати на сповільненість перенесення електрона з поверхні модифікованих алмазом зразків на його акцептор у розчині порівняно зі зворотним процесом, тобто має місце наявність вентильного ефекту, властивого напівпровідниковим електродам.

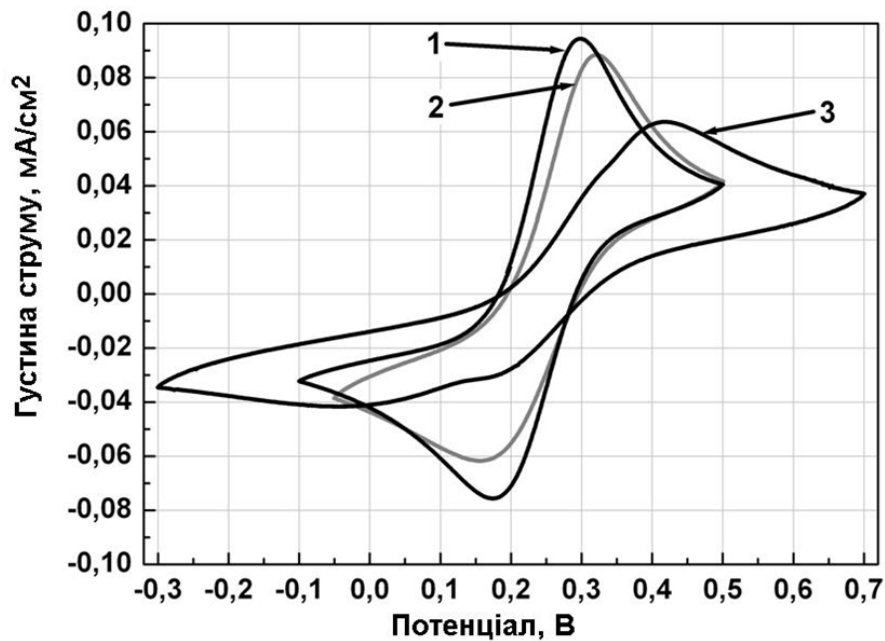


Рисунок 3.6 – Циклічні вольтамперограми редокс пари  $1\text{ мМ } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ мМ } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  на алмазних електродах: 1 – зразок № 2; 2 – зразок № 3; 3 – зразок № 4.  $v = 10\text{ мВ/с}$

Подальше зростання несиметрії редокс процесів для досліджуваної електроактивної сполуки на діамантових електродах спостерігається зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу робочого електрода до  $100\text{ мВ/с}$  (рис. 3.7). Видно, що ступінь несиметрії зі збільшенням швидкості сканування



сильніше зростає для електрода, який спочатку мав гіршу електрохімічну активність (зразок № 3, рис. 3.7,б). Так, для зразка № 2 співвідношення струму піків змінюється з 1.15 до 1.45, водночас як для зразка № 3 з 1.43 до 2.04. Для порівняння, на електроді з скловуглецю збільшення асиметрії редокс процесу пари  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  відбувається з величини 1.11 зі швидкістю 10 мВ/с до величини 1.22 зі швидкістю 100 мВ/с.

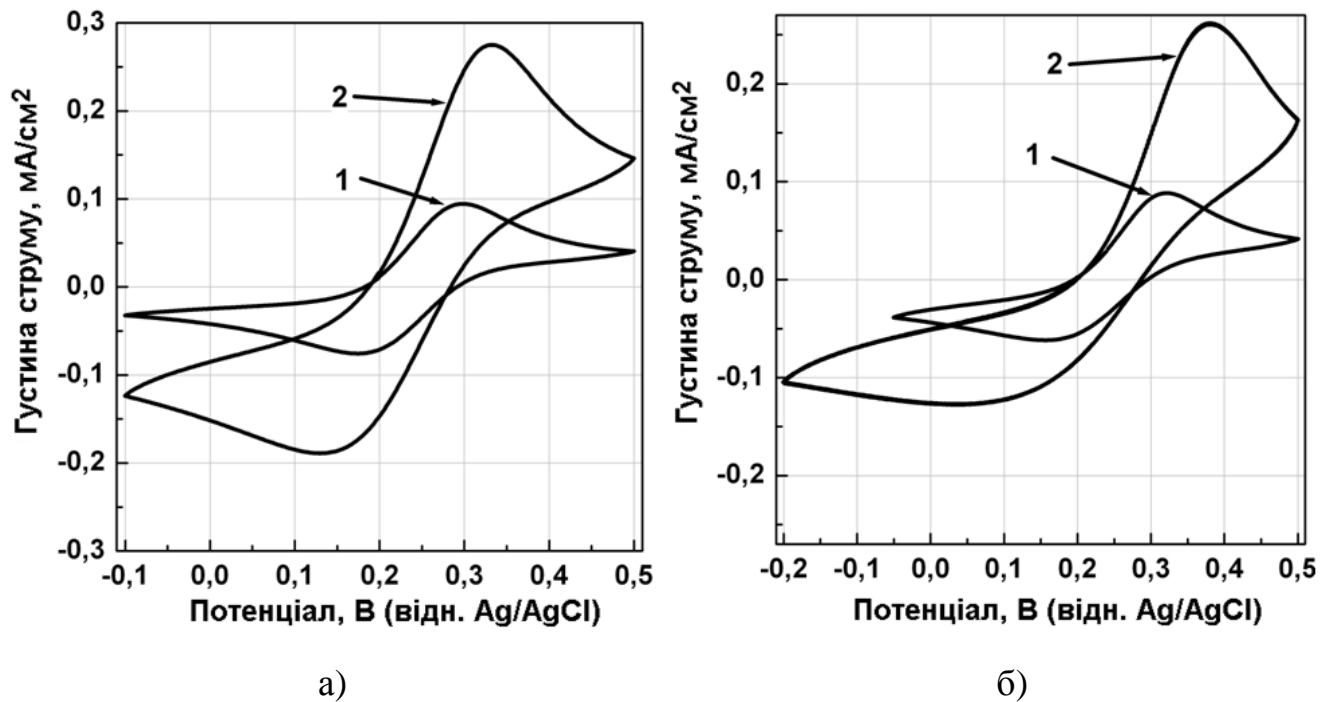


Рисунок 3.7 – Циклічні вольтамперограми водного розчину редокс пари  $1\text{ мМ } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ мМ } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  на діамантових електродах № 2 (а) і № 3 (б) зі швидкостями розгортки потенціалу 10 мВ/с (1) і 100 мВ/с (2)

Під час проведення електрохімічних досліджень отриманих зразків було виявлено, що на електрохімічну активність деяких з них позитивний вплив має сканування потенціалу електрода в широких межах у розчині фонового електроліту. На рисунку 3.8 наведено циклічні вольтамперограми редокс активної сполуки  $1\text{ мМ } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ мМ } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  для алмазного електрода, що має низьку електрохімічну активність (зразок № 5), відразу після приміщення в комірку (1), а також після першого циклу сканування потенціалу електрода в діапазоні від  $-1,0\text{ В}$  до  $1\text{ В}$  (2) і після трьох циклів

сканування потенціалу електрода в діапазоні від -1.5 В до +1.5 В (3). При цьому спостерігається істотне поліпшення протікання редокс процесів, поява виразних хвиль окислення і відновлення, а також зближення потенціалів піків окислення і відновлення досліджуваної редокс пари.

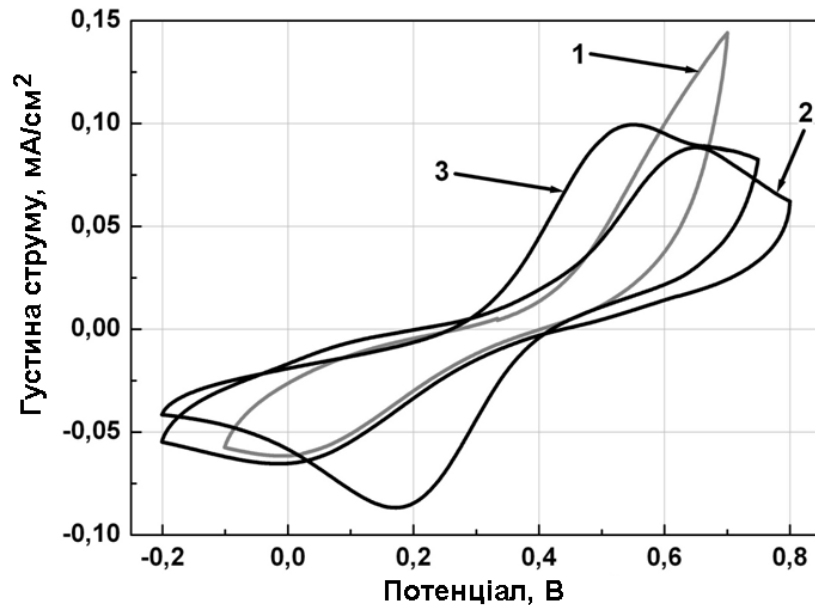


Рисунок 3.8 – Циклічні вольтамперограми водного розчину 1 мМ  $K_3Fe(CN)_6$  + 1 мМ  $K_4Fe(CN)_6$  на алмазному електроді № 5 зі швидкістю розгортки потенціалу 10 мВ/с; 1 – перший цикл; 2 – після одного циклу в діапазоні -1 ÷ 1 В; 3 – після 3-х циклів у діапазоні -1.5 ÷ +1.5 В

Незважаючи на гарні фізико-хімічні характеристики алмазних електродів на молібденових підкладках, існує основний недолік таких структур. Сам по собі молібден є абсолютно нестабільним електродом для анодної області потенціалів і піддається анодному розчиненню. Тому модифіковані алмазом електроди мають бути абсолютно позбавленими наскрізних пор, що досить важко досягти на практиці. Цей фактор суттєво обмежує практичні можливості аналітичного застосування модифікованих легуваним алмазом молібденових електродів. У цьому аспекті є перспективи використання інших металевих підкладок, що мають схильність до пасивації поверхні у водному середовищі міцними та щільними оксидними плівками.

### 3.2 Алмазоподібні плівки на скловуглецевих підкладках

Іншим типом модифікованих електродів, що досліджувались, були зразки легованих азотом алмазоподібних плівок (АПП), що наносили на підкладки зі скловуглецю (СВ). Перед осадженням пластини СВ розміром  $20 \times 15 \times 3$  мм шліфували до дзеркальної якості за допомогою алмазної пасти. Покриття наносили з використанням умов, що забезпечують найменший питомий опір  $(0,5-2) \times 10^4$  Ом $\times$ см (див. рис. 3.9).

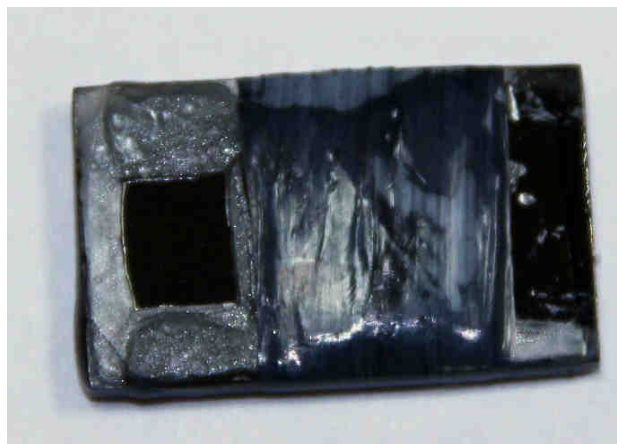


Рисунок 3.9 – Фотографія модифікованого алмазом скловуглецевого електрода. Робоча ділянка (прямокутна область зліва) виділена шляхом маскування інших частей підкладки парафіном

Електрохімічні та ЕХЛ властивості модифікованих АПП електродів, а також можливість їхнього використання для аналізу були вивчені методом циклічної вольтамперометрії на програмно-апаратному комплексі «ЕЛА-3d». Експерименти проводились у триелектродній прямокутній спектроскопічній кварцовій комірці на 10 мл із використанням плоских робочих електродів (чисті та модифіковані АПП СВ пластини та робочі електроди з Pt фольги (робоча площа  $50 \text{ мм}^2$ ), допоміжний електрод з Pt фольги (площа  $500 \text{ мм}^2$ ). Для оцінки електрохімічної активності отриманих АПП покриттів використовувалася та ж редокс система  $1 \text{ мМ } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ мМ } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

АСМ-дослідження електродів підтверджує нанокристалічну структуру АПП. Для всіх зразків електродів було виявлено дуже низьку шорсткість та відсутність значних змін у структурі поверхні електрода після електрохімічних експериментів (рис. 3.10).

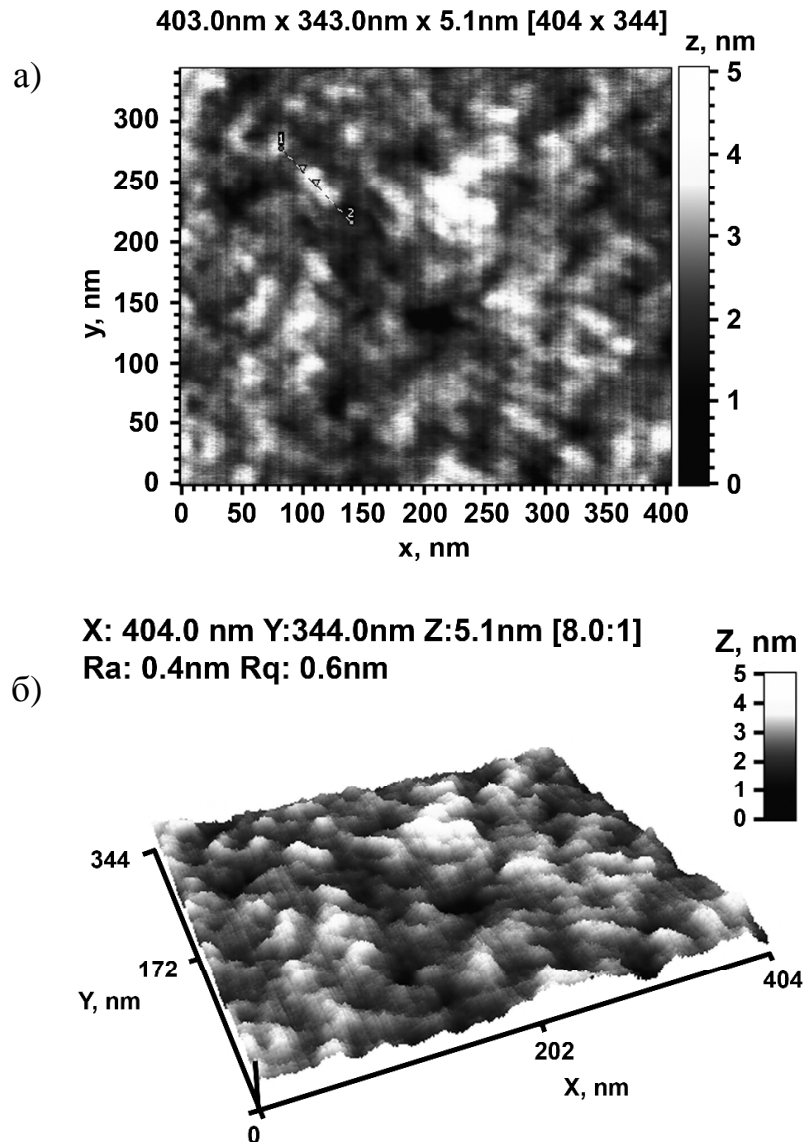


Рисунок 3.10 – Топографія АПП електрода: а) 2D-карта, б) 3D-карта.

АСМ сканування проводилось в контактному режимі за допомогою зондів DP17-HiResC (Micromash Co.)

Досліджений АПП матеріал демонструє гарні електрохімічні властивості (рис. 3.11). Фарадеївський струм оборотної одноелектронної редокс пари  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  близький до струму на СВ електродах.

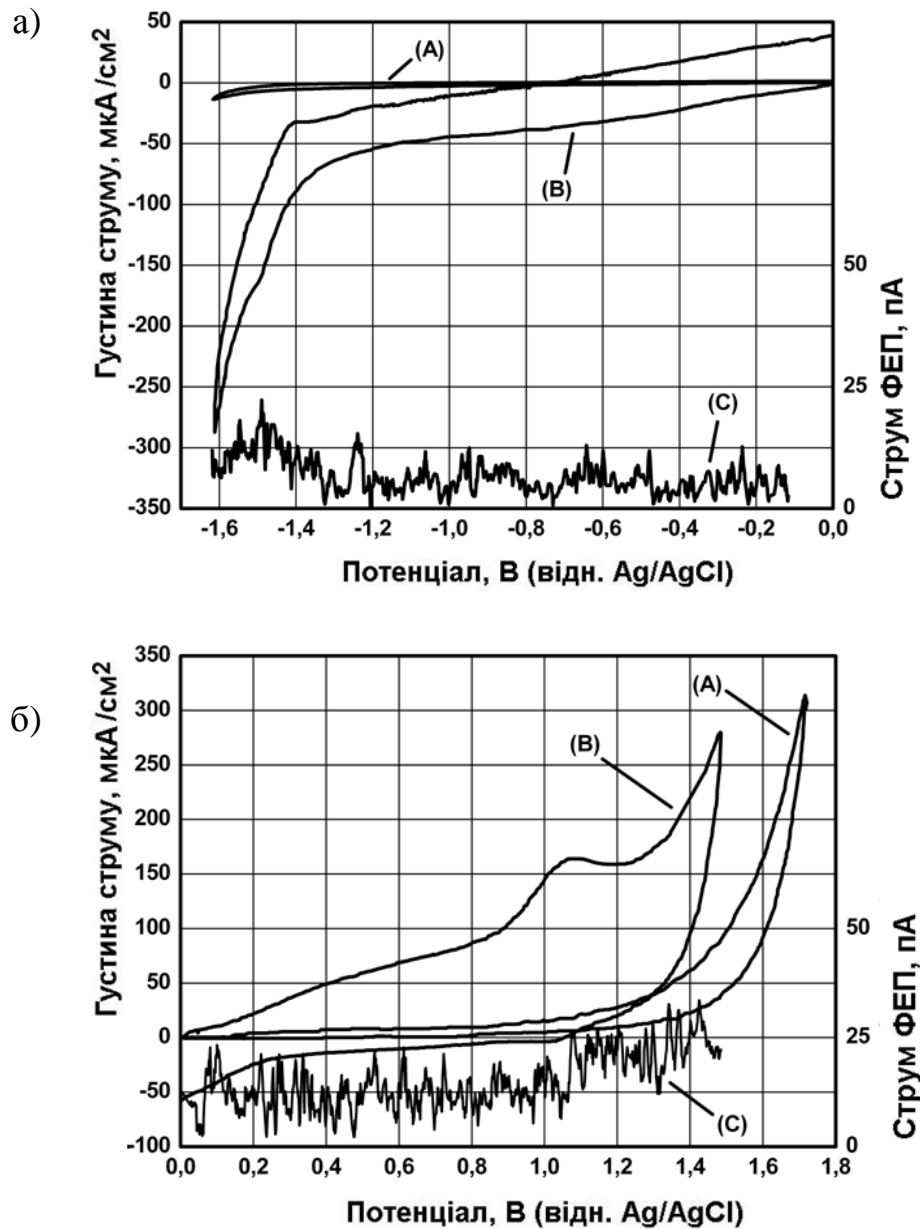


Рис.3.11 – Вольтамперні характеристики (криві А та В) та відповідне випромінювання ЕХЛ (криві С) модельних систем: криві А –  $\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{M LiClO}_4$ , криві В, С – такі ж, як А з  $0,04 \text{ mM Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  на електроді, модифікованому АПП: а) катодний діапазон, б) анодний діапазон,  $V=100 \text{ мВ/с}$

Різниця між потенціалами прямого та зворотного окислювально-відновних піків у циклічній вольтамперометрії становить близько 99 мВ зі швидкістю розгортки потенціалу 100 мВ/с. Водночас АПП електродний матеріал демонструє істотно менший нефарадеївський струм, а також більший

потенціал розкладання води, що дозволяє розширити діапазон робочого потенціалу (криві А на рис. 3.11, а, б).

Результати показують, що ці електроди мають діапазон робочого потенціалу  $-1,45 \div 1,4$  В відносно насиченого електрода порівняння Ag/AgCl та фоновий ємнісний та адсорбційний струми набагато нижчі, ніж у електродів зі СВ.

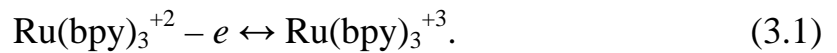
Найважливішою відмінністю електродів, покритих АПП, від традиційних металевих або напівпровідникових є можливість отримання ЕХЛ у водних розчинах значно ширшої номенклатури водорозчинних люмінесцентних речовин без використання додаткових сполук у розчині – так званих співреагентів. ЕХЛ властивості модифікованих АПП електродів досліджувалися з користанном люмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

### 3.2.1 Радикал-рекомбінаційна ЕХЛ у водному розчині люмінофору

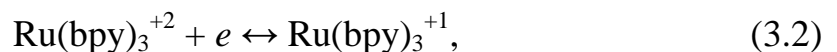
Дослідження ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  були предметом численних досліджень з 1966 р. [77, 79, 82, 83, 104, 105, 311, 312]. До сьогоднішнього дня практично не було інформації про ЕХЛ біпіридину рутенію у воді без додавання відновника (співреагенту). Фонова ЕХЛ у водних розчинах була зареєстрована багатьма дослідниками і була пов'язана з відновленням електрогенерованого  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  іонами  $\text{OH}^-$  з випромінюванням світла, а не з анігіляцією  $1+$  та  $3+$  іонів комплексу рутенію. Це припущення ґрунтується здебільшого на результатах Барда та Рубінштейна [79]. Вони зазначали, що навіть на СВ електроді, де електрохімічне утворення іона  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{1+}$  у воді може відбуватися через суттєве перенапруження виділення водню, ЕХЛ водних розчинів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  неможливе без додавання щонайменше 20% ацетонітрилу. Перше спостереження класичної анігіляційної ЕХЛ комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у воді було зроблено в роботі Г.К. Фіаккабріно [313]. Вони використовували ЕХЛ комірку з зустрічноштирьовою гребінкою СВ мікросмугових електродів.

Унікальні властивості розроблених модифікованих ДПП електродів дозволяють очікувати спостереження класичної рекомбінаційної ЕХЛ у воді

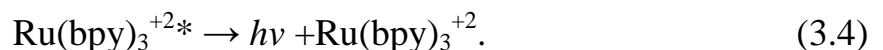
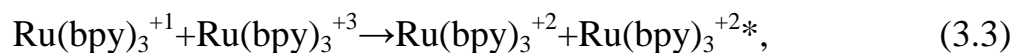
між іонами  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$  та  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$ . Циклічні вольтамперограми відновлення та окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  у водному розчині на модифікованому СВ електроді з АПП, показані на рис. 3.11. На фоні струму розкладання води добре видно хвилі окислення при +1,1 В та відновлення при -1,45 В. Наявність відповідних піків струмів окислення та відновлення в анодній області свідчить про оборотність процесу окислення (1) та достатньо високий час життя окисленої 3+ форми рутенієвого комплексу. Подібні процеси спостерігаються і на СВ електродах, але вони супроводжуються набагато вищими адсорбційними та емнісними струмами.



Процес відновлення рутенієвого комплексу (2), показаний на рис. 3.11,а, є набагато цікавішим, і супроводжується розкладанням розчину електроліту, що перешкоджає його спостереженню. Наявність зворотного піку на циклічній вольтамперограмі вказує на досить високий час життя відновленої форми комплексу рутенію. Слабка емісія ЕХЛ під час цього процесу також вказує на значну стабільність відновленої форми  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$ .



Можливість електрогенерації достатньої кількості 1+ і 3+ іонів рутенієвого комплексу у водному розчині дозволяє очікувати випромінювання класичної рекомбінації ЕХЛ за схемами (3) і (4).



Циклічні вольтамперограми водного розчину  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  з потенціалами реверсу, що дозволяють протікання процесів (1) та (2) на модифікованому АПП СВ електроді, показані на рис. 3.12. ЕХЛ емісія під час

послідовності циклів окислення та відновлення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , очевидно, виникає за схемами (3) та (4).

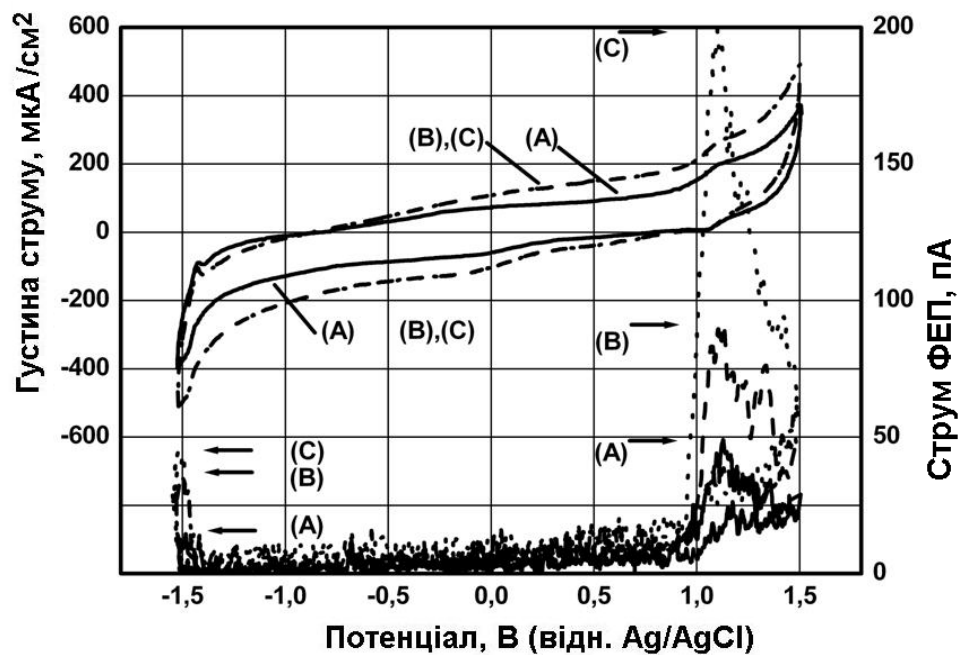


Рисунок 3.12 – Вольтамперні характеристики і відповідна емісія ЕХЛ модельної системи ( $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4 + 0,04 \text{ mM Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ) на АПП модифікованому електроді: потенціали реверсу розгортки є  $-1,52 \text{ V}$  і  $+1,5 \text{ V}$ . Швидкість розгортки потенціалів: А –  $100 \text{ мВ/с}$ ; В –  $200 \text{ мВ/с}$ ; С –  $200 \text{ мВ/с}$  після  $30 \text{ с}$  паузи розгортки потенціалу при  $-1,5 \text{ V}$ . Стрілки вказують на амплітуди катодних та анодних хвиль ЕХЛ

Рисунок 3.12 (крива В) показує, що збільшення швидкості сканування до  $200 \text{ мВ/с}$  призводить до набагато більш високого зростання інтенсивності ЕХЛ, ніж відповідне зростання фарадеєвського струму. Це вказує на обмеження з боку часу життя електрогенерованих радикальних іонів комплексу рутнію у водному середовищі.

Результати експериментів з призупиненням розгортки потенціалу при потенціалах відповідних піків струму (для накопичення відповідних радикальних іонів рутенієвого комплексу в зоні поблизу електродів) та подальшої розгортки потенціалу показано на рис.3.12 (крива С). Вони також



доводять класичну рекомбінаційну природу емісії ЕХЛ. Коли розгортка потенціалу призупинена при потенціалі відновлення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , інтенсивність ЕХЛ, що спостерігається під час подальшого окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , збільшується пропорційно до тривалості паузи. Це вказує на тривалий час життя іонів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{1+}$  у водному середовищі, що дозволяє їхню анігіляцію з іонами  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$ , електрогенерованим під час анодної фази з відповідною емісією ЕХЛ. Водночас, призупинення потенційної розгортки під час окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  призводить до практичної відсутності збільшення інтенсивності ЕХЛ під час фази відновлення. Це вказує на те, що більша частина електрогенерованих іонів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  розкладається до наступної фази відновлення. Причиною розпаду може бути реакція іонів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  з гідроксильними радикалами, як відомо з досліджень Рубінштейна і Барда [79].

Таким чином асиметрія емісії ЕХЛ при різних фазах електролізу обумовлена по суті різним часом життя окисленого та відновленого радикальних іонів рутенієвого комплексу у водному розчині –  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  має набагато довший час життя, ніж  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ .

На основі отриманих експериментальних даних можна стверджувати про можливість отримання рекомбінаційної ЕХЛ біпіридилного комплексу рутенію у водному середовищі з використанням АПП електродного матеріалу. Враховуючи досить короткий час життя  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , доцільно використовувати ЕХЛ збудження короткими прямокутними імпульсами напруги, щоб посилити інтенсивність ЕХЛ за наведеною схемою до рівня, придатного для вирішення аналітичних задач.

### 3.2.2 ЕХЛ зі співреагентами на АПП електродах

ЕХЛ система  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /трипропіламін (ТПА) є однією з найбільш широко вивчених для різних біохімічних аналітичних задач [84,125, 314]. Ця система використовувалася як добре вивчена тестова система для характеристики аналітичних властивостей АПП модифікованих електродів.

Порівняння електрохімічних та ЕХЛ властивостей вибраної модельної системи без співреагенту показано на рис.3.13,а. ЕХЛ комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  виникає при одному тому ж потенціалі на СВ (крива С, рис. 3.13,а) та АПП (крива D, рис. 3.13,а) електродах, що вказує на ідентичність процесів електроокислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  на обох електродних матеріалах. Слабкий фоновий ЕХЛ сигнал на АПП та СВ електродах (рис.3.13,а) зазвичай належить до світлового випромінювання окисленої форми  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  за допомогою реакції з іонами  $\text{OH}^-$  [79, 313]. Більш низьку інтенсивність ЕХЛ на електроді з АПП покриттям (крива В, рис. 3.13,а), ніж на чистому СВ (крива А, рис. 3.13,а), можна пояснити вищим гасінням ЕХЛ у випадку АПП електрода.

Емісія ЕХЛ стає ефективною лише на відстані від поверхні електродів, що потребує дифузійного переносу ЕХЛ реагентів, генерованих на електроді. Оскільки окислення  $\text{OH}^-$  іонів на СВ електроді виникає до окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , їхня концентрація поблизу електрода під час початку окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  є низькою. Отже, щоб реагувати з  $\text{OH}^-$  іонами, окисленій формі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  доводиться дифундувати у розчин від електрода. При зворотному скануванні потенціалу виникає тривала емісія ЕХЛ, яка не зникає при потенціалі електродів нижче, ніж йде окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (крива А, рис. 3.13,а).

На АПП електроді окислення іонів  $\text{OH}^-$  істотно пригнічене, так що у поверхні електрода присутня набагато більш висока концентрація  $\text{OH}^-$ , коли починається окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Таким чином, ЕХЛ реакція між  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  та  $\text{OH}^-$  виникає негайно поблизу електрода, а збуджені молекули  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  гасяться електропровідною поверхнею АПП, що забезпечує нижчу загальну емісію ЕХЛ. Відгук ЕХЛ має той же характер для прямого і зворотного сканування потенціалу без будь-якого помітного піка (крива В, рис. 3.13,а).

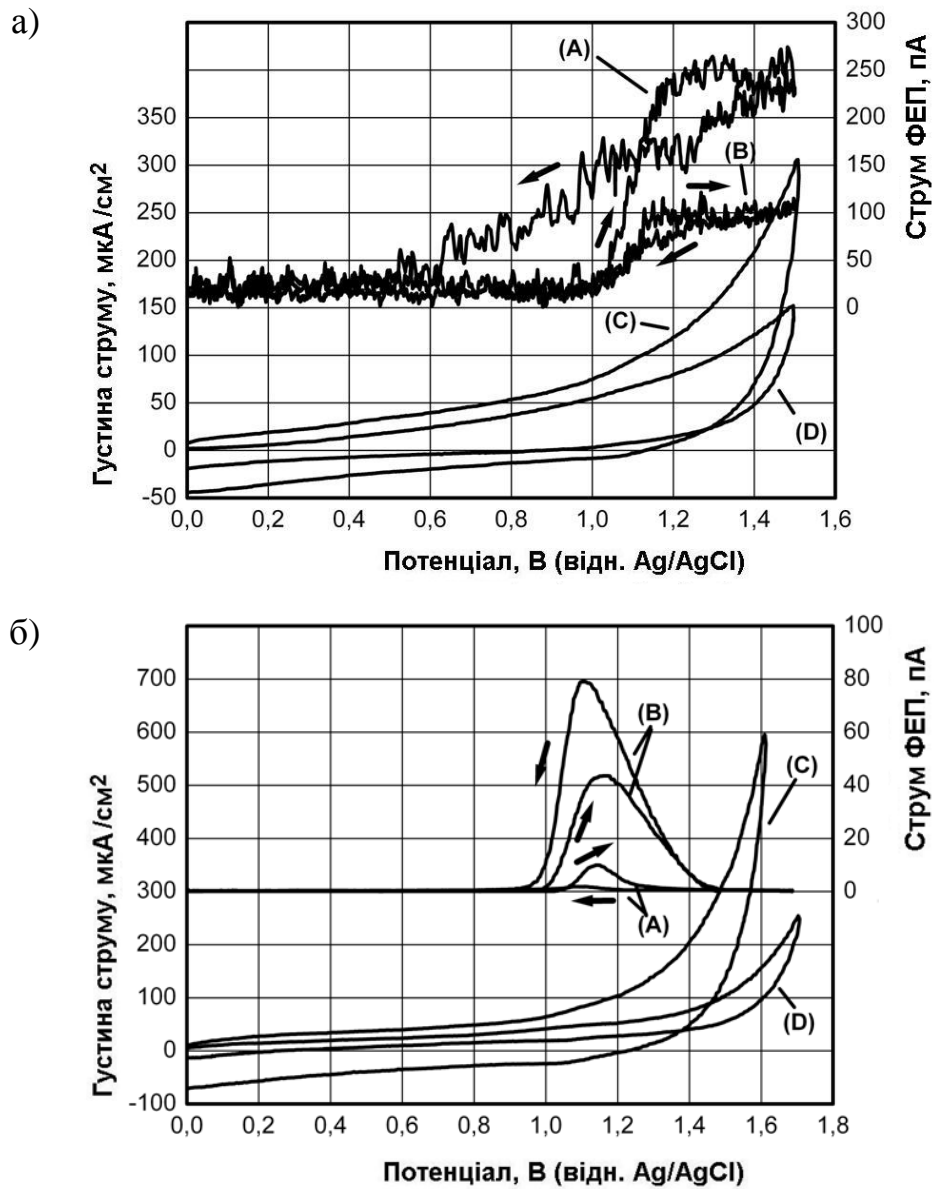


Рисунок 3.13 – Порівняння ЕХЛ та електрохімічних характеристик системи  $\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M LiClO}_4 + 0.1\text{mM Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ : а) без ТПА, б) у присутності 1 мМ ТПА. (А) – емісія ЕХЛ на СВ, (Б) – емісія ЕХЛ на АПП, (С) – Електрохімічний відгук на СВ, (D) – Електрохімічний відгук на АПП електродах,  $V = 100 \text{ мВ/с}$

У ЕХЛ експериментах із співреагентом ТПА діапазони сканування потенціалів були обмежені значеннями 1,6 В та 1,7 В, відповідно для СВ та АПП електродів. Це призводить до деякого збільшення максимальної щільності струму на електродах. Однак порівняння вольтамперограм систем зі співреагентом і без нього показує однакові значення щільності струму при однакових потенціалах для одного електродного матеріалу. Жодного

збільшення струму не спостерігається під час додавання співреагенту, оскільки його концентрація в системі досить низька. Також на вольтамперограмах не спостерігається чітких піків через низьку концентрацію редокс активних сполук.

Значно інша поведінка для емісії ЕХЛ спостерігається на досліджуваних електродах. ЕХЛ у присутності співреагенту ТПА набагато вища, ніж без нього, для обох типів електродів, і має суттєво відмінну поведінку. Інтенсивність ЕХЛ на модифікованому АПП електроді більша, ніж на СВ. В обох випадках ЕХЛ відгук при високих потенціалах зменшується до нуля і знову зростає при зворотному скануванні. На СВ електроді інтенсивність ЕХЛ при зворотному скануванні значно нижча, ніж при прямому, але для АПП електрода ЕХЛ набагато вища при зворотному скануванні, ніж при прямому.

Така поведінка ЕХЛ може бути пояснена, якщо припустити наступний механізм ЕХЛ процесу. Важливим кроком у реакції ЕХЛ зі співреагентом ТПА є його депротонування після окислення на електроді (формування  $\text{ТПАН}^+$ ) [125]. Підвищення потенціалу електродів вище певного значення може призвести до гетерогенного окислення  $\text{ОН}^-$ , локального зсуву значення рН до кислотного діапазону та зменшення швидкості депротонування окисленого ТПА. Це призводить до зменшення інтенсивності ЕХЛ, а при деякому потенціалі процес ЕХЛ повністю зупиняється без співреагенту. Але генерація  $\text{ТПАН}^+$  на електроді продовжується при таких високих потенціалах, і цей продукт накопичується поблизу електрода. Отже, коли електродний потенціал зменшується, а локальна концентрація  $\text{ОН}^-$  іонів відновлюється, умови стають сприятливими для депротонування всіх накопичених  $\text{ТПАН}^+$ , які беруть участь у ЕХЛ реакції. Це викликає значне збільшення інтенсивності ЕХЛ, підкреслюючи домінуючий ефект модифікованого АПП електрода, де потенціал окислення  $\text{ОН}^-$  є достатньо високим. Напевно, для СВ електрода умови відновлення для депротонування окисленого  $\text{ТПАН}^+$  виникають при потенціалі, що досить низький для відновлення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при

зворотному скануванні. Отже, в той момент, коли депротонування співреагенту стає можливим на СВ електроді, окислений люмінофор  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  електрохімічно відновлюється до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , і ЕХЛ стає дуже низькою.

Оскільки депротонування поблизу поверхні електрода пов'язано з місцевою зміною рН внаслідок розкладання води під час електролізу, тому має бути кореляція між швидкістю депротонування та матеріалом електрода. Розкладання води ускладнене на АПП електроді порівняно з СВ [298, 315,316], тому зміна депротонування ТПАН + маскується підвищенням електродного потенціалу.

Також електроди АПП характеризуються меншою адсорбцією продукту реакції [124]. Отже, інтенсивність ЕХЛ на АПП модифікованих електродах вища ніж на СВ електродах у реакції зі співреагентом ТПА.

### 3.3 Висновки

Таким чином, дослідження електрохімічних властивостей зразків легованого азотом наноалмазу на молибденовій підкладці показало, що зменшення питомого опору наноструктурних алмазних покриттів підвищує їхню електрохімічну активність і наближає їх до ідеального електродного матеріалу. Також була показана важлива роль температури підкладки, на яку здійснюється осадження алмазної плівки. Кращі з отриманих зразків мають електрохімічну активність, яка не поступається зразкам зі скловуглецю, при цьому величина ємнісних струмів нижча, ніж у скловуглеця більш ніж на порядок, що істотно під час використання електродів для електрохімічного аналізу. З іншого боку, зниження питомого опору алмазних покриттів супроводжується зменшенням робочого вікна потенціалів і його величина є не менш важливою характеристикою для електродного матеріалу. Тому, під час практичного використання легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів як електроди треба враховувати таку залежність характеристик від

величини опору і обирати оптимальний варіант щодо необхідної величини їхнього питомого опору залежно від призначення.

Також у роботі було вивчено алмазний плівковий матеріал, легований азотом, який наносився на скловуглецеві підкладки методом хімічного осадження за допомогою плазми. Було встановлено, що такі електроди, виготовлені в однакових умовах, демонструють однакову морфологію, провідність, електрохімічну та ЕХЛ поведінку. Отримані покриття мають високу відтворюваність, низьку щільність поверхневих дефектів і гарні механічні властивості, що підтверджено методом атомно-силової мікроскопії.

Електрохімічні дослідження модифікованих АПП СВ електродів у водному середовищі підтверджують основну перевагу провідного АПП як електродного матеріалу для водних розчинів. Цей матеріал електрода демонструє істотно нижчі не фарадеевські струми і дозволяє розширити робочу область потенціалів за рахунок більшої перенапруги розкладання води. В результаті він показує більш високе відношення фарадеевського і не фарадеевського струмів, тобто більш високе співвідношення сигнал шум для електрохімічного аналізу, що є однією з найбільш важливих властивостей для аналітичних застосувань.

Дослідження ЕХЛ показує, що модифіковані АПП електроди мають нижчий фоновий ЕХЛ сигнал у експериментах без співреагенту ТПА, ніж СВ електроди, тоді як в експерименті з ТПА інтенсивність ЕХЛ на АПП електродах вища, ніж на СВ. Це дуже важливо з урахуванням того, що межа виявлення в реакції ЕХЛ реакції  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  визначається рівнем фонові емісії ЕХЛ через реакцію з  $\text{OH}^-$  іонами, а чутливість визначається швидкістю реакції ЕХЛ зі співреагентом. Для АПП модифікованих електродів досягається значно вище співвідношення цих інтенсивностей і в результаті спостерігається більш високе співвідношення сигнал / шум.

Викладені в розділі результати опубліковані в авторських роботах [7, 8, 44].

## РОЗДІЛ 4

### ЕХЛ У ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ З ЛЮМІНОФОРАМИ

В розділі наведено результати вольтамперометричних та ЕХЛ досліджень процесів у полімерних плівках різної природи з інкорпорованими молекулами люмінофорів. Електрохімічне дослідження тонких органічних плівок на поверхні електродів є актуальним як для розробки та оптимізації параметрів пристроїв, призначених для хімічного аналізу рідких середовищ – сенсорів, так і для фундаментального розуміння фізико-хімічних процесів, що протікають в них.

#### 4.1 Полімерні плівки, отримані методом «спін-коутингу»

Електрогенерована хемілюмінесценція – це методика, яка забезпечує надзвичайно чутливе виявлення різних аналітів у хімії, фармації, клінічному та екологічному аналізі тощо. Поточний інтерес до цього методу виявлення швидко зростає, а ключові напрямки зусиль включають пошук нових ефективних систем ЕХЛ та розширення сфери застосування існуючих [317, 318].

Відомо, що аніон тетрафенілбората (ТФБ) є ефективним співреагентом для ЕХЛ, що працює як у водному, так і в неводному середовищі відповідно до механізму окислювального відновлення [1,2]. Це дає гарну можливість для його прямого та чутливого ЕХЛ виявлення, враховуючи, що тетрафенілборат натрію може бути використаний як аналітичний реагент для певних неорганічних та органічних катіонів, що спричиняє їхню седиментацію у воді, та реагент для хімічного синтезу [319–321].

Водночас його застосування для ЕХЛ реакцій із залученням розповсюдженого флуорофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  незручне через утворення комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  – ТФБ, який, у свою чергу, випадає в осад [1]. Це спричиняє насичення калібрувальної кривої ЕХЛ при досить низьких концентраціях ТФБ

та  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Фонова емісія ЕХЛ із дегазованого водного розчину  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , яка зазвичай пояснюється реакцією з ОН<sup>-</sup>, також обмежує виявлення ТФБ при низьких концентраціях [79]. А кінетика утворення комплексу дає ще один фактор, що робить ЕХЛ у системі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  – ТФБ менш відтворюваною (див. пункт 4.1.4).

Для вирішення цих проблем можна використовувати деякі ефективні та неіонні флуорофори. Для водних розчинів це можуть бути поліциклічні ароматичні вуглеводні, які можуть іммобілізуватися на поверхні електрода в полімерній плівці [15, 322, 323]. Застосування модифікації електродів тонкими плівками, що містять флуорофори, дає ряд унікальних переваг для аналітичного застосування ЕХЛ-економія реагентів, підвищення ефективності ЕХЛ, надання селективності реакції, забезпечення нових можливих механізмів реакцій, неможливих у гомогенному форматі [324–327]. Загальним розумним вибором флуорофорів для реакції з ТФБ є рубрен та 9,10-дифенілантрацен (ДФА), відомі як ефективні емітери світла, які широко використовуються у неводних ЕХЛ системах [328, 329]. Для осадження легованих флуорофором плівок можна застосувати ряд методів. «Спін-коутинг» є одним з найпростіших, і водночас він пропонує досить високу якість і відтворюваність плівок.

У роботі вивчалась ЕХЛ люмінофору ДФА у реакції з водним розчином співреагенту ТФБ. ДФА був включений у плівку з полівінілбутиралю (ПВБ) на поверхні скловуглецевого (СВ) дискового електрода. Результати показують, що за правильних умов ТФБ є ефективним ЕХЛ співреагентом, який може бути особливо корисним в аналітичних системах, що включають іммобілізацію ЕХЛ міток на поверхні електродів.

Вибір на користь ДФА порівняно з рубреном був зроблений, оскільки його здатність випромінювати світло зазвичай вважається більш стійкою до різних факторів впливу, таких як фотознебарвлення, концентраційне гасіння, він часто дає більш високий квантовий вихід ЕХЛ у різних системах [328–330].



У проведених експериментах ЕХЛ реакція плівок, що містять рубрен, за подібних умов була набагато нижчою, ніж реакція плівок з ДФА.

Всі ЕХЛ вимірювання проводили у стандартній триелектродній електрохімічній комірці: 3 мм дисковий СВ робочий електрод, дровий Au протиелектрод та Ag/AgCl електрод порівняння. Вимірювання ЕХЛ проводились за допомогою потенціостату СНІ 660С та хемілюмінометра ВРСЛ-1КІС. ЕХЛ дослідження проводили з дезоксигенацією розчину барботуванням азоту.

У проведених експериментах як фоновий електроліт використовували 0,1 М розчин фосфатного буфера (ФБ, рН = 6,85), який готується шляхом змішування рівних кількостей 0,1М розчинів  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та 0,1М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  у бідистильованій воді. Вихідний розчин ТФБ готувався шляхом розчинення 3,4 мг тетрафенілборату натрію в 1 мл ФБ.

10 мМ вихідний розчин ДФА готується шляхом розчинення 3,3 мг флуорофору в 1 мл толуолу. Розчин розділяли на 50 частин по 20 мкл кожна, поміщали в пластикові пробірки на 250 мкл і сушили. Пізніше ці партії використовували шляхом повторного розчинення в 20 мкл толуолу для приготування робочих сумішей ДФА / ПVB. Вихідний розчин ПVB готувався шляхом розчинення 10 мг ПVB у 1 мл етанолу. Робочі розчини ДФА / ПVB для покриття методом «спін-коутингу» готували шляхом змішування 20 мкл ДФА в толуолі з відповідною кількістю вихідного розчину ПVB. Суміш далі розбавляли етанолом у такій пропорції, щоб отримати коефіцієнт розведення плівкоутворювача ПVB 1:18 (розрахунок кількості етанолу для розведення враховував кількість толуолу, вже введеного з ДФА в суміш), та в'язкість, необхідну для нанесення. У всіх подальших матеріалах співвідношення ДФА / ПVB подано в молярних% і розраховується на мономер ПVB (тобто 1% відповідає 1 молекулі ДФА на 100 мономерних ланцюгів ПVB).

Плівки наносились на триміліметрові СВ дискові електроди. Перед нанесенням електроди промивали етанолом, полірували суспензією  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,05 мкм), промивали бідистильованою водою і сушили потоком азоту. Одну

краплю 8 мкл наносили на обертову підкладку (2000 об / хв) і залишали обертатись протягом однієї хвилини для випаровування розчинника. Далі електроди залишали для висушування принаймні ще 20 хвилин перед їхнім використанням. Кожне електрохімічне та ЕХЛ вимірювання проводили за допомогою нового модифікованого електрода.

Вимірювання спектрів флуоресценції ДФА / ПVB в етанолі проводили з використанням того самого модуля ФЕП, що використовувалася для вимірювань ЕХЛ із набором інтерференційних фільтрів. Суміш 5% ДФА / ПVB (20 мкл ДФА в толуолі та 57 мкл стокового розчину ПVB) розбавляли в 5 мл етанолу. 1 мл цього розчину поміщали в 1 см спектроскопічну кварцову кювету з прозорим дном. Кювету розміщали в прямокутному тримачі, надрукованому на 3D-принтері з чорного АБС пластику. Тримач дозволяє вводити лише пучок збудження з одного боку комірки і збирати флуоресцентне світло знизу. Збудження розчину було здійснено за допомогою 365-нм світлодіодного ліхтарика, що живився літій-іонною батареєю, через 3,5-мм круговий отвір, розташований на висоті 6 мм над дном комірки. Ліхтарик був поміщений у світлонепроникний тримач, надрукований на 3D-принтері, який був приклеєний до тримача кювети. Реєстрацію флуоресценції проводили через 1,5-мм круговий отвір у нижній частині тримача кювети. Ця установка була поміщена в світлонепроникну камеру хемілюмінометра VPCL-1KIS із тримачем кювети, розташованим над вікном ФЕП, покритим інтерференційним фільтром. Відгук ФЕП був скоригований на розсіяне світло збудження, яке реєстрували з розчину ПVB тієї ж концентрації в етанолі.

На рисунку 4.1 показано циклічну вольтамперограму та ЕХЛ відгук 2% плівки ДФА/ПVB у реакції зі 100 мкМ ТФБ у фосфатному буфері. Відгук ЕХЛ на модифікованому плівкою електроді має дві чітких хвилі з піками приблизно 1,27 В і 1,72 В. Коли в розчині немає ТФБ, можна спостерігати невелику хвилю окислення ДФА всередині плівки з потенціалом, що відповідає першій хвилі ЕХЛ (вставка рис. 4.1). Цей потенціал також добре узгоджується з попередніми результатами для ДФА як в іммобілізованій, так і в гомогенній

фазі [2, 329]. Щоб чіткіше показати хвилю окислення ДФА, вставка на рисунку 1 представляє відгук для 5% плівки ДФА/ПВБ порівняно з чистою плівкою ПВБ. Водночас неможливо побачити будь-які процеси окиснення всередині плівки, що містить ДФА, при більш високих потенціалах, що відповідають другій хвилі ЕХЛ, хоча потенціал достатньо високий для генерування дикатіону ДФА [331, 332]. Останнє можна пояснити високим фоновим струмом при такому високому потенціалі (нижня пунктирна лінія на рис. 4.2).

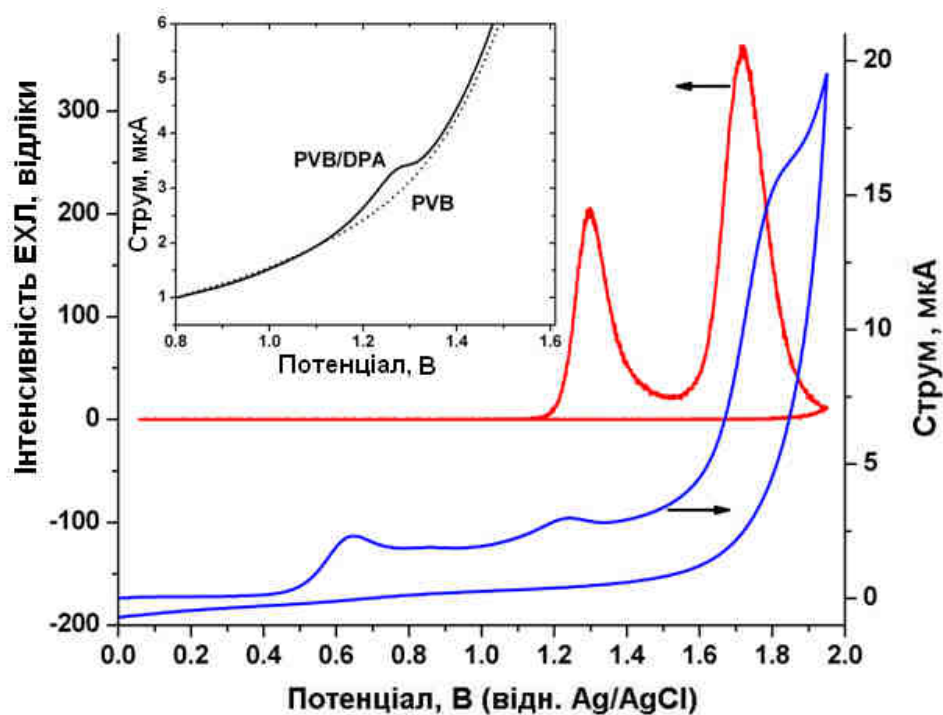


Рисунок 4.1 – Циклічна вольтамперограма та ЕХЛ 2% плівки ДФА/ПВБ, співреагент – 100 мкМ ТФБ.  $V = 100$  мВ/с. Вставка: порівняння фонових струмів окислення 5% ДФА/ПВБ (суцільна лінія) і чистого ПВБ (пунктирна лінія) плівкових електродів

Для кращого розуміння процесу окислення ТФБ на електроді на рис.4.2 показані циклічні вольтамперограми 100 мкМ розчину ТФБ у фосфатному буфері на чистому СВ та модифікованому плівкою ДФА/ПВБ електродах у поєднанні з відповідними фоновими струмами. По-перше, необхідно зазначити провідну або напівпровідникову природу плівок ДФА/ПВБ, що дозволяє

спостерігати ті самі процеси окислення ТФБ, що і на чистому СВ електроді. Окислення ТФБ на обох електродах має 3 основні незворотні хвилі та невелику проміжну хвилю між першими двома основними.

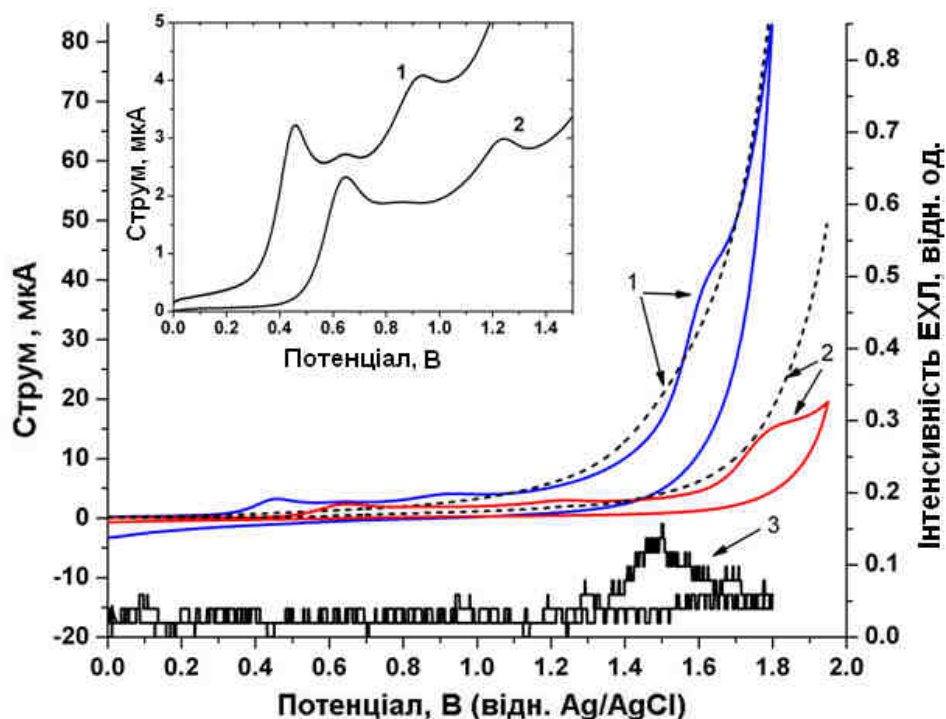


Рисунок 4.2 – Циклічні вольтамперограми на електроді, модифікованому 2%-ю плівкою ДФА/ПВБ (2) та на чистому СВ електроді (1) 100 мкМ ТФБ розчин (суцільні лінії) та фоновий розчин (пунктирні лінії). Фонова ЕХЛ на СВ електроді (3).  $v = 100$  мВ/с. Вставка: детальні вольтамперограми ТФБ

Перша хвиля з потенціалом піку 0,46 В на СВ зазвичай розглядається як незалежне від рН 2-електронне окислення іона ТФБ, що утворює біфеніл та іон дифенілборонію [333–335]. Останній швидко реагує з водою, утворюючи дифенілборинову кислоту, окислення якої спостерігається як друга рН-залежна хвиля з піком при 0,94 В на СВ [335]. Таким чином, ця друга хвиля не спостерігається у безводних середовищах [333]. Продукти другої хвилі були ідентифіковані як борна кислота та біфеніл [335]. Третя хвиля з піком приблизно при 1,6 В на СВ спостерігається лише при низьких концентраціях ТФБ, інакше цьому заважає сильне забруднення електродів. У водних

середовищах це супроводжується високим фоновим струмом розряду розчинника. Орієнтовно було запропоновано, що це є окислення біфенілу, але це ніколи не вивчалось детально [333, 335]. Невеликий пік, який спостерігається між першими двома хвилями при 0,64 В на СВ, присутній лише тоді, коли ФБ використовується як буфер і ніколи не присутній в інших буферах [1, 2, 335]. Ймовірно, це результат якоїсь специфічної взаємодії ТФБ або продуктів його окислення з ФБ.

На СВ електроді присутня слабка фоновіа емісія ЕХЛ з піком, що відповідає початку третьої хвилі окислення ТФБ (рис. 4.2, крива 3). Наведена фоновіа крива емісії ЕХЛ була отримана шляхом усереднення вихідних даних із використанням вікна в 50 точок. Таке випромінювання також спостерігається на обертовому СВ електроді, і це пояснюється можливою реакцією окисленого біфенілу (продукт розпаду ТФБ після окислення при 0.46 В) з ТФБ [1].

Коли використовується електрод, модифікований плівкою, потенціал першого піку окислення ТФБ зміщується приблизно на 200 мВ у бік більш позитивного значення, тоді як подальші піки демонструють суттєво більший зсув. Амплітуди відповідних хвиль зменшуються до приблизно 70% від їхнього значення на чистому СВ електроді в тих самих умовах. Також потенціал другої хвилі ТФБ на модифікованому електроді становить близько 1,25 В, тому він перекривається хвилею окислення ДФА (рис. 4.1, вставка), але остання у даних умовах досить мала. Ефект забруднення поверхні електродів продуктами окислення ТФБ також чітко простежується під час порівняння кривих вольтамперометрії фонового розчину та ТФБ.

Щоб визначити, чи виникають обидва піки ЕХЛ внаслідок релаксації збуджених молекул ДФА\*, ЕХЛ реєструвалась через набір оптичних інтерференційних фільтрів. На рис. 4.3 показано результуючі нормовані спектри першого та другого піків ЕХЛ, відкореговані з урахуванням інтегральної передачі фільтра. Отримані результати вказують на те, що обидва піки емісії походять від одного і того ж збудженого стану. Як показано на

рисунку, обидва спектри випромінювання схожі на флуоресценцію суміші ДФА/ПВБ в етанолі, записану з використанням того ж модуля ФЕП, що і ЕХЛ дослідження. З цього рисунка можна побачити певний зсув спектрів випромінювання ЕХЛ ДФА всередині плівки у бік діапазону більшої довжини хвиль.

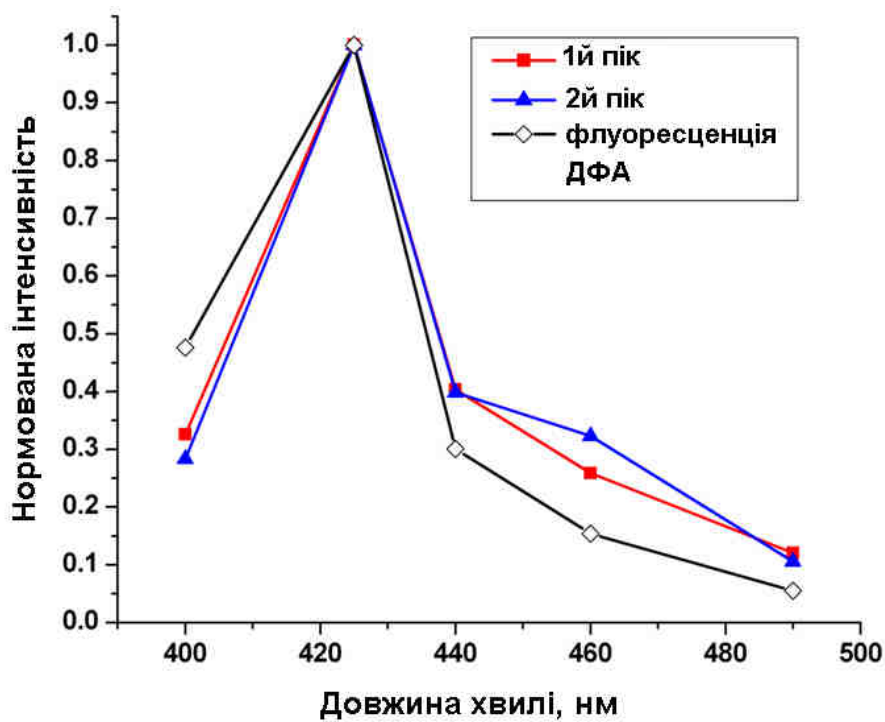


Рисунок 4.3 – Спектри першого (квадрати) та другого (трикутники) піків ЕХЛ від 3% плівки ДФА/ПВБ у реакції з розчином ТФБ (100 мкМ) та спектр фотолюмінесценції (ромби) суміші ДФА/ПВБ в етанолі

Дослідження впливу параметрів плівки на процес емісії ЕХЛ показує, що найважливішу роль відіграють рівень розведення розчину полімеру та швидкість обертання електрода, які разом визначають кінцеву товщину плівки. На рис. 4.4 показана залежність інтенсивності ЕХЛ в 2%-х плівках ДФА/ПВБ від рівня розведення робочого розчину полімеру, який використовується для нанесення плівки. Тут вихідні розчини ПВБ позначаються як 100%, тоді як його подальше розведення етанолом виражається у відсотках від цього вихідного розчину. Як видно з рисунка, оптимальний рівень розведення

відповідає приблизно 5%, таким чином, в інших експериментах застосовували відношення стоковий розчин ПВБ-розчиннику співвідношенні 1:18. Більш розбавлені розчини характеризуються швидким спадом інтенсивності ЕХЛ, тоді як більш щільні дають товстіші плівки із суттєво спотвореною кривою циклічної вольтамперограми, збільшенням потенціалів двох піків ЕХЛ та суттєвим злиттям обох піків.

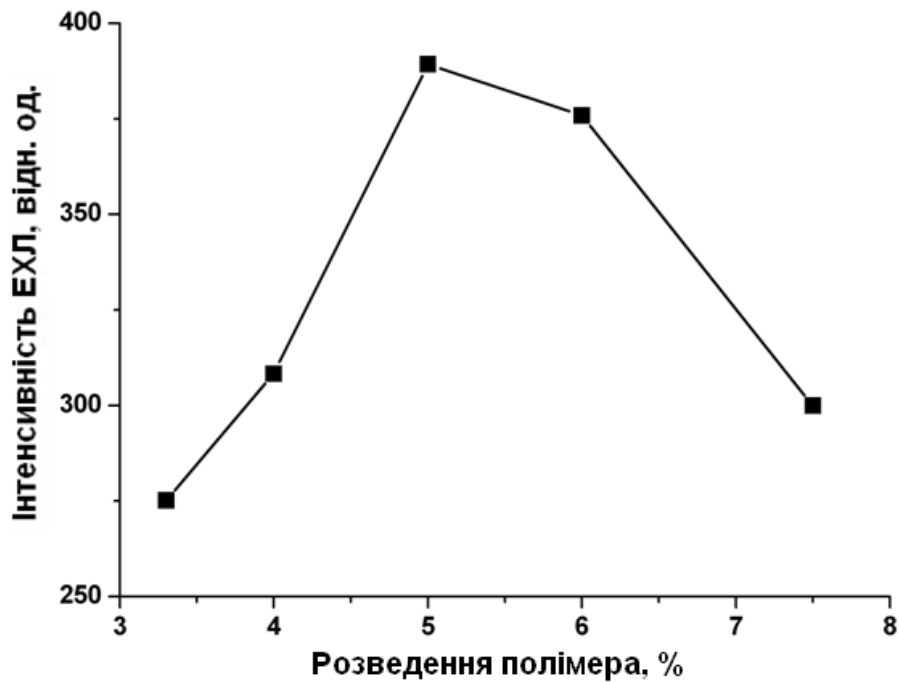


Рисунок 4.4 – Залежність пікової емісії ЕХЛ (пік 2) від ступеня розведення основного розчину полімеру. Співреагент – 100 мкМ ТФБ у фосфатному буфері, 2%-на плівка ДФА/ПВБ

Іншим параметром, що впливає на ЕХЛ поведінку нанесених плівок, є рівень легування ПВБ матриці люмінофором ДФА. Рисунок 4.5 показує залежність обох піків ЕХЛ від відсотка ДФА на мономер полімерної матриці (1%, 2%, 3%, 5%). Як видно з рисунка, з низьким вмістом ДФА ЕХЛ випромінювання другої хвилі суттєво переважає, тоді як із збільшенням концентрації флуорофору перший пік ЕХЛ зростає значно швидше, ніж другий.

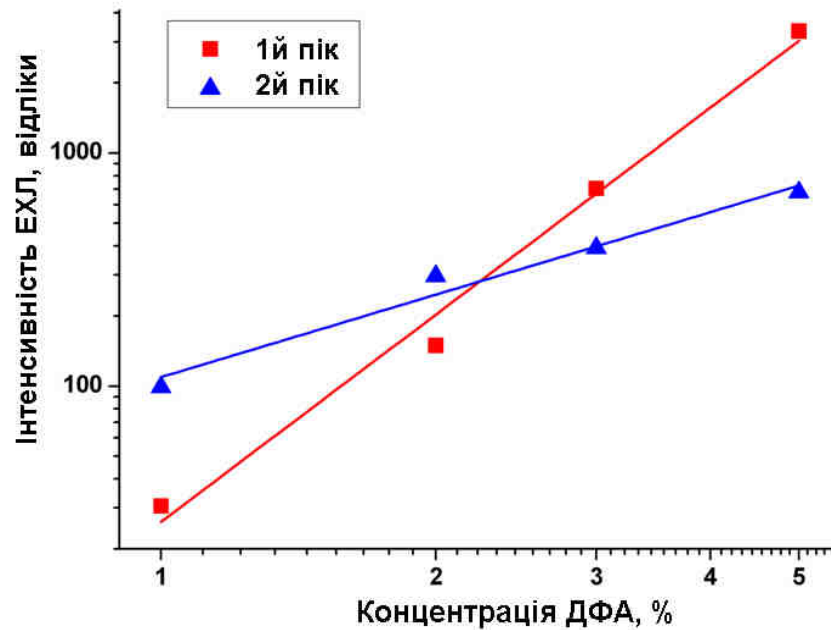


Рисунок 4.5 – Залежність першого (квадрати) та другого (трикутники) піків емісії ЕХЛ від молярного відсотка флуорофору ДФА у вихідному розчині полімеру, концентрація ТФБ становить 100 мкМ

Було встановлено, що інтенсивність обох піків ЕХЛ по-різному залежить від концентрації ТФБ у розчині, і нахил лінії апроксимації на логарифмічній ділянці також відрізняється (рис. 4.6). Нахили ліній апроксимації (пунктирні лінії на рис. 4.6) у межах лінійної частини калібрувальних графіків обчислені як 1,07 для першого піку ЕХЛ та 1,7 – для другого. Насичення обох кривих відповідає дещо різній концентрації ТФБ, що, ймовірно, пов'язано з різними механізмами ЕХЛ емісії, відповідальними за першу та другу хвилі ЕХЛ. Загальна тенденція насичення відгуку ЕХЛ та подальшого спадання при високих концентраціях ТФБ зазвичай спостерігається через забруднення електродів продуктами окислення ТФБ. Це також супроводжується зниженою електрохімічною активністю поверхні електрода [1, 333, 335]. Відповідно до результатів, наведених на рис. 4.6, відгук ЕХЛ (1-й пік) системи в умовах циклічної вольтамперометрії при 100 мВ/с є лінійним у межах концентрації ТФБ у діапазоні 0,3 мкМ - 30 мкМ.



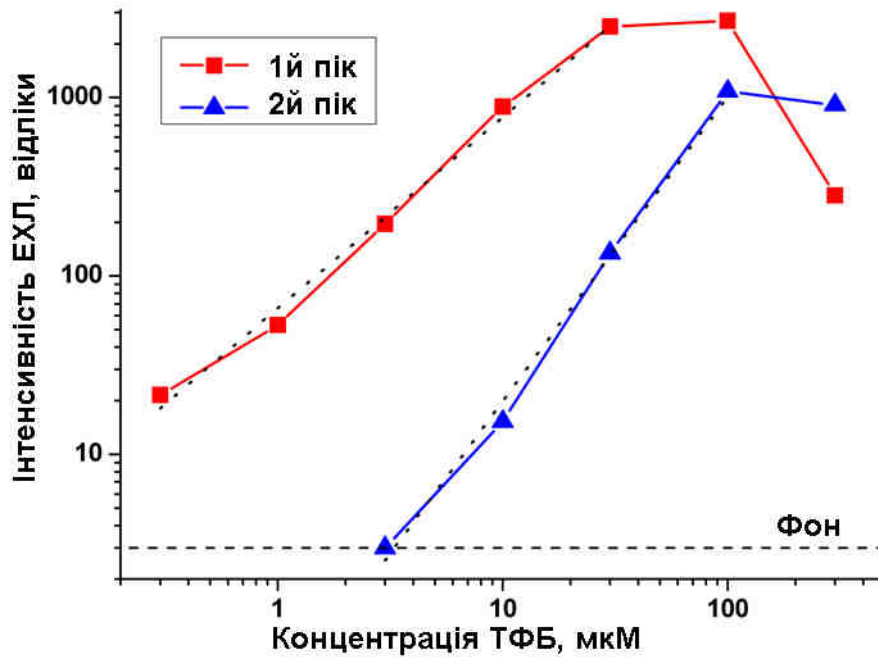


Рисунок 4.6 – Залежність першого (квадрати) та другого (трикутники) піків емісії ЕХЛ від концентрації співреагенту ТФБ, модифікований 5% плівкою ДФА/ПВБ електрод, фонове випромінювання ЕХЛ (пунктирна лінія) відбувається за відсутності ТФБ при потенціалі першої хвилі ЕХЛ

Наші дослідження також показують, що сигнал ЕХЛ сильно залежить від швидкості сканування потенціалу. На рис. 4.7 показана залежність інтенсивності обох піків ЕХЛ на СВ електроді, модифікованому 3%-ю плівкою ДФА/ПВБ, від швидкості сканування потенціалу. Як видно з рисунка, збільшення швидкості сканування призводить до швидкого зростання інтенсивності ЕХЛ, особливо для першого піку.

Висока інтенсивність випромінювання ЕХЛ при імпульсному збудженні забезпечує можливість виявлення ТФБ у водних розчинах при дуже низьких концентраціях. На рис. 4.8 показана залежність інтегралу піку ЕХЛ на СВ електроді, модифікованому 5%-ю плівкою ДФА/ПВБ, від концентрації ТФБ. Тут межа детектування ТФБ відповідає 5 нМ (відношення сигнал / шум = 3) з досить лінійною характеристикою у всьому діапазоні.

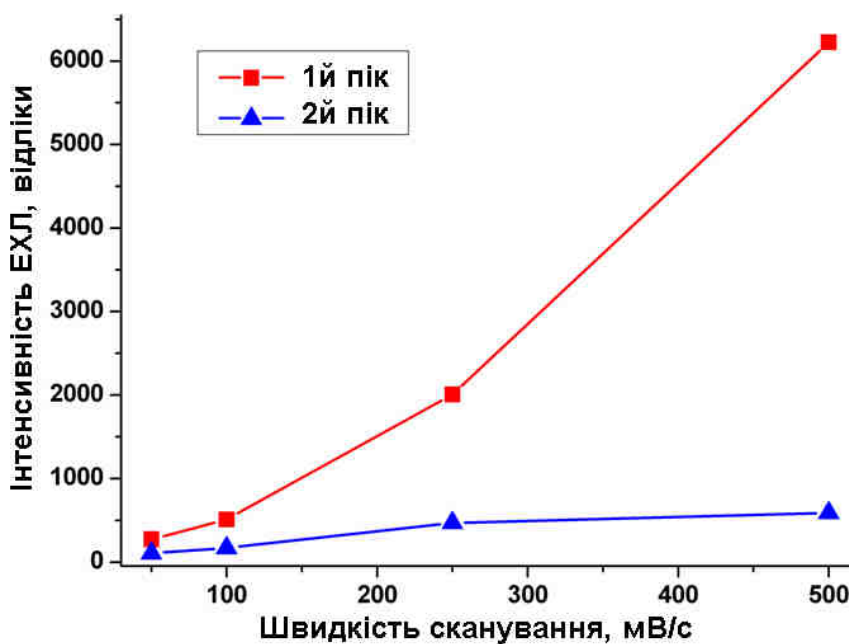


Рисунок 4.7 – Залежність інтенсивності ЕХЛ першого (квадрати) та другого (трикутники) піків від швидкості сканування потенціалу. Електрод: СВ, модифікований 3% плівкою ДФА/ПВБ; співреагент – 30 мкМ ТФБ

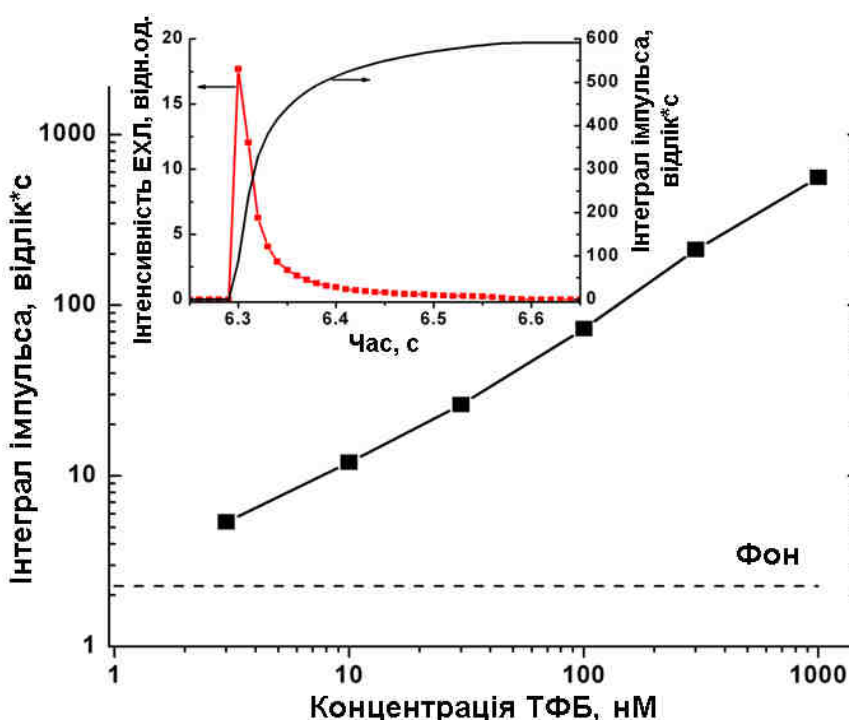


Рисунок 4.8 – Залежність інтегралу імпульсу ЕХЛ від концентрації ТФБ. 5%-ю плівка ДФА/ПВБ. Вставка: відгук ЕХЛ у режимі імпульсного збудження (квадрати) та інтеграл імпульсу ЕХЛ (суцільна лінія). Концентрація ТФБ – 1 мкМ. Ширина імпульсу – 250 мс, потенціал імпульсу – 1,3 В

Той факт, що амплітуда першого піку ЕХЛ швидко зростає зі збільшенням швидкості сканування (рис. 4.7), свідчить про те, що імпульсне збудження ЕХЛ у плівці ДФА/ПВБ у реакції з ТФБ має давати найвищий сигнал ЕХЛ. Коли до робочого електрода було подано імпульс потенціалу з піковим значенням 1,3 В і тривалістю 250 мс, спостерігається інтенсивність ЕХЛ, пікове значення якої приблизно в 350 разів більше, ніж у випадку циклічної вольтамперометрії при 100 мВ/с для однакових умов (для порівняння див. вставку на рис. 4.8 та рис. 4.6 (квадрати)). В ході експериментів з імпульсним збудженням було встановлено, що використання інтегралу імпульсу ЕХЛ, а не його пікового значення, як аналітично значущої величини дає більш надійні та відтворювані результати. Ми використовували математичне інтегрування, а не підсумовування відліків ФЕП, як значущий сигнал у випадку експериментів з імпульсною ЕХЛ, це враховую час дискретизації 10 мс нашої хемілюмінометричної установки.

Висока інтенсивність випромінювання ЕХЛ при імпульсному збудженні забезпечує можливість виявлення ТФБ у водних розчинах при дуже низьких концентраціях. На рис. 4.8 показана залежність інтегралу піку ЕХЛ з модифікованою 5%-ю плівкою БФА / ПВБ СВ електрода від концентрації ТФБ. Тут межа виявлення для реєстрації ТФБ відповідає 5 нМ (при припущенні відношення сигнал / шум = 3) з досить лінійною характеристикою у всьому вимірюваному діапазоні концентрацій.

#### 4.1.1 Механізм ЕХЛ процесу

Потенціал першого піку ЕХЛ добре відповідає піку окислення ДФА всередині ПВБ плівки (вставка рис. 4.1), а також добре узгоджується з потенціалом хвилі ЕХЛ ДФА всередині поліметилметакрилатних плівок Ленгмюра-Блоджета у реакції зі співреагентом трипропіламіном, що вивчався раніше [15]. Випромінювання двох хвиль ЕХЛ із плівок ДФА / ПВБ добре збігається зі спостереженням, зробленим раніше стосовно емісії ЕХЛ у системі

рубрен-ТФБ в ацетонітрилі. У випадку рубрену це було пов'язано з реакцією катіону та дикатіону флуорофору з молекулами ТФБ [1]. Механізм, запропонований для люмінофору з ТФБ, стверджує, що реакція з катіоном флуорофору  $A^+$  включає два етапи, а саме окислення ТФБ<sup>-</sup> іонами  $A^+$  з утворенням сильного донора електронів, який, у свою чергу, реагує з іншою часткою  $A^+$ , створюючи збуджений стан  $A^*$  (схема 1).

Реакція з дикатіоном  $A^{2+}$  відбувається ефективно і в одну стадію, де як окислення ТФБ<sup>-</sup>, так і реакція  $A^+$  з агентом- відновником, відбувається з тією ж самою молекулою А (див схему 4.2). Другий механізм, безумовно, є більш ефективним, але має страждати від низької стабільності дикатіонів  $A^{2+}$  у випадку ароматичних вуглеводнів, таких як рубрен і ДФА [336].

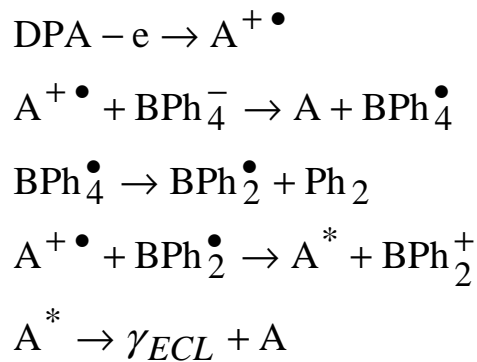


Схема 4.1 – Схема процесу ЕХЛ ТФБ з катіоном флуорофору  $A^+$ .

Ph-фенільний фрагмент

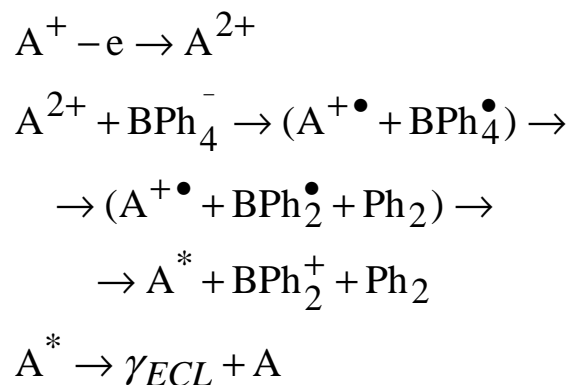


Схема 4.2 – Схема процесу ЕХЛ ТФБ з дикатіоном флуорофору  $A^{2+}$

Такий механізм добре пояснює співвідношення нахилів кривих на рисунку 4.5, оскільки в першій і другій схемі має бути задіяна різна кількість молекул ДФА. Це призводить до відповідної залежності від концентрації ДФА у плівці. Подібне співвідношення нахилів було і для рубрену в гомогенній реакції. Водночас результати на рисунку 4.6 суперечать спостереженням для рубрена, де обидві хвилі виявляли однакову залежність від концентрації ТФБ.

Відомо також, що навіть в апротонних розчинниках можлива емісія ЕХЛ з дикатионом рубрену, тоді як жодного такого спостереження щодо дикатиона ДФА через його нестабільність ніколи не мало місця [328, 332]. Неможливість спостерігати другу хвилю окислення ДФА всередині плівки додає додаткових сумнівів щодо достовірності схеми 2 у цьому випадку. Кінцевою причиною, яка змушує вважати, що друга хвиля ЕХЛ у плівках з ДФА, не є наслідком реакції з дикатионом ДФА, є той факт, що її потенціал збігається з хвилею випромінювання, яке спостерігається для плівок, що містять рубрен. (див. рис. 4.10). Незважаючи на той факт, що рубрен демонструє істотне зниження своєї флуоресцентної здатності під час змішування з розчином ПВБ / етанолу, а його плівки абсолютно не демонструють видимої хвилі окислення в буферному розчині (як видно для ДФА, вставка на рис. 4.1), хвилю ЕХЛ з потенціалом піка близько 1,64 В добре видно. Той самий потенціал хвилі ЕХЛ спостерігається для 5% плівки з ДФА з однакових умов. Цей потенціал є занадто високим, щоб його можна було віднести до утворення дикатиону рубрену [1, 328]. В результаті можна зробити висновок, що друга хвиля ЕХЛ ДФА (а також і рубрена), ймовірно, спричинена деякими енергійно збудженими частками, що утворюються, коли відбувається третя хвиля окислення ТФБ. Ці ж частки, ймовірно, є джерелом фонового випромінювання ЕХЛ на чистому СВ електроді (рис. 4.2). Як зазначалося раніше, це може бути результатом реакції окисненого біфенілу (продукт окислення ТФБ на електроді) з ТФБ з подальшим перенесенням виділеної енергії до менш енергійних часток ДФА та рубрену. У цьому

випадку ДФА та рубрен виступають як акцептори енергії та ефективні випромінювачі світла.

Той факт, що електродний процес (перша хвиля) ТФБ споживає 2 електрони, тоді як запропонований механізм ЕХЛ вимагає його одиноелектронного окислення з вивільненням дифеніл-боронієвого радикала та біфенілу, свідчить про те, що електродне окислення ТФБ здебільшого споживає проміжні високоенергетичні донори електрона, які сприяють емісії ЕХЛ і зменшує доступну концентрацію ТФБ поблизу електрода. Крім того, окислення ТРБ електродом спричиняє забруднення електрода, тим самим зменшуючи його загальну активність. Це, мабуть, причина такого швидкого зростання інтенсивності першої хвилі ЕХЛ із збільшенням швидкості сканування потенціалу, як показано на рисунку 4.7.

#### 4.1.2 Стабільність плівок

Однією з основних проблем наведеної ЕХЛ системи є стабільність плівок ПVB / ДФА під час електродного окислення. Для вивчення впливу тривалості імпульсу окислення на деградацію плівки було проведено набір вимірювань з різною шириною імпульсу (рис. 4.9). Як видно з рисунка, зменшення ширини імпульсу окислення спричиняє певне поліпшення стабільності плівки (тобто меншу швидкість спаду реакції ЕХЛ від імпульсу до імпульсу), але супроводжується відповідним зменшенням сумарного інтегралу першого імпульсу (відповідно до кривої інтегралу, показаної на вставці рис. 4.8). Відгук ЕХЛ після трьох послідовних імпульсів потенціалу спадає з початкового рівня до 30% при ширині імпульсу 250 мс і до 70% при ширині імпульсу 40 мс. Таким чином, для досягнення прийнятної стабільності реакції ЕХЛ потрібно суттєве зменшення тривалості імпульсу, що призведе до відповідного падіння відгуку ЕХЛ і є компромісним рішенням, яке залежатиме від застосування.

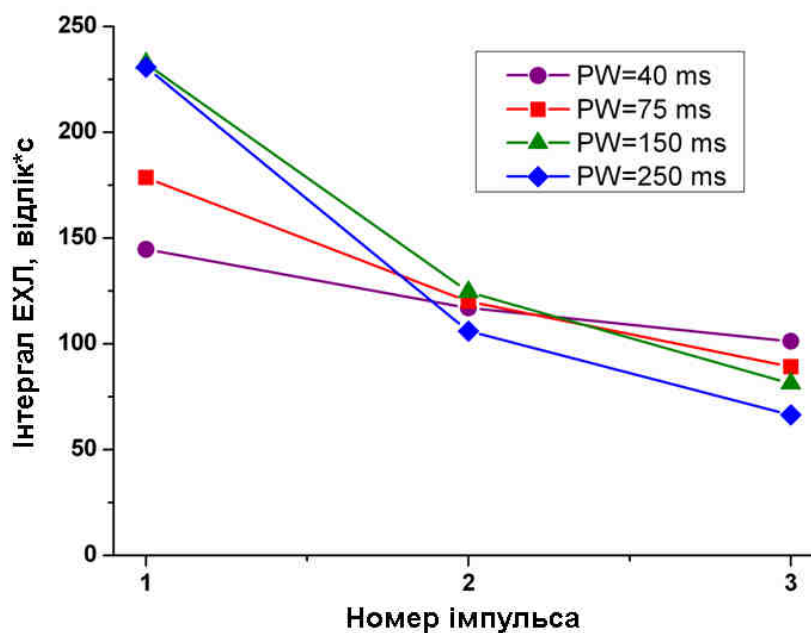


Рисунок 4.9 – Дослідження впливу ширини імпульсу окислення на стабільність реакції ЕХЛ в 5%-й плівці ПВБ / ДФА. Ширина імпульсу: 40 мс (кола); 75 мс (квадрати); 150 мс (трикутники); 250 мс (ромби).

Концентрація ТФБ – 0,3 мкМ, потенціал імпульсу – 1,3 В

#### 4.1.3 Порівняння з ЕХЛ у плівках з рубреном

Експерименти з включенням рубрену у плівку ПВБ показують, що на ефективність його флуоресценції та окисно-відновну активність сильно впливає навколишнє середовище. Хоча початковий розчин рубрену в толуолі має насичений оранжевий колір і видиму флуоресценцію під час освітлення денним світлом, його змішування з розчином ПВБ / етанолу спричиняє видиме зниження флуоресцентної здатності порівняно з ДФА. Подальше зберігання змішаних розчинів рубрену / ПВБ спричиняло набагато сильніше знебарвлення рубрену протягом декількох днів. Фонові вольтамперні криві модифікованих рубреном електродів не демонструють видимих слідів його електроокислення в умовах, коли це має місце для ДФА (як показано на вставці рис. 4.1). Відгук ЕХЛ 5%-ї плівки рубрену / ПВБ (рис. 4.10) порівняно з подібною плівкою, що містить ДФА, набагато слабший. Хвиля його ЕХЛ набагато ширша, ніж хвиля ДФА, тоді як початок випромінювання

починається задовго до хвилі ДФА, що добре збігається з їхнім потенціалом окислення в апротонних розчинниках та в поліметилметакрилатних плівках [1, 79]. Зелено-оранжевий спектр випромінювання підтверджує, що випромінювальними частками є молекули рубрену (див. вставку рис. 4.10).

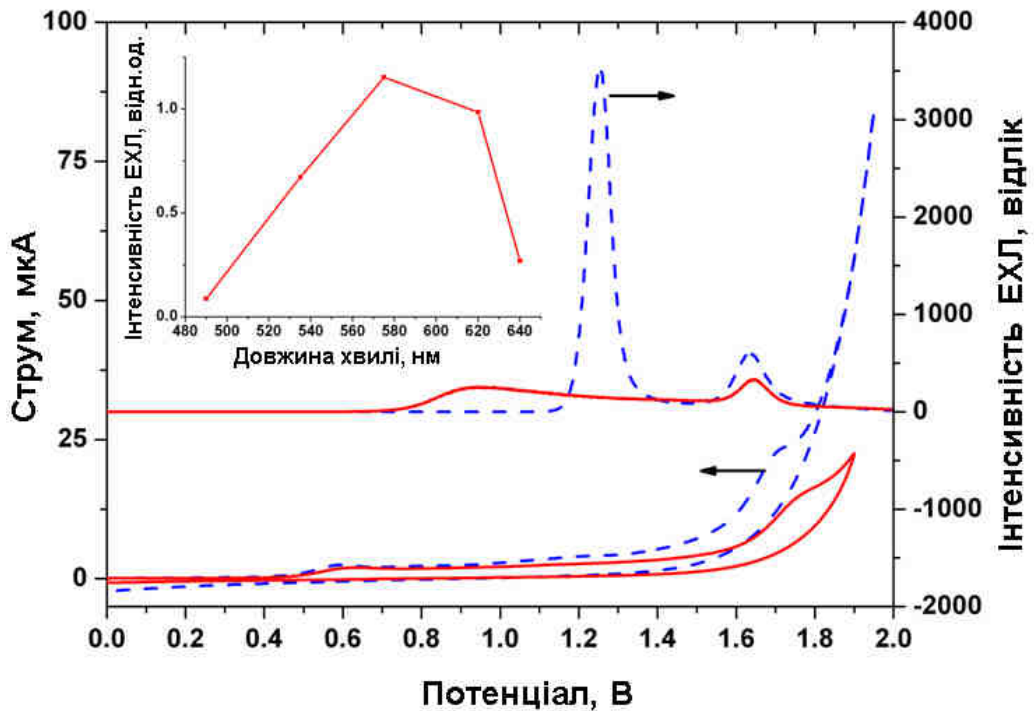


Рисунок 4.10 – Циклічна вольтамперограма та ЕХЛ 5%-ї плівки ДФА/ПВБ (пунктирна лінія) та 5%-ї плівки рубрену / ПВБ ( суцільна лінія), співреагент – 100 мкМ ТФБ. Швидкість сканування потенціалу – 100 мВ/с.

Вставка: спектри ЕХЛ плівок рубрен / ПВБ

Водночас чіткий пік емісії ЕХЛ присутній при тому самому потенціалі, що і у плівках, що містять ДФА (близько 1,64 В). Цей потенціал занадто високий, щоб розглядати його як результат утворення дикатіону рубрену [1]. Таким чином, таке спостереження змушує припустити, що друга хвиля ЕХЛ пов'язана з третьою хвилею окислення ТФБ (видимий пік приблизно при 1,7 В), тоді як рубрен і ДФА слугують лише ефективними випромінювачами світла, збудженими внаслідок процесу передачі енергії від певних високоенергетичних донорів.



#### 4.1.4 Порівняння з гомогенною ЕХЛ системою $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТФБ}$

Вивчення ЕХЛ у системі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  – ТФБ показує суттєвий вплив утворення комплексу люмінофор-співреагент та його осадження. Рисунок 4.11,а показує вплив додавання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у 30 мкМ розчин ТФБ у фосфатному буфері (ФБ, 0,1 М, рН = 5) на електрохімічний відгук системи на скловуглецевому дисковому електроді. Як видно з рисунка, під час додавання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  амплітуда струму окислення ТФБ істотно зменшується. Коли концентрація доданого  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  відповідає 0,1 концентрації ТФБ, пік струму окислення ТФБ зменшується приблизно в 1,6 рази, що свідчить про стехіометрію комплексоутворення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  - ТФБ вище 1:3, тоді як потенціал піку окислення збільшується приблизно на 60 мВ.

Як було показано раніше, ЕХЛ реакція  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з ТФБ відбувається відповідно до механізму окисного відновлення [1]. Початок емісії ЕХЛ відповідає початку окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на електроді (рис. 4.11б). Водночас завдяки утворенню нерозчинного у воді комплексу реакція ЕХЛ цієї системи має насичення при досить низьких концентраціях флуорофору та співреагенту (див. рис. 4.12). Фонове ЕХЛ випромінювання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , яке зазвичай приписують реакції з гідроксильними іонами  $\text{OH}^-$ , по суті обмежує можливість виявлення ТФБ при низьких концентраціях і звужує діапазон рН, що може бути застосований для роботи [79].

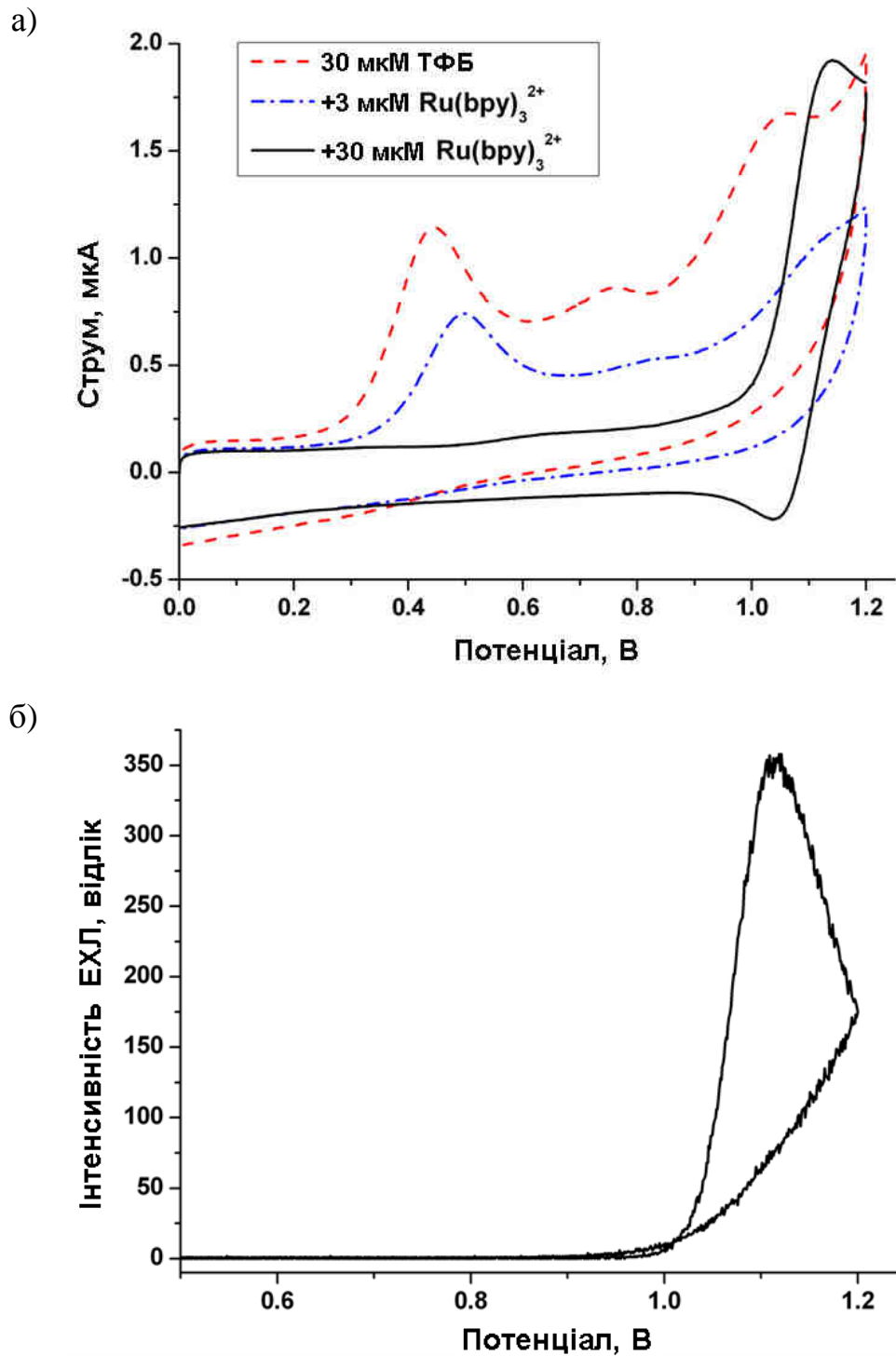


Рисунок 4.11 – а) Вплив додавання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на циклічну вольтамперограму системи ТФБ /  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ : штрихова лінія – 30 мкМ ТФБ, штрих-пунктирна лінія – після додавання 3 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ; суцільна лінія – після додавання 30 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . б) ЕХЛ відгук системи: 30 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , 30 мкМ ТФБ. Електроліт фона – 0,1 М ФБ, рН = 5, швидкість сканування потенціалу 100 мВ/с

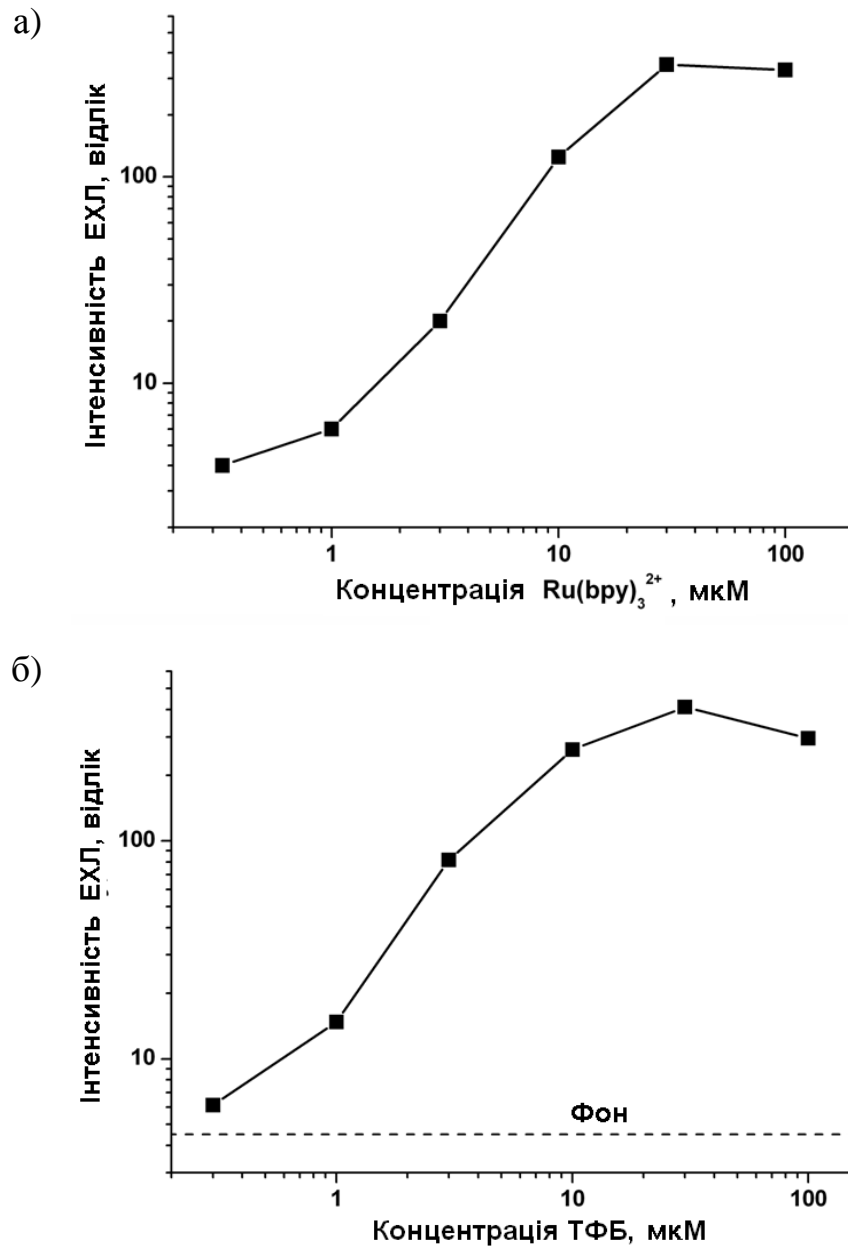


Рисунок 4.12 – Залежність пікової інтенсивності ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТФБ}$   
 (а) від концентрації  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , при концентрації ТФБ 30 мкМ;  
 (б) від концентрації ТФБ, при концентрації  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  50 мкМ. Електроліт  
 фона 0,1 М ФБ, рН = 5, швидкість сканування потенціалу 100 мВ/с

#### 4.1.5 Висновки

Таким чином, емісія ЕХЛ у плівках ДФА/ПВБ у реакції з ТФБ має дві чіткі хвилі, перша з яких пов'язана з реакцією ТФБ з ДФА<sup>+</sup>, а друга, ймовірно, пов'язана з передачею енергії до ДФА від високоенергетичних

часток, що народилися в результаті окислення ТФБ при високих потенціалах. Оскільки безпосереднє окислення ТФБ на СВ електроді здебільшого призводить до зменшення його концентрації поблизу поверхні, використання режиму імпульсного збудження дає значне посилення інтенсивності випромінювання. Наявність плівки ПВБ також зменшує електрохімічне споживання співреагенту на електроді, що додатково збільшує вихід ЕХЛ. Співвідношення обох хвиль ЕХЛ сильно залежить від вмісту ДФА у плівці, концентрації ТФБ та швидкості сканування потенціалу і здебільшого зумовлене наявною концентрацією співреагенту поблизу поверхні електрода, коли електродний потенціал досягає відповідної величини.

Запропонований підхід до створення плівок ДФА / ПВБ методом «спін-коутингу» на СВ електроді може бути успішно використаний для чутливого ЕХЛ вимірювання аніонів ТФБ у водних розчинах.

Отримані результати також показують, що ТФБ має високий потенціал використання як окислювально-відновний ЕХЛ співреагент у системах, де флуоресцентні частки закріплені на поверхні електрода і може застосовуватися імпульсне збудження.

Набагато нижчий відгук ЕХЛ від подібних плівок, що містять рубрен, вказує, що правильний вибір пари флуорофор-полімер має вирішальне значення для такого типу ЕХЛ систем.

Отримані результати демонструють нову ефективну ЕХЛ систему, здатну випромінювати світло у синьо-фіолетовому спектральному діапазоні у водному середовищі. Це багатообіцяючий новий інструмент ЕХЛ електроаналізу, який може бути доповненням до загальноновживаних систем на основі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , зокрема з точки зору діапазону випромінювання (більш високе відношення сигнал / шум для чутливих до синього ФЕП, наприклад, з бі-лужним фотокатодом)). Основним недоліком тут є недостатня стабільність, тоді як  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  виявився надзвичайно стійким у водних середовищах під час електрохімічних реакцій. Застосування ТФБ як співреагенту може дати можливість розробляти нові методи аналізу завдяки його різноманітній

хімічній активності [337, 338]. Також слід враховувати механізм та кінетику дії співреагенту ТФБ, які суттєво відрізняються від механізму трипропіламіну та подібних сполук, які зазвичай використовуються в системах на базі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [16, 47].

#### 4.2 Впорядковані плівки, отримані методом Ленгмюра-Блоджетт

Підрозділ присвячено дослідженню електрогенерованій хемілюмінесценції у багатошарових композитних плівках Ленгмюра-Блоджетт, що містять молекули різних люмінофорів. Запропонований експериментальний підхід дозволяє досліджувати особливості перенесення заряду та енергії електронного збудження в тонких органічних плівках на поверхні електродів електрохімічних та електрохемілюмінесцентних сенсорів.

Одним з головних недоліків гомогенних ЕХЛ реакцій є велике споживання люмінофорів, більша складність обладнання та методів (побудова кювет, трубки, дозування тощо). З іншого боку, варто відзначити підхід, заснований на іммобілізації люмінофору на поверхні електрода [79, 263, 265, 323, 339–344], який має великий потенціал для розробки дешевих, надійних та багаторазових аналітичних ЕХЛ пристроїв – ЕХЛ сенсорів, а також світло-випромінювальних електрохімічних елементів. Також метод іммобілізації люмінофорів є дуже привабливим через потенційні переваги для ЕХЛ аналізу водних систем, оскільки дозволяє використовувати різноманітні нерозчинні у воді органічні люмінофори. Останні включають люмінофори, які добре вивчені і використовуються для генерації неводної ЕХЛ, наприклад, рубрен (5,6,11,12-тетрафенілтетрацен), ДФА (9,10-дифенілантрацен) та ін.

В цей час більшість експериментів з водною ЕХЛ іммобілізованих люмінофорів обмежені комплексом  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  та його похідними або люмінесцентними полімерами, тоді як в основному використовуються методи осадження – це самоскладання [265, 339], адсорбція на іонообмінний полімер (Nafion, AQ55) [79, 340] або пористу полімерну матрицю [341], включення в

золь-гелеву матрицю [341], «спін-коутинг» [323, 342, 343] та метод Ленгмюра-Блоджетта (ЛБ) [263, 344].

Серед методів осадження тонких органічних плівок техніка ЛБ видається найбільш привабливою завдяки своїй великій гнучкості з урахуванням складу плівки та структури, впорядкованої мономолекулярної природи осаджених шарів амфифільних молекул та полімерів, досить простої процедури осадження, гарної стійкості плівок [345]. Плівки ЛБ є прикладом штучно організованих двовимірних молекулярних структур, отриманих перенесенням мономолекулярного шару з межі розділу фаз повітря-рідина на тверду підкладку. Характерною особливістю ЛБ плівок є впорядковане розташування молекул, фіксована просторова орієнтація, точно регульована товщина шару. Найважливішою властивістю ЛБ методу є можливість отримання систем з регульованою архітектурою на рівні окремих молекул. ЛБ технологія становить широкі можливості кількісно вивчати різні просторові, орієнтаційні та агрегаційні ефекти перетворення енергії збудження, що не можна або важко зробити в інших середовищах [346].

Унікальні властивості плівок ЛБ дозволяють використовувати їх для дослідження механізмів перенесення заряду і енергії електронного збудження при електрохімічних і ЕХЛ реакціях. Унікальна чутливість методу і особливості збудження ЕХЛ дозволяють розкрити механізми процесів, які недоступні для спостереження електрохімічними методами. Також у роботі [15] показано, що можливе збудження ЕХЛ у плівках ЛБ, що містять молекули нерозчинних у воді органічних люмінофорів (рубрен, 9,10-діфенілантрацен), при електрохімічних реакціях у водному розчині ЕХЛ співреагенту трипропіламіну (ТПА). Оскільки більшість відомих неводних електрохімілюмінофорів не утворюють моношарів Ленгмюра на межі повітря / вода, їх необхідно вводити в електрохімічно інертну матрицю амфифільних молекул або полімеру для створення відповідної ЕХЛ системи.

Метою проведеної роботи є дослідження ЕХЛ, що виникає на поверхні електродів у багатошарових плівках ЛБ з вбудованими молекулами різних

органічних люмінофорів (рубрен і ДФА) у різних мономолекулярних шарах. Це важливо для виявлення особливостей протікання редокс-реакцій і перенесення енергії збудження в таких структурах.

ЛБ плівки наносились з використанням установки LT-102, Microtestmachines Co, Республіка Білорусь – ванна Ленгмюра-Боджетт. Дослідження проводилися на ЕХЛ аналізаторі ЕЛАН-3d. Збудження сигналу ЕХЛ здійснювалося методом циклічного сканування потенціалу робочого електрода в анодній області зі швидкістю 100 мВ / с. Модифіковані електроди знаходилися в електрохімічній кюветі, заповненій водним розчином фонового електроліту і ТПА. ЕХЛ реакція люмінофорів, іммобілізованих у ЛБ плівці, збуджувалася за схемою окисного відновлення [84]. Як електроди були використані скляні підкладки, покриті шаром прозорого електропровідного оксиду ІТО ( $\text{In}_2\text{O}_3: \text{SnO}_2$ ).

Зважаючи на отримані раніше результати (див. підрозділ 1.8), дослідження процесів збудження ЕХЛ та перенесення енергії між шарами ЛБ плівки проводилося в структурах, що мали 5 моношарів поліметилметакрилату (ПММА). Були досліджені два типи плівок, що містять в зовнішньому шарі (який контактує з розчином) або рубрен, або ДФА (рис. 4.9). Другий люмінофор розташовувався в більш глибоких шарах плівки.

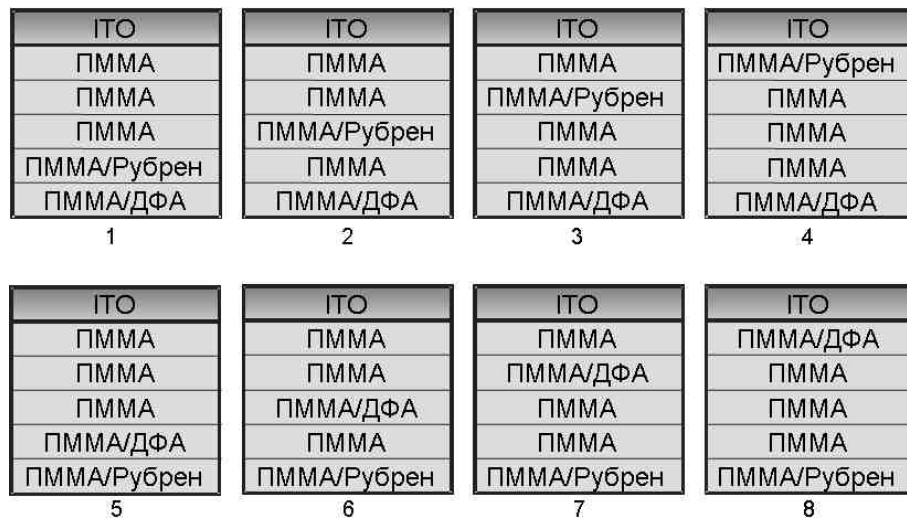


Рисунок 4.9 – Структура та позначення досліджених композитних модифікованих електродів

Емісія ЕХЛ рубрену і ДФА розділялася з використанням скляних фільтрів ФС-1 та ОС-13 (спектри наведено на рис. 4.10).

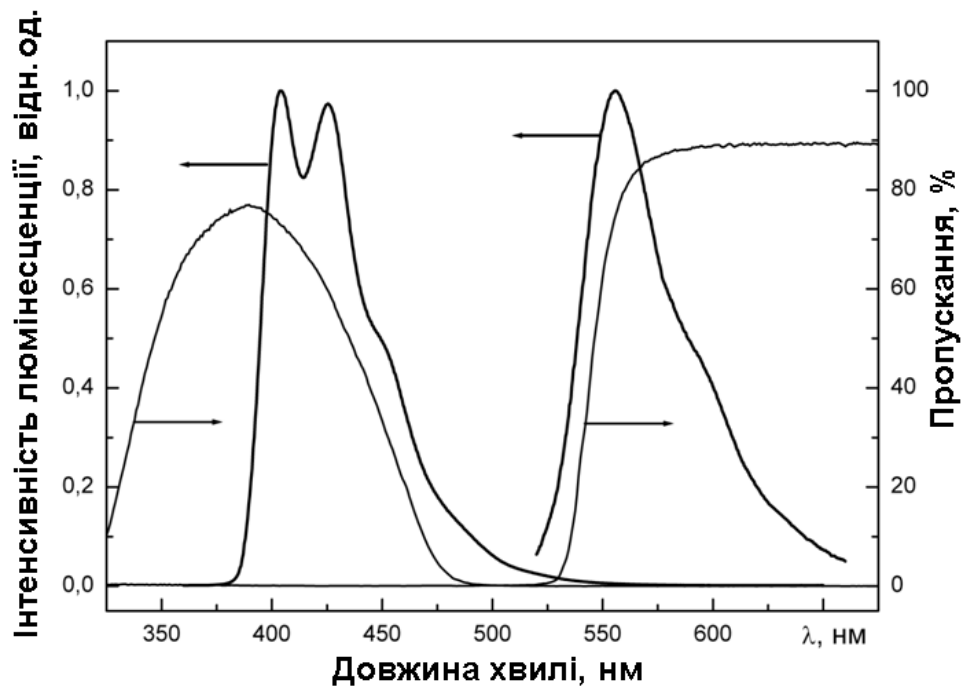


Рисунок 4.10 – Спектри люмінесценції (I) досліджених люмінофорів ДФА (ліворуч) і рубрену (праворуч) і спектри пропускання (T) використаних оптичних фільтрів ФС-1 (ліворуч) і ОС-13 (праворуч)

У зв'язку з надзвичайно низькою кількістю електроактивних молекул люмінофору в плівках ЛБ при циклічному скануванні потенціалу робочого електрода струму окислення останніх не вдається зареєструвати. При цьому добре реєструється відгук ЕХЛ досліджуваних структур. На рис. 4.11 наведено приклади отриманих відгуків ЕХЛ для зразків 4 і 8, що мають протилежну структуру (див. рис. 4.9). Особливий інтерес становить емісія ЕХЛ зразка 4 (рис. 4.11,а). З рисунка видно, що емісія ДФА починається при меншому анодному потенціалі, ніж у рубрену. Це досить дивно, тому що потенціал окислення ДФА істотно вище, ніж у рубрену, а його енергія збудження в синглетному стані перевершує таку у рубрену (див. рис. 4.10). Причиною такої поведінки може бути саме різна можливість проникнення співреагенту та реакційних продуктів його окислення до відповідного шару плівки, де



розташовані люмінофори рубрен (глибоко, близько електрода) та ДФА (на поверхні плівки, безпосередньо в контакті з розчином).

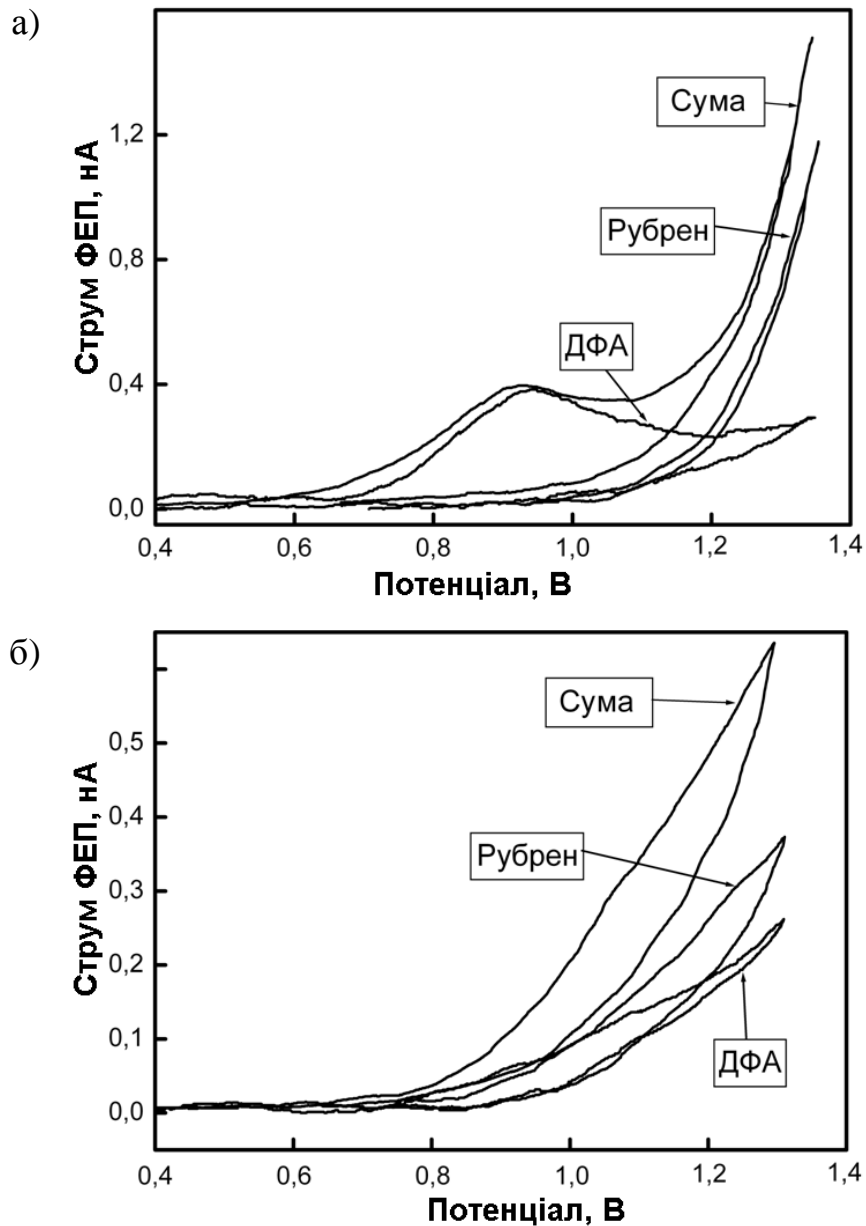


Рисунок 4.11 – Емісія ЕХЛ рубрену, ДФА і загальна емісія ЕХЛ зразків 4 (а) і 8 (б), отримана в ході циклічної розгортки потенціалу електрода

На рис.4.12 наведено залежності нормованої інтегральної інтенсивності ЕХЛ досліджених зразків від їхньої структури (номера зразка). Як видно з рисунка, для серії зразків 1-4, де люмінофор ДФА знаходиться в зовнішньому

шарі плівки ЛБ (див. рис. 4.9), його внесок в емісію ЕХЛ є домінуючим і практично не залежить від положення шару з рубреном у структурі плівки.

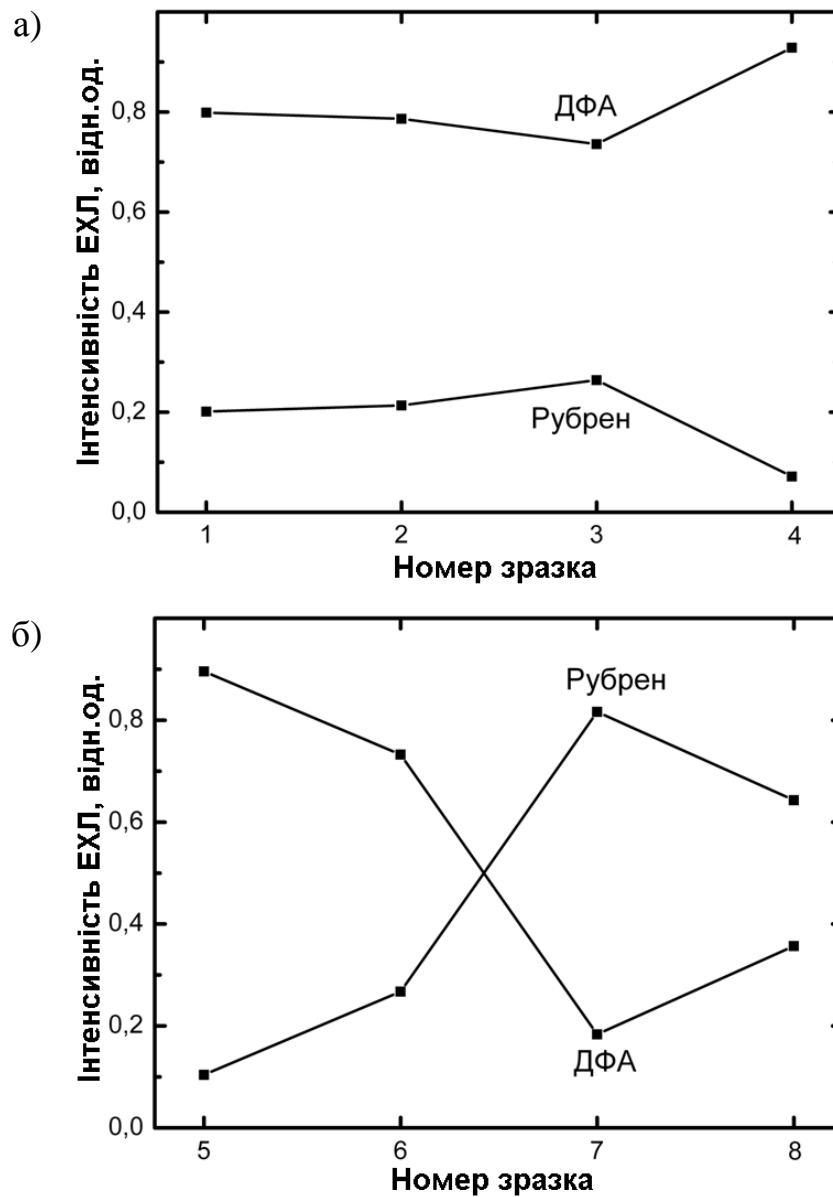


Рисунок 4.12 – Нормована інтегральна емісія ЕХЛ рубрену і ДФА залежно від номера зразка N для серій зразків 1 – 4 (а) і 5 – 8 (б)

Наявність інтенсивної емісії ЕХЛ ДФА в такій структурі досить складно пояснити, з огляду на більш високий потенціал окислення і велику енергію збудженого стану. Наявність в безпосередній близькості від збуджених молекул ДФА шару з молекулами рубрену має призводити до перенесення енергії до останніх і їхньої емісії, чого на практиці не

спостерігається. Таку поведінку можна пояснити двоелектронним окисненням молекул рубрену у внутрішніх шарах плівки з утворенням дикатіонів, які не беруть участі в ЕХЛ процесі.

Зовсім інша ситуація має місце для серії зразків 5–8 з молекулами рубрену в зовнішньому шарі плівки ЛБ. При віддаленні шару молекул ДФА вглиб плівки спостерігається зниження їхнього вкладу в емісію ЕХЛ, а внесок молекул рубрену зростає. Зниження емісії ДФА в міру віддалення від шару розчину може вказувати як на меншу ефективність збудження ЕХЛ, оскільки молекули співреагенту не проникають всередину плівки, так і на можливий вплив електрода на гасіння ЕХЛ [347].

Таким чином, відповідно до отриманих результатів, в досліджених ЕХЛ системах неможливо спостерігати чітко виражену електрохімію легуючих люмінофорів, але при цьому фіксується чітка емісія ЕХЛ рубрену і ДФА. Інтенсивність випромінювання і тип люмінофору, що випромінює, сильно залежать від положення легованих шарів в структурі плівки. Наприклад, для деяких плівок початок емісії ДФА спостерігається при меншому потенціалі, ніж у рубрена, що не відповідає співвідношенню їхніх потенціалів окислення в розчині. Така поведінка може бути обумовлена особливостями перенесення заряду і енергії електронного збудження, а також проникнення співреагенту в структуру плівки ЛБ. Запропонований підхід може бути успішно застосований для дослідження механізмів переносу заряду і протікання редокс процесів в упорядкованих плівках, легованих електроактивними частинками та наноматеріалами.

Викладені в розділі результати опубліковані в роботах [6, 15, 17].

## РОЗДІЛ 5

### ЕХЛ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

У розділі наведено результати вольтамперометричних та ЕХЛ досліджень процесів у полімерних плівках з інкорпорованими функціональними елементами у вигляді вуглецевих нанотрубок, люмінесцентних напівпровідникових нанокристалів, а також показано застосування люмінесцентних нанокристалів для посилення гомогенної ЕХЛ та показані нові типи люмінесцентних нанокристалів для ЕХЛ застосувань.

#### 5.1 ЕХЛ у полімерних плівках з вуглецевими нанотрубками

Одним з перспективних способів отримання функціональних покриттів для електрохімічного і ЕХЛ аналізу є використання полімерних матриць з впровадженими вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Вуглецеві нанотрубки виконують в матриці роль провідників, по яких заряд у процесі електролізу переходить з поверхні електрода до компонентів розчину, що окислюються або відновлюються. При цьому добре відома каталітична активність ВНТ щодо сполук, які не виявляють електрохімічної активності на традиційних електродних матеріалах. Ще однією перевагою електродів, модифікованих ВНТ є більш низький емнісний струм порівняно зі звичайними електродами, що підвищує співвідношення сигнал / шум при електрохімічному детектуванні аналітів. Таким чином, розробка і дослідження детекторних електродних елементів для електрохімічних і ЕХЛ сенсорів, поверхня яких модифікована з використанням сучасних нанотехнологій, є дуже актуальним завданням.

У роботі досліджено електрохімічні і ЕХЛ властивості плівок на поверхні пласких скловуглецевих (СВ) електродів. Плівки склалися з плівкоутворювальної матриці ПВС, ВНТ і молекул водорозчинного органічного люмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Використаний у даній роботі трис-біпіридилний комплекс рутенію  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  має високу стабільність

властивостей у водному середовищі і здатний випромінювати ЕХЛ з високою ефективністю.

Для приготування розчину плівкоутворювальної матриці 15 мг ПВС (молекулярна маса  $M_w \approx 100.000$ ) розчинялося в двоміліметровій суміші бідистильованої води і диметилформаміду в об'ємному співвідношенні 1:1. Суміш витримувалась при температурі 90°C протягом двох годин, потім охолоджувалася до температури 4°C у холодильнику і витримувалась ще 12 годин.

Для виготовлення плівок структури ПВС/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  без ВНТ у приготований розчин ПВС (2 мл) додавали 5 мг комплексу рутенію ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) $\text{Cl}_2$  і перемішували при кімнатній температурі протягом 5 хв.

Для виготовлення плівок з ВНТ у приготований розчин ПВС (2 мл) додавали 2 мг вуглецевих нанотрубок і 5 мг комплексу рутенію ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) $\text{Cl}_2$ , після чого перемішували при кімнатній температурі протягом однієї години.

Нанесення на підкладку здійснювалося методом «спін-коутингу», для чого 50 мкл розчину наносили на СВ підкладку, яка оберталася зі швидкістю 3000 об/хв, протягом 60 с. Після нанесення підкладка з плівкою витримувалась при температурі 80°C протягом однієї години.

Для збудження ЕХЛ у розчин додавали співреагенти – добре відомий в області водної ЕХЛ трипропіламін (ТПА) і новий співреагент тетрафенілборат натрію (ТФБ) [1], які працюють в анодній області потенціалів. Як фоновий електроліт використовувався 0,1 М розчин  $\text{NaClO}_4$ .

Всі дослідження електрохімічних і ЕХЛ властивостей модифікованих електродів проводилися методом циклічної вольтамперометрії зі швидкістю сканування потенціалу 100 мВ/с на програмно-апаратному комплексі «ЕЛАН-3d».

Модифікована плівкою підкладка розміщувалась в прямокутну кварцову кювету так, що покрита плівкою сторона була обернена до зовнішньої грані кювети, за якою розташоване вікно фотоелектронного помножувача. Допоміжний електрод є платиновою фольгою, згорнутою у

вигляді циліндра для збільшення робочої поверхні. Немодифіковані поверхні СВ підкладки покривалися парафіном, а в робочій поверхні залишалося непокрите вікно площею 50 мм<sup>2</sup>.

На рис.5.1 наведені результати дослідження електродів, модифікованих люмінофором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в матриці ПВС.

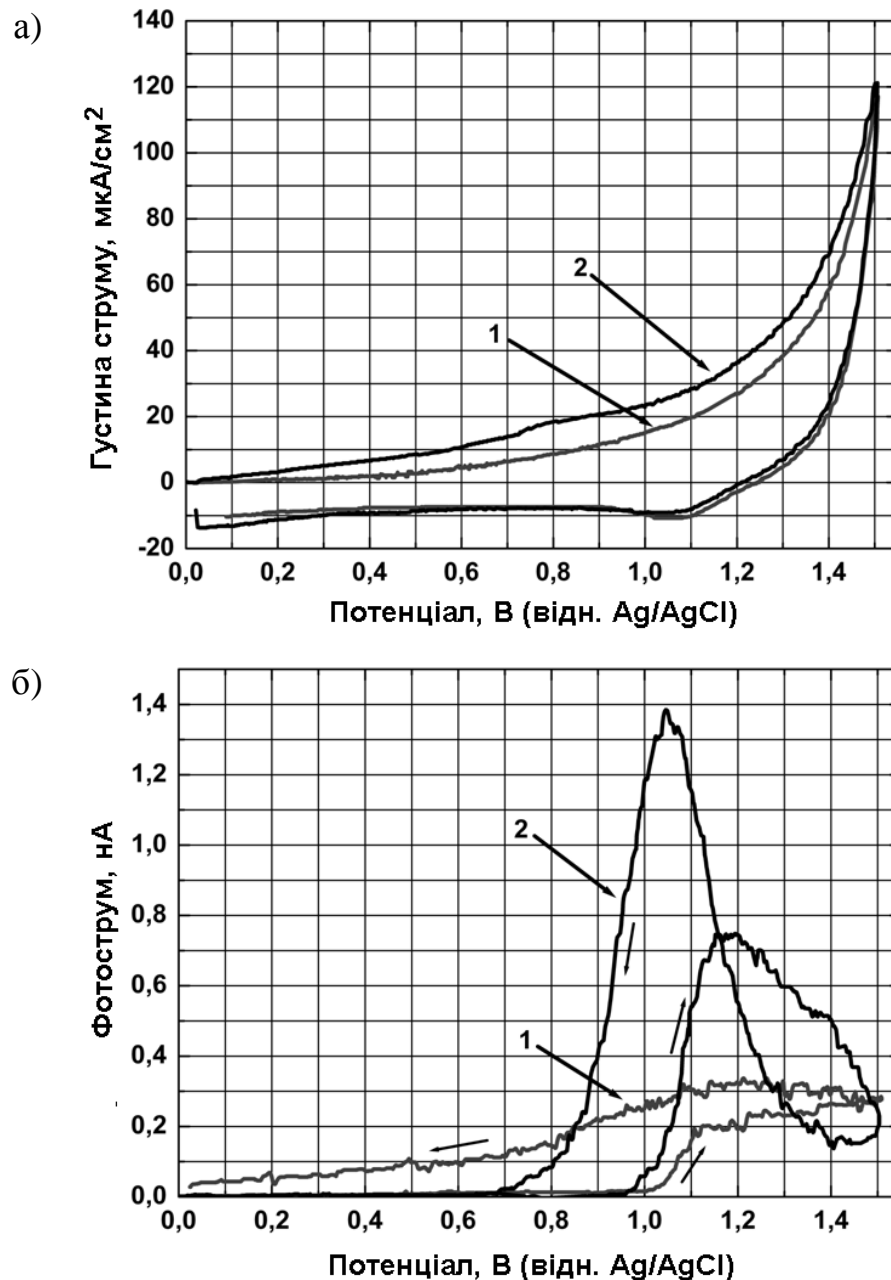


Рисунок 5.1 – Циклічна вольтамперограма (а) і відгук ЕХЛ (б) СВ електродів, модифікованих  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в матриці ПВС у воді без додавання співреагенту (1) і з додаванням 0,1 мМ ТПА (2). Фоновий електроліт 0,1 М  $\text{NaClO}_4$

Аналогічні результати для електродів, модифікованих люмінофором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в матриці ПВС з додаванням вуглецевих нанотрубок наведені на рис. 5.2.

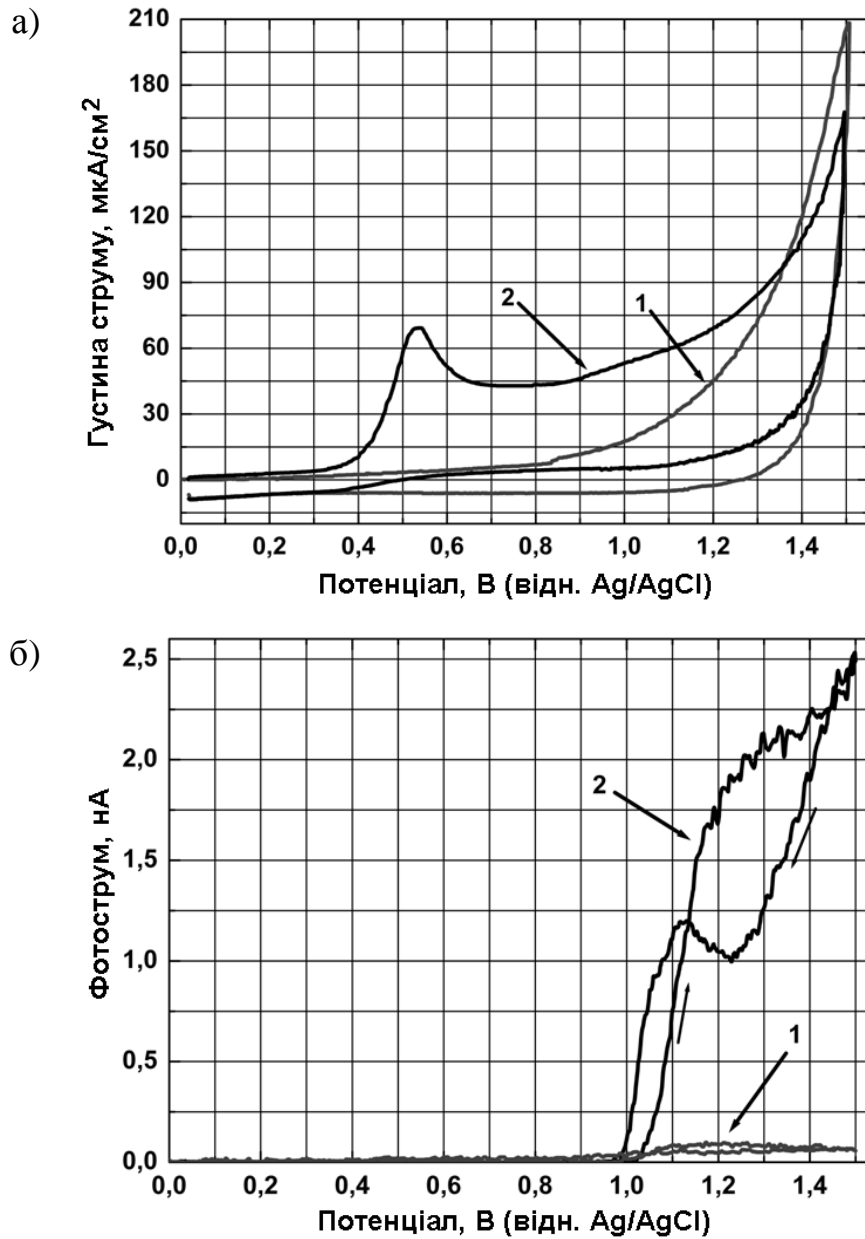


Рисунок 5.2 – Циклічна вольтамперограма (а) і відгук ЕХЛ (б) СВ електродів, модифікованих  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з ВНТ у матриці ПВС у воді без додавання співреагенту (1) і з додаванням 0,13 мМ ТФБ (2).

Фоновий електроліт 0,1 М  $\text{NaClO}_4$

Як видно з порівняння результатів двох досліджень, під час додавання в матрицю ПВС вуглецевих нанотрубок фоновий струм розряду розчинника (крива 1 на рис. 5.1,а і 5.2,а) збільшується майже вдвічі. Це може бути обумовлено збільшенням провідності плівки за рахунок перенесення заряду уздовж ВНТ, які мають досить високу електропровідність вздовж латеральної вісі.

Також з порівняння рисунків 5.1,а та 5.2,а випливає, що хвиля окислення ТФБ чітко видна при потенціалі 0,55 В (рис. 5.2,а, крива 2), в той час як хвилі окислення ТПА практично не видно (рис. 5.1,а, крива 2). Таку поведінку досить важко пояснити. Можливо, це пов'язано зі структурою матриці ПВС в різних умовах. З огляду на той факт, що ПВС частково розчиняється у воді, не виключений сильний вплив на його структуру рН середовища, який в даному випадку може значно змінюватися за наявності в розчині ТПА, що зміщує рН в лужну область. При цьому ТФБ на даний параметр розчину практично не впливає.

Аналіз відгуку ЕХЛ досліджених плівок показує достатню схожість процесів в обох випадках. Емісія ЕХЛ починається при потенціалі близько 1 В після початку окислення люмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . У другому випадку максимальна інтенсивність світіння приблизно в 1.5 рази вище, але з проведених досліджень неможливо зробити однозначний висновок про те, що це обумовлено саме наявністю в плівці ВНТ. Слід зазначити, що зворотна хвиля ЕХЛ на рис. 5.1б (крива 2) істотно зсунута за потенціалом щодо прямої і має більшу інтенсивність. Це опосередковано може підтверджувати сповільненість процесів у плівках за відсутності в них ВНТ, що призводить до вивільнення додаткових випромінювальних центрів (емітерів) при переполяризації електрода.

Також очевидно, що під час додавання в розчин співреагентів ТПА і ТФБ інтенсивність ЕХЛ зростає відносно фонового світіння в 5 (рис. 5.1,б) і 20 (рис. 5.1,б) разів відповідно, в той час як зміна електрохімічного струму в першому випадку несуттєва, а у другому випадку становить приблизно 15 раз.



Тобто застосовувати електрохімічний аналіз для визначення ТПА, використовуючи розроблені електродні структури вкрай важко, в той час як ЕХЛ метод дозволяє впевнено детектувати обидві сполуки в розчині з досить низькою межею виявлення.

Для визначення стабільності запропонованого типу плівок для створення ЕХЛ сенсорів також проведено дослідження впливу водного середовища на часову стабільність люмінесцентних властивостей плівок структури ПВС/ВНТ/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Для цього була вивчена залежність інтенсивності фотолюмінесценції плівки такого складу від часу витримування у воді при температурі  $24^\circ\text{C}$ . Було виявлено зниження інтенсивності фотолюмінесценції в смузі емісії комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Кінетика інтенсивності люмінесценції на довжині хвилі максимуму випромінювання  $\lambda_{\text{Lum}} = 600$  нм при збудженні в максимумі смуги поглинання на довжині хвилі  $\lambda_{\text{Ex}} = 450$  нм наведена на рис. 5.3.

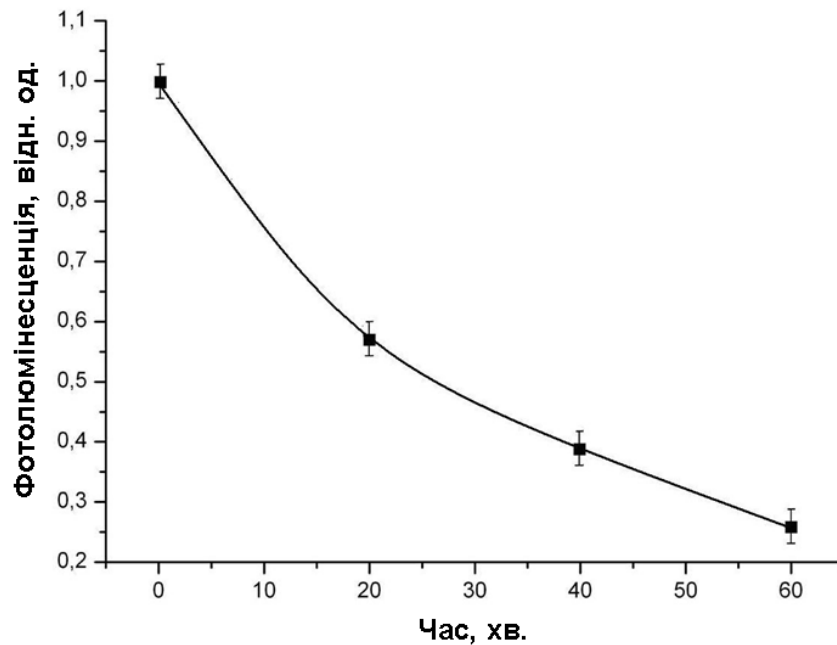


Рисунок 5.3 – Кінетика інтенсивності фотолюмінесценції комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в плівці ПВС / ВНТ /  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  під час обробки плівки в водному середовищі при температурі  $24^\circ\text{C}$

Як видно з рисунка, інтенсивність фотолюмінесценції протягом витримання плівки ПВС/ВНТ/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у водному середовищі знижується в  $3,5 \div 4$  рази за 60 хвилин. З огляду на той факт, що комплекс  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  добре розчинний у воді, залежність, наведена на рис. 5.3, свідчить про досить слабкий хімічний зв'язок електрохемілюмінофорів з матрицею з полімеру ПВС з вуглецевими нанотрубками. Таким чином, відбувається набухання плівки ПВС у воді, її перетворення в гелеподібну структуру і вимивання люмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у водну фазу. Виходячи з тривалості проведення процедури ЕХЛ аналізу (кілька хвилин), така динаміка вимивання люмінофору з поверхні електрода сенсора є цілком задовільною.

Таким чином, отримано і досліджено електрохімічні та ЕХЛ властивості електродів, модифікованих органічними плівками полівінілового спирту з впровадженими ВНТ і органічним люмінофором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Виявлено відмінність у кінетиці перенесення заряду через плівки за наявності і за відсутності ВНТ. Отримані результати ЕХЛ досліджень також показують, що подібні структури можуть застосовуватися для детектування в розчині різних речовин, які є співреагентами для збудження ЕХЛ. Зокрема емісія ЕХЛ за наявності в розчині 0,1 мМ ТПА перевищує рівень фонового сигналу в 5 разів, а за наявності 0,13 мМ ТФБ – в 20 разів.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [5, 33, 38].

## 5.2 Сенсibiliзація ЕХЛ квантовими точками

Іншим напрямком досліджень в галузі аналітичного застосування ЕХЛ є можливість сенсibiliзації електрогенерованої хемілюмінесценції напівпровідниковими квантовими точками (КТ) з метою підвищення чутливості детектування речовин у розчинах.

Після їхнього відкриття напівпровідникові квантові точки (КТ) знаходять широке застосування як люмінесцентні маркери для різних типів аналізу завдяки своїм перевагам перед звичайними люмінофорами та

барвниками. Серед переваг, що призвели до високої популярності квантових точок, найважливішими, є висока стійкість до фотознебарвлення та високий квантовий вихід люмінесценції, широкий спектр поглинання з досить вузьким спектром люмінесценції з положенням піка, що залежить від розміру КТ [348].

У ряді аналітичних ЕХЛ реакцій, особливо в разі використання реакцій зі співреагентами, збуджений аналіт продукує кванти світла достатньо великої енергії (наприклад, люмінесцентні амінокислоти) [350]. При цьому виникають складнощі, пов'язані як з реабсорбцією аналітичного сигналу компонентами досліджуваної системи, так і з реалізацією методу аналізу – необхідність використання кварцової оптики і фотоприймачів, чутливих до ультрафіолету. На рис. 5.4 наведено спектри флуоресценції одного з важливих для біомедичних застосувань класу аналітів – люмінесцентних амінокислот фенілаланіну, тирозину і триптофану в воді. Як видно з рисунка, навіть триптофан, який має найменшу енергію збудження, має емісію переважно в ближній ультрафіолетовій ділянці спектра.

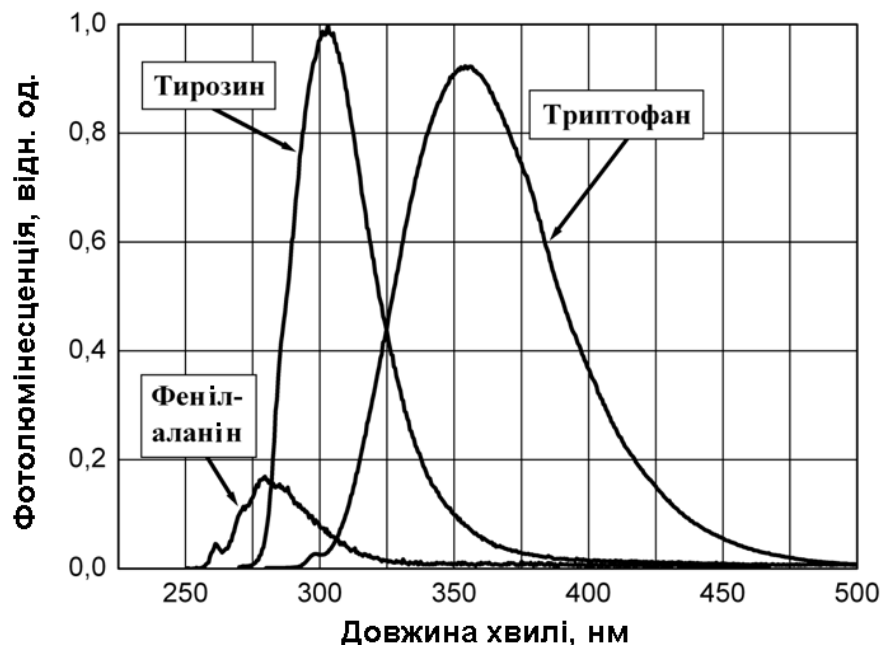


Рисунок 5.4 – Нормовані спектри флуоресценції фенілаланіну, тирозину і триптофану у водному розчині з урахуванням їхнього квантового виходу (квантовий вихід тирозину 13%)

Технічні труднощі аналізу вирішуються за рахунок подорожчання аналітичної системи, але складнощі, пов'язані з втратою сигналу в самому розчині, далеко не завжди легко розв'язати. Під час хемілюмінесцентного аналізу така проблема вирішується застосуванням сенсibilізаторів – речовин, що перепоглинають енергію збудженого аналіту і трансформують її з високою ефективністю у випромінювання більш довгохвильового діапазону. При цьому більшість сенсibilізаторів (органічні люмінофори) є електрохімічно активними речовинами [351]. Їхнє використання призводить до часткової втрати інформації про електрохімічну поведінку аналіту, а при залученні в ЕХЛ-реакцію – до повної втрати корисного сигналу через пряме ЕХЛ збудження сенсibilізатора.

Таким чином, актуальною є проблема електрохімічно інертних сенсibilізаторів з високим квантовим виходом люмінесценції. Одними з перспективних кандидатів на роль таких сенсibilізаторів є напівпровідникові квантові точки (КТ). Проведені дослідження показали, що ряд напівпровідникових КТ з широкозонною оболонкою практично не має електрохімічної активності і не вступає в ЕХЛ реакції. При цьому вони мають високий квантовий вихід флуоресценції, спектр збудження, що залежить від їх розміру і високу екстинкцію. Такі структури є ідеальними сенсibilізаторами для застосування в ЕХЛ аналізі.

Вивчено характеристики квантових точок CdSe / ZnS і їхнє застосування у як сенсibilізатори для прямого ЕЛХ визначення триптофану у водному середовищі. Проведені електрохімічні дослідження триптофану у водному середовищі показали, що тільки його катіонна форма є хімічно активної (відомо, що залежно від рН середовища амінокислоти можуть існувати у формі аніона, катіона або цвіттер-іона [352]). Результати окислення триптофану на нерухомому електроді методом циклічної вольтамперометрії та на обертовому дисковому електроді наведені на рис. 5.5.

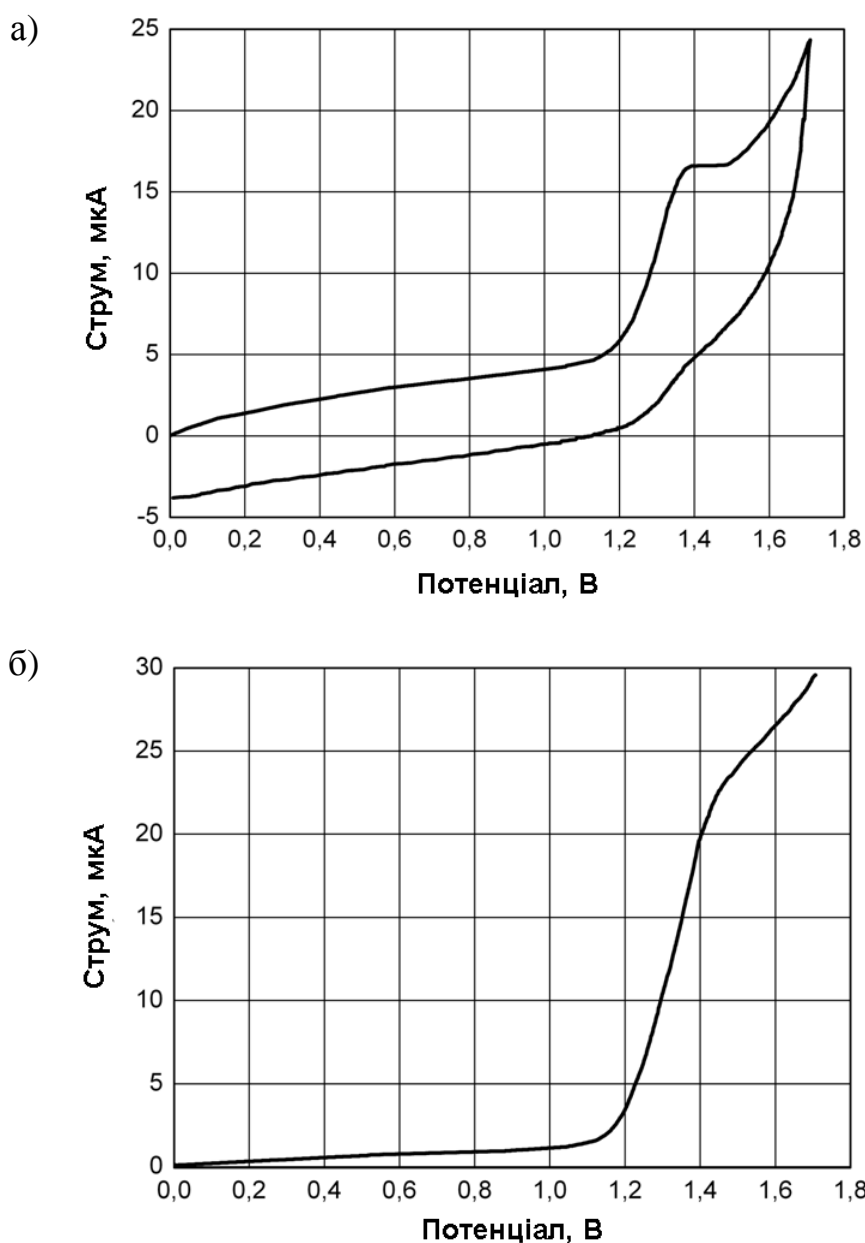


Рисунок 5.5 – Анодні вольтамперограми 1мМ триптофану у воді при додаванні 1мМ  $\text{HClO}_4$  на СВ дисковому електроді  $\varnothing$  2мм, фоновий електроліт 0,1  $\text{NaClO}_4$ : а) на нерухомому електроді, швидкість сканування потенціалу  $V = 100\text{мВ/с}$ ; б) на обертовому дисковому електроді (ОДЕ),  $V = 20\text{мВ/с}$ , швидкість обертання  $n = 2000\text{об/хв}$

Відповідний пік струму окислення триптофану з'являється тільки під час підкислення розчину. У нейтральному і лужному середовищі електрохімічне окислення триптофану в доступній області потенціалів не спостерігається. Катіонна ж форма триптофану, яка існує в кислому

середовищі, незворотно окислюється при потенціалі 1,32 В відносно нас.  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$  електрода порівняння.

Оскільки у водному середовищі область доступних електродних потенціалів сильно обмежена через розкладання самої води, то для збудження ЕХЛ процесу необхідний співреагент. Його роль зводиться до формування сильного донора електронів під час окислення. Донор електронів необхідний для екзоенергетичної реакції з окисленими молекулами аналіту, що призводить до електронного збудження останніх. У літературі відомий досить широкий перелік таких сполук, найбільш вживаними з яких є трипропіламін, оксалат, персульфат. Спектральний аналіз розчину триптофану у воді (рис. 5.6) дозволяє оцінити довжину хвилі 0–0 переходу у 310 нм, що відповідає енергії збудження більше 4 еВ. При потенціалі окислення 1,32 В для отримання збудженого стану триптофану потрібно донор електрона, потенціал відновлення якого буде принаймні нижче -2,68 В ( $1,32 \text{ В} - 4 \text{ В}$ ). Саме цю енергію і повинен дати співреагент у ході рекомбінації утвореного донора електрона з окисленою молекулою триптофану.

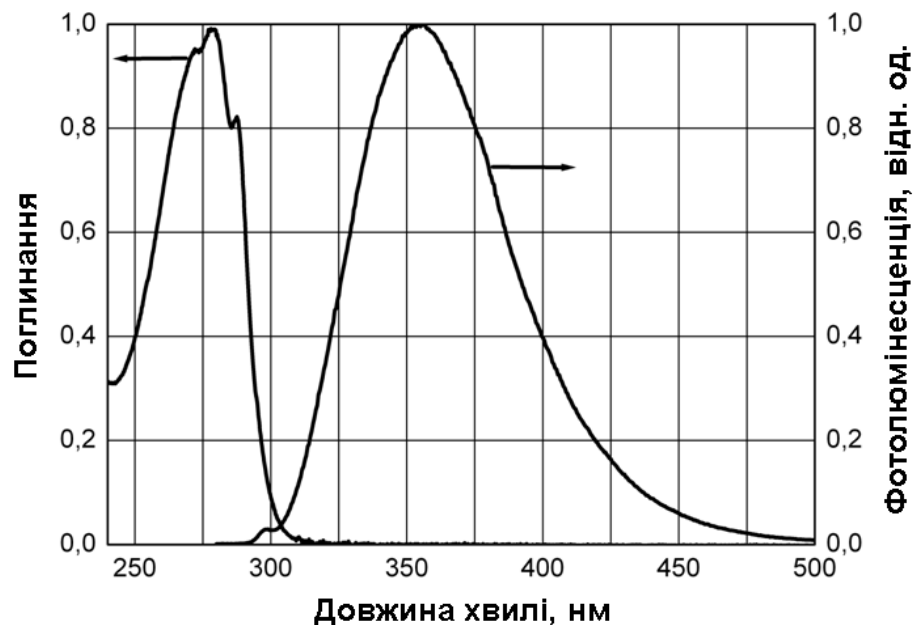


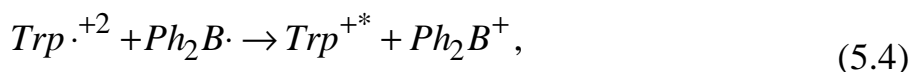
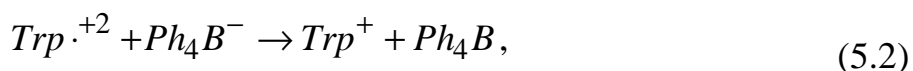
Рисунок 5.6 – Нормовані спектри поглинання і флуоресценції розчину триптофану в ДМФ

Як співреагент використовувалася сполука тетрафенілборат натрію (ТФБ), ЕХЛ реакції, за участі якої раніше вже описувались в літературі [353]. Найбільш поширений співреагент тріпропіламін не може використовуватися в істотно кислому середовищі, оскільки він, як і триптофан, гідролізується до відповідного катіона, що призводить до різкого зниження ефективності ЕХЛ [104].

Попереднє дослідження водного розчину фонового електроліту (0,1 М  $\text{NaClO}_4$ ), підкисленого 1мМ  $\text{HClO}_4$ , і співреагенту (1 мМ ТФБ) показало відсутність помітного світіння під час сканування потенціалу робочого електрода в анодній області.

Під час додавання в розчин триптофану співреагенту ТФБ (1мМ) виникає інтенсивна ЕХЛ (рис.5.7). Як видно з наведених даних, поява електрохімічного струму окислення триптофану (друга хвиля) повністю збігається з початком ЕХЛ. Перша хвиля струму на рис.5.7 пов'язана з окисленням самого співреагенту на електроді і не супроводжується ЕХЛ. Відносно низька інтенсивність світіння може бути пояснена значним поглинанням короткохвильової ЕХЛ триптофану (див. рис. 5.6) склом електрохімічної комірки, а також досить низькою чутливістю фотоприймача (ФЕП-140) в цьому спектральному діапазоні і реабсорбцією випромінювання самим триптофаном.

З огляду на дані про механізм генерування ЕХЛ за участі ТФБ [353], був запропонований такий механізм ЕХЛ триптофану в системі:





де Trp – молекула триптофану, Ph – фенільний радикал  $C_6H_5$ ,  $\gamma_{ECL}$  – квант ЕХЛ.

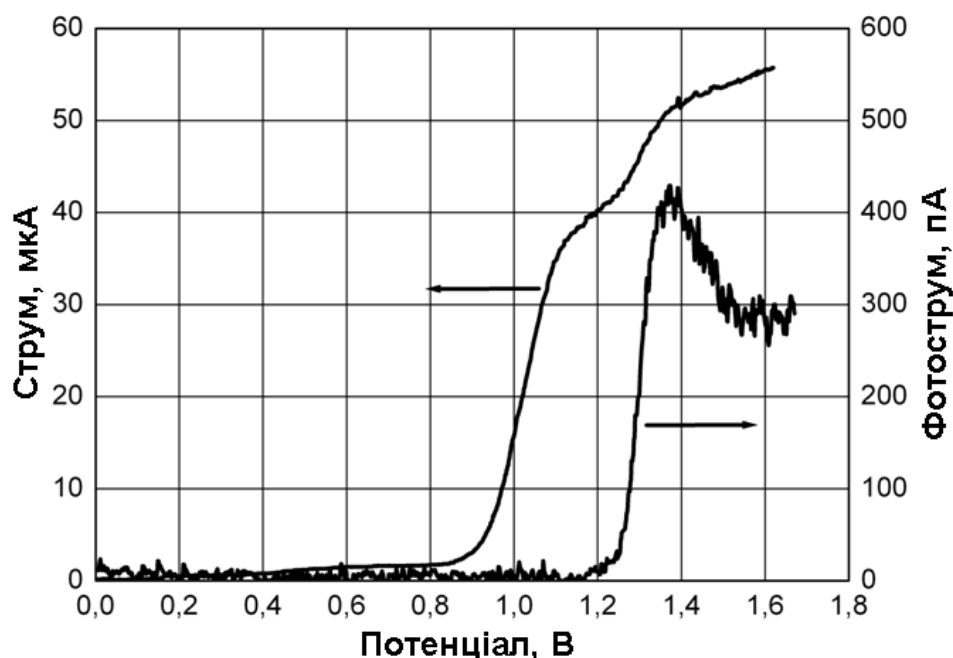


Рисунок 5.7 – Анодні вольтамперограми (струм) та емісія ЕХЛ (фотострум) 1мМ Trp у воді при додаванні 1мМ  $HClO_4$  і 1мМ ТФБ на СВ ОДЕ ( $\varnothing 2$  мм), фоновий електроліт  $NaClO_4$  ( $V = 20$ мВ/с;  $n = 2000$  об/хв)

Для збільшення сигналу ЕХЛ у розчин був доданий сенсibilізатор – напівпровідникові квантові точки CdSe/ZnS з органічним покриттям з тіогліколевої кислоти, структура яких наведена на рис. 5.8. Ці квантові точки повністю задовольняють основні вимоги до ЕХЛ сенсibilізатора: електрохімічна і хімічна інертність у досліджуваній системі, перекриття спектра поглинання зі спектром емісії триптофану (див. рис. 5.9), емісія світла у видимій області спектра, розчинність у воді.

Спектри люмінесценції та поглинання квантових точок CdSe/ZnS у воді наведені на рис. 5.9. Отримана ширина спектра флуоресценції на рівні 1/2 від максимуму становить 25 нм, довжина хвилі максимуму 542 нм. Також отримані спектри вказують на досить низьку дисперсію розмірів квантових



точок і малу кількість дефектів (поверхневих енергетичних станів). За наведеними спектрами були розраховані діаметр ядра квантових точок ( $d = 2,5$  нм) і концентрація вихідного розчину ( $C = 0,02$  мМ), використовуючи методику, описану Пенгом і співавторами [354].

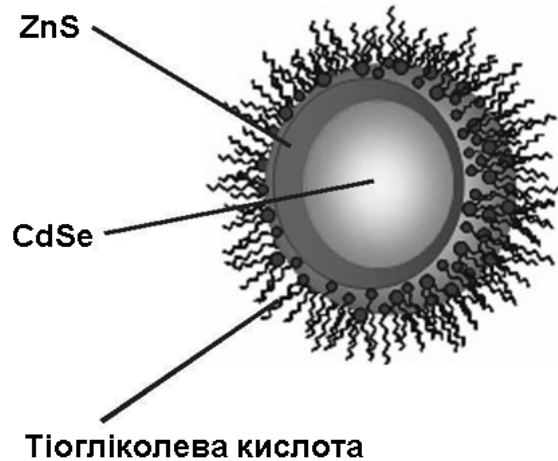


Рисунок 5.8 – Схематичне зображення квантової точки CdSe/ZnS, вкритої тіогліколевою кислотою

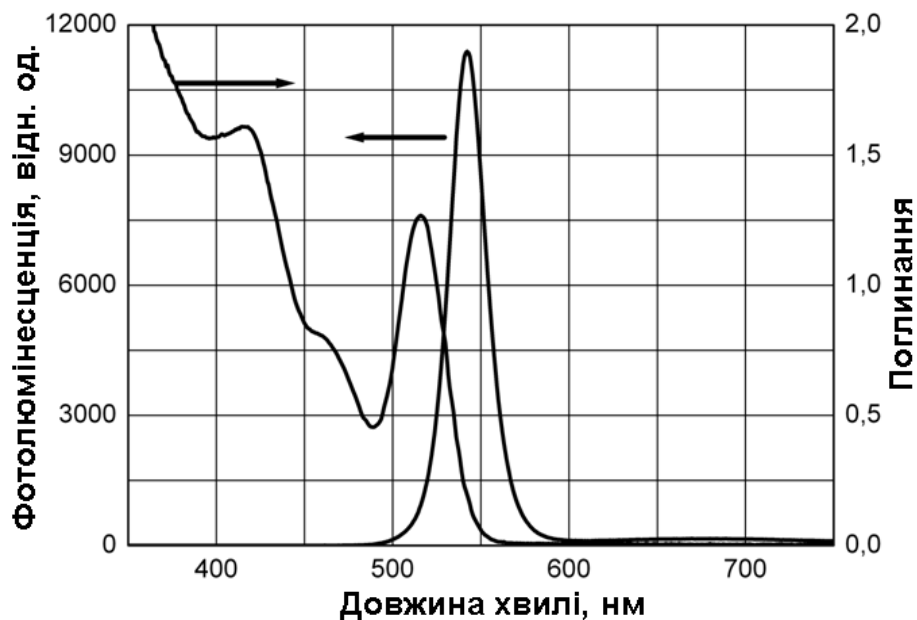


Рисунок 5.9 – Спектри поглинання і флуоресценції 0,02 мМ квантових точок CdSe/ZnS ( $d = 2,5$  нм) у воді

Розрахунок діаметру ядра напівпровідникових квантових точок ведеться за наступними емпіричними формулами:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41.57, \quad (5.6)$$

де  $D$  – діаметр нанокристалів у нм,  $\lambda$  – довжина хвилі першого максимуму поглинання в нм.

Розрахунок концентрації розчину напівпровідникових квантових точок ведеться за допомогою закону поглинання світла Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon C L, \quad (5.7)$$

де  $A$  – поглинання на довжині хвилі першого максимуму спектра поглинання,  $C$  – молярна концентрація зразка моль/л,  $L$  – довжина оптичного шляху в см,  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт екстинкції в л/моль см.

Розрахунок молярного коефіцієнта екстинкції напівпровідникових квантових точок ведеться за допомогою емпіричних формул:

$$A = 5857(D)^{2.65}. \quad (5.8)$$

Оскільки розмірна дисперсія квантових точок може відрізнитися від тієї, що була використана для отримання наведених емпіричних формул, слід порахувати значення  $A$  у законі Бугера-Ламберта-Бера за допомогою напівширини спектра поглинання:

$$A = A_m (HWHM)_{UV} / K \quad (5.9)$$

або ширини спектра люмінесценції:

$$A = A_m (FWHM)_{UV} / K', \quad (5.10)$$

де  $A_m$  – поглинання у першому максимумі,  $(\text{HWHM})_{\text{UV}}$  – напівширина першого піку поглинання на рівні 0,5 від максимального значення,  $(\text{FWHM})_{\text{PL}}$  – ширина піку люмінесценції на рівні 0,5 від максимального значення,  $K$  – відповідна напівширина піку поглинання (для CdSe – 14),  $K'$  – відповідна ширина піку люмінесценції (для CdSe – 25 нм).

Використані квантові точки є повністю електрохімічно інертними, тобто не вступають в електродні реакції і не реагують з електрогенерованими формами компонентів розчину, мають високу екстинкцію в діапазоні люмінесценції триптофану і ефективно перевипромінюють кванти ЕХЛ останнього у видимій області спектра.

На рис. 5.10 наведені результати ЕХЛ триптофану при різних концентраціях з сенсibiliзацією квантовими точками CdSe/ZnS. Як видно з порівняння даних на рис. 5.10 і рис. 5.7, інтенсивність світіння за інших рівних умов збільшилася майже на три порядки, що відповідає такому ж збільшенню чутливості ЕХЛ детектування триптофану. Крім того, в дослідженому діапазоні концентрацій триптофану 0,15÷1,17 мМ залежність максимуму ЕХЛ від концентрації амінокислоти (рис. 5.10, вставка) практично лінійна ( $r = 0,997$ ).

Таким чином, досліджені характеристики аналітичної системи для ЕХЛ визначення триптофану в ході сенсibiliзації квантовими точками CdSe/ZnS вказують на те, що при цьому інтенсивність оптичного аналітичного сигналу істотно підвищується. Також необхідно відзначити, що залежність рівня ЕХЛ емісії від концентрації аналіту (триптофан) залишається досить лінійною в широкому діапазоні концентрацій. Це дозволяє розглядати подібні системи як основу для створення ефективних нанофотонних сенсорів нового покоління.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [3, 20, 28].

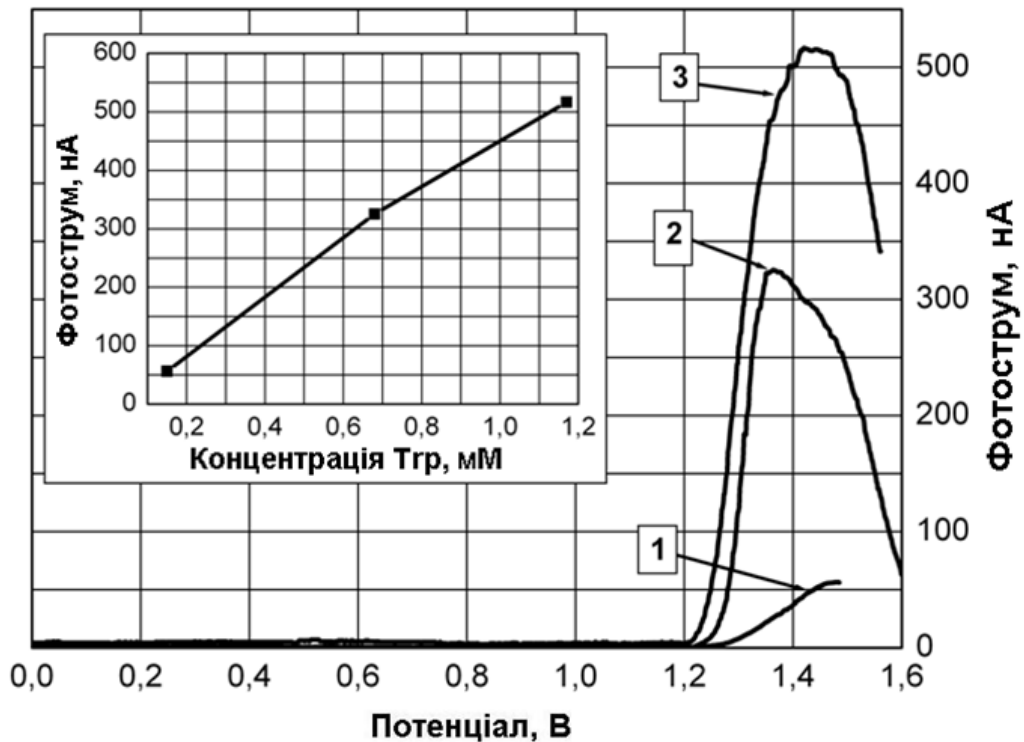


Рисунок 5.10 – Залежність інтенсивності ЕХЛ розчину триптофану (1 – 0,15 мМ, 2 – 0,68 мМ, 3 – 1,17 мМ) на СВ ОДЕ  $\varnothing$ 2 мм при:  $V = 20$  мВ/с;  $n = 2000$  об/хв; (розчин: вода + 0,1М  $\text{NaClO}_4$  + 1 мМ  $\text{HClO}_4$  + 0,6 мМ ТФБ + 0,02 мМ квантових точок  $\text{CdSe/ZnS}$ ).

Вставка: залежність піку ЕХЛ від концентрації триптофану

### 5.3 ЕХЛ у плівках з квантовими точками

Дуже перспективним підходом в ЕХЛ аналітиці може бути заміна широко використовуваних органічних люмінофорів напівпровідниковими КТ через згадані переваги останніх порівняно з органічними люмінофорами. Робота в цьому напрямку надзвичайно актуальна для розширення вживаності методу ЕХЛ аналізу у різних областях [2, 3, 7].

Використання нанотехнологій у задачах візуалізації та маркування пропонує кілька захоплюючих можливостей. Деякі методи лише знаходяться на стадії гіпотез, тоді як інші перебувають на різних етапах тестування або навіть використовуються сьогодні. Однією з найбільших областей застосування наночастинок є використання їх як контрастних речовин для

біовізуалізації *in vivo*. Особливий інтерес приділяється флуоресцентним (а також фосфоресцентним) методам візуалізації, оскільки ця технологія дуже чутлива, селективна, має гарний контраст і є універсальною. Цей метод передбачає зображення біозразків (наприклад, клітин), які були зроблені флуоресцентними шляхом додавання флуоресцентних маркерів, міток або наночасток. Використання таких маркерів доцільне, коли потрібно виявити частки та структури, які не підходять для прямого флуоресцентного відображення. Запис зображень біологічних зразків за допомогою флуоресцентних міток (включаючи флуоресцентні наноматеріали) зазвичай називають біовізуалізацією, і це саме по собі велике поле для наукових досліджень [355].

В аналітичній науці спостерігається тенденція до мініатюризації приладів та їхнього перетворення у високотехнологічні та компактні датчики. Багато очікувань щодо електрохімічного та ЕХЛ аналізу пов'язані з модифікацією електродів датчика функціональною плівкою, що містить компоненти для проведення аналітичної реакції [5, 15, 356]. Емісійні властивості тонкої плівки можна досягти шляхом її легування наноматеріалами, такими як напівпровідникові КТ. Вони можуть виступати як редокс медіаторами, так і центрами емісії, що беруть участь в електрохімічних та світловипромінювальних реакціях з компонентами аналізованого розчину. Метою ЕХЛ дослідження було перевірити гіпотезу про те, що емісія ЕХЛ у полімерних плівках з наночастками CdSe у реакції зі співреагентами є можливою.

КТ CdSe наносили на провідні скляні підкладки з шаром ІТО методом «спін коутингу» в електропровідній полімерній матриці поліфлуорену. Електрохімічні та ЕХЛ дослідження проводились у стандартній триелектродній комірці із використанням установки ЕЛАН-3D.

КТ CdSe наносили на провідні скляні підкладки ІТО (15x25 мм, 20 Ом/кв.) методом «спін коутингу» (швидкість обертання 2000 об/хв, об'єм розчину полімеру 50 мкл) в електропровідній полімерній матриці

поліфлуорену.  $0,97 \times 10^{-4}$  М вихідного розчину КТ CdSe отримували шляхом повторного розведення КТ у чистому розчиннику ДМФ після центрифугування. Вихідний розчин поліфлуорену (Sinopharm Chemical Reagent Co.) готували розчиненням полімеру в толуолі у співвідношенні 10 мг / 1 мл. Розчини КТ CdSe/поліфлуорен для нанесення методом «спін коутингу» готували шляхом змішування 30 мкл вихідного розчину поліфлуорена з 20 мкл вихідного розчину КТ CdSe в толуолі. Отриману суміш додатково розбавляли толуолом у співвідношенні 1:18, щоб отримати в'язкість, необхідну для осадження на спін-коутері.

Для електрохімічних та ЕХЛ досліджень використовували стандартну триелектродну електрохімічну комірку, що складається із робочого електрода з ІТО на скляній підкладці, проти електрода зі скловуглецевої пластини та електрода порівняння Ag/AgCl. Збудження ЕХЛ проводили методом циклічної вольтамперометрії (швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с). Вимірювання проводили у розчині фосфатного буфера (рН = 6,85) як фоновий електроліт зі співреагентом трипропіламіном (50 мкл) за допомогою установки ЕЛАН-3d. У всіх експериментах з плівками розчин ЕХЛ композиції барботували потоком газу аргону протягом 10 хвилин для видалення розчиненого кисню.

В проведених електрохімічних та ЕХЛ дослідженнях в якості фонового електроліта використовувався розчин фосфатного буфера. Його готували змішуванням рівних кількостей вихідних розчинів  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (обидва 0,1М) у бідистильованій воді. Робочий розчин трипропіламіну (99%, Sigma-Aldrich) готували шляхом розчинення необхідного об'єму чистої речовини безпосередньо в електрохімічній кюветі, заповненій розчином фонового електроліту.

На рис.5.11 показана емісія ЕХЛ на ІТО електроді, модифікованому плівкою КТ/поліфлуорен, коли потенціал електрода сканується в діапазоні 0 – 2,0 В. Пік випромінювання ЕХЛ спостерігається при потенціалі 1,55 В. Цей результат свідчить про те, що КТ CdSe беруть участь у редокс реакції окислення на ІТО електроді з подальшою ЕХЛ реакцією типу окислювального

відновлення зі співреагентом ТПА. Це дозволяє вважати, що безоболонкові нанокристали CdSe придатні для застосування в ЕХЛ експериментах та для розробки процедур ЕХЛ аналізу як люмінофори та редокс-активні центри.

В результаті показано, що полімерні плівки, леговані квантовими точками типу CdSe, можуть застосовуватися для розробки нових аналітичних методик та сенсорів на основі явища ЕХЛ. Можливість їхнього використання була перевірена на прикладі ЕХЛ реакції зі співреагентом ТПА і показала перспективність та актуальність для подальших досліджень та розробок у цьому напрямку.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [20, 43, 46].

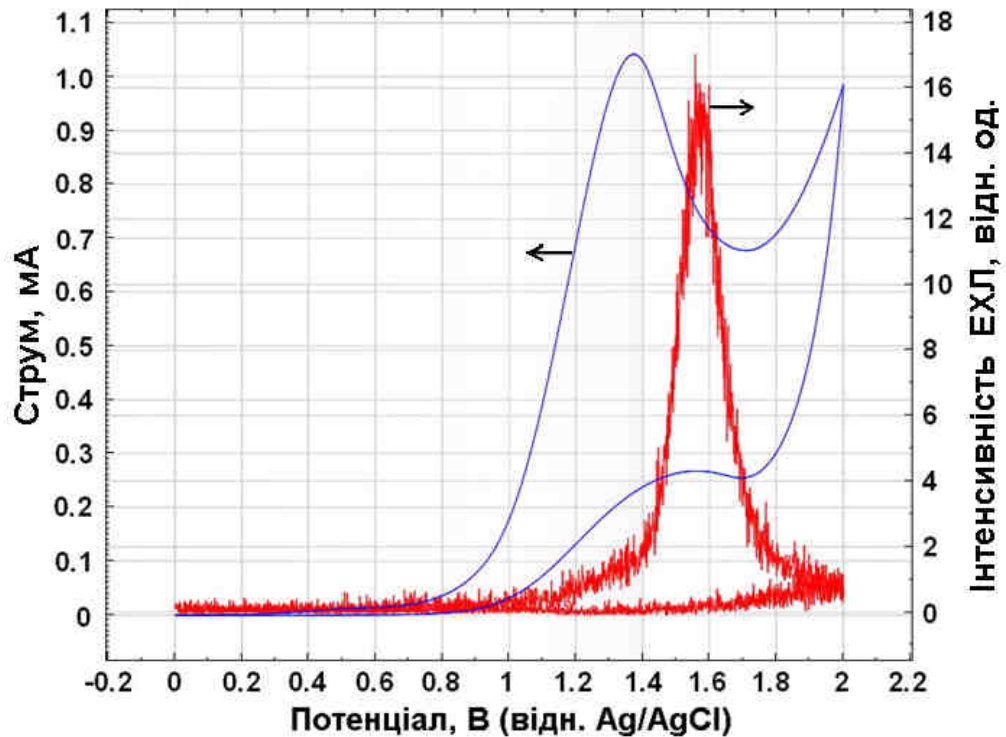


Рисунок 5.11 – Циклічна вольтамперограма та емісія ЕХЛ на ІТО електроді, модифікованому плівкою КТ CdSe – поліфлуорен, співреагент – 20 мкМ ТПА

#### 5.4 Нові типи квантових точок для ЕХЛ досліджень

Враховуючи отримані позитивні результати по використанню люмінесцентних квантових точок як для сенсibiliзації ЕХЛ, так і для генерації ЕХЛ шляхом їх безпосередньої участі в редоксреації, актуальною є розробка простого методу безпосереднього синтезу зазначених наноструктур – безоболонкових флуоресцентних наночасток – вільних від прекурсорів та інших побічних домішок. В роботі проводився пошук методу створення наночасток CdSe, які добре зарекомендували себе в ЕХЛ експериментах.

Селенід кадмію (CdSe) – це бінарна напівпровідникова сполука груп II – VI із оптичною забороненою зоною 1,85 eV. Більшість сучасних досліджень CdSe зосереджені на його наночастинках діаметром від 1 нм до 100 нм. Цей інтерес стимулюється їх властивостями, що суттєво відрізняються від властивостей об'ємного матеріалу. Наночастки CdSe виявляють фундаментальну властивість квантового обмеження внаслідок модифікації енергетичних станів електронів, обмежених у дуже малому об'ємі. Оскільки квантове обмеження залежить від доступного об'єму, електронні властивості наночасток CdSe, які часто називають квантовими точками, можна регулювати, контролюючи їх розмір. Така поведінка робить наночастки CdSe особливо привабливими для застосування в оптоелектронних пристроях, включаючи світлодіоди та фотоелектричні елементи [357–359], в біомедицині як маркери [360, 361] та ін.

Існує кілька чисто фізичних підходів типу «зверху вниз» для отримання наночасток, серед яких важливу роль відіграє лазерна абляція та / або фрагментація в рідинах. Лазерна абляція в рідинах зазвичай використовується для утворення наночасток благородних металів та деяких неметалевих систем у суспензіях. Окрім лазерної абляції об'ємних мішеней, існує лазерна фрагментація мікрочастинок, що має дещо ширшу перспективу і дозволяє генерувати колоїдні нанокристали неорганічних або органічних сполук. Ця технологія дозволяє розробляти нові речовини, поєднуючи молекулярні



властивості з урахуванням характеристик наночастинок, таких як електронні, оптичні або розчинні властивості, що залежать від розміру частинок. Лазерна фрагментація долає подолати звичайні обмеження синтезу, такі як забруднення процесу внаслідок присутності реакційних домішок, абразивних частинок, вибір придатних для використання розчинників, а також фізичних властивостей, таких як мінімально досяжний розмір частинок.

Широко використовується ряд високопродуктивних хімічних методів синтезу майже монодисперсних напівпровідникових квантових точок з матеріалів II – VI групи, в яких різні функціональні групи (наприклад, фосфіни, тіоли, аміни) використовуються для стабілізації наночастинок [348, 362]. Водночас продемонстровані чисто фізичні підходи типу "зверху вниз" для отримання наночастинок, серед яких важливу роль відіграє лазерна абляція та / або фрагментація в рідинах. Лазерна абляція в рідинах зазвичай використовується для утворення наночастинок благородних металів та деяких неметалевих систем у суспензіях [363–365]. Окрім лазерної абляції об'ємних цілей, дещо ширшу перспективу має лазерна фрагментація мікрочастинок, що дозволяє генерувати колоїдні нанокристали неорганічних або органічних сполук. Ця методика дозволяє розробляти нові речовини, поєднуючи молекулярні властивості зі спеціальними характеристиками наночастинок, такими як електронні, оптичні або розчинні властивості, залежні від розміру частинок. Техніка фрагментації надає основні переваги порівняно із звичайними методами синтезу, такими як золь-гель, осадження з рідкої фази або механічне подрібнення. Опосередкована світлом фрагментація дозволяє подолати звичайні обмежувальні фактори, такі як забруднення процесу внаслідок присутності реакційних домішок, абразивних елементів, вибору придатних для використання розчинників, а також фізичні властивості, такі як мінімально досяжний розмір частинок. В останні роки все більше вивчається лазерна фрагментація, виявляється її потенціал як альтернативного шляху виробництва наночастинок [366–368]. За допомогою молекулярно-динамічного моделювання Жигілей і Гаррісон [369] дійшли висновку, що опромінення

мікрочастинок інтенсивними лазерними імпульсами веде до складного процесу, тоді як фізичні механізми залежать від тривалості лазерного імпульсу та енергії імпульсу. В режимі ультракоротких імпульсів лазерне опромінення індукує нарощування тиску та утворення інтенсивної хвилі тиску всередині опроміненої мікрочастинки, що призводить до нижчих порогів абляції порівняно з об'ємними матеріалами. Це призводить до вискоефективного процесу генерування наночасток з майже незначними втратами тепла. З іншого боку, опромінення мікрочастинок довшими лазерними імпульсами в режимі часу в кілька наносекунд призводить до вибухового термічного розкладання внаслідок перегріву. Ряд останніх досліджень було спрямовано на підвищення виходу процесу шляхом проектування систем з короткою довжиною оптичного шляху в суспензії та мінімізації втрат світла під час опромінення шляхом розсіювання або поглинання [370]. Група Мен'є продемонструвала, що за допомогою цього методу та правильного підбору параметрів процесу можна отримати наночастки навіть складних органічних речовин. При цьому можна уникнути будь-якої деградації або зміни хімічного та стехіометричного складу вихідної речовини [371, 372].

Хоча лазерна фрагментація мікрочастинок у рідинах є досить енергоефективним процесом, кількість публікацій, присвячених виробництву напівпровідникових наночастинок з використанням лазерної абляції або фрагментації, є не малою [373–378]. Метою проведеної роботи було визначення можливості отримання стабільних, флуоресцентних напівпровідникових наночастинок / квантових точок з використанням лазерної фрагментації порошку CdSe в золевому середовищі як модельній речовині. В роботі запропоновано новий підхід до лазерної фрагментації сильно розсіюючої суспензії неорганічних напівпровідникових мікрочастинок CdSe за допомогою пікосекундного лазерного опромінення. Основний акцент робиться на розробці відтворюваного одностадійного синтезу кристалічних КТ на основі лазерного методу із властивостями флуоресценції та екстинкції, порівнянними із властивостями наночастинок, отриманих стандартними,

трудомісткими шляхами хімічного синтезу у рідкому середовищі, і без будь-яких побічних продуктів токсичних важких елементів.

Фрагментацію проводили з використанням пікосекундної лазерної системи TruMicro 5050 Yb: YAG (Trumpf GmbH, Німеччина), що забезпечує лазерні імпульси 7 пс при центральній довжині хвилі 1030 нм (діаметр променя: 6 нм, профіль пучка: Гауссів) із змінною енергією імпульсу та швидкістю повторення (максимальна енергія імпульсу: 250 мкДж, максимальна частота повторення: 200 кГц). Швидкість повторень варіювалась цілочисельним дільником, не змінюючи енергію лазерного імпульсу, що дозволяє отримати відтворювані результати, і була встановлена на рівні 10 кГц (якщо не зазначено інше). Мішенню для фрагментації була суспензія порошку CdSe, 99,99%, з розмірами частинок менше 50 мкм (Aldrich), у диметилформаміді (ДМФ, безводний, 99,8%, Aldrich), яку отримували ультразвуком. У всіх вимірах концентрація золю CdSe становила 1 мг на 1 мл розчинника. Суспензію-мішень поміщали в кварцову спектроскопічну кювету, а лазерний фокус встановлювали в центрі розчину зразка, отримуючи стовпчик суспензії зразка 5 мм. Лазерний промінь подавався через гальванометричний сканер HurrySCAN II-14 (Scanlab AG, Німеччина, зі швидкістю сканування 3 м/с), що в поєднанні з відносно низькою швидкістю повторення імпульсів дозволило запобігти опроміненню кавітаційної бульбашки, викликаній попереднім лазерним імпульсом [365], а отже, подаючи лазерні імпульси з контрольованою енергією імпульсів та міжімпульсною відстанню після фокусування за допомогою 56-мм телецентричної лінзи f-theta. Оскільки більші зерна порошку-мішені CdSe мали тенденцію до швидкого осадження, лазерну фрагментацію проводили під час безперервного перемішування рідини за допомогою магнітної мішалки. Процес супроводжувався перемішуванням суспензії мішені за допомогою лабораторної піпетки, забезпечуючи періодичний турбулентний потік у вертикальному напрямку всередині кювети, що призводило до швидкого

видалення подрібнених наночасток із зони абляції. Схема установки для фрагментації наведена на рисунку 5.12.

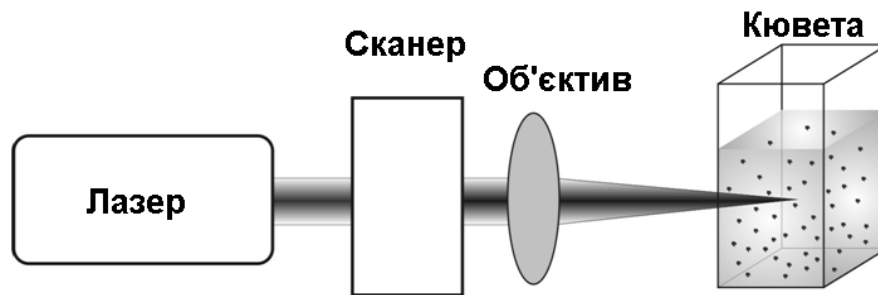


Рисунок 5.12 – Схема експерименту з лазерної фрагментації

Спектри оптичної екстинкції виготовлених КТ реєструвались за допомогою спектрофотометра UV-1650 (Shimadzu GmbH, Німеччина) в спектральному діапазоні 190 – 1100 нм. Однофотонні та двофотонні спектри флуоресценції реєструвались за допомогою волоконно-оптичного спектрометра OceanOptics HR4000. Збудження однофотонної флуоресценції здійснювалось з використанням 100 мВт лазерного діода з довжиною хвилі 405 нм, тоді як двофотонну флуоресценцію збуджували 120 фс лазерними імпульсами (Spitfire Pro, Spectra Physics) на довжині хвилі 800 нм (максимальна енергія імпульсу 2,5 мДж і частота повторення 1 кГц). Спектр однофотонного збудження реєстрували за допомогою спектрофлуорометра Fluoromax-3 (Jobin Yvon, Horiba, Germany), змінюючи довжину хвилі збудження при реєстрації на фіксованій довжині хвилі 565 нм та встановлюючи ширину щілини збудження та випромінювання 1 нм. Для вимірювання TEM зразки КТ наносили на мідну сітку з вуглецевим покриттям (Plano GmbH, Wetzlar, Німеччина) і сушили на повітрі. Зображення TEM реєстрували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа 200 кВ S/TEM (FEI Tecnai F20).

Сформовані наночастки CdSe видаляли з обробленого лазером розчину центрифугуванням при 5000 об/хв протягом 5 хвилин у 1,5 мл пробірках Еппендорфа. Потім вони були відразу ж повторно дисперговані в чистому

ДМФ або інших розчинниках для подальшої модифікації поверхні і досліджень.

Модифікацію наночастинок CdSe проводили з використанням триметилфосфіну (ТМФ, 90%, Aldrich), триоктилфосфіну (ТОФ, 97%, Aldrich) та олеїламіну (ОА, технічний клас, 70%, Aldrich). Реакцію наночастинок з ТМФ та ОА проводили в ДМФ, тоді як для реакції з ТОФ наночастки повторно диспергували в толуолі. Реакцію проводили при кімнатній температурі протягом 24 годин з періодичною ультразвуковою обробкою. Після цього квантові точки відокремлювали центрифугуванням (13000 об/хв протягом 10 хвилин) і повторно диспергували у відповідному розчиннику. Наночастки, покриті ОА і ТОФ, показали гарну розчинність у толуолі, тоді як ті, що покриті ТМФ, добре розчинялися в ДМФ. У всіх випадках застосовували однакове молярне співвідношення 4500:1 між молекулами лігандів та КТ, тоді як концентрацію наночастинок CdSe оцінювали за спектрами поглинання [354].

#### 5.4.1 Роль розчинника для синтезу наночастинок CdSe методом короткоімпульсної лазерної фрагментації

Щоб вибрати відповідне середовище для лазерної фрагментації, необхідно перевіряти велику кількість розчинників на їхню стабільність під час лазерного опромінення. Як потенційне середовище для CdSe розглядалися такі розчинники: неполярний апротонний (толуол, хлороформ, циклогексан); низькополярний апротонний (дихлорметан); полярний апротонний (диметилформамід); і полярний протон (метанол, етанол). Дослідження показують, що толуол, хлороформ, циклогексан і діхлорметан отримують дуже контрастне забарвлення у видимому спектральному діапазоні, що вказує на їхню суттєву деградацію під час сильного лазерного опромінення. В ході опромінення світлом з довжиною хвилі більшою за 405 нм ці оброблені лазером розчинники проявляли флуоресцентні властивості, що вказує на

утворення флуоресцентних побічних продуктів, тому вони далі не розглядалися для досліджень синтезу наночасток CdSe. Диметилформамід (ДМФ), метанол і етанол показали підвищення поглинання в УФ діапазоні без значних змін у видимій області (рис. 5.13).

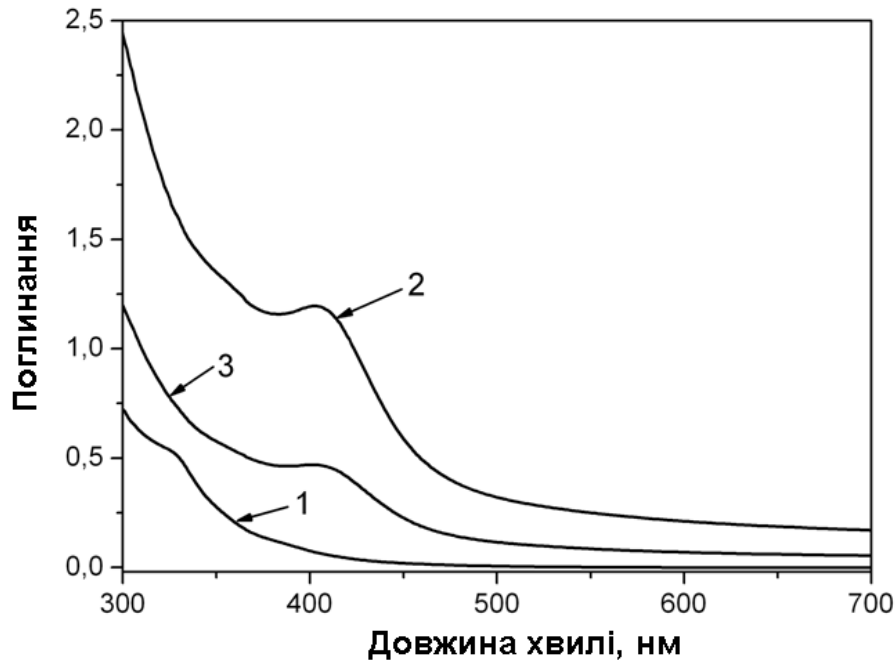


Рисунок 5.13 – Спектри поглинання КТ CdSe в ДМФ одразу після синтезу (2) та після 30 хв зберігання (3) з відповідним спектром опроміненого чистого ДМФ (1), лазерне опромінення протягом двох хв, частота 5 кГц

Під час опромінення світлом лазерного діода з довжиною хвилі 405 нм, тільки ДМФ показав слабку флуоресценцію (рис. 5.14.), в той час як етанол і метанол не показали будь-якого помітного випромінювання. Лазерна фрагментація суспензії CdSe в етанолі і метанолі дає підвищення безструктурної абсорбції у видимій і ультрафіолетовій областях, в якій не було ніяких ознак, характерних для монодисперсних квантових точок. Продукти фрагментації CdSe в цих розчинниках також не показали помітної флуоресценції. Отже в етанолі і метанолі дослідження проводити було не доцільно.

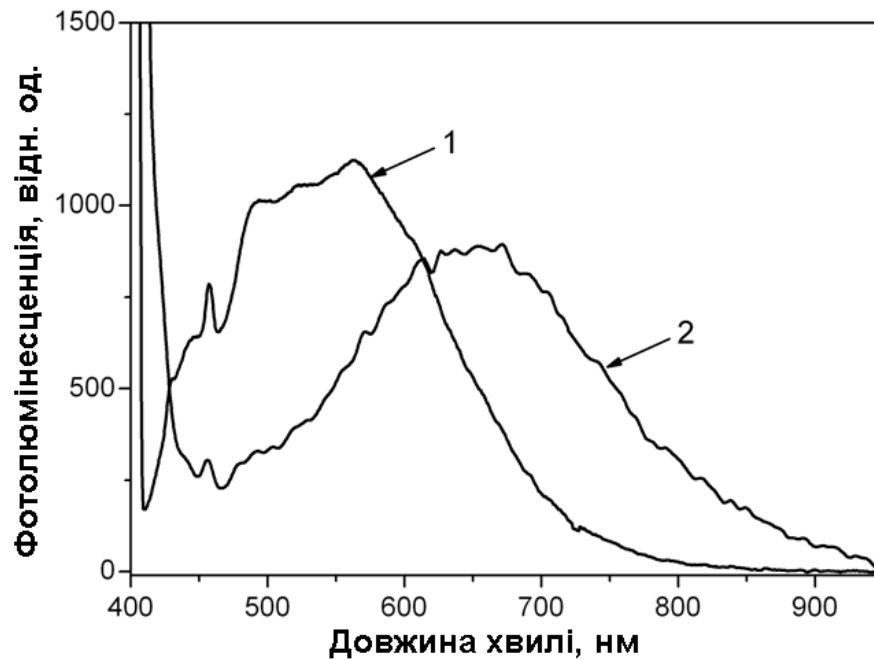


Рисунок 5.14 – Спектри флуоресценції КТ CdSe в ДМФ, які було щойно виготовлено (2) з відповідним спектром опроміненого чистого ДМФ (1), лазерне опромінення протягом двох хв, частота 5 кГц, збудження при 405 нм

Навпаки, синтез наночастинок CdSe в ДМФ показав формування чіткого піку поглинання, розташованого приблизно на 403 нм (рис. 5.13). Однак цей пік поглинання був нестабільним і з часом зменшувався. Як видно з рис. 5.13, за інтервал часу в 30 хвилин значення поглинання при 403 нм зменшилося майже в 2,5 рази. Подальші спостереження показали, що пік майже зникає за 2 години. Також було помічено, що залежно від концентрації продуктів фрагментації (оцінка за величиною поглинання) спостерігалася різна тенденція до агрегації. Зразки з абсорбцією в піку менше одиниці були відносно стабільними без видимої флокуляції протягом годин. Флокуляція наночастинок CdSe розпочиналась протягом декількох хвилин після лазерної фрагментації при відносно високих концентраціях, коли пік поглинання мав значення вище 1,5 одиниць (відповідна розрахована концентрація QD становить 0,25 мМ [354]). Коли продукти фрагментації CdSe збуджували лазерним діодом при 405 нм, вони демонстрували слабку широкосмугову флуоресценцію з максимумом близько 650 нм, який був зміщений в червону ділянку спектра

порівняно з випромінюванням чистого ДМФ після опромінення лазером (рис. 5.14). Отже, у всіх дослідженнях наночастки CdSe видаляли з розчину, де їх опромінювали лазером, шляхом центрифугування і повторно диспергували в чистому розчиннику.

У випадку КТ CdSe, модифікованих ОА, випробовували 3 різних молярних співвідношення ліганда до КТ: 2250:1, 4500:1 та 6750:1. Концентрацію наночастинок CdSe оцінювали за їхніми спектрами поглинання після їхнього повторного розподілу в чистому розчиннику. Було виявлено, що через 24 години реакції не спостерігається різниці в спектрах поглинання та флуоресценції для співвідношень ліганд/КТ 4500:1 та 6750:1, і при подальшому зберіганні не відбуваються помітні зміни спектральних властивостей. Для нижчого вмісту ліганду (2250:1) реакція не завершувалась протягом 24 годин, і спектри поглинання та флуоресценції мали певні відмінності порівняно з отриманими для співвідношення ліганд/КТ 4500:1.

#### 5.4.2 Оптичні властивості синтезованих наночастинок CdSe

Квантові точки CdSe, повторно дисперговані в чистому диметилформаміді, мають слабку широкосмугову флуоресценцію з положенням піку приблизно на 655 нм і повною шириною при половині максимуму (FWHM) 201 нм (див. рис. 5.14). Положення основного піку поглинання знаходиться на 397 нм з половинною шириною на половині максимуму (HWHM) 43 нм. Оцінка діаметра КТ з використанням положення піку абсорбції відповідає розміру частинок приблизно 1,53 нм [354].

Також було встановлено, що під час зберігання КТ CdSe в диметилформаміді їх флуоресцентна активність зростала з часом. Крім того, це супроводжувалося звуженням спектрів флуоресценції та незначним зміщенням їхнього максимуму в бік коротших довжин хвиль. Після тривалого зберігання КТ CdSe в диметилформаміді (6 днів) пік флуоресценції знаходився при 615 нм з FWHM 152 нм. Така поведінка пояснюється подальшою пасивацією так званих



"звисяючих орбіталей" утворених наночасток CdSe диметиламіном під час зберігання в розчиннику ДМФ. Диметиламін зазвичай присутній у ДМФ як реагент для його синтезу та головний продукт розкладання ДМФ [379]. У той же час добре відомо, що аміни належать до групи поверхневих лігандів, які ефективно пасивують поверхню CdSe і блокують центри безвипромінювальної рекомбінації [380].

Водночас КТ, що генерувались в ДМФ, мали дещо нестабільний пік поглинання, який з часом спадав. Також було помічено, що залежно від концентрації продуктів фрагментації спостерігалася різна тенденція до агрегації. З метою подальшої стабілізації генерованих нанокристалів CdSe та вивчення впливу лігандів, що пасивують поверхню, на їхні спектроскопічні властивості, систематично досліджено модифікацію поверхні КТ різними поверхнево-активними речовинами. Серед речовин, які зазвичай використовуються з цією метою, важливу роль відіграють фосфіни та аміни. У цьому дослідженні модифікацію квантових точок CdSe проводили із застосуванням триметиллолфосфіну, триоктилфосфіну та олеїламіну.

Покриття поверхні наночасток значно підвищило ефективність їхньої флуоресценції завдяки блокуванню поверхневих дефектів. Це звичайна поведінка CdSe, враховуючи надзвичайно високе відношення поверхні та об'єму таких наночасток при розрахунковому розмірі 1,5 нм, коли поверхневі стани великою мірою визначають загальну енергетичну структуру наночастки. Після модифікації поверхні у всіх зразках спостерігався зсув максимуму флуоресценції у бік коротших довжин хвиль порівняно з немодифікованими зразками, з найбільш вираженим зсувом у випадку модифікації олеїламіном. Модифікація поверхні усіма використаними лігандами забезпечувала гарну стабільність оптичних властивостей зразків. Жодної суттєвої зміни спектрів поглинання та випромінювання не спостерігалось принаймні протягом одного тижня зберігання.

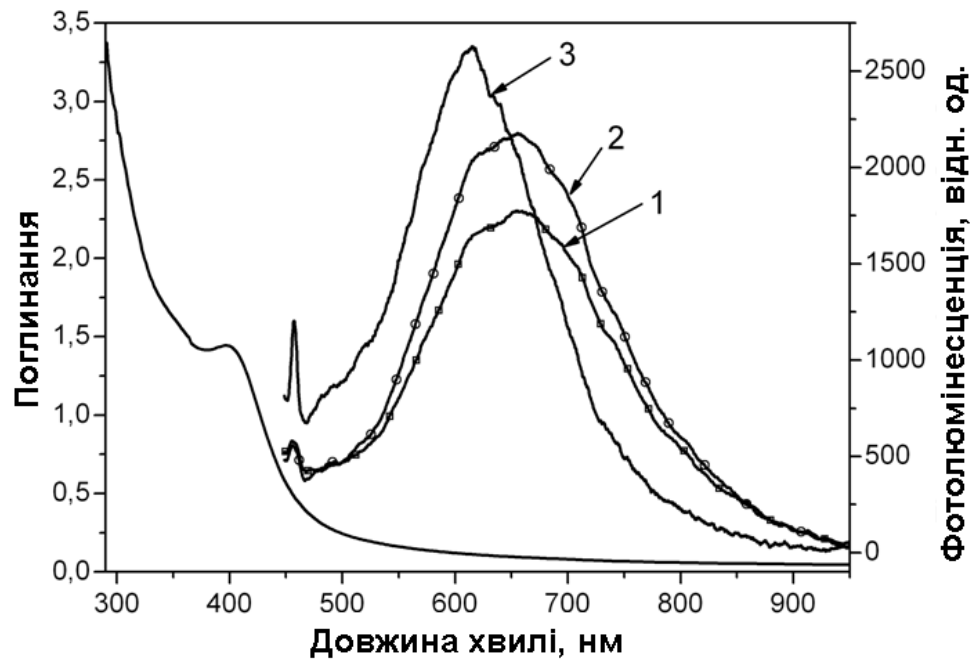


Рисунок 5.15 – Еволюція спектрів флуоресценції наночастинок CdSe в диметілформаміді відразу після лазерної фрагментації (1), через дві години після фрагментації (2) та через 6 днів після фрагментації (3) (збудження при 405 нм) та відповідний спектр поглинання свіжоприготованих КТ

На рисунку 5.15 показані нормовані спектри флуоресценції, а на рисунку 5.16 спектри поглинання наночастинок CdSe, модифікованих різними поверхнево активними речовинами. Для зручності порівняння спектри поглинання нормовані на довжині хвилі 351 нм, а флуоресценція – на довжині хвилі піка. Спектри випромінювання CdSe/ТОП та CdSe/триметиллолфосфін (рис. 5.16) мають, по суті, однакові характерні ознаки, що свідчать про подібний вплив обох фосфінових сполук на енергетичну структуру утворених наночастинок. Наночастки CdSe/ТМФ мають пік флуоресценції при 610 нм з FWHM 184 нм і пік поглинання при 404 нм з HWHM 50 нм. Наночастки CdSe/ТМФ мають пік флуоресценції при 615 нм з FWHM 201 нм і пік поглинання при 392 нм з HWHM 35 нм.

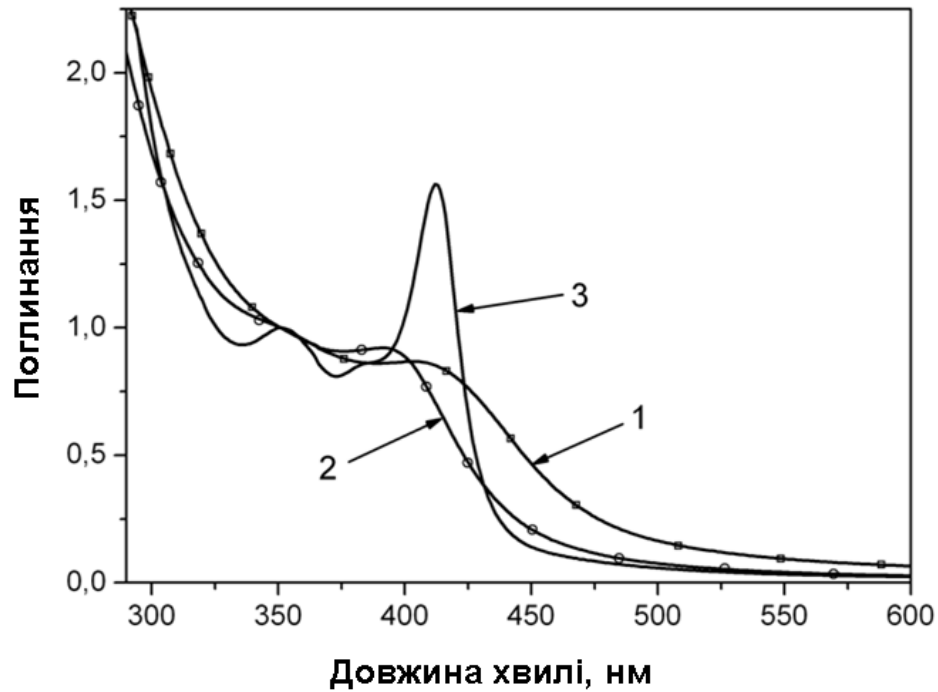


Рисунок 5.15 – Нормовані спектри поглинання квантових точок CdSe, модифіковані: 1) триоктилфосфіном у толуолі, 2) триметилолфосфіном у диметилформаміді, 3) олеїламінім у толуолі

Суттєво більший вплив як на флуоресценцію, так і на поглинання спостерігається, коли олеїламін використовується як поверхнево-активна речовина. Як видно з рис. 5.15, спектри поглинання квантових точок CdSe/OA в толуолі мають добре розрізнені вузькі піки, що відповідають різним енергетичним рівням квантових точок, як відомо з літератури. Виявлені піки поглинання при 422 та 365 нм з додатковим плечем при 398 нм були відповідно асоційовані з енергетичними переходами  $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$ ,  $1P(e) - 1P_{3/2}(h)$ , та  $1S(e) - 2S_{3/2}(h)$  [381, 382]. Положення першого піку поглинання знаходиться при 412 нм з HWHM 12 нм. Також зсув максимуму флуоресценції порівняно з немодифікованими зразками CdSe є найвищим; положення піку відповідає 564 нм з FWHM 185 нм. Спектр флуоресценції зразків CdSe/OA має слабо помітні характерні деталі (другорядні піки), що пояснюються дискретними рівнями енергії наночасток. Внаслідок нещодавніх досліджень КТ CdSe відомо, що положення першого піку поглинання приблизно на 415 нм (аналогічно виміряному максимуму поглинання в цьому

дослідженні) для нанокристалів CdSe зазвичай пояснюється термодинамічно визначеними частинками так званого «магічного розміру» діаметром близько  $15\text{\AA}$  [357, 383, 384].

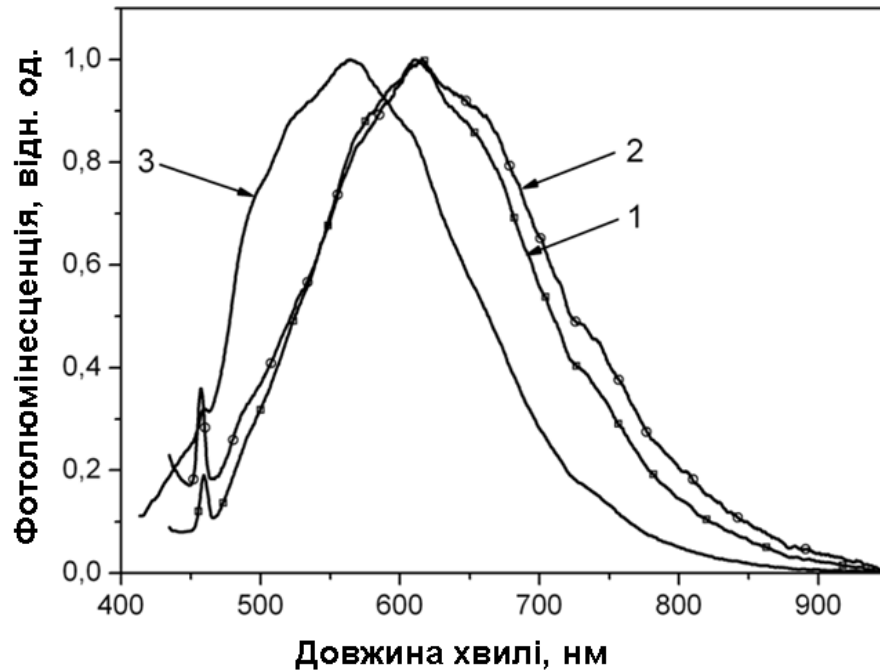


Рисунок 5.16 – Нормовані спектри флуоресценції квантових точок CdSe, модифіковані: 1) ТОФ у толуолі, 2) ТМФ у диметилформаміді, 3) ОА у толуолі. Збудження флуоресценції при 405 нм

Можна припустити, згідно з даними роботи Ньютона та співавторів [385], що КТ CdSe магічного розміру утворюються за допомогою унікального процесу зародження ядра без будь-яких традиційних стадій росту, які відбуваються при нормальному формуванні напівпровідникових нанокристалів. Є впевненість, що після формування КТ магічного розміру навряд чи відбувається розчинення цих нанокристалів до формування активного ядра. Крім того, через високу колоїдну стабільність, утворені КТ не зазнають подальшого зростання [385]. Квантовий вихід фотолюмінесценції визначено кількісно як 2%, використовуючи Rhodamin 6D як стандартний розчин. Таке значення говорить про наявність непасивованих поверхневих станів. Широкий спектр випромінювання узгоджується з літературними

даними і відповідає оптичному збудженню «магічних» КТ CdSe. Завдяки надзвичайно високому відношенню поверхні до об'єму, електрони та дірки взаємодіють на поверхні частинок, що призводить до змикання країв зон та широкого спектру випромінювання фотолюмінесценції, що охоплює весь видимий діапазон [386].

На рис. 5.17 показані спектри збудження колоїдів CdSe/OA. Знайдені піки ефективності збудження добре збігаються із спектром поглинання.

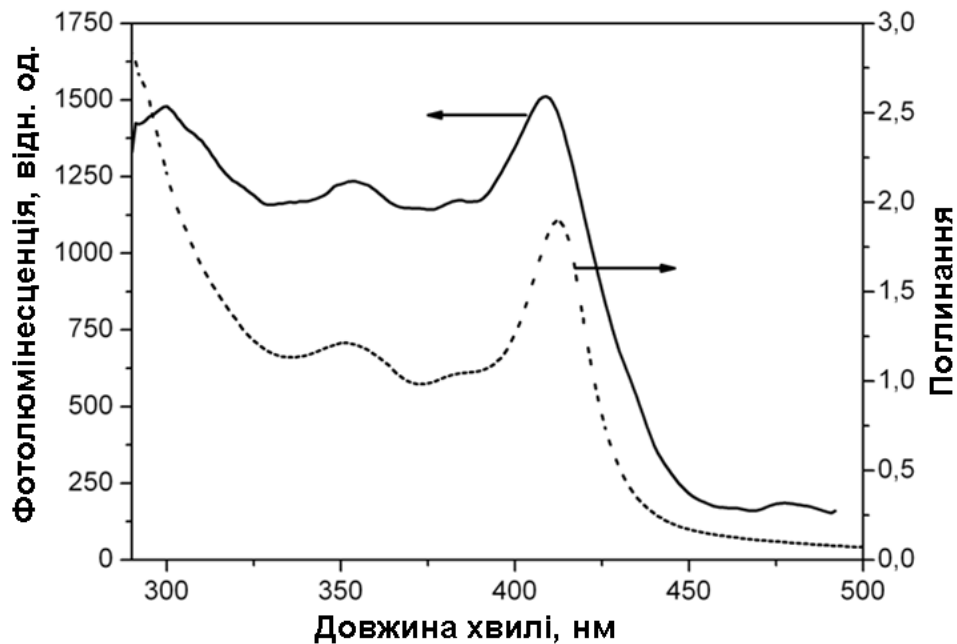


Рисунок 5.17 – Спектри однофотонного збудження (суцільна лінія) та відповідні спектри поглинання (пунктирна лінія) квантових точок CdSe, модифікованих олеїламіном у толуолі.

Випромінювання флуоресценції детектувалось при 565 нм

Відомо, що КТ CdSe мають відносно високий перетин багатфотонного поглинання, що є перспективною властивістю для застосування в багатфотонній мікроскопії. Відповідно, фрагментовані лазером КТ CdSe також показали двофотонну флуоресценцію при збудженні в ІЧ спектральній області. На рисунку 5.18 показано спектри двофотонної флуоресценції

свіжоприготованих наночасток у диметилформаїді та частинок, покритих олеїламіном толуолі.

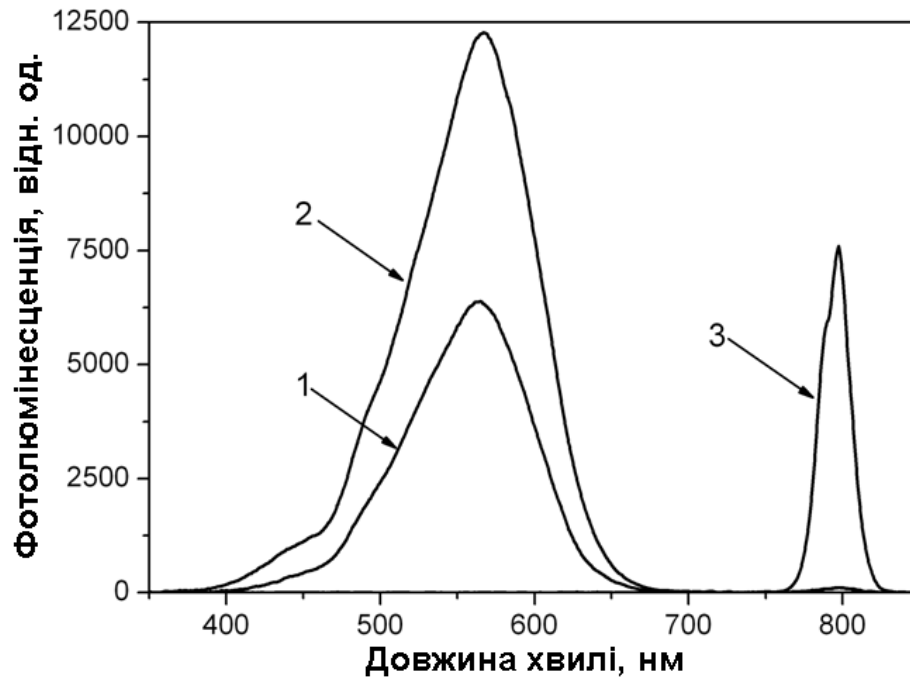


Рисунок 5.18 – Спектри двофотонної флуоресценції немодифікованих наночасток в диметилформаїді (1), наночасток, модифікованих олеїламіном у толуолі (2), і спектр джерела лазера збудження (3)

Тут необхідно зазначити, дуже незвична властивість вироблених квантових точок. Обидва типи наночасток демонструють по суті однакові спектри випромінювання при збудженні на 800 нм. Положення максимумів збудженого двофотонного випромінювання (567 нм для зразка CdSe/олеїламін та 565 нм для чистих часток CdSe) дуже добре збігається з положенням звичайної однофотонної флуоресценції модифікованих олеїламіном квантових точок. Водночас для немодифікованих квантових точок пік однофотонного збудженого випромінювання зміщений у синю частину спектру на 90 нм порівняно з емісією при багатофотонному збудженні. Крім того, ширина піка випромінювання при двофотонному збудженні помітно вужча (FWHM дорівнює 94 та 92 нм для CdSe/олеїламін та для немодифікованих зразків CdSe, відповідно), ніж у випадку однофотонного збудження. Це свідчить про

те, що поверхневі дефекти менше впливають на випромінювальні стани в наночастинках CdSe, збуджених при 800 нм, ніж у випадку збудження при 405 нм, і показує більший потенціал олеїламіну для пасивації поверхні.

Невеликий розмір отриманих наночастинок CdSe робить їхню візуалізацію досить складною. На рис.5.19 наведено ТЕМ зображення часток, модифікованих олеїламіном. Через порівняно низький контраст і роздільну здатність на межі можливостей мікроскопа можна було побачити структури порядку 2–3 нанометрів у діаметрі, тоді як діаметр КТ відповідно до положення першого піку поглинання відповідає 1,5 нм.

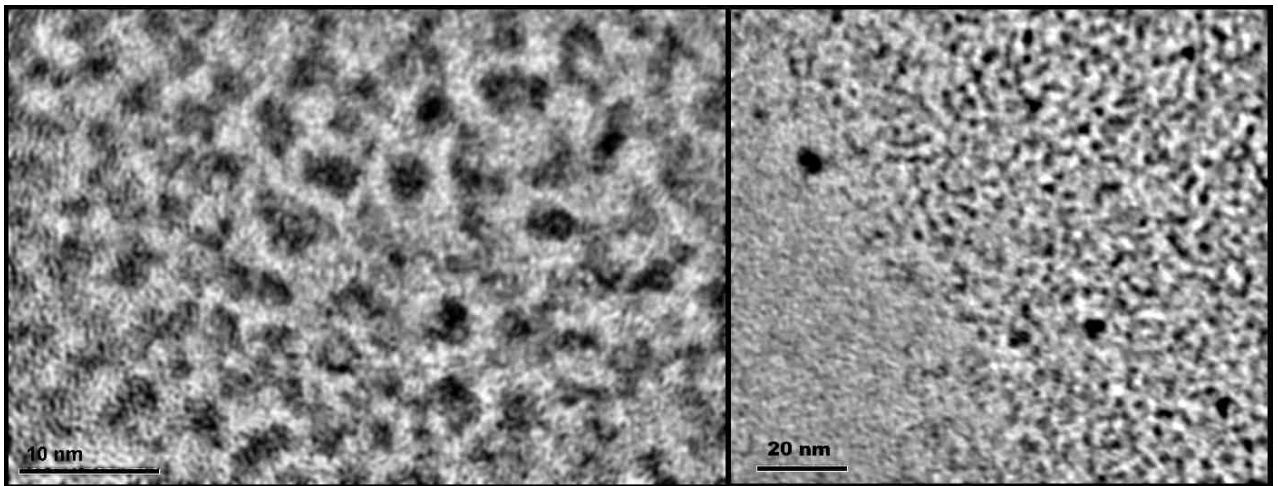


Рисунок 5.19 – Зображення трансмісійної електронної мікроскопії наночастинок CdSe, модифікованих олеїламіном

Таким чином, було досліджено генерацію напівпровідникових наночастинок за допомогою рідкофазної лазерної фрагментації напівпровідникових мікрокристалів CdSe. Розроблений метод дозволяє швидко, ефективно і відтворювано синтезувати надзвичайно малі квантові точки CdSe. Одноетапне утворення наночастинок у опроміненій лазером золі, забезпечує більш просту та пряму модифікацію поверхні порівняно з хімічним синтезом, де вибір поверхнево активних лігандів диктується процедурою синтезу. Створені КТ виявляють ідеальну колоїдну стабільність, що запобігає агломерації та осадженню, і демонструють характерні спектри поглинання,

типові для квантових точок CdSe, тоді як їхні емісійні властивості сильно залежать від поверхневих станів та застосованих пасивуючих лігандів. Ці КТ демонструють чітке фотовипромінювання при однофотонному (405 нм) та багатофотонному (800 нм) збудженні в спектральній області 560 – 610 нм, що відповідає розміру КТ діаметром приблизно 1,5 – 2 нм. Зважаючи на зазначені властивості, подібний тип флуоресцентних наночасток є цікавим для застосувань, пов'язаних зі створенням ЕХЛ сенсорів, є перспективи їхнього використання як сенсори ЕХЛ у полімерних плівках на електроді та як світловипромінюючі редоксактивні центри.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в авторських роботах [9, 43, 46].



## РОЗДІЛ 6

### СПІВРЕАГЕНТИ ДЛЯ ЕХЛ У МОДИФІКОВАНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

У розділі наведено результати досліджень нових типів співреагентів для генерації ЕХЛ у водних середовищах, які придатні для використання як в системах з гомогенними механізмами збудження ЕХЛ (в об'ємі розчину), так і у форматі гетерогенної ЕХЛ в структурі функціонально модифікованих електродів.

#### 6.1 Новий тип ЕХЛ співреагенту – тетрафенілборат іон

З часу свого відкриття у 1949 р. Вітінгом та співавторами [387] тетрафенілборат (ТФБ) натрію став цінним аналітичним реагентом в аналітичній хімії, корисним для визначення деяких катіонів лужних металів, таких як  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  та четвертинних сполук амонію у водних середовищах через їхнє комплексоутворення з ТФБ. Хімічні властивості ТФБ вивчені досить добре, тоді як його електрохімічним дослідженням присвячено лише декілька робіт. Перше всебічне електрохімічне дослідження окислення іонів ТФБ було проведено Геске в 1959 році [333]. Було показано, що іон ТФБ зазнає незворотного двоелектронного окислення на Pt-електроді в ацетонітрилі. Кілька пізніших робіт були спрямовані на з'ясування механізму окислення ТФБ у різних розчинах, включаючи воду [334, 335, 388].

В літературі є відомості про емісію ЕХЛ у неводному середовищі з піразолінів та деяких інших люмінофорів під час їхнього окислення в розчині диметилформаміду, де присутній NaТФБ.

Водночас виникнення емісії ЕХЛ 1,5-дифеніл-3-стирилпіразоліну (ДФСП), 1,5-дифеніл-3-(парахлорфеніл)-піразоліну та деяких інших люмінофорів під час їхнього окислення в розчині диметилформаміду, де NaТФБ служив фоновим електролітом, вперше було повідомлено в 1975 р. [389]. Передбачалося, що випромінювання відбувається внаслідок розпаду

збудженого комплексу аніона ТФБ та катіон-радикала люмінофору, що призводить або до прямого випромінювання ексциплексу, або до безвипромінювального розпаду останнього зі збудженням молекул люмінофору.

Подальші ретельні спектральні дослідження випромінювання ЕХЛ ДФСП у розчині диметилформаміду, що містить NaТФБ, не виявили слідів утворення ексциплексу [389]. Спектр ЕХЛ ДФСП був ідентичним спектру фотолюмінесценції. Цей факт змусив авторів зробити висновок, що збуджений стан ДФСП  $^1A^*$  утворюється безпосередньо в гомогенній реакції його катіон-радикала  $A^{+\bullet}$  з аніоном ТФБ  $D^-$  за такою схемою:



де P – продукти реакції, які не були ідентифіковані.

Спроба уточнити деталі схеми реакції (1) була зроблена пізніше з використанням аналізу наявних даних щодо окислення іонів ТФБ, а також електрохімії споріднених речовин у різних середовищах [390]. Запропоновано механізми ЕХЛ із залученням радикала  $C_6H_5^\bullet$ . Але цей механізм суперечив результатам, отриманим Геске, який довів, що продуктом безпосереднього окислення NaТФБ є біфеніл, а не  $C_6H_5^\bullet$ , використовуючи мас-спектрометрію продуктів окислення міченого ізотопами NaТФБ [334].

Слід зазначити, що поява ЕХЛ у згаданих роботах відповідає хвилі окислення люмінофору, тоді як подальша участь іона ТФБ в електродних реакціях (коли потенціал окислення  $\phi_{ox}$  (ТФБ) >  $\phi_{ox}$  (люмінофору)) призводить до суттєвого спаду ЕХЛ. Водночас не спостерігалось емісії ЕХЛ, якщо на електроді окислювався лише іон ТФБ (коли  $\phi_{ox}$  (ТФБ) <  $\phi_{ox}$  (люмінофору)). Цікаво також зазначити, що іон ТФБ можна розглядати як один з найперших виявлених ЕХЛ співреагентів (1975 р., згідно з результатами Рожицького та співавторів [390]), хоча він не був визнаний як такий, оскільки великий інтерес

до реакцій ЕХЛ зі співреагентами з'явився лише після відкриття водної ЕХЛ трисбпіридилного комплексу рутенію ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) з оксалатом [79].

Метою цього дослідження є узагальнення властивостей ТФБ як співреагенту для генерації ЕХЛ у водних та неводних середовищах, визначення механізмів збудження ЕХЛ у системах з ТФБ та потенціал його застосування для ЕХЛ аналізу.

Електрохімічні вимірювання проводили в триелектродній 16 мл кюветі з використанням робочого електрода зі скловуглецевим (СВ) диском ( $\varnothing = 2$  мм), допоміжного електрода з Pt фольги (площа  $50 \text{ мм}^2$ ) та електрода порівняння  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , підключеного до кювети капіляром Лугіна. Плоске дно кювети було розміщене зверху відсіку для трубки ФЕП. Всі електрохімічні та ЕХЛ вимірювання проводились на апараті ЕЛАН-2 із використанням методів циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ) та обертового дискового електрода (ОДЕ). Для ЦВАМ використовували швидкість сканування потенціалу  $100 \text{ мВ/с}$  і  $20 \text{ мВ/с}$  для вимірювань методом ОДЕ, швидкість обертання електрода  $\omega = 2000 \text{ об/хв}$ . Фоновими електролітами, що використовувались для електрохімічних та ЕХЛ експериментів, були  $\text{NaClO}_4$  для водного та перхлорат тетрабутиламмонію (ТБАП) для неводних середовищ. Спектри ЕХЛ та флуоресценції вимірювали, використовуючи волоконно-оптичний спектрометр Ocean Optics Inc. QE65000.  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $> 98\%$ ), рубрен ( $> 98\%$ ),  $\text{NaTФБ}$  ( $> 99,0\%$ ), тетрабутиламмоній тетрафенілборат ( $> 99,0\%$ ), ацетонітрил (безводний  $99,8\%$ ), трипропіламін (чистий  $> 98\%$ ) весь придбаний у Sigma-Aldrich,  $\text{NaClO}_4$  ( $98\%$ ) був придбаний у Synex Pharma Technologies Co. і використовувалися без подальшого очищення. Перхлорат тетрабутиламмонію синтезували з гідроксиду тетрабутиламмонію ( $> 98\%$ ) та хлорної кислоти ( $> 98\%$ ). Всі водні розчини готували з використанням бідистильованої води.

### 6.1.1 Окислення іона ТФБ у воді

Електрохімічна поведінка ТФБ іона на СВ електроді у водному розчині вивчалась за допомогою методів ЦВАМ (рис. 6.1) та ОДЕ (рис. 6.2). Концентрація іона ТФБ в обох розчинах становила 1 мМ. Чітко видно, що ТФБ зазнає незворотного окислення, що супроводжується забрудненням електродів продуктами реакції, що узгоджується з іншими роботами [333, 335, 388]. На рис. 6.1 показано 3 послідовні циклічні вольтамперометричні скани, які вказують на незначне зменшення пікового струму окислення іонів ТФБ від скану до скану та відповідне збільшення потенціалу піку. Перше сканування характеризується потенціалом напівпіку приблизно 0,449 В, а зсув потенціалу напівпіку між першим і третім сканом становить близько 42 мВ.

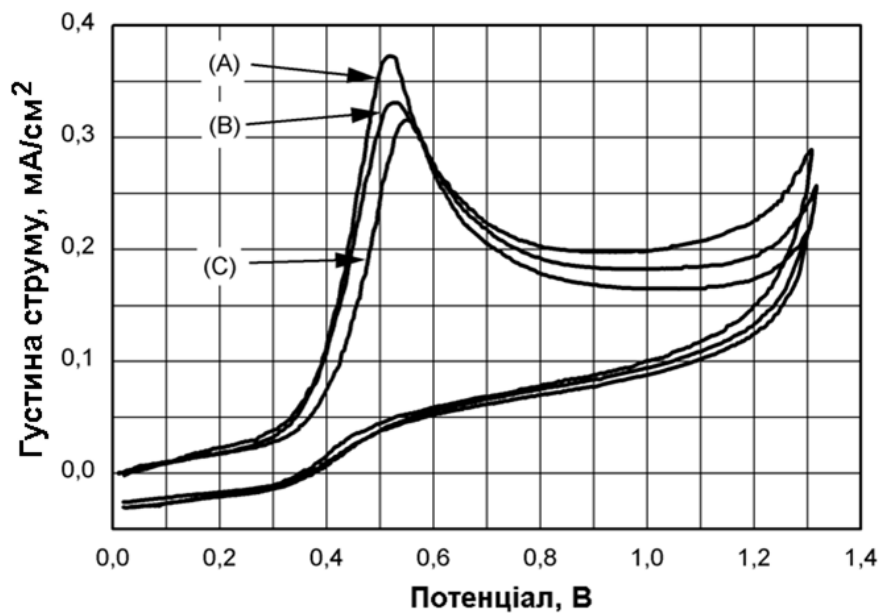


Рисунок 6.1 – Циклічна вольтамперометрія водного розчину ТФБ (1 мМ) на нерухомому дисковому СВ електроді, перші 3 послідовних сканування відповідають кривим (A) – (C).  $v = 100$  мВ/с, фоновий електроліт 0,1М NaClO<sub>4</sub>

Отримані потенціали окислення ТФБ більше, ніж ті, що спостерігали Тернер та Ірвінг на піролітичному графітовому електроді у воді (216 мВ відносно насиченого хлоридом натрію каломельного електрода, швидкість

сканування 1,66 мВ/с) [335]. За результатами Геске [333] і Тернера та Ірвінга [335] швидкість електродної реакції іона ТФБ досить низька, що призводить до значного зсуву потенціалів піка (рис. 6.1) та напівхвилі (рис. 6.2) окислення ТФБ зі швидкістю сканування  $V = 100$  мВ/с для ЦВАМ та  $V = 20$  мВ/с для ОДЕ, які використовувались у цьому дослідженні. Цей факт також збігається з результатами, отриманими Палом та співавт [388] на скловуглецевому електроді зі швидкістю сканування 50 мВ/с.

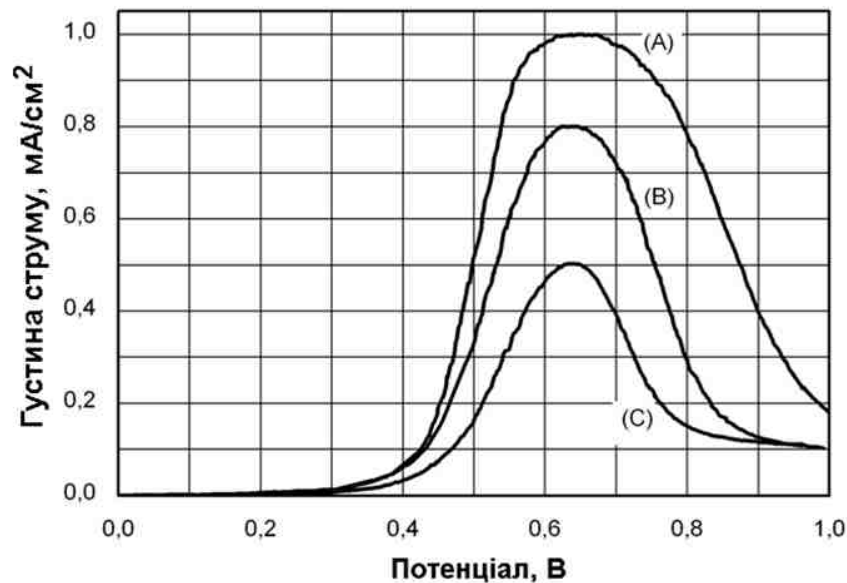


Рисунок 6.2 – Вольтамперометрія водного розчину ТФБ (1 мМ) на обертовому дисковому СВ електроді, перші 3 послідовних сканування відповідають кривим (А) – (С).  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв, фоновий електроліт 0,1М NaClO<sub>4</sub>

Електрохімічні дані, отримані на ОДЕ (рис. 6.2), показують значний вплив плівки на процес перенесення заряду, що призводить до відсутності чітко визначеного плато. Водночас було встановлено, що максимальний струм окислення наступного сканування залежить від часової затримки від попереднього, що вказує на те, що забруднення електродів під час окислення ТФБ у воді є дещо оборотним, ймовірно через часткову розчинність утвореної плівки на електроді.

Електрохімічні результати, отримані у воді, вказують, що вплив забруднення електродів на електрохімічну реакцію залежить від концентрації ТФБ, тривалості одного сканування та максимального досягнутого потенціалу, а також затримки між скануваннями. Подібну поведінку спостерігав Геске в ацетонітрилі [333]. Взагалі, для концентрації ТФБ менше  $5 \times 10^{-4}$  М електрохімічна реакція між сусідніми сканами на нерухомому електроді досить відтворювана. Суттєво гірша відтворюваність спостерігається на ОДЕ, тоді як відтворюваність ЕХЛ вимірювань у воді значно падає при концентрації ТФБ вище  $10^{-5}$  М.

Відповідно до механізму реакції, запропонованого раніше Геске [333], одним із продуктів гетерогенного окислення іонів ТФБ є біфеніл, який має досить низьку розчинність у воді ( $\approx 2,5 \times 10^{-4}$  М). Через низьку розчинність біфеніл може адсорбуватися на поверхні електрода і спричиняти його забруднення. Водночас завдяки кінцевій розчинності біфенілу у воді деяка частина адсорбованої речовини може розчинятися у воді протягом інтервалу між скануваннями, що призводить до часткової регенерації поверхні електрода.

Оскільки біфеніл є люмінесцентною речовиною з максимумами емісії приблизно 325 нм (у циклогексані), його окислення на поверхні електрода та подальша реакція з іоном ТФБ можуть призводити до емісії ЕХЛ. На рис. 6.3 показана відповідна ЕХЛ реакція на СВ електроді під час циклічного сканування електродного потенціалу. Криві (А), (В) і (С) відповідають 1-му, 4-му та 7-му послідовному номеру сканування потенціалу електрода після його полірування.

Під час першого сканування ЕХЛ не спостерігається. Подальші сканування призводять до утворення та накопичення біфенілу на поверхні електрода та реакції його окисленої форми з іоном ТФБ, що призводить до збудження молекул біфенілу та збільшення емісії ЕХЛ, починаючи з потенціалу 1,2 В. Приблизно після 7-го сканування подальше збільшення ЕХЛ є незначним, ймовірно, через рівновагу між швидкістю генерації і розчинення

біфенілу. Значно більша емісія ЕХЛ у розчині ТФБ натрію спостерігається на обертовому дисковому електроді (рис. 6.4).

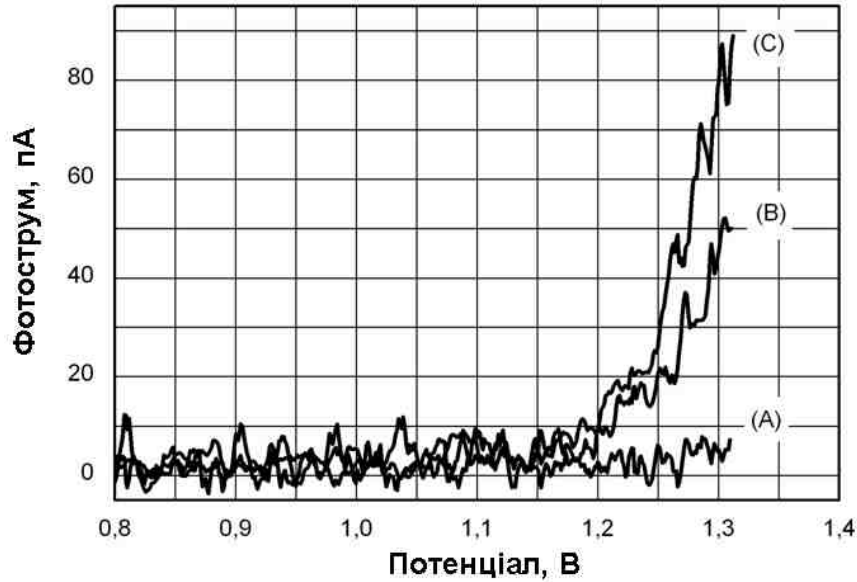


Рисунок 6.3 – Фонова анодна ЕХЛ 1 мМ розчину ТФБ у воді на стаціонарному СВ електроді, номер послідовного сканування (А) – 1, (В) – 4, (С) – 7,  $V = 100$  мВ/с. Фоновий електроліт 0,1М NaClO<sub>4</sub>

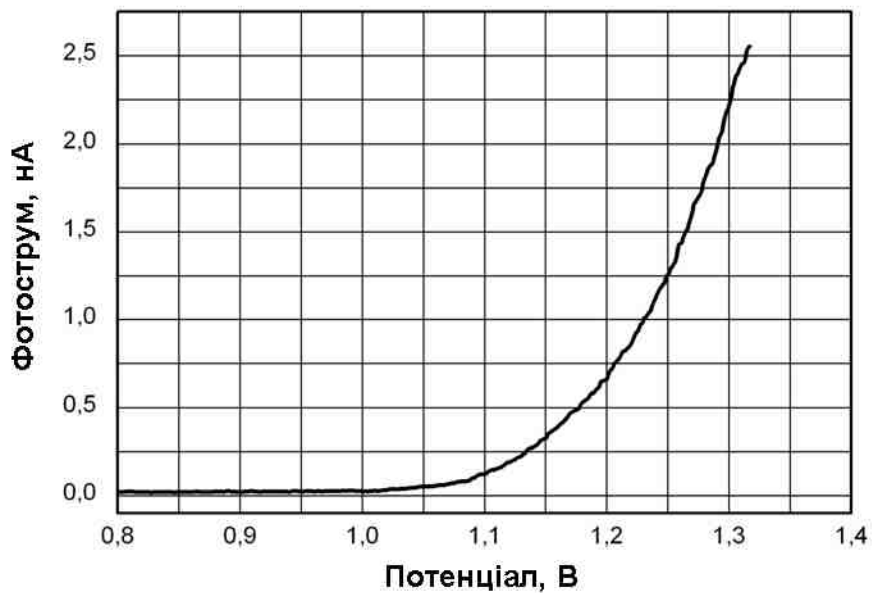


Рисунок 6.4 – Фонова анодна ЕХЛ 1 мМ розчину ТФБ у воді на СВ ОДЕ,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв. Фоновий електроліт 0,1М NaClO<sub>4</sub>

### 6.1.2 Водна ЕХЛ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ з ТФБ

Трис-біпіридилний комплекс рутенію ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) є одним з найважливіших розчинних у воді органічних люмінофорів для ЕХЛ аналізу, вперше був описаний Токель та Бардом у 1972 р. [77]. Його висока стійкість у воді та зворотне окислення при легкодоступних потенціалах робить його придатним для різних аналітичних ЕХЛ застосувань. Електрохімічна поведінка  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  також добре вивчена в численних середовищах, включаючи водне [84]. Після відкриття водної ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з оксалатом Рубінштейном та Бардом у 1981 р. [79] він став універсальним реагентом та/або агентом-міткою у різних системах ЕХЛ аналізу [64, 124, 217, 391].

На рис. 6.5,а (крива А) показано вольтамперограму окислення  $0.75 \times 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на СВ електроді у воді. При даній концентрації на СВ електроді приблизно при 1,1 В спостерігається лише незначна хвиля окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , замаскована фоновим струмом.

Відповідне фонове випромінювання ЕХЛ у воді (рис. 6.5,б, вставка) пояснюється світловипромінювальним відновленням окисленого  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  іонами  $\text{OH}^-$  [64, 77, 79, 84, 391, 392]. Додавання тетрафенілборату натрію (0,1 мМ) до того ж розчину призводить до зростання струму окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  та суттєвого збільшення емісії ЕХЛ (рис. 6.5,б). Під час окислення ТФБ не спостерігається підвищення ЕХЛ (при потенціалі близько 0,7 В), тоді як значна емісія ЕХЛ починається з потенціалу, що відповідає участі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в анодній реакції на електроді.

Рисунок 6.5,а, крива В показує перше сканування після полірування електрода. Подальші сканування демонструють значно нижчий струм і менш чіткий пік окислення люмінофору. Таке зростання струму  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  після додавання ТФБ свідчить про наявність швидкої гомогенної реакції між окисленими частками  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  та іоном ТФБ у розчині, яка є зворотною для  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Крім того, враховуючи, що аніон ТФБ зазнає двоелектронного окислення на електроді [333, 335], можна очікувати такої ж поведінки у



випадку його гомогенного окислення частками  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , таким чином, забезпечуючи істотне зростання піку окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

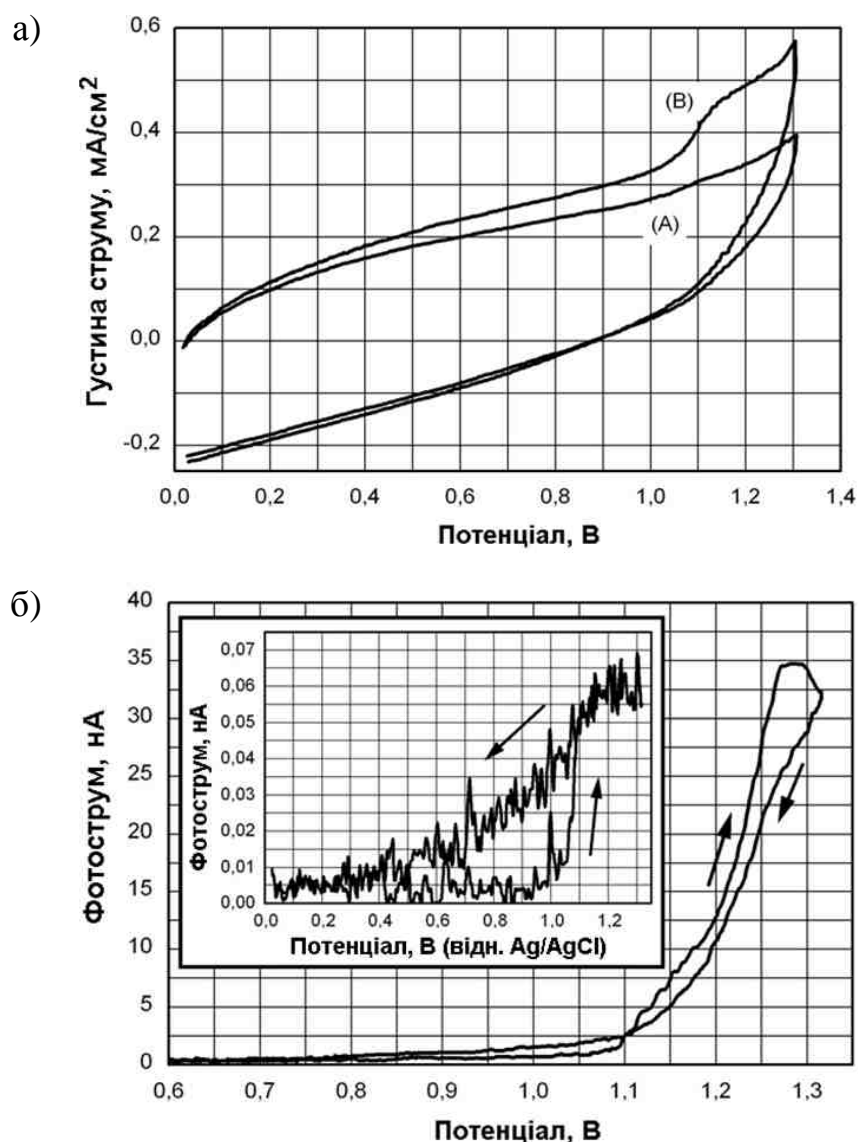


Рисунок 6.5 – а) Анодні вольт-амперні криві  $0.75 \times 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  без  $\text{NaTfB}$  (А) і з додаванням  $1 \times 10^{-4}$  М of  $\text{NaTfB}$  (В) в  $\text{H}_2\text{O}$  на СВ електроді.

б) Відповідне випромінювання ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  і ТФБ. Вставка: фонове випромінювання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Фоновий електроліт  $0,1\text{M NaClO}_4$ ,  $V = 100$  мВ/с

Спектр ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з ТФБ у воді, а також його спектр фотолюмінесценції показані на рис. 6.6. Необхідно зазначити, що через дуже низьку інтенсивність ЕХЛ для спектральних вимірювань наведений спектр ЕХЛ був усереднений з 5 послідовних вимірювань і згладжений за допомогою

методу усереднення сусідніх точок (100 точок, загальний спектр охоплює діапазон 200 ÷ 980 нм, що відповідає 1024 пікселям матриці ПЗС-детектора). Отриманий спектр дозволяє зробити висновок, що в системі емісія ЕХЛ походить від збуджених часток  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

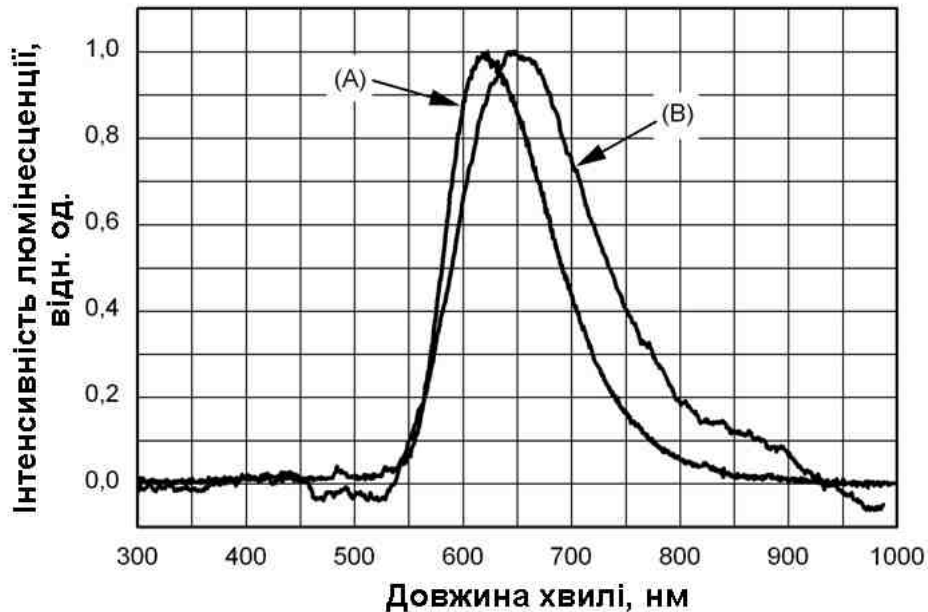


Рисунок 6.6 – Спектр фотолюмінесценції (А)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у воді і спектр ЕХЛ (Б)  $0.75 \times 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 + 3 \times 10^{-5}$  М  $\text{NaTФБ}$  у воді на СВ ОДЕ.

Фоновий електроліт 0,1М  $\text{NaClO}_4$

Встановлено, що зі збільшенням концентрації ТФБ відтворюваність реакції ЕХЛ швидко падає, ймовірно, через забруднення електродів. Для свіжовідполірованого СВ електрода при концентрації ТФБ  $10^{-5}$  М три послідовних сканування дали спад ЕХЛ менше 10%. Водночас, коли концентрація ТФБ була збільшена до  $3 \times 10^{-5}$  М, відгук ЕХЛ між 1-м та другим скануванням зменшився більш ніж удвічі.

Слід зазначити, що через загальну тенденцію аніона ТФБ до осадження різних катіонів у водному розчині спостерігається побічний ефект під час ЕХЛ експериментів з  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Виявлено, що з послідовним збільшенні концентрації  $\text{NaTФБ}$  до  $10^{-4}$  М відбувається часткове випадіння  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Для

оцінки залишкової концентрації люмінофору реєструвалися спектри поглинання вихідного розчину та розчину після ЕХЛ вимірювань (рис. 6.7). Максимум поглинання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при 453 нм зменшувався від 0,963 до 0,086, тобто концентрація  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на рис. 6.5,а (крива В) та рис. 6.5,б приблизно в 11 разів нижча від початкової концентрація  $0,75 \times 10^{-4}$  М. Зібраний осад добре розчинявся в ацетонітрилі і давав спектри люмінесценції, ідентичні спектрам люмінесценції чистого  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

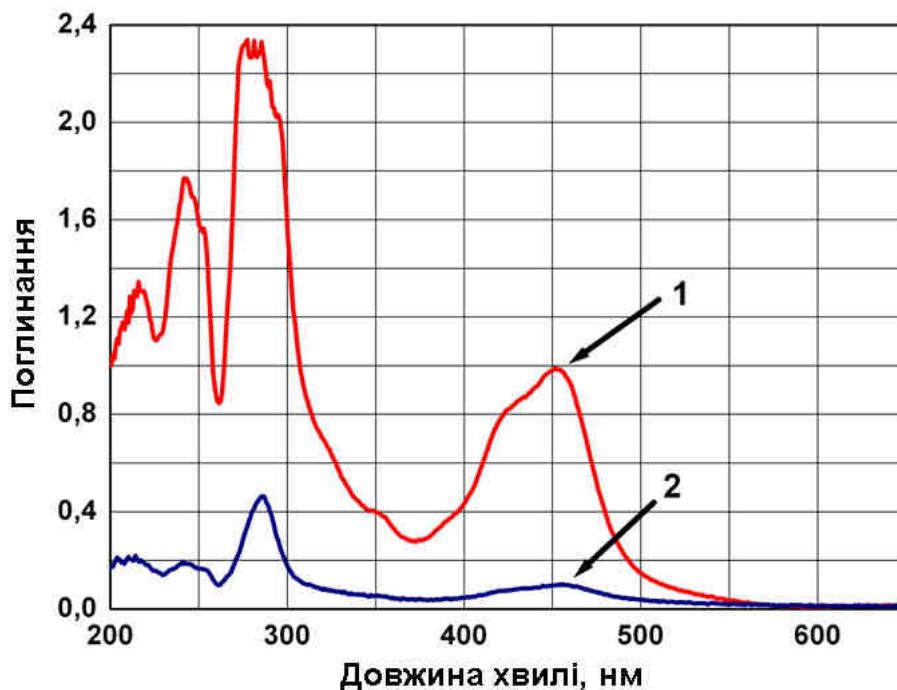


Рисунок 6.7 – Спектри оптичного поглинання: (1) водний розчин  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $0,75 \times 10^{-4}$  М); (2) після додавання NaTFB (еквівалентно  $1 \times 10^{-4}$  М)

Залежність максимумів емісії ЕХЛ від додавання ТФБ до розчину  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  показана на рис. 6.8 (А і В) як для ЦВАМ методу збудження, так і для ОДЕ. Як видно з рис. 6.8, для концентрацій ТФБ вище  $4 \times 10^{-5}$  М пік ЕХЛ на нерухомому електроді вищий, ніж на обертовому. Це можна пояснити вищим забрудненням електродів та блокуванням струму окислення плівкою, що утворюється під час гетерогенного окислення ТФБ на обертовому електроді, враховуючи його менший потенціал окислення, ніж у люмінофору.

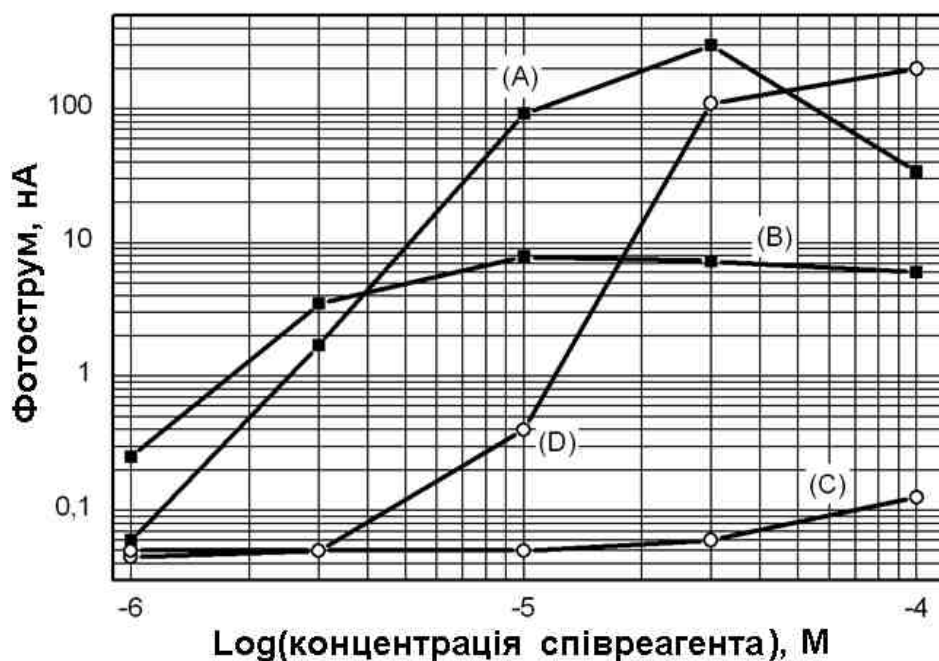


Рисунок 6.8 – Залежність максимумів ЕХЛ від кількості NaТФБ (А, В) або ТПА (С, D), доданого до розчину  $0.75 \times 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  у воді на нерухомому (А, С,  $V = 100$  мВ/с) і обертовому (В, D,  $V = 20$  мВ/с) дискових СВ електродах. Фоновий електроліт  $0,1\text{M NaClO}_4$

Оскільки найпопулярнішим ЕХЛ співреагентом для водних систем є трипропіламін (ТПА), для порівняння були проведені відповідні дослідження (рис. 6.8, С та D). Наведені результати вказують на те, що для концентрацій співреагентів нижче  $10^{-5}$  М ЕХЛ реакція системи з ТПА набагато слабша, ніж з ТФБ для обертового та нерухомого електродів. При концентрації ТПА до  $10^{-4}$  М, емісія ЕХЛ на обертовому електроді перевершує реакцію системи з ТФБ. Тут необхідно зазначити, що ефективність ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$  сильно залежить як від концентрації ТПА, так і від рН розчину [84], який не буферизувався у наведеному експерименті і на який сильно впливає сам ТПА. Системи з ТПА мають високу відтворюваність ЕХЛ через відсутність забруднення електродів. Водночас слід бути обережним під час барботування розчину інертним газом, оскільки ТПА є дуже летючим. У цій роботі розчин барботували перед додаванням ТПА. Таким чином, видно, що ТФБ є більш ефективним, ніж ТПА, для збудження ЕХЛ при низьких концентраціях, тоді як

при високих концентраціях більш перспективне використання ТПА як співреагенту.

Додатковим ефектом, який спостерігався на обертовому електроді, є зміна характеру відгуку ЕХЛ, коли концентрація ТФБ була вище  $3 \times 10^{-5}$  М (рис. 6.9). Для концентрацій ТФБ у діапазоні  $1 \times 10^{-6}$  –  $3 \times 10^{-5}$  М реакція ЕХЛ на обертовому електроді має лише одне плато, подібно кривій А на рис.6.9. Коли концентрація ТФБ збільшується до  $1 \times 10^{-4}$  М, відгук ЕХЛ демонструє два чітких максимуми (крива В на рис. 6.9). Таку поведінку можна попередньо віднести до участі біфенілу в процесі ЕХЛ (другий максимум) і вимагає подальшого вивчення для детального пояснення.

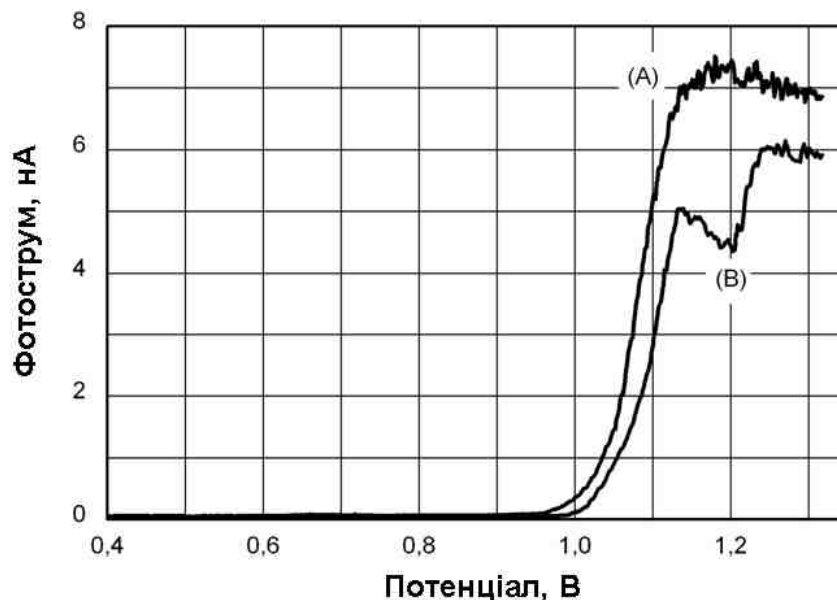


Рисунок 6.9 – Типова крива ЕХЛ  $0,75 \times 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з додаванням  $3 \times 10^{-5}$  М ТФБ (А) та  $1 \times 10^{-4}$  М ТФБ (В) на СВ ОДЕ.

Фоновий електроліт 0,1М  $\text{NaClO}_4$ ,  $V = 20$  мВ/с

### 6.1.3 ЕХЛ у системах з ТФБ в неводному середовищі

Подальше детальне вивчення ролі ТФБ у ЕХЛ реакціях було проведено в ацетонітрилі з метою усунення труднощів з розчинністю реагентів та / або продуктів та розширення доступного діапазону потенціалів. В ацетонітрилі

замість NaТФБ використовувався тетрабутиламонія тетрафенілборат (ТБАТФБ). ЕХЛ дослідження ТФБ в ацетонітрилі в реакції з рубреном проводили на обертовому дисковому електроді (рис. 6.10). Було проведено два набори експериментів: з постійною концентрацією ТФБ, і з додаванням рубрену в систему; з постійною концентрацією рубрену та зміною вмісту ТФБ.

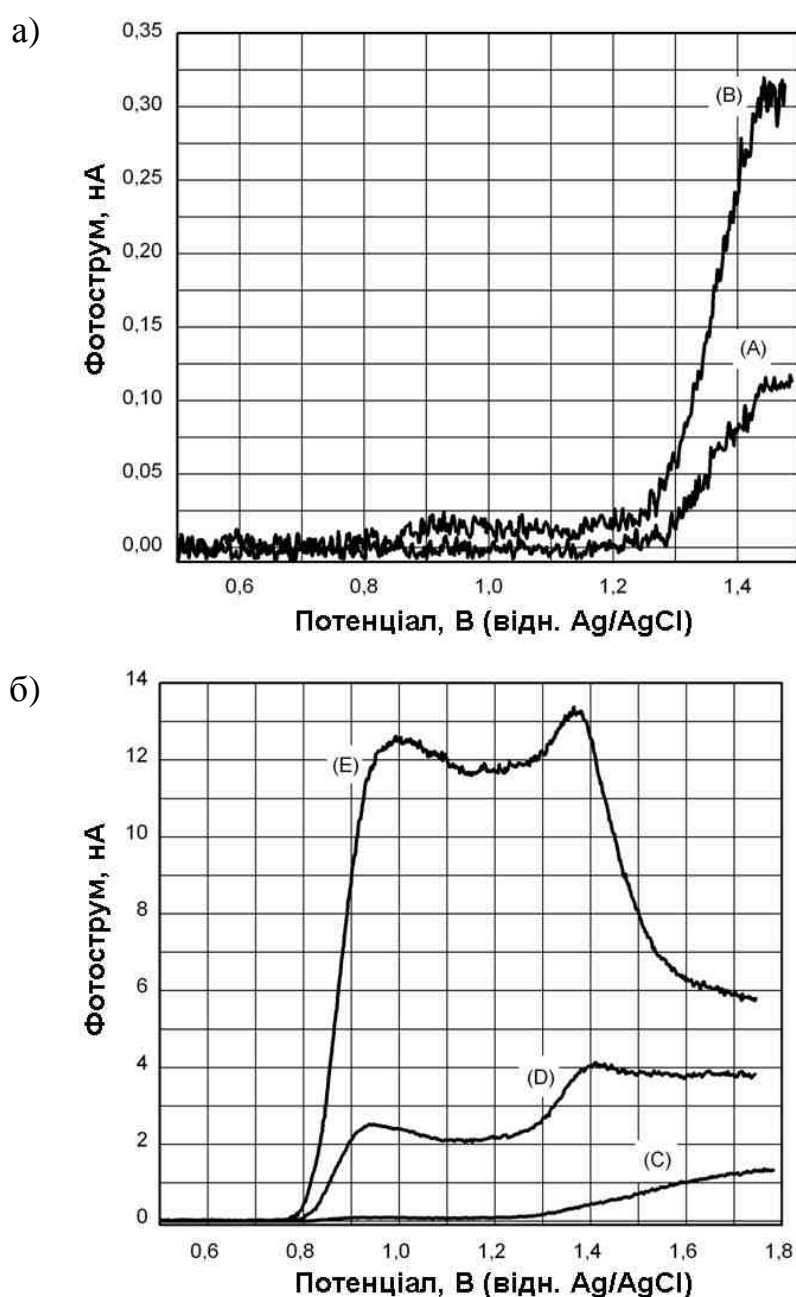


Рисунок 6.10 – Анодна ЕХЛ рубрену в ацетонітрилі в присутності  $5 \times 10^{-4}$  М ТБАТФБ на СВ ОДЕ. Концентрація рубрену а) А –  $10^{-6}$  М, В –  $3 \times 10^{-6}$  М; б) С –  $1.1 \times 10^{-5}$  М, D –  $5.1 \times 10^{-5}$  М, Е –  $1.3 \times 10^{-4}$  М. Фоновий електроліт 0,05 М ТБАП,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв

Коли концентрація ТФБ була постійною ( $5 \times 10^{-4}$  М) і до розчину додавалось  $10^{-6}$  М рубрену, спостерігався спалах ЕХЛ при потенціалі близько 1,25 В (рис. 6.10,а). Коли вміст рубрену було збільшено до  $3 \times 10^{-6}$  М, за винятком підвищення ЕХЛ при 1,25 В, з'явилося чітке плато при 0,85 В (рис. 6.10,а). Подальше збільшення концентрації рубрену призводить до зростання першого плато, що відповідає реакції, що починається при 0,85 В відносно другого при 1,25 В. Коли концентрація рубрену досягла  $10^{-4}$  М, ЕХЛ на обох плато була майже рівною за величиною, і саме плато мало хвилеподібну поведінку (рис. 6.10,б, крива Е). Перше зростання ЕХЛ при 0,85 В пояснюється окисненням рубрену до катіон радикала та його подальшою гомогенною реакцією з ТФБ, що призводить до емісії квантів світла. Зростання ЕХЛ при 1,25 В можна пояснити утворенням дикатіону рубрену та його швидкою реакцією з ТФБ, що також супроводжується ЕХЛ.

Порівняння пікової ЕХЛ першої та другої хвилі залежно від концентрації рубрену показано на рис. 6.11. Обидві залежності демонструють досить лінійну поведінку з нахилами лінійної апроксимації  $1,8 \pm 0,1$  для 1-го плато ( $r = 0,996$ ) та  $0,968 \pm 0,037$  для 2-го плато ( $r = 0,998$ ). Це дозволяє зробити висновок, що ЕХЛ реакція ТФБ з катіоном рубрену відбувається в два етапи, тоді як дикатіон призводить до збудження рубрену в один етап. Це виходить з відношення нахилів обох кривих, яке дуже близьке до 2.

Результати ЕХЛ експерименту в ацетонітрилі, де концентрація рубрену підтримувалася постійною ( $2,5 \times 10^{-5}$  М), а концентрація іонів ТФБ варіювалася в межах  $10^{-6} \div 8 \times 10^{-4}$  М, наведені на рис.6.12. Добре видно, що відношення обох плато залишається майже постійним для всіх концентрацій співреагенту. Незначне зменшення нахилу кривих при високих концентраціях ТФБ можна пояснити забрудненням електродів, яке все ще присутнє в ацетонітрилі [333].

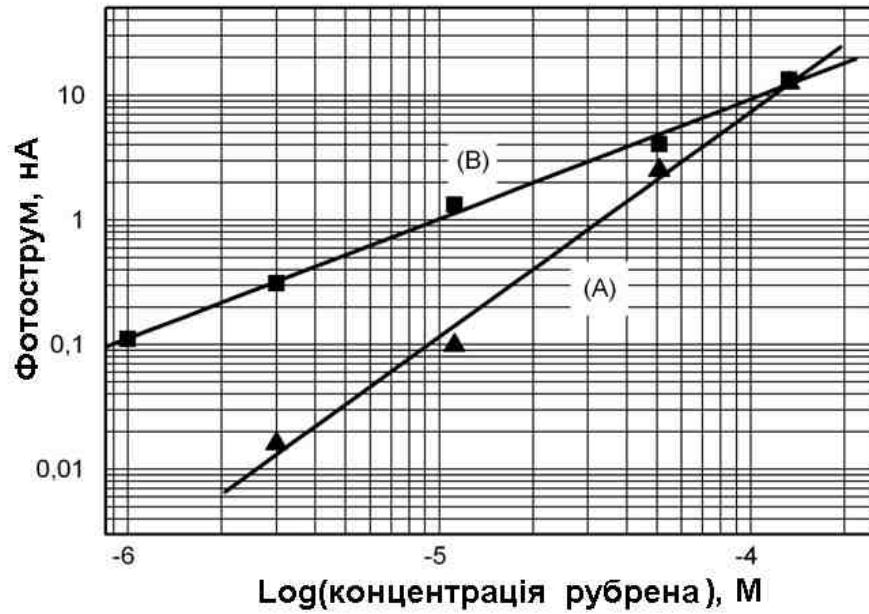


Рисунок 6.11 – Залежність пікової інтенсивності ЕХЛ першого (А) та другого (В) плато від концентрації рубрену в ацетонітрилі в присутності  $5 \times 10^{-4}$  М ТБАТФБ на СВ ОДЕ.

Фоновий електроліт 0,05 М ТБАП,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв

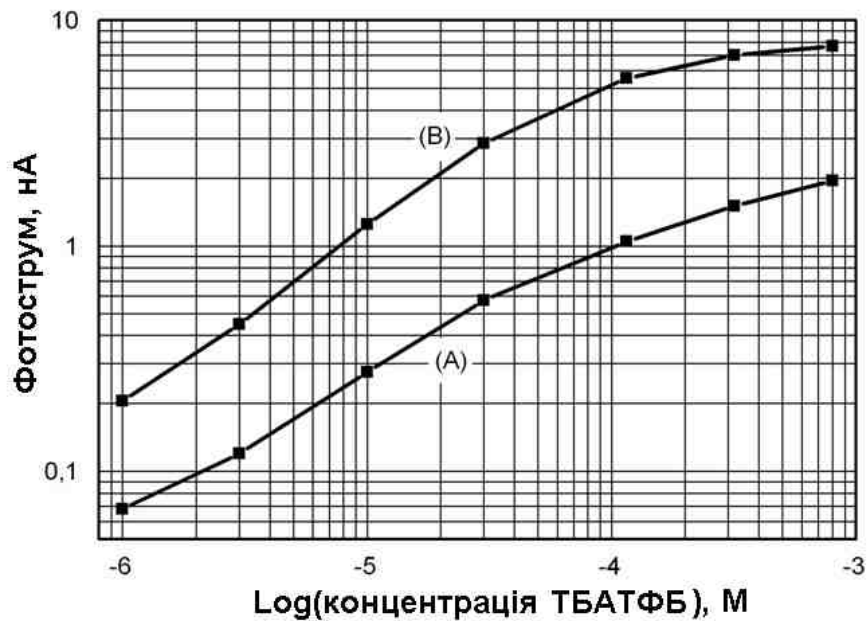


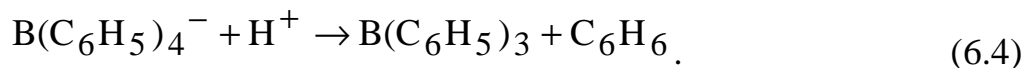
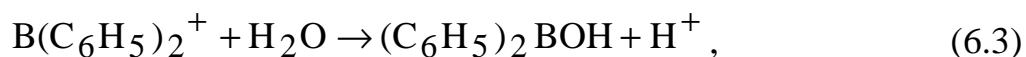
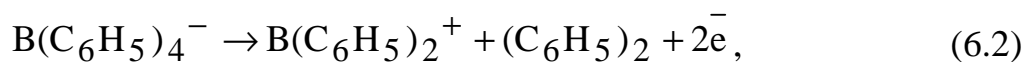
Рисунок 6.12 – Залежність пікової інтенсивності ЕХЛ першого (А) та другого (В) плато від концентрації ТБАТФБ в ацетонітрилі в присутності  $2,5 \times 10^{-5}$  М рубрену на СВ ОДЕ.

Фоновий електроліт 0,05 М ТБАП,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв

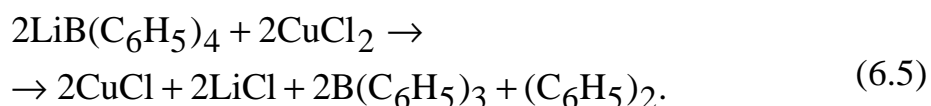


### 6.1.4 Механізм ЕХЛ процесу

Гарною відправною точкою для розуміння механізмів емісії ЕХЛ у системах з іоном ТФБ є аналіз схеми електрохімічних реакцій, запропонований Геске в ацетонітрилі [333, 334]. Першим етапом окислення іонів ТФБ є перенесення двох електронів і утворення іону біфенілу та дифенілборонію (схема 2). Наступний етап запропонованої реакційної послідовності включає реакцію між іонами дифенілборонію та слідами води з утворенням дифенілборонової кислоти та протону (схема 3). Також було встановлено, що іон ТФБ споживається в рН-залежній хімічній реакції, яка утворює трифенілбор і бензол (схема 4).

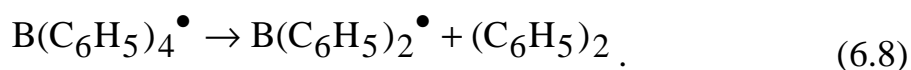
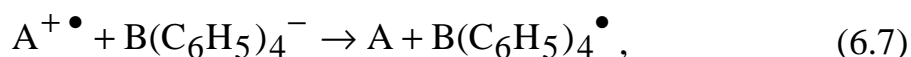


Хоча більшість робіт, що стосуються окислення іонів ТФБ, вказують на те, що основний етап електродного процесу є двоелектронним, відомі гомогенні хімічні реакції, коли ТФБ зазнає одноелектронного окислення, наприклад, реакція 6.5 у розчині діетилового ефіру [334, 393]. Електрохімічне дослідження ТФБ Палом та співавт. також вказують на те, що в розчинниках з низькою діелектричною проникністю (дихлорметан) він зазнає одноелектронного окислення, яке все ж таки не є повністю зворотним [388].

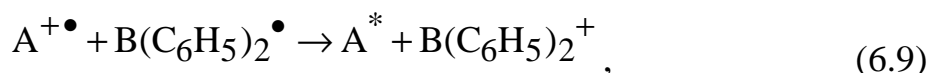


Припускається, що ключову роль в ЕХЛ процесі за участю ТФБ відіграє сильний донор електрона, який утворюється після розпаду

одноелектронно окисленого іона ТФБ. Оскільки з літератури відомо, що утворення біфенілу в реакції окислення ТФБ (схема 2) в ацетонітрилі є результатом внутрішньомолекулярної димеризації [3], очікувано, що у випадку гомогенного одногоелектронного окислення ТФБ радикальним катіоном люмінофору  $A^{+\bullet}$  відбувається утворення радикала дифенілборонію (схеми 7 та 8).



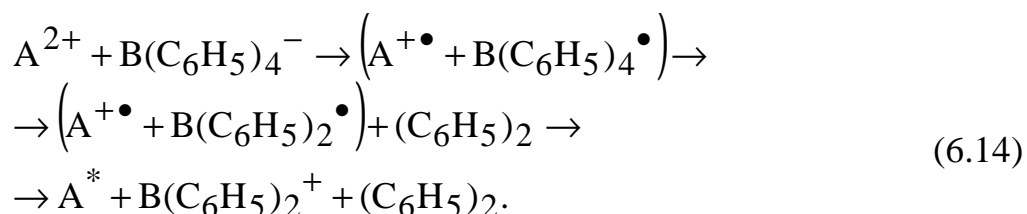
У разі гетерогенного окислення останній негайно окислюється, утворюючи іон радикал дифеніл-боронію. Цей радикал є часткою, яка віддає електрон радикальному катіону люмінофору зі збудженням останнього (схема 9), або він може служити відновником для молекули люмінофору для генерації ЕХЛ відповідно до схем 10–12.



Описана послідовність реакцій відбувається на першій хвилі окислення люмінофору (див. рис. 6.10–6.12). Як видно з послідовності реакцій, такий механізм включає дві окислених молекули люмінофору, і тому інтенсивність

ЕХЛ системи має бути пропорційною квадрату концентрації люмінофору в розчині (рис. 6.9, крива А).

Коли електродного потенціалу достатньо для утворення дікатиону люмінофору, механізм ЕХЛ процесу стає іншим. Дікатион  $A^{2+}$  гомогенно окислює іон ТФБ з подальшим продукуванням дифенілборонієвого радикала та радикального катіона люмінофору та їхня швидка реакція утворює збуджену форму люмінофору  $A^*$  (реакція 14). У такій схемі для емісії ЕХЛ потрібна лише одна молекула люмінофору, і реакція ЕХЛ має бути лінійно пропорційною концентрації люмінофору в розчині (рис. 6.9, крива В).



Запропоновані схеми реакцій ЕХЛ у системах з іоном ТФБ добре корелюють з результатами, показаними на рис. 6.9 щодо участі люмінофору (співвідношення нахилів лінійної апроксимації для залежності першого та другого піків ЕХЛ від концентрації люмінофору близько до 2). Водночас точні форми часток, що генеруються під час окислення іонів ТФБ на електроді та в розчині вимагають подальшого детального вивчення та підтвердження.

Проведене комплексне дослідження ЕХЛ реакцій за участю аніона ТФБ дозволяє зробити висновок, що ці реакції відбуваються за схемою ЕХЛ зі співреагентом типу окисного відновлення. Показано, що після гомогенного окислення іона ТФБ радикальним катіоном органічного люмінофору спостерігається сильна емісія ЕХЛ останнього. Враховуючи згадане аналітичне значення ТФБ, його чутливе ЕХЛ виявлення ЕХЛ може знайти численні застосування в аналітиці. Іон ТФБ також може бути використаний як альтернатива загально відомим ЕХЛ співреагентам для анодного діапазону потенціалів.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [1, 2, 16, 27, 29, 30, 36].

## 6.2 ЕХЛ співреагент – амінопропіл діетаноламін (АПДЕА)

ЕХЛ може генеруватися в реакціях анігіляції між протилежно зарядженими реакційно-здатними іон-радикалами молекул одного виду, що утворюються на електроді. Її також можна генерувати, додаючи співреагенти. Під час електрохімічного окислення або відновлення співреагенти можуть утворювати проміжні сполуки, які реагують з іншими сполуками, утворюючи збуджені стани, здатні випромінювати світло [69, 217, 394–396].

ЕХЛ система з  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  є однією з найуспішніших ЕХЛ систем із широким практичним застосуванням, оскільки вона має ряд переваг, таких як висока ефективність, притаманна їй чутливість, висока селективність та широкий лінійний діапазон детектування [64, 317, 397, 398]. Більшість аналітичних застосувань ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  пов'язано зі співреагентами, і останні мають вирішальне значення для проведення чутливих ЕХЛ біоаналізів [64, 399, 400]. Тому пошуку ЕХЛ співреагентів з підвищеною ефективністю приділяється значна увага [401].

Трипропіламін (ТПА) широко вивчався як співреагент для ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [125, 397, 402]. Але він має недоліки, такі як токсичність, летючість і менша чутливість аналізу при низьких концентраціях [402–404]. Багато досліджень було присвячено пошуку альтернативних потенційних співреагентів для генерації ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , і протягом останніх років було досліджено широкий спектр співреагентів [83, 402, 405]. Однак лише декілька співреагентів є ефективнішими за ТПА, такі як 2-(дибутиламіно) етанол [402] та N-бутилдіетаноламін (БДЕА) [405]. Попередні дослідження показують, що первинні аміни, як правило, менш ефективні, ніж третинні аміни. Крім того, деякі співреагенти з однією третинною аміногрупою набагато ефективніші, ніж деякі співреагенти з двома третинними аміногрупами, ймовірно, через

більш значущі побічні реакції діамінів, такі як внутрішньомолекулярні побічні реакції між окислювальними катіонними амінними радикалами та відновлювальними вільними амінними радикалами. Наприклад, 2-(дибутиламіно) етанол і БДАЕ демонструють набагато інтенсивнішу ЕХЛ, ніж N,N,N',N'-тетракіс-(2-гідроксиетил)-етилендіамін і N,N,N',N'-тетракіс-(2-гідроксипропіл) етлендіамін [405].

В цій роботі як новий ЕХЛ співреагенту був досліджений N-(3-амінопропіл)діетаноламін (АПДЕА) (рис. 6.13). Його ЕХЛ властивості вивчались на платиновому, золотому та скловуглецевому електродах. АПДЕА має одну первинну аміногрупу та одну третинну аміногрупу. АПДЕА демонструє набагато більшу інтенсивність ЕХЛ, ніж ТПА, і є одним з найефективніших співреагентів. Більш висока інтенсивність ЕХЛ з АПДЕА, ймовірно, пов'язана з електрокаталітичним окисненням аміну за первинною аміногрупою та за двома гідроксиетиленовими групами.

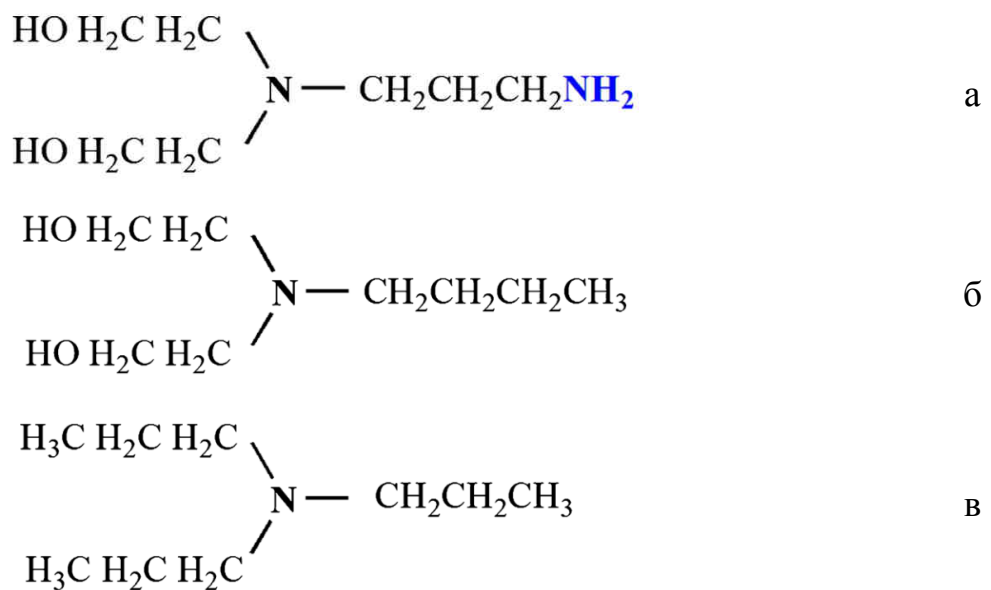


Рисунок 6.13 – Структури АПДЕА (а), БДАЕ (б) та ТПА (в)

Електрохімічні вимірювання проводились в звичайній триелектродній системі з електрохімічною робочою станцією СНІ 660С, а вимірювання ЕХЛ проводились за допомогою аналізатора люмінесценції ВРСЛ-1-КІС. Як робочі

електроди використовувались золоті, платинові або скловуглецеві дискові електроди (діаметр 3 мм). Електрод Ag/AgCl (насичений KCl) та золотий дріт використовувались як електрод порівняння та допоміжний електрод відповідно. Робочі електроди полірували суспензією 0,03 мкм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, потім обробляли ультразвуком та промивали бідистильованою водою. Спектр випромінювання ЕХЛ був отриманий шляхом збору даних ЕХЛ під час амперометричного електролізу за допомогою 9 вузькосмугових фільтрів з довжинами хвиль пропускання 400, 425, 440, 460, 535, 555, 575, 620 та 640 нм.

Стоковий розчин 10 мМ Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> готувався у бідистильованій воді; 0,1 М розчину фосфатного буфера (ФБ, рН 7,4) готувався змішуванням стокових розчинів Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> та NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Стокові розчини 100 мМ ТПА, БДЕА та АПДЕА готували в 0,1 М ФБ з рН 7,4. Робочий розчин у кюветі кожного разу замінювався свіжим розчином.

### 6.2.1 ЕХЛ та електрохімія на золотих електродах

На рисунку 6.14,а показані криві ЕХЛ для АПДЕА, БДЕА та ТПА. Інтенсивність ЕХЛ системи Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/ АПДЕА приблизно в 10 разів вища, ніж у системи Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/ ТПА, і приблизно в 1,6 рази вища, ніж у системи Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/ БДЕА на Au електродах. Для пояснення більш сильної ЕХЛ АПДЕА були досліджені лінійні вольтамперограми АПДЕА, БДЕА та ТПА. Як показано на рис. 6.14,б, струм окислення АПДЕА, що містить дві гідроксиетильні групи та одну амінопропільну групу, набагато більший, ніж БДЕА лише з двома гідроксиетильними групами та ТПА. Порівняння хімічних структур АПДЕА, БДЕА та ТПА дозволяє припустити, що дві гідроксиетильні групи та одна амінопропільна група в АПДЕА сприяють окисленню аміну ефективніше, ніж лише дві гідроксиетильні групи в БДЕА, і таким чином збільшують інтенсивність ЕХЛ.

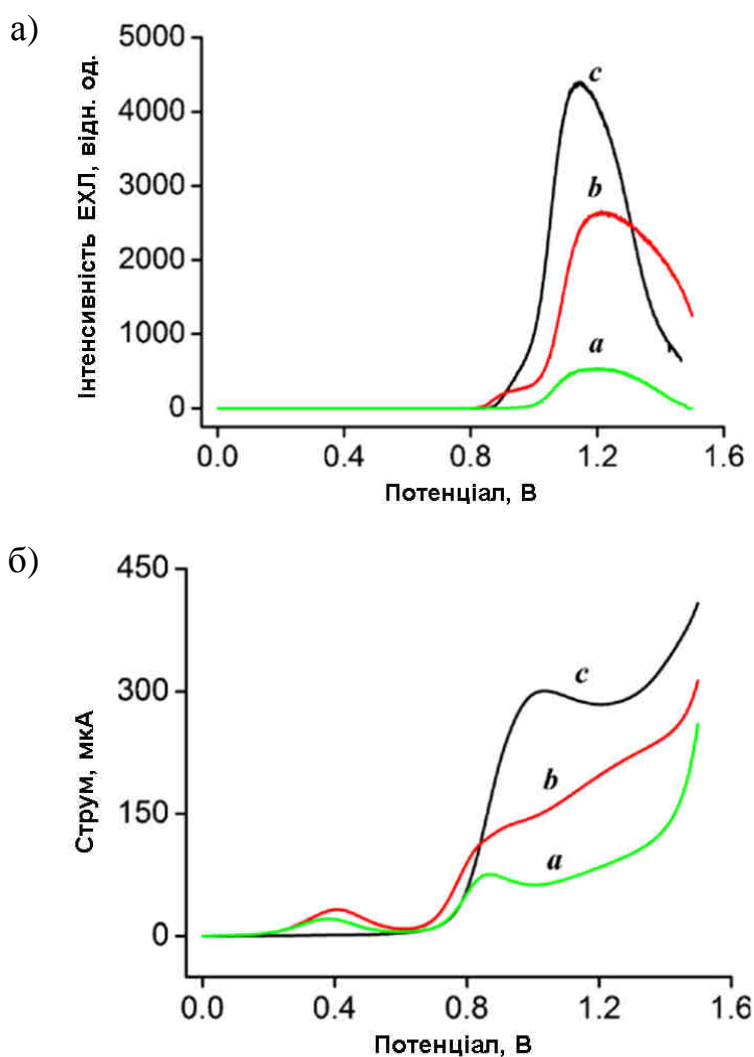


Рисунок 6.14 – Криві інтенсивності ЕХЛ (а) та лінійні вольтамперограми (б) 20 мМ ТПА (а), БДЕА (b) або АПДЕА (c), виміряні на Au електроді в 0,1 М ФБ (рН 7,4), що містить 1 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Швидкість сканування: 100 мВ/с

Пряме окислення АПДЕА на поверхні електродів було додатково підтверджено наступними експериментальними результатами. Анодні струми та інтенсивність ЕХЛ (рис. 6.15,а та б) змінюються лінійно залежно від квадратного кореня швидкості сканування ( $v^{1/2}$ ), демонструючи, що процес ЕХЛ безпосередньо пов'язаний з окисленням АПДЕА. Як правило, третинні аміни ефективніші, ніж первинні аміни. Сильна ЕХЛ АПДЕА, що містить одну третинну аміногрупу та одну первинну аміногрупу, свідчить про те, що первинна аміногрупа може відігравати якусь унікальну роль. Раніше повідомлялося, що адсорбція аміногрупи етаноламіну на поверхні Au може

каталізувати окислення аміну [406–408]. Можна припустити, що адсорбція первинної аміногрупи АПДЕА на поверхні електрода Au може суттєво сприяти окисленню АПДЕА і, отже, надзвичайно підвищувати інтенсивність ЕХЛ.

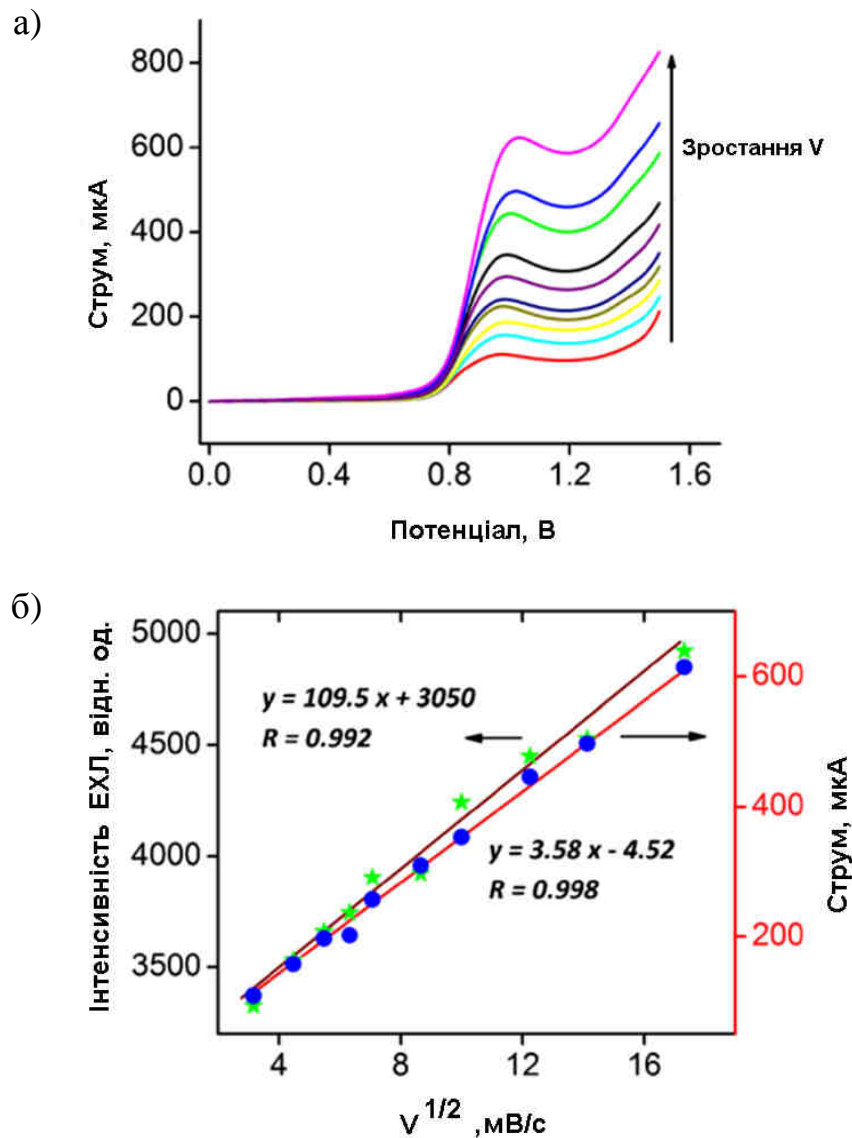


Рисунок 6.15 – Лінійні вольтамперограми 1 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  і 20 мМ АПДЕА зі швидкістю сканування: 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200 і 300 мВ/с (а) та лінійне співвідношення між інтенсивністю ЕХЛ або анодним струмом і квадратним коренем швидкості сканування ( $v^{1/2}$ ) (б), виміряної на Au електроді в 0,1 М ФБ (рН 7,4)



### 6.2.2 Механізм генерації ЕХЛ

Досліджено спектр випромінювання системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$ , а результат якого проілюстровано на рис. 6.16. Максимальна довжина хвилі випромінювання становить 620 нм, що свідчить про те, що емітером в системі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  є саме  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  [57, 217, 317, 396].

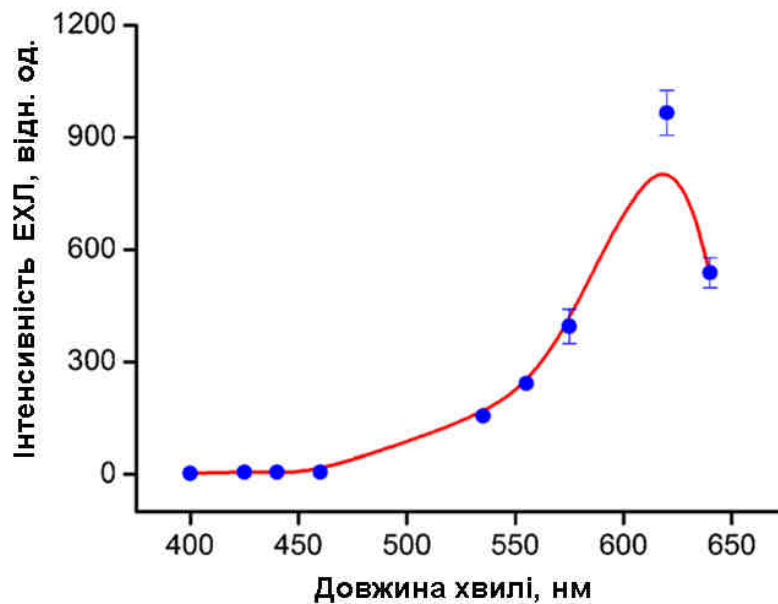
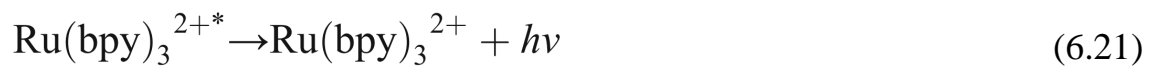
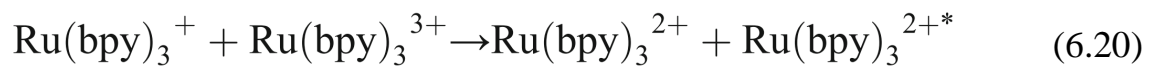
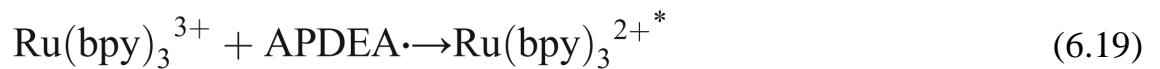
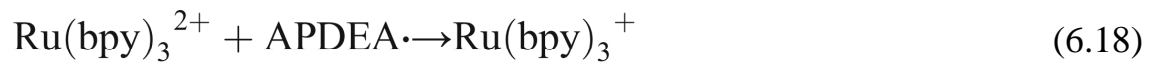
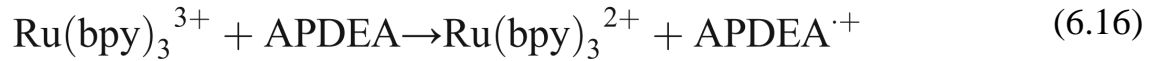


Рисунок 6.16 – Спектр ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  на  $\text{Au}$  електроді з потенціалом сканування від 0 В до 1,35 В.  $V = 100$  мВ/с; концентрація:  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} - 1$  мкМ, АПДЕА – 20 мМ; ФБ: 0,1 М, рН 7,4

Оскільки АПДЕА також є аліфатичним третинним аміном, і його молекулярна структура подібна до ТПА, то механізм, подібний до системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$ , також може бути запропонований і для системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$ . У водному розчині  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  спочатку окислюється на електроді до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  (рівняння 1) під час сканування анодного потенціалу на  $\text{Au}$  електроді. Тоді  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  стає здатним окислювати АПДЕА у дифузійному шарі на межі розділу електрод-електроліт, утворюючи відновлювальні вільні радикали аміну (рівняння 2). Потім відновлювальний вільний радикал аміну або відновлює  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  назад до похідного комплексу

у збудженому стані  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  або відновлює  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , утворюючи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  (рівняння 4 і 5), який реагує з  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , генеруючи збуджений стан  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  (рівняння 6), який випромінює світло з  $\lambda_{\text{max}} \sim 620$  нм (рівняння 7).



### 6.2.3 ЕХЛ та електрохімія на платинових електродах

На рисунку 6.17 показані криві ЕХЛ (а) та лінійні вольтамперограми (б) на платиновому електроді. АПДЕА демонструє набагато більший анодний струм, ніж БДЕА, і трохи сильнішу ЕХЛ, ніж БДЕА, на Pt електроді. Інтенсивність ЕХЛ (рис. 6.17,а) та анодний струм (рис. 6.17,б) АПДЕА набагато сильніші, ніж інтенсивність ЕХЛ та анодний струм ТПА на Pt електроді. Інтенсивність ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  приблизно в 36 разів більша, ніж у  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$  і приблизно в 1,14 рази більша, ніж у системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{БДЕА}$  на електродах з Pt. Швидше окислення АПДЕА ніж БДЕА демонструє, що дві гідроксиетильні групи та одна амінопропілова група в АПДЕА також сприяють окисленню амінів ефективніше, ніж лише дві гідроксиетильні групи в БДЕА на Pt електроді.

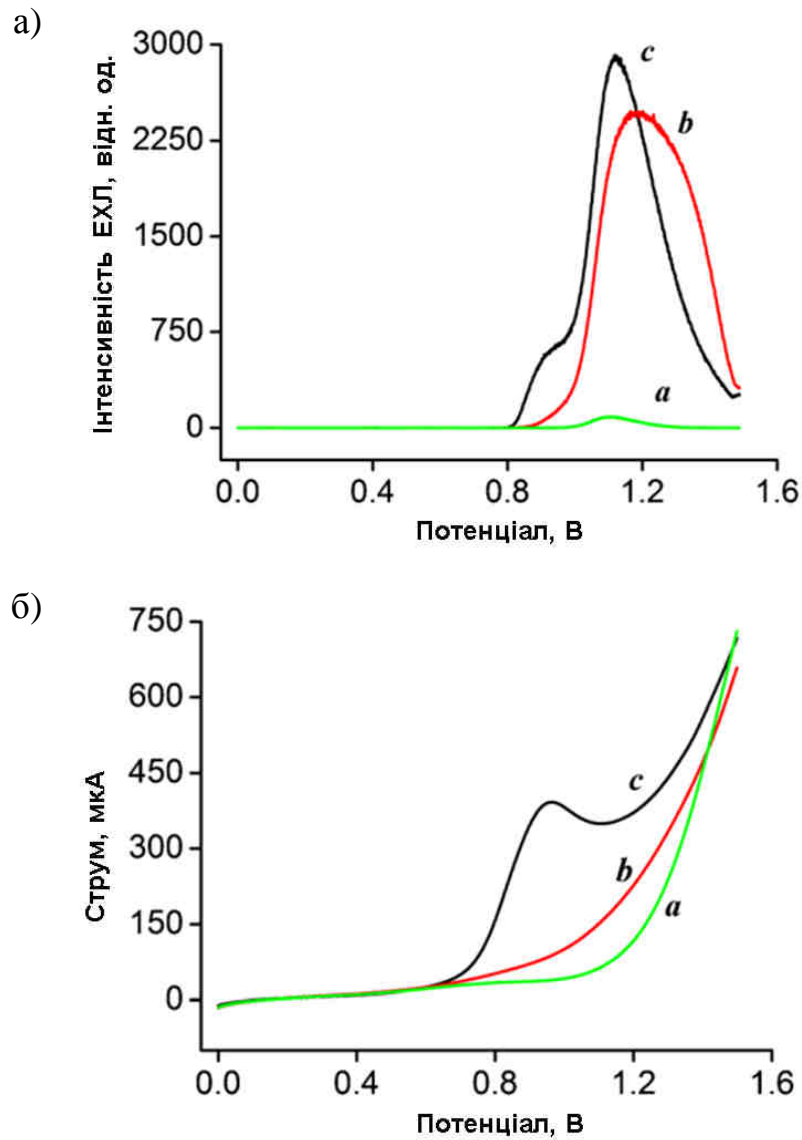


Рисунок 6.17 – Криві інтенсивності ЕХЛ (а) та лінійні вольтамперограми (б) 20 мМ ТПА (а), БДЕА (б) або АПДЕА (с), виміряні на Pt електроді в 0,1 М ФБ (рН 7,4), що містить 1 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $V = 100 \text{ мВ/с}$

#### 6.2.4 Порівняння ЕХЛ відгуків співрегентів на Au та Pt електродах

Порівняння інтенсивності ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з АПДЕА, БДЕА та ТПА на електродах Au та P, проілюстровано на рис. 6.18. Різні інтенсивності ЕХЛ є результатом різної взаємодії між цими амінами та різними електродними матеріалами [409].

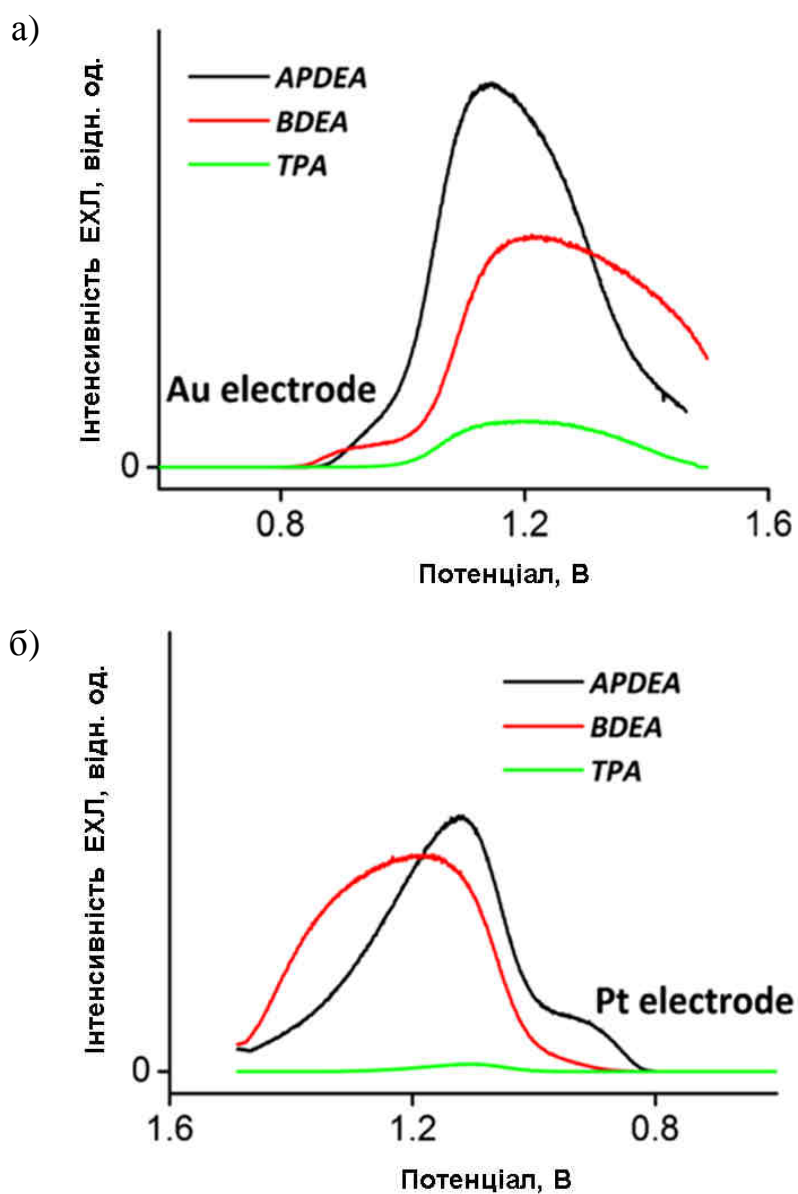


Рисунок 6.18 – Порівняння інтенсивності ЕХЛ 1  $\mu\text{M}$   $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в реакції з 20 мМ АПДЕА, БДЕА та ТПА на Au (а) та Pt (б) електродах в 0,1 М фосфатному буфері (рН 7,4).  $V = 100$  мВ/с

З літератури відомо, що інтенсивність ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ТПА на Pt електродах становить лише близько 10% від інтенсивності на Au електродах, оскільки зростання анодних оксидних плівок на платинових електродах суттєво стримує пряме окислення ТПА [402, 405]. Відповідно до цього результату, інтенсивність ЕХЛ ТПА на Pt електродах набагато слабкіша, ніж інтенсивність ЕХЛ на електродах з Au. Інтенсивність ЕХЛ з ТПА на Pt електродах набагато менша, ніж інтенсивність ЕХЛ на Au електродах. На

відміну від цього, інтенсивність ЕХЛ з АПДЕА вища як на Au електродах, так і на Pt. Більш того, інтенсивність ЕХЛ з АПДЕА на Pt електроді близька за інтенсивністю на електроді з Au. Інтенсивність ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  на Pt електроді становить близько 70% від інтенсивності на електродах з Au.

### 6.2.5 ЕХЛ та електрохімія на скловуглецевих електродах

На рисунку 6.19 показані криві ЕХЛ на СВ електроді. На відміну від явищ на електродах з Au та Pt, інтенсивність ЕХЛ АПДЕА на СВ електродах менша (рис. 6.19,а, крива с), ніж інтенсивність ТПА (рис. 6.19,а, крива а). Більш слабка ЕХЛ з АПДЕА на СВ електродах може бути обумовлена більш сильними побічними реакціями [402, 405]. Інтенсивність ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$  приблизно в 1,65 рази більша, ніж інтенсивність системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  на СВ електродах. Цікаво, що інтенсивність ЕХЛ системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  приблизно в 2,4 рази сильніша, ніж інтенсивність  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{БДЕА}$  на СВ електродах. Це явище є корисним під час пошуку нових ефективних співреагенттів на вуглецевих електродах.

### 6.2.6 Оптимізація та визначення $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

Оскільки АПДЕА демонструє кращу поведінку ЕХЛ, ніж БДЕА та ТПА, його було обрано як реагент для визначення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Інтенсивність ЕХЛ 1 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при різних концентраціях АПДЕА на Au електроді показано на рис. 6.20,а.

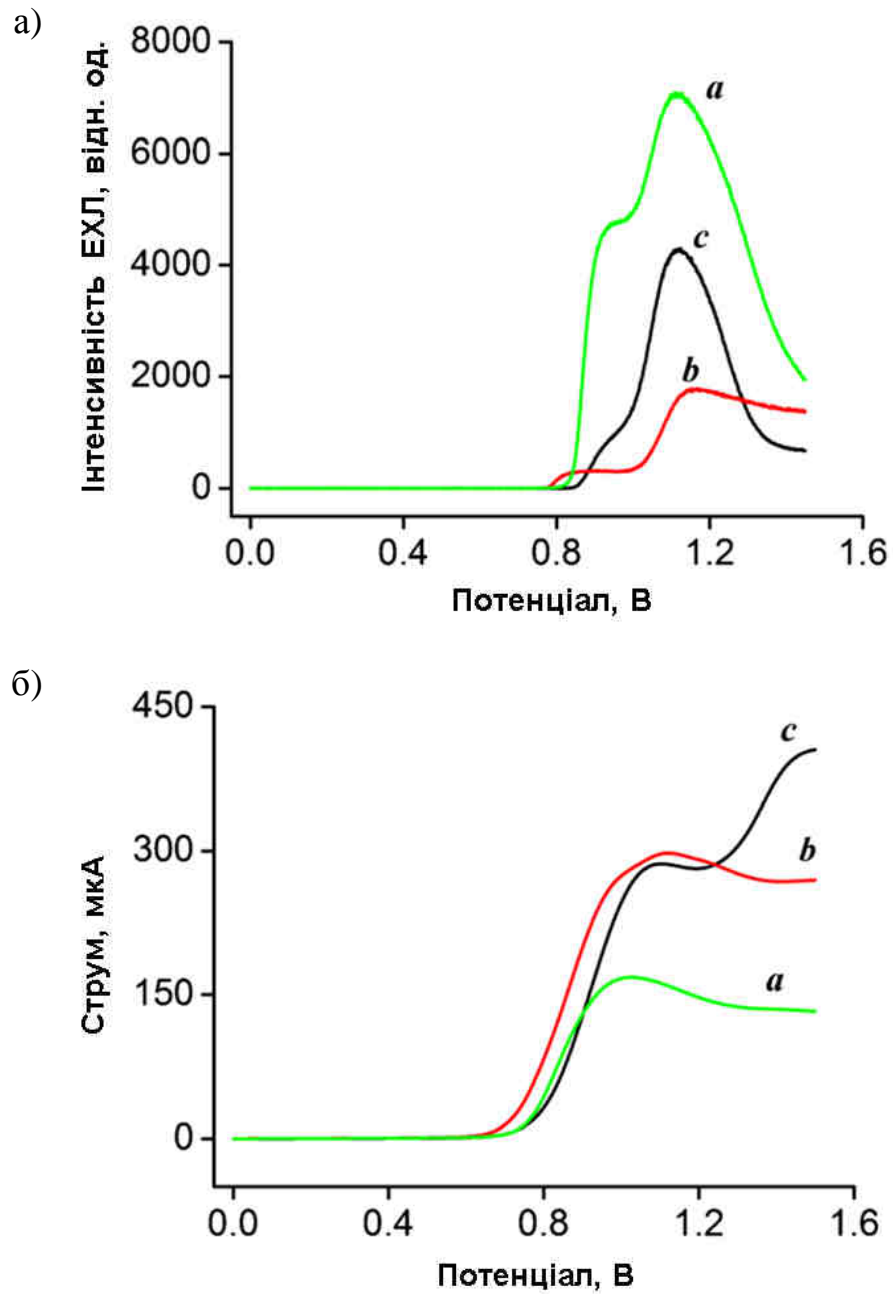


Рисунок 6.19 – Криві інтенсивності ЕХЛ (а) та вольтамперограми (б) розчину 1 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  та 20 мМ ТПА (а), БДЕА (б) АПДЕА (с), на СВ електроді в 0,1 М фосфатному буфері (рН 7,4),  $V = 100 \text{ мВ/с}$

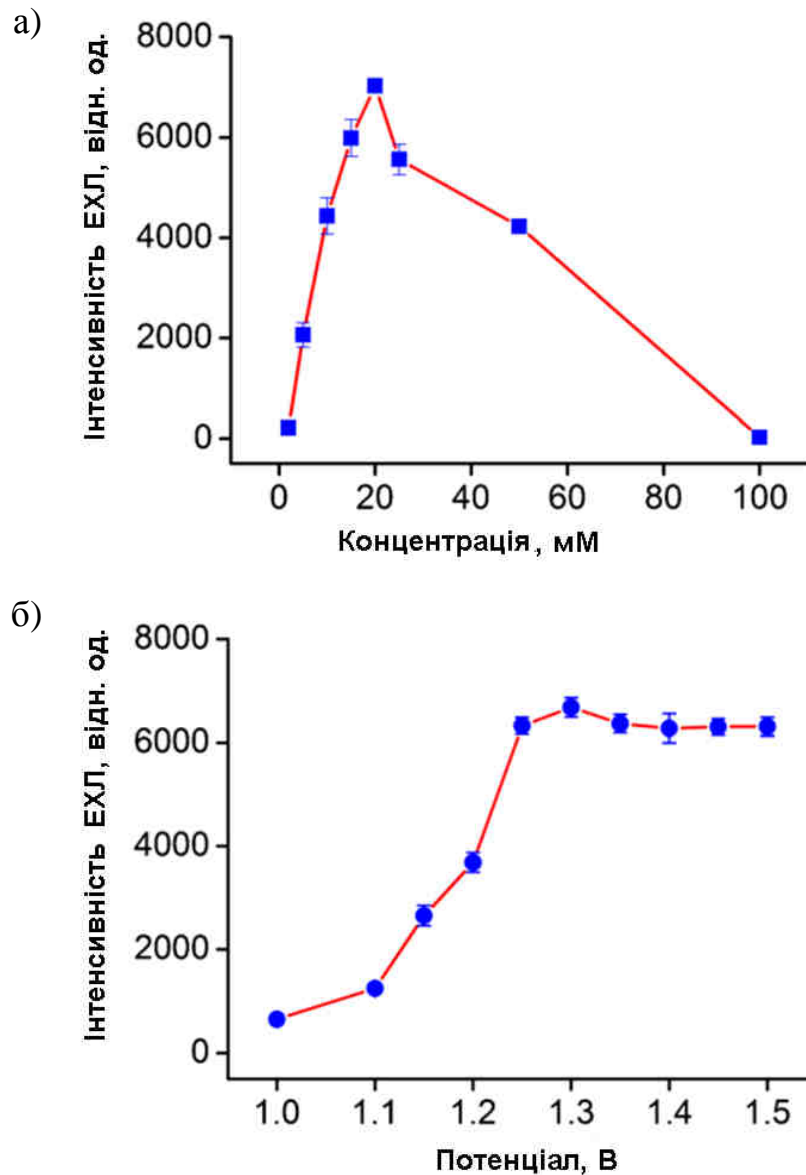


Рисунок 6.20 – Залежність інтенсивності ЕХЛ від концентрацій АПДЕА під час використання ступеня потенціалу від 0 до 1,3 В (а) та залежність інтенсивності ЕХЛ від прикладеного потенціалу при вмісті 20 мМ АПДЕА (б) на золотому електроді в 0,1 М ФБ, що містить 1 мкМ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

Кожна точка – це середнє трьох послідовних вимірювань

Інтенсивності ЕХЛ у системі з АПДЕА спочатку зростають із збільшенням концентрації до 20 мМ, а потім зменшуються з подальшим збільшенням його концентрацій. Максимальна інтенсивність ЕХЛ АПДЕА отримується при концентрації 20 мМ, коли концентрація  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  становить 1 мкМ. Зниження інтенсивності ЕХЛ при високих концентраціях АПДЕА

може бути пов'язано з побічними реакціями [402, 405]. Як показано на рис. 6.20,б, інтенсивність ЕХЛ для амперметричного методу також залежить від застосованого потенціалу. ЕХЛ система  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  на Au електроді дає максимальну інтенсивність ЕХЛ при 1,3 В. Тому цей потенціал використовується як оптимальний потенціал для амперметричного дослідження.

Ефективність посилення ЕХЛ для  $\log(I - I_0)/I_0$  має лінійну залежність від логарифму концентрації ( $\log c$ )  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в діапазоні від 1 до 1000 нМ з лінійним рівнянням ( $c$  – концентрація у нМ):

$$\log [(I - I_0)/I_0] = 0,76892 \log c - 0,08015 \quad (r = 0,99356; n = 7),$$

коли концентрація АПДЕА дорівнює 20 мМ і використовується золотий електрод. Відносне стандартне відхилення становить 2,86% для семи визначень при концентрації  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  1 мкМ, а межа виявлення – 0,129 нМ.

Таким чином, була ретельно вивчена ЕХЛ поведінка систем  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{БДЕА}$  та  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$  в умовах лінійної вольтамперметрії на Au, Pt та СВ електродах. Результати, отримані в цьому дослідженні, вказують на те, що система  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{АПДЕА}$  демонструє більшу інтенсивність ЕХЛ, ніж системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{БДЕА}$  та  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$  на Au і Pt електродах. Вражаюча різниця в інтенсивності ЕХЛ між АПДЕА, БДЕА і ТПА пояснена різною швидкістю окислення та різною взаємодією цих амінів з різними електродними матеріалами. АПДЕА, що має дві гідроксиетильні групи та одну амінопропільну групу, виявляє більший струм окислення та сильнішу інтенсивність ЕХЛ, ніж БДЕА з лише двома гідроксиетильними групами на Au та Pt електродах. Даний результат показує, що первинна аміногрупа може сприяти окисленню амінів і суттєво збільшує інтенсивність ЕХЛ, забезпечуючи тим самим нову стратегію пошуку нових вискоелективних ЕХЛ співреагентів.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [10, 19].



## РОЗДІЛ 7

### МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ В ЕХЛ СЕНСОРАХ

У розділі наведено результати математичного моделювання процесів дифузійного масоперенесення речовини в розчині та перенесення і локалізації енергії збудження у функціонально модифікованих електродах ЕХЛ сенсорів на основі тонкошарової комірки.

#### 7.1 Перехідні процеси в ЕХЛ сенсорі

Явище ЕХЛ покладено в основу хімічного аналізу в різних областях. З появою нанотехнологій широкого поширення набули мініатюрні датчики-сенсори, в тому числі і такі, що використовують явище ЕХЛ [410]. Конструкція подібного сенсора розглянута в роботі [411]. В її основі тонка молекулярна плівка, нанесена на поверхню робочого електрода, який є анодом. Модифікація здійснюється тонкою плівкою упорядкованих молекул люмінофору-реагенту [263]. В об'ємі кювети знаходиться розчинений реагент-аналіт концентрації  $c_a$  – електрохімічно-активна речовина, іон-радикали (ІР) якого здатні вступати в реакцію перенесення електрона з закріпленими на аноді молекулами зі збудженням останніх. Це дає можливість підвищити ймовірність рекомбінації між катіон- і аніон-радикалами (КР, АР) закріпленого і розчиненого реагентів, а значить забезпечити високу інтенсивність вихідного ЕХЛ-сигналу  $I_{\text{ЕХЛ}} = f(c_a)$ . Це безпосередньо має забезпечувати високі метрологічні характеристики пристрою. Як закріплені реагенти можуть виступати такі люмінофори, як 9,10-дифеніантрацен, тетрацен, рубрен, халатні комплекси рутенію і ін. Такі сполуки мають володіти високою ймовірністю виходу збуджених синглетних станів у результаті рекомбінації їх ІР з ІР у розчині.

Для розробки ефективного сенсора необхідно мати інформацію про складні процеси, що протікають в ньому. Поряд з експериментальними даними [410] необхідно проводити моделювання складної послідовності гетерогенних

і гомогенних процесів, що в них протікають. Серед них перенесення заряду між електродом і молекулами реагенту, закріпленими в плівці; перенесення енергії (ПЕ) між електрон-збудженими і незбудженими молекулами реагенту; дифузне перенесення речовини в об'ємі кювети сенсора. Відмінною особливістю даної задачі є пристрій з електродами, модифікованими полімерними плівками, що істотно змінює природу і механізм процесів, що протікають в ньому, і обумовлює інтерес даної системи.

На рис. 7.1 наведена структурна схема модифікованого електрода ЕХЛ сенсора, що складається з підкладки, оптично прозорого провідного шару (електрод), закріплених шарів люмінофору, розчину співреагенту в контакті з модифікованим електродом.

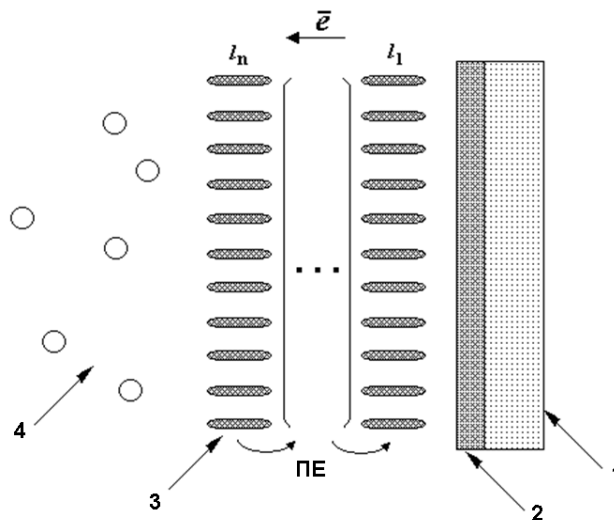


Рисунок 7.1 – Структура робочого електрода ЕХЛ сенсора:

- 1 – матеріал підкладки; 2 – оптично прозорий провідний шар (електрод);  
3 – закріплені шари люмінофору; 4 – розчин співреагенту

Початковою стадією ЕХЛ процесу є подача напруги на електроди, що призводить до перенесення електрона між електродом і відповідними молекулами з утворенням аніон радикалів (АР) аналіту (на катоді) і катіон радикалів (КР) закріпленого електрохемілюмінофору-реагенту (на аноді). АР у міру їхнього утворення дифундують до анода, на який нанесена плівка з

електрохемілюмінофору-реагенту. В результаті бірадіальної рекомбінації на міжфазній межі плівка-розчин у плівці утворюються збуджені стани молекул люмінофору, а в розчині – молекули в основному стані, які повертаються до катода.

Процеси, які протікають в плівці, пов'язані з тунелюванням електрона і перенесення енергії (ПЕ) між молекулами. Тунелювання обумовлене наявністю в плівці молекул діелектричної матриці, яка необхідна для закріплення в ній люмінофору-реагенту. Подолання зарядом шарів плівки забезпечує утворення іон радикалів (ІР) закріпленого люмінофору. Молекули, що знаходяться в збудженому синглетному і триплетному станах, мають кінцевий час життя, що зумовлює радіаційну дезактивацію збуджених синглетів і радіаційний (фосфоресценція) або безвипромінювальний (внутрішньомолекулярна конверсія) перехід з триплетного стану в основний. Утворені в плівці молекули в основному стані переходять знову в ІР. ПЕ включає в себе міграцію збуджених станів з однієї молекули (донора) на іншу (акцептора) і призводить до послідовного утворення збуджених станів у кооперативній системі просторово взаємодіючих збуджених донорних молекул з сусідніми акцепторними (рис. 7.1). Цей процес включає резонансну взаємодію дипольних моментів молекул донора і акцептора. За відсутності акцептора механізм релаксації збуджених станів донора може проходити по одному з двох шляхів: внутрішня конверсія, флуоресценція. У присутності акцептора виникає новий шлях перенесення енергії (ПЕ за механізмом Ферстера [412]), необхідною умовою якого є перекриття спектрів поглинання акцептора і флуоресценції донора і певна взаємна орієнтація диполів молекул донора і акцептора. Перша умова накладає обмеження на вибір електрохемілюмінофорів, друга – оптимально виконується в упорядкованих молекулярних структурах типу шарів ЛБ. ПЕ призводить до перерозподілу населеності збуджених станів закріпленого в плівці реагенту.

Математична модель процесів в ЕХЛ сенсорі може бути подана у вигляді двох взаємопов'язаних моделей:

- 1) модель процесів, що відбуваються на поверхні електрода, модифікованого плівкою (перенесення заряду і енергії збудження);
- 2) модель процесів масоперенесення в осередку, заповненої розчином редокс активної речовини.

### 7.1.1 Дифузійний масоперенесення в розчині

За об'ємом кювети розподілені тільки АР. Рекомбінаційні процеси відбуваються поблизу анода, на межі розчин – плівка з молекулами електрохемілюмінофорів, в якій утворюються збуджені продукти реакції. Для даної задачі бажано, щоб час дифузії  $\tau_{\text{диф}}$  АР до катода було мало порівняно з їхнім часом життя  $\tau$ , тобто  $\tau_{\text{диф}} \ll \tau$ .

Всередині кювети розподіл аналіту підпорядковується рівнянню дифузійної кінетики Фіка.

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{-}(x,t)}{\partial t} - D_{-} \cdot \frac{\partial^2 c_{-}(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{c_{-}}{\tau_{-}}, \\ c_g = c_a - c_{-} \end{cases} \quad (7.1)$$

де  $c_g$  – концентрація молекул аналіту в основному стані;  $c_{-}$  – концентрація АР аналіту;  $D_{-}$  – коефіцієнт дифузії АР аналіту.

Початкові умови для записаної системи рівнянь записуються як наявність лише молекул у початковому стані (7.2):

$$\begin{cases} c_g(x,0) = c_a \\ c_{-}(x,0) = 0 \end{cases} \quad (7.2)$$

Граничні умови на протиелектроді для системи рівнянь (7.1) записуються таким чином (7.3):

$$\begin{cases} D_g \cdot \frac{\partial c_g(0,t)}{\partial x} = k_{sf} \cdot \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \cdot c_g(0,t), \\ c_-(0,t) = c_a - c_g(0,t) \end{cases}, \quad (7.3)$$

а для робочого електрода, де відбувається ЕХЛ реакція (7.4):

$$\begin{cases} c_g(L,t) = c_a - c_-(L,t) \\ k_{bi} \cdot S_+(t) \cdot c_-(L,t) + D_- \cdot \frac{\partial c_-(L,t)}{\partial x} = 0 \end{cases}, \quad (7.4)$$

де  $c_a$  – повна концентрація молекул аналіту в об'ємі;  $D_g$  – коефіцієнт дифузії молекул аналіту в основному стані (можна прийняти, що  $D_g = D_-$ );  $k_{sf}$  – константа швидкості гетерогенного утворення АР на катоді;  $\tau$  – постійна часу кювети, пов'язана з процесом заряду ємності подвійного електричного шару;  $L$  – відстань між поверхнею катода і плівкою на аноді;  $k_{bi}$  – константа швидкості гомогенної бірадикальної рекомбінації ІР;  $S_+$  – поверхнева щільність КР на зовнішньому шарі плівки.

Зміна поверхневої густини КР на зовнішньому шарі плівки в часі визначається динамікою процесу перенесення електрона з поверхні електрода на полішарову структуру. У загальному вигляді процес формування КР на зовнішньому шарі плівки з урахуванням гетерогенної бірадикальної рекомбінації можна описати з використанням кінетичного рівняння.

$$\begin{cases} \frac{dS_+(t)}{dt} = k_j S(t) - S_+(t) \left( \frac{1}{\tau_{s+}} + k_{bi} c_-(L,t) \right), \\ S(t) = S_0 - S_+(t) \end{cases}, \quad (7.5)$$

$$S_+(0) = 0, \quad (7.6)$$

де  $S_+$ ,  $S$ ,  $S_0$  – поверхнева щільність КР, електронейтральних молекул і повна щільність молекул на зовнішньому шарі плівки;  $k_j$  – константа швидкості

перенесення електрона на зовнішній шар плівки (тобто крізь плівку);  $\tau_{S+}$  – час життя КР у плівці.

### 7.1.2 Перенос енергії електронного збудження в плівці люмінофору

Міжмолекулярне безвипромінювальне перенесення енергії по шарах плівки з електрохемілюмінофорів, що знаходиться на поверхні електрода, можна описувати окремо для першого зовнішнього шару, де протікає ЕХЛ реакція (7.7),

$$\frac{dN_1}{dt} = fl(t) - \frac{1}{\tau_S} N_1(t) + k_0 \frac{1}{r^6} \sum_{j=2}^n \left( \frac{N_j(t) - N_1(t)}{(j-1)^6} \right) \quad (7.7)$$

та всіх інших шарів, збудження яких відбувається за разунк перенесення енергії електронного збудження з першого шару (7.8):

$$\left. \frac{dN_i}{dt} \right|_{i=2 \div n} = -\frac{1}{\tau_S} N_i(t) + k_0 \cdot \frac{1}{r^6} \cdot \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^n \left( \frac{N_j(t) - N_i(t)}{(j-i)^6} \right). \quad (7.8)$$

Початкові умови для цієї системи є відсутність заселеності збуджених рівнів молекул в плівці (7.9):

$$N_i(0) = 0 \Big|_{i=1 \div n}, \quad (7.9)$$

де  $n$  – число шарів, на які розбивається плівка;  $N_i(t)$  – заселеність збуджених станів в  $i$ -му шарі;  $k_0$  – константа швидкості перенесення енергії між шарами плівки, нормована на одиницю відстані;  $\tau_S$  – час життя синглетних станів молекул електрохемілюмінофору;  $r$  – товщина одного умовного шару плівки;  $fl(t)$  – швидкість утворення синглет-збуджених станів люмінофору на межі розчин-плівка (7.9):

$$fl(t) = k_{bi} \cdot c_-(L, t) \cdot S_+(t). \quad (7.10)$$

ПЕ між збудженим станом донора і основним станом акцептора можна уявити як безвипромінювальне міжмолекулярне індуктивно-резонансне синглет-синглетне перенесення енергії збудження в силу диполь-дипольної взаємодії молекул донора і акцептора. У запропонованій моделі не розглядаються такі шляхи ПЕ, як радіаційне перенесення енергії збудженого синглетного стану і безвипромінювальне міжмолекулярне обмінно-резонансне перенесення енергії триплетного збудження (механізм Декстера).

### 7.1.3 Результати чисельного моделювання перехідних процесів

У результаті спільного чисельного розв'язання рівнянь для дифузійного масоперенесення і кінетики формування ІР на поверхні плівки модифікованого електрода отримано розподіли молекул АР в часі і в просторі. При цьому врахування швидкості перенесення електрона призводить до наступних цікавих результатів.

На рис. 7.2 наведена залежність від часу потоку АР до поверхні плівки в точці  $x=L$  при міжелектродній відстані  $L=5$  мкм для різного співвідношення швидкостей процесів перенесення електрона і дифузії (1 – швидкість перенесення заряду одного порядку з дифузією; 2 – швидкість перенесення заряду багато більше дифузійного). Потік АР поблизу поверхні плівки становить, інтерес тому що кінетика утворення кінцевих продуктів рекомбінації (збуджених синглетних станів) прямо залежить від потоку АР до плівки.

У режимі насичення, коли концентрація АР досягає стаціонарного стану має місце стаціонарна емісія аналітичного сигналу  $I_{\text{ЕХЛ}}$ . На рис. 7.3 наведена залежність частки АР від загальної кількості аналіту (що пропорційно інтенсивності ЕХЛ процесу) від величини міжелектродної відстані кювети сенсора.

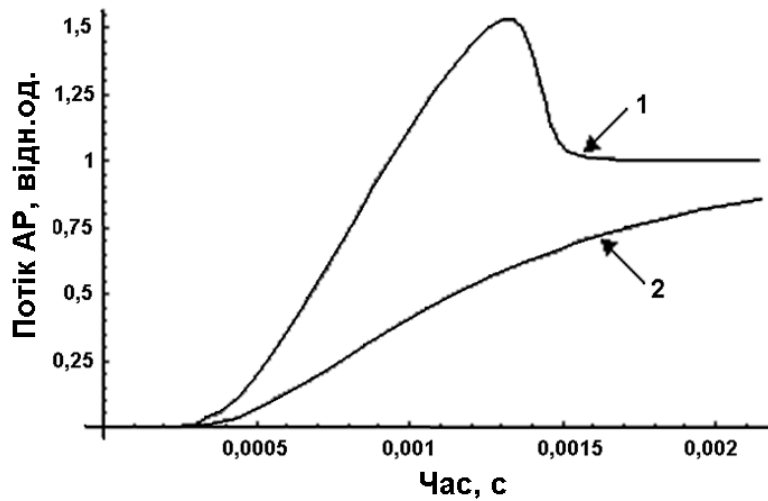


Рисунок 7.2 – Залежність потоку АР до поверхні робочого електрода ЕХЛ сенсора від часу

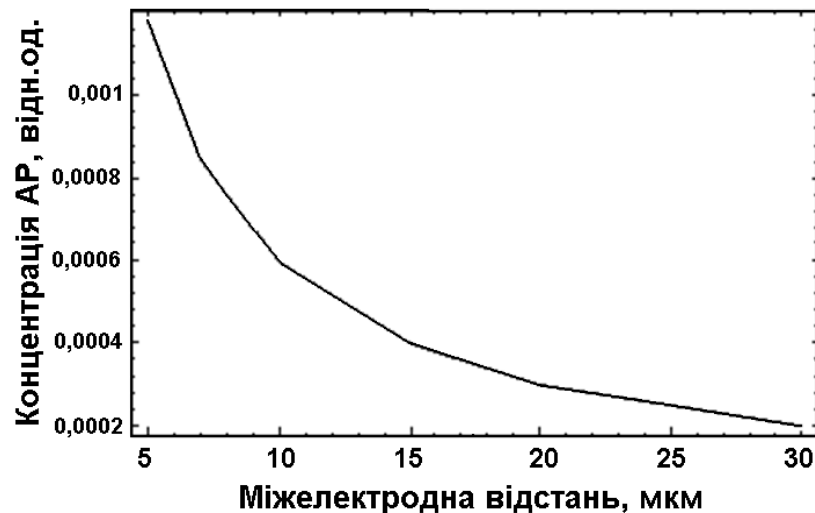


Рисунок 7.3 – Залежність стаціонарної інтенсивності ЕХЛ (відносні одиниці) від міжелектродної відстані

В результаті розв'язання рівнянь (7.7, 7.8) отриманий розподіл населеності збуджених станів по умовних шарах плівки на електроді для різної величини міжелектродної відстані в кюветі сенсора ( $L = 5$  і  $20$  мкм, рис. 7.4). З рисунка видно, чим менше  $L$ , тим більша населеність збуджених станів, а отже й інтенсивність випромінювання. Це корелює з результатами на рис. 7.3 для концентрації АР аналіту у поверхні плівки. Також результати моделювання показали, що для досягнення максимальної інтенсивності емісії



ЕХЛ товщина плівки має бути мінімальною, яка забезпечує повне покриття поверхні електрода.

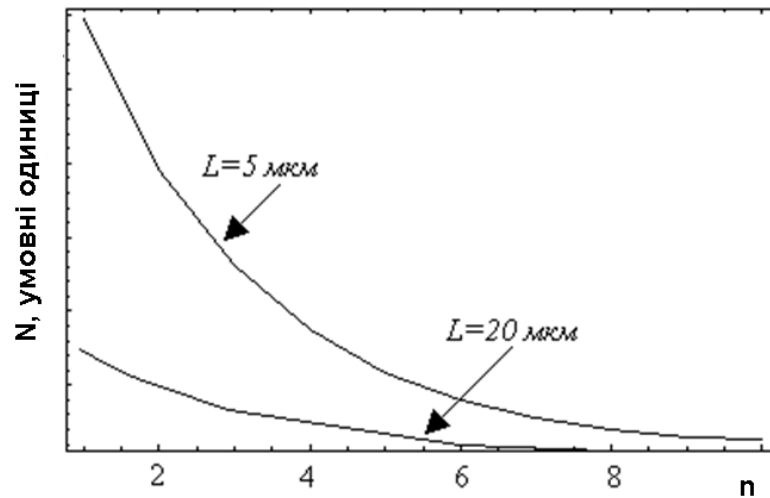
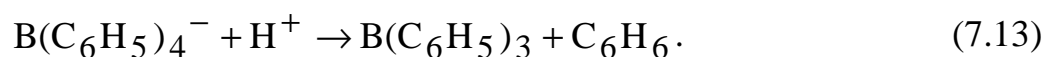
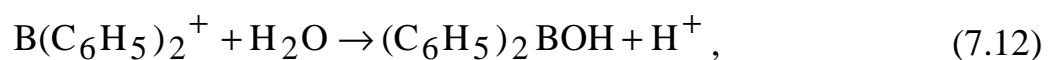
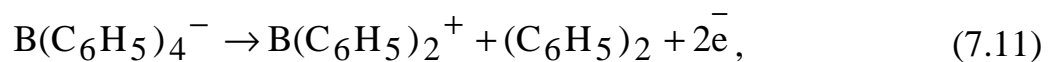


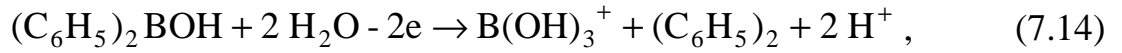
Рисунок 7.4 – Розподіл населеності збуджених станів  $N$  по шарах плівки  $n$

#### 7.1.4 Врахування схем ЕХЛ процесу

Наведена у пункті 7.1.1 модель дифузії (рівн. 7.1) описує лише дифузійне перенесення заряджених часток між робочим електродом та протиелектродом. Вона не враховує тих процесів, які виникають в тій чи іншій практично значущій ЕХЛ системі, зокрема в ЕХЛ системах зі співреагентами. Зазначена спрощена модель може бути доповнена відповідними членами рівняння, які б враховували такі процеси. Для прикладу наведемо модель дифузійних процесів за участі співреагенту тетрафенілборат іона та з використанням схеми процесів, записаної у пункті 6.1.4 (схеми 4.2 – 4.4). Для електродного окислення ТФБ маємо таку послідовність кроків:



Ще один електродний процес, який не входить в схему генерації ЕХЛ у пунктах 6.1.4, але впливає на вольтамперні характеристики, описані раніше Тернером та Ірвінгом [335]. Це подальше окислення продуктів, які формуються на етапі, описаному рівнянням 7.12.



Якщо для зручності ввести скорочені позначення для часток, що беруть участь в процесах (1) – (5):  $\text{В}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^- - \text{C}_1$ ;  $\text{В}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+ - \text{C}_2$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{C}_3$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ВОН} - \text{C}_4$ ;  $\text{В}(\text{ОН})_3^+ - \text{C}_5$ , то відповідні рівняння для моделювання кінетики дифузійного процесу можна записати таким чином:

$$\frac{\partial C_{1,3,5}(x,t)}{\partial t} - D_{1,3,5} \cdot \frac{\partial^2 C_{1,3,5}(x,t)}{\partial x^2} = 0, \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial C_2(x,t)}{\partial t} - D_1 \cdot \frac{\partial^2 C_2(x,t)}{\partial x^2} = -kr_1 \cdot C_2(x,t), \quad (7.16)$$

$$\frac{\partial C_4(x,t)}{\partial t} - D_4 \cdot \frac{\partial^2 C_4(x,t)}{\partial x^2} = kr_1 \cdot C_2(x,t), \quad (7.17)$$

де  $kr_1$  – швидкість протікання хімічної стадії реакції (7.12) за участі молекул води.

Для того, щоб можна було підтвердити адекватність запропонованого підходу до моделювання кінетики електрохімічних процесів, можна порівняти результати чисельного розв'язання рівнянь та експерименту. Для цього замість потенціалу у вигляді ступеня слід подавати на електрод лінійно-змінний потенціал – тобто промоделювати метод циклічної вольтамперометрії. Для цього необхідно записати відповідні граничні умови на робочому електроді.

$$CVAM(E_1, t) \cdot C_1(L, t) + D_1 \cdot \frac{\partial C_1(L, t)}{\partial x} = 0; \quad (7.18)$$

$$D_1 \cdot C_1(L, t) + D_2 \cdot \frac{\partial C_2(L, t)}{\partial x} = 0; \quad (7.19)$$

$$D_1 \cdot C_1(L, t) + D_4 \cdot C_4(L, t) + D_3 \cdot \frac{\partial C_3(L, t)}{\partial x} = 0; \quad (7.20)$$

$$CVAM(E_2, t) \cdot C_4(L, t) + D_4 \cdot \frac{\partial C_4(L, t)}{\partial x} = 0; \quad (7.21)$$

$$D_4 \cdot C_4(L, t) + D_5 \cdot \frac{\partial C_5(L, t)}{\partial x} = 0, \quad (7.22)$$

де  $E_1$  та  $E_2$  – потенціали електродних процесів (2) та (5).  $CVAM(E, t)$  – функція, що описує швидкість редокс процесу на електроді з потенціалом  $E$  в часі при лінійно змінному електродному потенціалі.

Для спрощення задачі електрод береться не модифікованим, тобто процес перенесення електрона крізь плівку, описаний рівняннями (7.5) та (7.6) не розглядається. Деталі реалізації цієї конкретної моделі наведено в додатку Б. На рисунку 7.5 наведено результати моделювання та експериментальні дані для окислення співреагенту ТФБ. Як видно з порівняння, комп'ютерна модель добре показує дві хвилі окислення, але у випадку експерименту, ці дві хвилі накладаються на струм перезарядження подвійного електричного шару на електроді, що в даному випадку ще є залежним від електродного потенціалу, струм розкладання води та певне забруднення електродної поверхні.

Для наведеного математичного процесу забруднення електродної поверхні протягом процесу окислення співреагенту ТФБ сформованими продуктами не розглядаються. Також не розглядається залежний від потенціалу та швидкості його сканування струм заряджання подвійного електричного шару на поверхні робочого електрода.

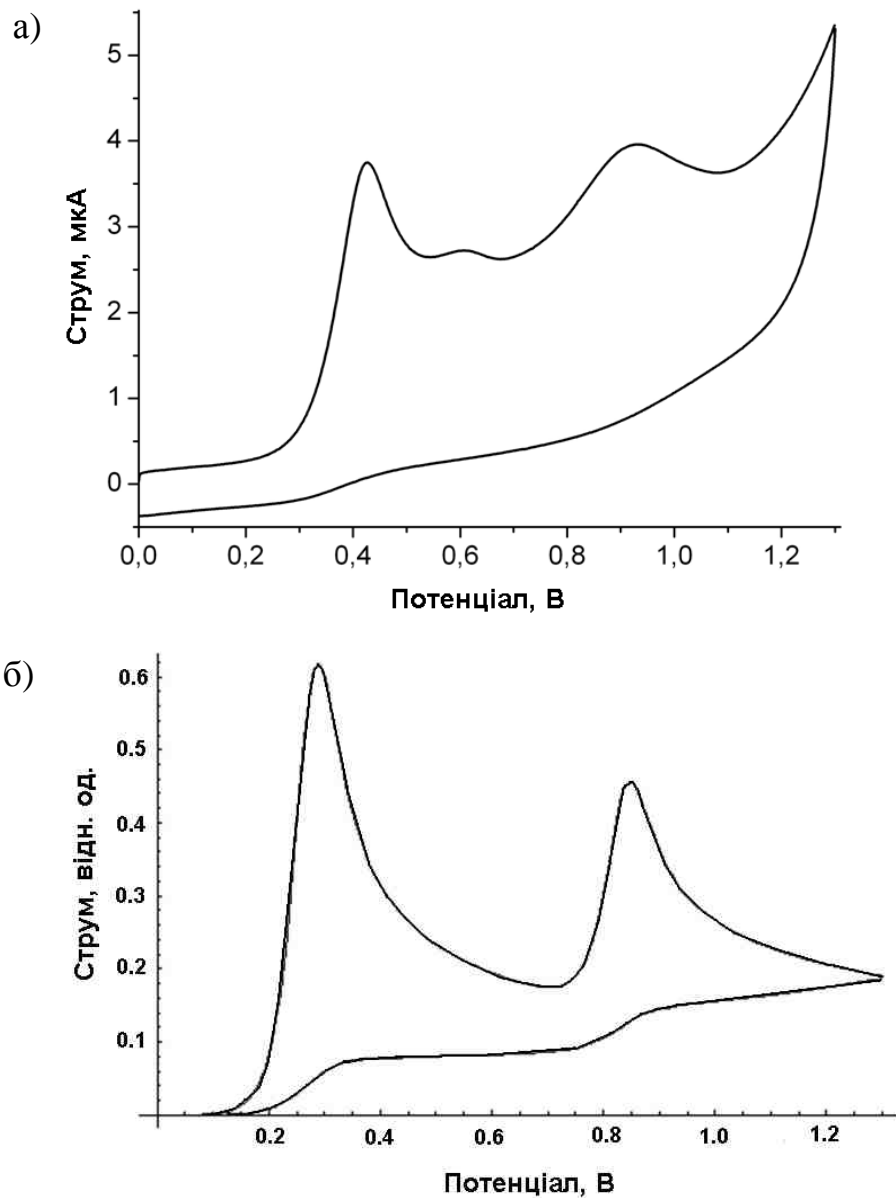


Рисунок 7.5 – Окислення ТФБ на електроді:

а) експериментальні дані, б) комп'ютерне моделювання

## 7.2 Локалізація енергії електронного збудження

Іншим важливим питанням у роботі подібних сенсорів є перенесення і локалізація енергії збудження при бірадикальній рекомбінації. Метою даного аналізу таких процесів на межі розчин-робочий електрод є вибір речовин для створення ефективного ЕХЛ сенсора з робочим електродом, модифікованим плівками з люмінофорами.

Вже згадана модель сенсора є ЕХЛ кюветою планарної конструкції з двома плоскопаралельними електродами – робочим і допоміжним. Лінійні розміри електродів кювети значно перевершують міжелектродну відстань, так що кювету можна умовно вважати тонкошаровою, а всі процеси перенесення маси і заряду в ній – одновимірними. Об'єм між електродами заповнений розчином активної речовини – активатора (або співреагенту), роль якого полягає в перенесенні заряду (тобто його іонів) через розчин від допоміжного електрода до робочого. Як робочий електрод пристрою, на модифікованій поверхні якого відбуваються процеси утворення емітерів ЕХЛ, обраний анод. Це пов'язано з тим, що при бірадикальній рекомбінації аніон- і катіон-радикалів із загальних енергетичних міркувань найбільш вірогідним є перехід у збуджений стан саме катіон-радикала. Таким чином, для отримання збуджених молекул у структурі робочого електрода необхідно, щоб він був анодом пристрою. На його поверхню нанесена тонка плівка з електрохемілюмінофорами. Наприклад, під час використання ЛБ технології нанесення плівки можна здійснювати суворий контроль товщини шару і просторової орієнтації молекул у ньому. Контроль орієнтації молекул одного з реагентів при бірадикальній рекомбінації важливий для збільшення швидкості реакції, оскільки підвищує так званий передекспоненціальний орієнтаційний фактор у виразі для константи швидкості бірадикальної рекомбінації [295]. Найбільш доцільним є закріплення молекул реагенту, реакційно-активні центри яких спрямовані в об'єм кювети, заповнений розчином активатора.

Розглянутий ЕХЛ сенсор працює на постійному струмі з утворенням активних випромінювальних центрів у шарі, закріпленого на робочому електроді електрохемілюмінофору. При подачі напруги на допоміжному електроді утворюються іон-радикали розчиненого активатора, що дифундують до робочого електрода. На робочому електроді утворюються іон-радикали електрохемілюмінофорів, що реагують з іон-радикалами в розчині з утворенням активних центрів – електронно-збуджених молекул у плівці (емітерів ЕХЛ). З такою схемою роботи сенсора важливо забезпечити

народження синглет-збуджених молекул саме в плівці електрохемілюмінофору на поверхні робочого електрода. Вирішальну роль в цьому процесі відіграють фізико-хімічні властивості іон-радикалів у плівці і в розчині, а також енергії молекулярних орбіталей часток, що беруть участь в реакції бірадикальної рекомбінації. Саме енергодостатність того чи іншого шляху реакції визначає ймовірність утворення продуктів реакції у відповідному енергетичному стані. Крім енергій молекулярних орбіталей часток, що беруть участь в реакції бірадикальної рекомбінації, істотний вплив на хід реакції має взаємодія реагентів і продуктів з оточенням – розчинником, сусідніми молекулами люмінофору, плівкою субфазы тощо. Енергія цієї взаємодії різна для реагентів і продуктів, а також залежить від властивостей оточення, що робить істотний вплив на енергодостатність і ймовірність реалізації різних шляхів реакції в даному середовищі.

Для локалізації енергії збудження в плівці необхідно, щоб енергія першого синглет-збудженого стану закріплених молекул була нижче, ніж у розчиненого активатора. Це пояснюється тим, що при бірадикальній рекомбінації іон-радикалів утворюється короткоживучий перехідний комплекс, у якому відстань між молекулами дуже мала (порядку декількох Å) і реалізується високоефективне безвипромінювальне перенесення енергії збудження між молекулами, що утворюють комплекс [413].

Питання про роль перенесення енергії під час утворення емітера ЕХЛ не є настільки очевидним [414], на відміну від випадку фотозбудження багатокомпонентних систем. Перенесення енергії в чистому вигляді може спостерігатися тільки в системах, в яких акцептор енергії не втягується в електрохімічні реакції на електродах і в реакцію гомогенного перенесення електрона в об'ємі розчину. Таку реакцію досліджували автори [415]. У разі, коли емітером ЕХЛ є один з реагентів при бірадикальній рекомбінації, механізм локалізації енергії збудження не завжди очевидний. В роботі [416] показана гарна кореляція між процесами емісії світла при ЕХЛ і розрахованими значеннями константи швидкості перенесення енергії по

далеко діючому індуктивно-резонансному механізму. Автори роботи [417] досліджували ЕХЛ різних двокомпонентних систем, і дійшли висновку, що збудження емітера (який також був молекулою з найбільш низьким збудженим синглетним рівнем) пов'язано не з процесом перенесення енергії, а з процесом перенесення електрона. Так чи інакше, у всіх змішаних системах емітером ЕХЛ є молекула з більш низькою енергією збудженого синглетного рівня.

В роботі розглядається локалізація енергії збудження саме за рахунок безвипромінювального індуктивно-резонансного синглет-синглетного перенесення (механізм Ферстера) [412]. За умов, сприятливих для двонаправленого перенесення енергії (тобто в разі, коли перенесення енергії між молекулами перехідного комплексу можливий в двох напрямках, наприклад, якщо комплекс утворений двома однаковими молекулами, що знаходяться в збудженому і основному станах відповідно, спектри поглинання і люмінесценції яких перекриваються) за час життя синглет-збудженого стану між молекулами комплексу здійснюється багаторазове перенесення енергії. Якщо енергії синглет-збуджених станів молекул, що утворюють комплекс, істотно відрізняються, то енергія збудження буде переважно локалізована на молекулі з більш низькою енергією збудженого рівня. З точки зору спектрів молекул, що утворюють перехідний комплекс, ця умова означає, що спектр люмінесценції активатора перекривається зі спектром поглинання електрохемілюмінофорів у плівці, а спектри люмінесценції електрохемілюмінофорів і поглинання активатора не перекриваються.

В роботі [418] як електрохемілюмінофори, що наносяться на робочий електрод, передбачається використовувати 9,10-діфенілантрацен (ДФА) з максимумом люмінесценції в області 430 нм. Цей люмінофор відрізняється високим квантовим виходом люмінесценції в різних розчинниках, що становить за різними даними величину 0,9–1,0 [419]. Крім того, ДФА стійкий до утворення ексимерів і димерів через свою непланарну молекулярну конфігурацію, що дозволяє виключити деякі побічні шляхи перетворення енергії збудження [420]. В роботі [421] показано, що під час утворення

твердих плівок і нанесення на електрод похідні ДФА зберігають спектральні характеристики і високий квантовий вихід люмінесценції близько 70%. Це дозволяє розраховувати на стійкість властивостей ДФА як електрохемілюмінофорів під час нанесення його на робочий електрод.

Для обраного електрохемілюмінофору необхідний ретельний підбір активатора. До активатора висуваються різнобічні і досить жорсткі вимоги:

- ефективність утворення іон-радикалів потрібного знака на допоміжному електроді (в даному випадку аніон-радикалів);
- достатня стабільність іон-радикалів у розчині;
- висока ефективність бірадикальної рекомбінації з молекулами закріпленого на робочому електроді ДФА;
- енергодостатність реакції бірадикальної рекомбінації для утворення синглет-збудженого стану ДФА;
- енергія синглет-збудженого рівня вище, ніж у ДФА для локалізації енергії збудження в плівці;
- потенціал окислення вище за абсолютною величиною, ніж у ДФА;
- розчинність у розчинниках, в яких не розчиняється ДФА.

Досить важко підібрати речовини, які відповідають всім зазначеним вимогам. Перш за все, це пов'язано з відсутністю в літературі необхідних даних або їхньою розрізненістю. Досить повно всім перерахованим вимогам як донор енергії збудження відповідає п-терфеніл. У таблиці 7.1 наведено деякі параметри п-терфенілу в тетрагідрофурані і ДФА в N, N-диметилформаміді [414, 419].

Оцінка ефективності індуктивно-резонансного перенесення енергії збудження проводилась за теорією Ферстера, яка дозволяє визначити константу швидкості для індуктивно-резонансного перенесення енергії між двома молекулами – донором і акцептором. Основною вимогою для перенесення енергії є резонанс енергій збудження донора і акцептора, який виражається інтегралом перекриття їхніх спектрів флуоресценції і поглинання відповідно. Вираз для константи швидкості перенесення має такий вигляд:



$$k_F = \frac{9000 \ln(10) k^2 \phi_D}{128 \pi^5 N_a n^4 \tau_D R^6} \int_0^{\infty} \frac{f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \approx 8.71 \times 10^{23} \frac{k^2 \phi_D}{n^4 \tau_D R^6} J \quad (7.23)$$

$$J = \int_0^{\infty} \frac{f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu, \quad (7.24)$$

де  $k^2$  – фактор відносної орієнтації дипольних моментів переходу донора і акцептора;  $\phi_D$  – квантовий вихід флуоресценції донора під час відсутності акцептора;  $N_a$  – число Авогадро;  $n$  – показник заломлення середовища;  $\tau_D$  – час життя збудженого стану донора під час відсутності акцептора;  $R$  – відстань між центрами донора і акцептора;  $J$  – інтеграл перекриття спектра флуоресценції донора і поглинання акцептора;  $f_D(\nu)$  – нормований на одиницю спектр флуоресценції донора;  $\varepsilon_A(\nu)$  – спектр поглинання акцептора;  $\nu$  – частота.

Таблиця 7.1 – Фізико-хімічні властивості ДФА і п-терфенілу

Параметр	ДФА	п-терфеніл
Потенціал окислення, В	1,26	1,6
Потенціал відновлення, В	-1,95	-2,75
Енергія синглет-збудженого рівня, еВ	3,05	3,97
Енергія триплет- збудженого рівня, еВ	1,8	2,55
Квантовий вихід флуоресценції	0.9	0.93
Стабільність аніон-радикалів, (час життя, с)	Стаб.	Стаб.
Стабільність катіон-радикалів, (час життя, с)	$5 \times 10^{-3}$	Нестаб.
Час життя синглет-збудженого стану, нс	8.41	1.43

У вираз (7.23) входить орієнтаційний фактор  $k^2$ , який приймає значення від 0 до 4. Максимальне значення 4 відповідає колінеарній геометрії; при паралельній, але не колінеарній геометрії  $k^2 = 1$ ; ортогональна геометрія відповідає  $k^2 = 0$ ; в разі випадкової хаотичної орієнтації пар донор-акцептор, коли існують всілякі взаємні орієнтації  $k^2 = 2/3$  – це відповідає випадку

перенесення енергії в розчині і називається «динамічно усередненою межею». Останній випадок не слід плутати з випадковою орієнтацією пар у твердому середовищі, де можлива присутність всіх можливих взаємних орієнтацій, але рух неможливо, тоді  $k^2 = 0.475$ . У нашому випадку, якщо використовувати технологію ЛБ нанесення плівки, перенесення енергії здійснюється між упорядковано-орієнтованим закріпленим моношаром і хаотично орієнтованими молекулами в об'ємі розчину, і тому розумно обрати оцінку знизу  $k^2 = 2/3$  як для випадку перенесення енергії в розчині.

На рис. 7.6 наведені нормовані спектри люмінесценції триптофану і поглинання ДФА (див. підрозділ 8.3) [419]. Значне перекриття спектрів поглинання акцептора енергії (ДФА) і флуоресценції донора (Тгр) дозволяють розраховувати на ефективне перенесення енергії, і, отже, на ефективну локалізацію енергії збудження при бірадикальній рекомбінації на закріпленому шарі електрохемілюмінофорів. Розраховане значення константи швидкості перенесення енергії на відстані, характерній для перехідного комплексу ( $3 \div 5 \text{ \AA}$ ) становить величину  $1.1 \times 10^{15} \div 5.0 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , що відповідає середньому часу перенесення  $9.4 \times 10^{-16} \div 2.0 \times 10^{-14} \text{ с}$ .

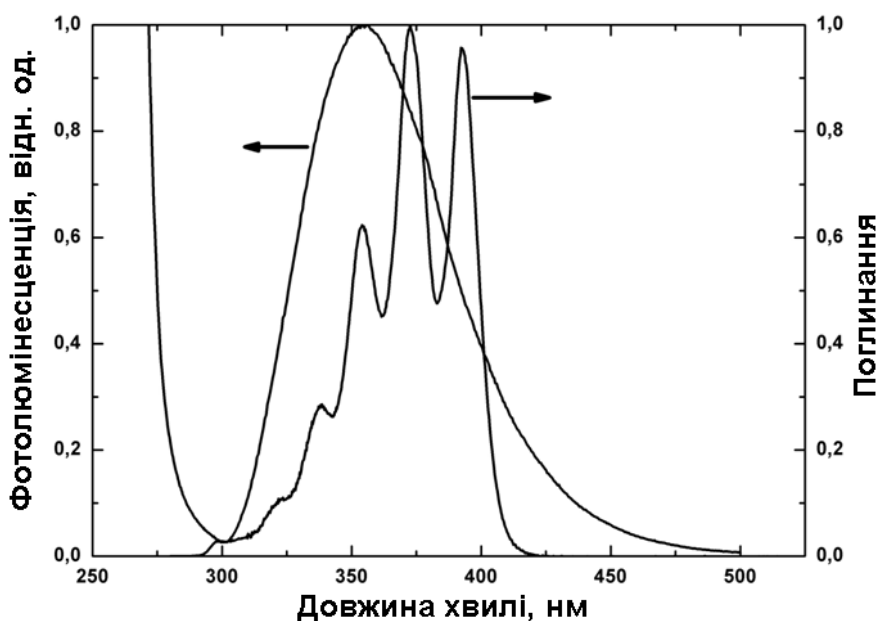


Рисунок 7.6 – Нормовані спектри люмінесценції триптофану і поглинання ДФА

Розрахований час перенесення суттєво нижчий, ніж час життя збудженого стану донора, тому в даній системі слід очікувати дуже ефективної локалізації енергії збудження на молекулах закріпленого електрохемілюмінофору при бірадикальній рекомбінації між аніон-радикалами активатора і катіон-радикалами електрохемілюмінофору. Розрахунок за (7.25) "критичної відстані" перенесення енергії  $R_0$  (відстань між донором і акцептором, на якому ймовірність перенесення енергії дорівнює 50%, тобто ймовірність перенесення і всіх інших шляхів дезактивації донора рівні) дає для даної системи величину 31.9 Å.

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) k^2 \phi_D}{128 \pi^5 N_a n^4} \cdot J \approx 8.71 \times 10^{23} \frac{k^2 \phi_D}{n^4} \cdot J. \quad (7.25)$$

На рис. 7.7 наведено нормовані спектри люмінесценції п-терфеніла і поглинання ДФА, для розрахунків на випадок використання режиму роботи ЕХЛ сенсора, де перенесення заряду в розчині відбувається з протиелектрода до робочого електрода з використанням редоксактивного посередника типу п-терфеніла. Тут також наявне значне перекриття спектрів поглинання акцептора енергії і флуоресценції донора з ефективною локалізацією енергії збудження при бірадикальній рекомбінації на закріпленому шарі електрохемілюмінофорів. Розраховане значення константи швидкості перенесення енергії на відстані характерного розміру перехідного комплексу становить величину  $0,9 \times 10^{15} \div 3,8 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , а для "критичної відстані" перенесення енергії  $R_0$  дає для даної системи величину 23.5 Å.

Таким чином, у результаті проведеної роботи за допомогою математичної моделі описана робота ЕХЛ сенсора з модифікованим плівкою електродом. Результати моделювання виявили такі особливості роботи такого пристрою: 1 – кінетика ЕХЛ визначається співвідношенням швидкостей процесів в об'ємі сенсора і в плівці; 2 – швидкість встановлення стаціонарного режиму ЕХЛ-випромінювання і інтенсивність емісії ЕХЛ сильно залежать від міжелектродної відстані; 3 – зі збільшенням межелектродної відстані значно

знижується населеність збуджених станів у плівці, що відбивається на інтенсивності випромінювання; 4 – немає необхідності використання великого числа шарів плівки (плівки значної товщини), тому що це веде до зниження інтенсивності  $I_{\text{ЕХЛ}}$ .

Запропонований підхід розрахунку ефективності локалізації випромінювальних центрів у структурі ЕХЛ сенсора з модифікованим робочим електродом, яка дозволяє використовувати як аніон- і катіон-радикали різні речовини. Така локалізація випромінювальних центрів має істотно підвищити ефективність бірадикальної рекомбінації з утворенням випромінювальних центрів за рахунок підбору оптимальних реагентів.

Викладені в розділі результати опубліковані в роботах [21, 23, 24, 26].

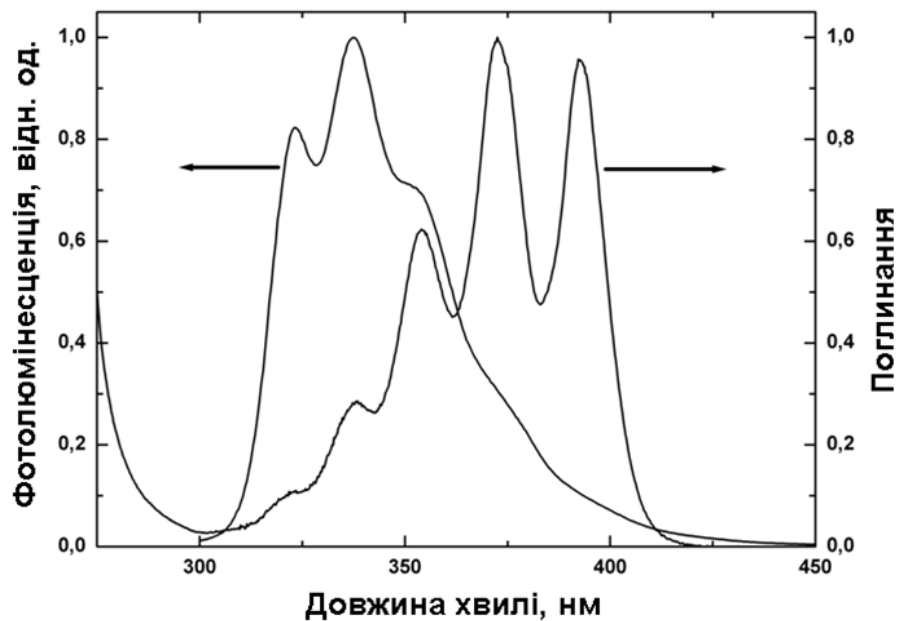


Рисунок 7.7 – Нормовані спектри люмінесценції п-терфеніла і поглинання ДФА

## РОЗДІЛ 8

### АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ЕХЛ НА МОДИФІКОВАНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

У розділі наведено результати за ЕХЛ визначенням модельних аналітів з використанням модифікованих електродів.

#### 8.1 ЕХЛ визначення окисників з використанням плівок ДФА/ПВБ

Під час дослідження ЕХЛ у плівках полівінілбутиралу (ПВБ) з молекулами люмінофору 9,10-дифенілантрацену (ДФА), отримані на поверхні скловуглецевого (СВ) дискового електрода методом «спін-коутингу» було встановлено, що розчинений кисень викликає досить сильне гасіння емісії ЕХЛ. Припускаючи сильний вплив кисню на ЕХЛ реакцію зі співреагентом ТФБ, є розумним припустити, що деякі інші окислювачі / гасники можуть впливати на сильний відновник (донор електрона), що утворюється після окислення іонів ТФБ, і, отже, спричинити гасіння ЕХЛ сигналу. На рисунку 8.1 показано вплив іона гіпохлориту натрію та перекису водню на ЕХЛ сигнал у реакції з 1 мкМ співреагенту ТФБ. Як видно з рисунка, обидві речовини спричиняють істотне зменшення інтенсивності ЕХЛ. Наприклад, додавання 0,33 мМ  $\text{ClO}^-$  призводить до зменшення емісії ЕХЛ майже у 20 разів, тоді як ефект перекису водню менш помітний.

Незважаючи на той факт, що обидва аналіти можуть бути ефективно окислені на не модифікованому електроді при потенціалі 1,3 В, можна вважати, що внесок окислених продуктів  $\text{ClO}^-$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$  у загальне зниження сигналу ЕХЛ є незначним. Причиною цього є зсув потенціалів усіх електрохімічних процесів на модифікованих плівками електродах у сторону їхнього збільшення, особливо коли відбувається окислення ТФБ, як було показано раніше, і, отже, має місце набагато нижча швидкість окислення цих аналітів.

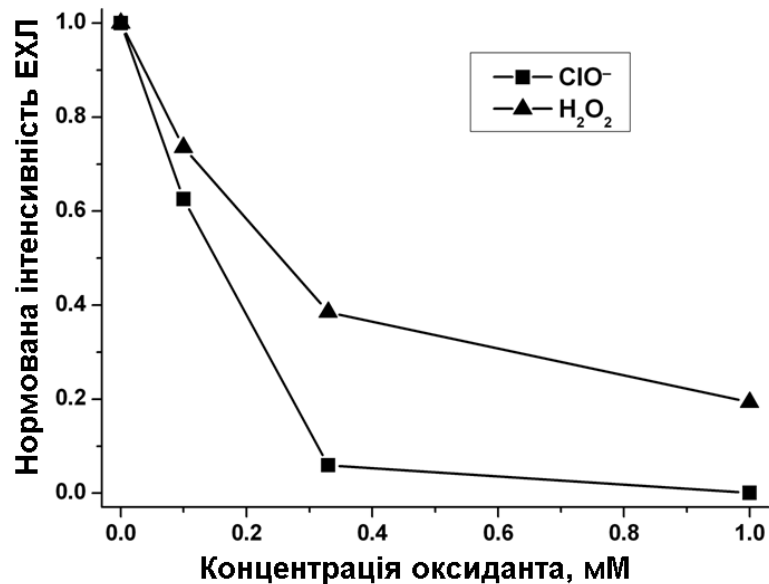


Рисунок 8.1 – Зниження емісії імпульсної ЕХЛ внаслідок додавання NaClO (квадрати) та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (трикутники). СВ електрод, модифікований плівкою 5% ДФА/ПВБ, модифікований плівковим електродом, концентрація ТФБ 1 мкМ. Ширина імпульсу 250 мс, потенціал імпульсу 1,3 В

Порівняння окислення іону гіпохлориту та пероксиду водню (по 3 мМ кожен) на СВ та ПВБ/ДФА модифікованих електродах (рис. 8.2) показує, що завдяки суттєвому зсуву потенціалу всіх окислювально-відновних процесів у плівково модифікованих електродах швидкість окислення обох аналітів істотно знижується при потенціалі, що використовується для імпульсного збудження ЕХЛ (1,3 В). Ще більший зсув потенціалу, ймовірно, відбуватиметься в присутності співреагенту ТФБ через забруднення електродів (як це спостерігається в наведених раніше дослідженнях).

Отже, можна вважати, що гасіння ЕХЛ швидше за все відбувається подібно до системи Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/ТПА. Тобто, споживання проміжного продукту – донора електрону, що утворюється після окислення співреагенту, але для підтвердження цього припущення для кожного типу [422] аналіту необхідні більш детальні дослідження.

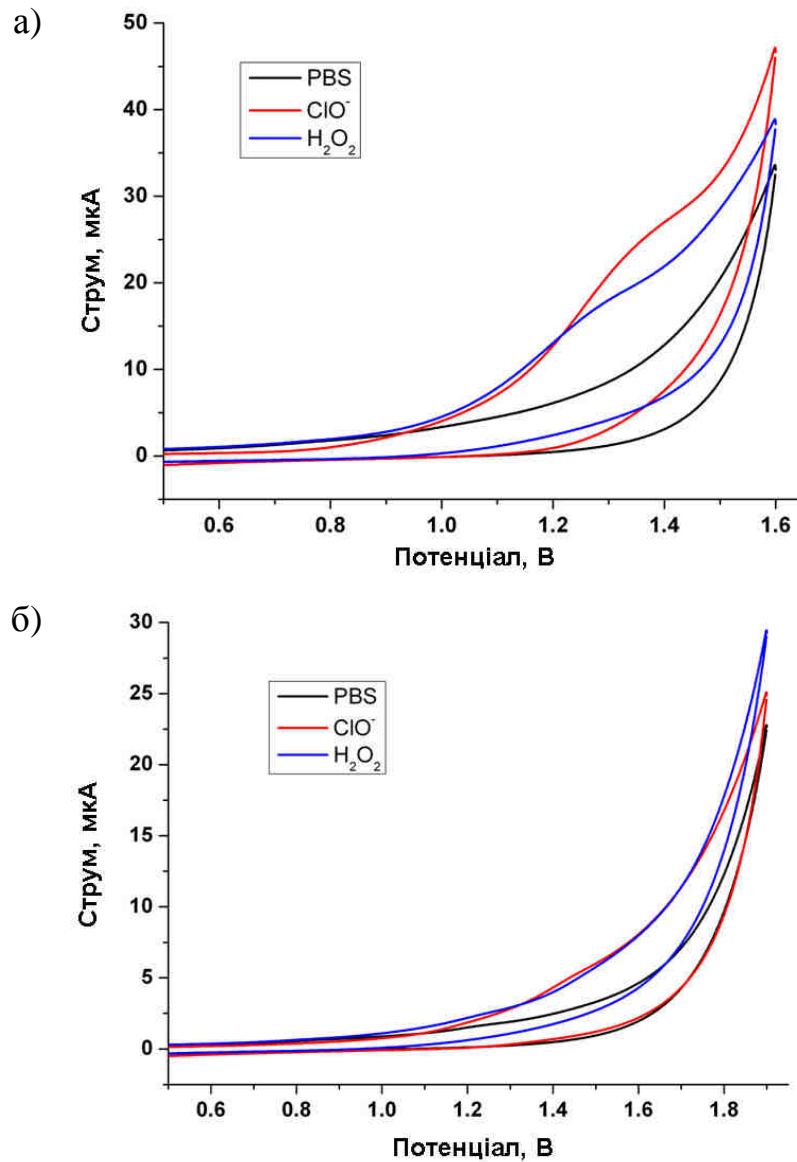


Рисунок 8.2 – Циклічні вольтамперограми 3мМ іону гіпохлориту (червоний), 3мМ перекису водню (синій) та фону ФБ (чорний) на СВ електроді (а) та модифікованому плівкою 5% ДФА/ПВБ електроді (б),  $V = 100$  мВ/с

Таким чином, завдяки надзвичайно високій чутливості запропонованої ЕХЛ системи на основі плівок ДФА/ПВБ до концентрації співреагенту ТФБ, вона може бути використана для розробки нових типів ЕХЛ сенсорів та процедур аналізу, зокрема для виявлення речовин, здатних загасити ЕХЛ реакцію зі співреагентом ТФБ або хімічно реагувати з подальшим усуненням його з розчину.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [16, 41, 47].

## 8.2 ЕХЛ визначення на основі впорядкованих плівок ЛБ з люмінофорами

Підрозділ присвячено демонстрації аналітичного застосування ЕХЛ у впорядкованих полімерних плівках Ленгмюра-Блоджет з ПММА, легованих люмінофором рубреном на прикладі модельного аналіту трипропіламіну.

В дослідженні використовувались плівки ЛБ амфифільної полімерної матриці поліметилметакрилату (ПММА) з включеним люмінофором рубреном, нанесені на прозорі електроди ІТО розміром 15\*25 мм за допомогою ванни LT-102 LB, Microtestmachines, Co. [423]. Вміст люмінофору в плівках становив 20 молярних %. З метою запобігання фотознебарвлення електрохімілюмінофору, інкорпорованого у ЛБ плівку, модифіковані електроди зберігали в темряві з моменту їхнього виготовлення до проведення досліджень. Електрохімічні та ЕХЛ дослідження модифікованих електродів проводили у бідистильованій воді з трипропіламіном як співреагент і модельний аналіт з  $\text{LiClO}_4$  як фоновий електроліт у триелектродній електрохімічній кюветію. Перед додаванням ТПА розчин барботували аргоном протягом не менше 10 хвилин для видалення кисню. Активна площа модифікованих електродів становила  $75 \text{ мм}^2$  і видялялась з використанням гнучкої тефлонової стрічки. Як допоміжний електрод використовували платинову фольгу з поверхнею  $\sim 700 \text{ мм}^2$ . Для збудження ЕХЛ використовувався метод циклічної вольтамперометрії зі швидкістю сканування  $100 \text{ мВ/с}$  та із використанням ЕХЛ аналізатора «ELAN-3d».

На рис. 8.3 наведено залежність відгуку ЕХЛ для 10-шарової ЛБ плівки структури ПММА/рубрен від концентрації ТПА у розчині. Отримані результати показують лінійний діапазон ЕХЛ сигналу від  $10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-2} \text{ М}$  ТПА з межею виявлення  $2,5 \times 10^{-5} \text{ М}$  (сигнал/шум = 3). Нелінійність графіка для концентрації ТПА вище  $5 \times 10^{-2} \text{ М}$  пояснюється збільшенням лужності розчину, оскільки для підтримання рН не використовувався буфер. Хоча виявлення ТПА як аналіту не має багато практичних застосувань, існує багато інших речовин, важливих для аналізу і відомих як ЕХЛ співреагенти, які можна



детектувати з використанням запропонованих електродів на основі плівок ЛБ з нерозчинними у воді люмінофорами класу поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

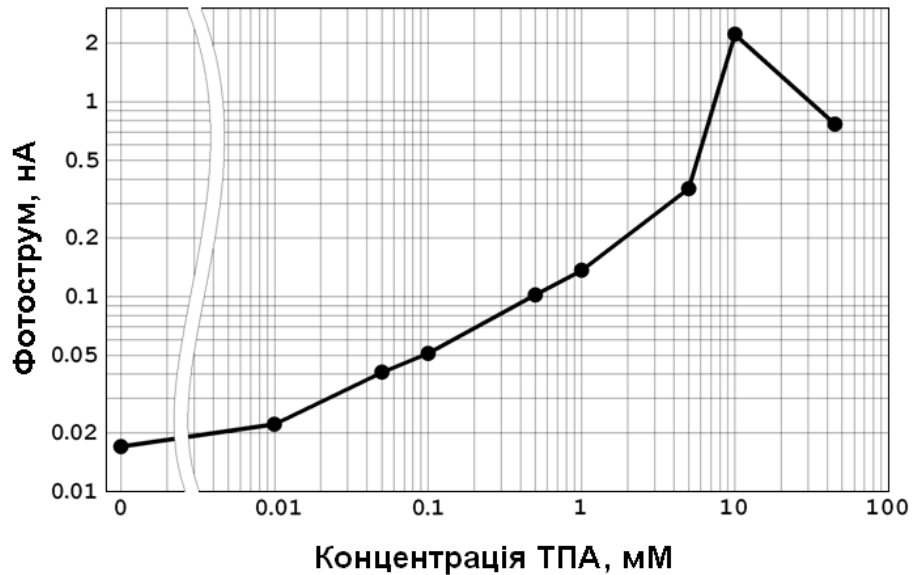


Рисунок 8.3 – ЕХЛ відгук 10-шарової ЛБ плівки структури ПММА/рубрен від концентрації ТПА. Розчин:  $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4$

Таким чином показано, що використання методики ЛБ для нанесення на електрод нерозчинних у воді люмінофорів, вирішує відомі проблеми класичного гомогенного ЕХЛ аналізу та відкриває нове поле досліджень водних розчинів. Нерозчинність люмінофорів у воді заважає їхньому вимиванню з плівки та забруднення зразків. Усе вищезазначене вказує на гарні можливості створення ЕХЛ сенсорів, призначених для водного ЕХЛ аналізу для виявлення певних аналітів, що мають властивості співреагентів (амінокислоти, біогенні аміни, оксалат тощо). Розроблений підхід дає широке поле для аналітичного застосування інших відомих органічних люмінофор, які добре вивчені в апротонних органічних розчинниках.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в роботах [15, 17, 49].

### 8.3 Методика ЕХЛ аналізу триптофану

В роботі було встановлено, що під час окислення флуоресцентної ароматичної амінокислоти триптофану (Trp) у водних розчинах на скловуглецевому електроді в присутності співреагенту тетрафенілбората натрію в широкому діапазоні рН спостерігається емісія ЕХЛ.

Триптофан (Trp) – незамінна амінокислота, яка відіграє важливу роль у зростанні та обміні речовин людини та тварин і необхідна для біосинтезу білків. Він класифікується як неполярна ароматична амінокислота, що містить індольний бічний ланцюг, який надає молекулі флуоресцентні властивості [424]. Trp також є прекурсором у біосинтезі важливих речовин, таких як серотонін (нейромедіатор) та мелатонін (гормон). Дефіцит споживання триптофану з продуктами харчування або порушення його метаболізму в організмі людини пов'язаний з певними захворюваннями [425]. Тому було розроблено ряд методів для виявлення Trp у рідинах організму, фармацевтичних препаратах та пробах харчових продуктів. До таких методів належать електрохімічні, флуоресцентні, хроматографічні, кольорово-метричні та деякі інші [426].

Незважаючи на різноманітні методи, присутні для аналізу Trp, дослідження в цій галузі все ще активні [427, 428]. У багатьох дослідженнях вмісту амінокислот у кормовій сировині та продуктах харчування, вимірювання Trp оминається, оскільки аналіз Trp є загалом складним [427,429]. Визначенню Trp загальноприйнятими методами профілювання амінокислот, такими як ВЕРХ на основі нінгідрину, часто заважає співвведення з іншими сполуками. Таким чином, у біомедичних дослідженнях і клінічній практиці часто кращим для безперешкодної кількісної оцінки Trp є метод рідинної хроматографії з тандемною мас-спектрометрією [427,430, 431].

Серед різноманіття методів детектування, що використовуються в аналітичній хімії, електрогенерована хемілюмінесценція посідає особливе

місце через те, що вона поєднує переваги електрохімічного та хемілюмінесцентного методів і по суті усуває їхні недоліки [317, 318, 432–434]. Раніше для ЕХЛ виявлення Trp використовувались два основні підходи. Один з них заснований на тому, що Trp, як і багато інших аміних сполук, може бути використаний як окисно відновлювальний співреагент для збудження ЕХЛ люмінофору (переважно трис (2,2'-біпіридину) рутенію,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) [435–437]. Інший підхід заснований на люмінесцентних властивостях молекули Trp. Раніше було опубліковано лише дві роботи, що повідомляють про емісію ЕХЛ Trp [438, 439]. В обох випадках реакцію проводили в лужному середовищі в присутності деяких окислювачів, таких як перекис водню або кисень. Дослідження групи Сакури визначили реакцію як хемілюмінесценцію, посилену електрохімічною енергією [438]. Робота групи Чжана показала повільну електродну кінетику системи та певний проміжок часу, необхідний для початку випромінювання ЕХЛ, але не було подано вольтамперометричних даних [439], тому, ймовірно, випромінювання у досліджуваній системі також можна охарактеризувати як хемілюмінесценцію, посилену електрохімічною енергією. Тим не менше, незважаючи на електрохімічну активність та флуоресцентні властивості молекул Trp, ніколи не повідомлялося про емісію ЕХЛ із такими співреагентами, як трипропіламін [84], оксалат [79], дибутиламіноетанол [402], пероксидисульфат [81] тощо.

Водночас у ході попередніх досліджень нового реагенту ЕХЛ тетрафенілборат натрію (ТФБ) [1, 2, 390] спостерігався ЕХЛ емісія в системі Trp-ТФБ під час окислення Trp у розчині диметилформаміду на скловуглецевому обертовому дисковому електроді (див. підрозділ 5.2). В цьому підрозділі наведено результати дослідження водної ЕХЛ Trp у реакції зі співреагентом тетрафенілборатом натрію та його використання для швидкого, селективного та чутливого виявлення цієї амінокислоти. Та вплив модифікації електрода плівкою полівінілбутиралю на чутливість такого ЕХЛ аналізу.

Електрохімічні та ЕХЛ вимірювання проводились в триелектродній електрохімічній кюветі з скловуглецевим дисковим електродом (діаметр 3 мм),

протиелектродом з Pt фольги (площа близько  $375 \text{ мм}^2$ ) та Ag/AgCl електроном порівняння. Для досліджень використовувався потенціостат Autolab PGSTAT 128N та зовнішній кюветний модуль на базі ФЕП-136 (див. пункт 2.1.6). Спектр випромінювання ЕХЛ реєструвався за допомогою набору кольорових скляних фільтрів (див. пункт 2.2.2). Кювета для спектральних ЕХЛ вимірювань була виготовлена зі скла марки пірекс, прозорого в діапазоні 300–900 нм.

Вимірювання впливу рН на електрохімічні та ЕХЛ властивості системи проводились в аналогічній триелектродній кюветі, що містить той самий робочий електрод зі СВ, проти електрод з Au дроту (площа близько  $75 \text{ мм}^2$ ) та електрод порівняння Ag/AgCl з використанням потенціостат СНІ-840, з'єднаний з модулем ФЕП хемілюмінометра ВРСЛ-1КІС.

Всі вимірювання ЕХЛ проводились в небуферному розчині. Розчини, що містять 1–2 мМ ТФБ, мали рН  $\approx 6,8$  і виявляли певну стабільність в ході додавання низької кількості кислоти / лугу (тобто розчини проявляють певну буферну здатність). У дослідженнях впливу рН на електрохімічну поведінку та поведінку ЕХЛ рН регулювали додаванням NaOH або  $\text{HClO}_4$ . Під час вивчення залежності ЕХЛ від рН готувались два однакові розчини і маніпуляції над ними робились однаковим способом (додавання кислоти / лугу, барботування азотом). Один розчин використовували для постійного контролю рН за допомогою рН-метра, а інший – для вимірювання ЕХЛ.

Під час усіх ЕХЛ вимірювань розчини дезоксигували шляхом барботування азотом чи аргоном принаймні протягом 10 хвилин. У разі імпульсних експериментів ЕХЛ під час вимірювань барботування не припинялось. Перед кожним експериментом електроди очищувались поліруванням суспензією  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,05 мкм) та промиванням дистильованою водою.

У всіх експериментах для приготування розчинів використовували бідистильовану воду, 0,1М  $\text{NaClO}_4$  як фоновий електроліт (якщо не зазначено інше). Розчини L-триптофану та тетрафенілборату натрію готували наступним

чином: Трр або ТФБ розчиняли в 0,1М водному розчині  $\text{NaClO}_4$  до отримання стокового розчину з 30 мМ відповідної речовини. Аліквоти стокових розчинів додавали до 0,1 М водного розчину  $\text{NaClO}_4$  для отримання необхідних концентрацій речовин у робочому розчині.

### 8.3.1 Електрохімічні і ЕХЛ властивості системи Трр-ТФБ

Коли в розчині присутні як Трр, так і ТФБ, спостерігається слабка емісія ЕХЛ, коли відбувається окислення Трр на СВ електроді під час лінійної розгортки потенціалу в розчині фонового електроліту  $\text{NaClO}_4$ . Встановлено, що ця емісія залежить від концентрації Трр та співреагенту, рН розчину та швидкості сканування потенціалу. На рис. 8.4 показаний типовий відгук ЕХЛ для розчину, що містить 0,1 мМ Трр і 3 мМ ТФБ зі швидкістю сканування 250 мВ/с. Пік струму приблизно при 0,47 В належить окисленню ТФБ, а пік приблизно при 1,0 В – окисленню Трр (див. рис. 8.5 щодо електрохімічних властивостей Трр та ТФБ у нейтральних, лужних та кислих середовищах).

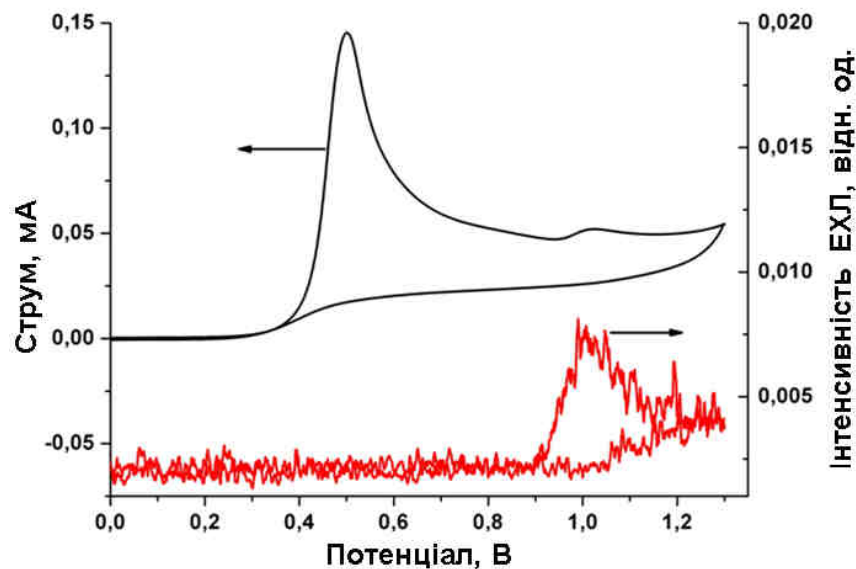


Рисунок 8.4 – Циклічна вольтамперограма та відгук ЕХЛ 0,1 мМ розчину Трр, що містить 3 мМ співреагенту ТФБ,  $V = 250$  мВ/с

Відомо, що в нейтральному середовищі Trp існує у цвіттеріонній формі з депротонованою карбоксильною групою ( $pK_a = 2,38$ ) та протонованою аміногрупою ( $pK_a = 9,39$ ). Вважається, що окиснення Trp на вуглецевих електродах у нейтральних водних середовищах є  $2e^-$  процесом із супутніми втратами 2 протонів. На рис. 8.5,а показана циклічна вольтамперометрія 0,3 мМ Trp у водному розчині, що містить 0,1 М  $NaClO_4$ , що підтримує електроліт, у нейтральних, основних ( $pH = 11$ , додавання  $NaOH$ ) та кислих ( $pH = 2$ , додавання  $HClO_4$ ) середовищах. Окиснення Trp – це незворотний процес, який супроводжується певними забрудненнями електродів. Забруднення призводить до незначного збільшення потенціалу та зменшення амплітуди поточного піку від сканування до сканування. За таких умов ніякої помітної емісії ЕХЛ не спостерігається.

Електрохімічне окиснення 0,3 мМ розчину ТФБ показано на рис. 8.5,б. При таких концентраціях він також виявляє певне забруднення електродів з поступовим зсувом електродних потенціалів та амплітуд струму окиснення між сканами [1, 335, 388]. Попередні дослідження показують, що перша хвиля при  $\sim 0,47$  В обумовлена окиснення ТФБ, утворюючи дифенілборинову кислоту та біфеніл як продукти, тоді як друга хвиля зумовлена рН-залежним окисненням дифенілборинової кислоти [335]. Тут слід зазначити, що відповідно до літературних даних [335] та наших досліджень [1,16] друга хвиля окиснення ТФБ, що залежить від рН, добре розрізняється у фосфатному буфері, і її амплітуда порівнянна з амплітудою першої хвилі, тоді як у розчині  $NaClO_4$  він дуже слабкий (невелика характеристика приблизно 0,6 В, 0,85 В та 1,05 В для основних, нейтральних та кислих середовищ, відповідно на рис. 8.5,б).

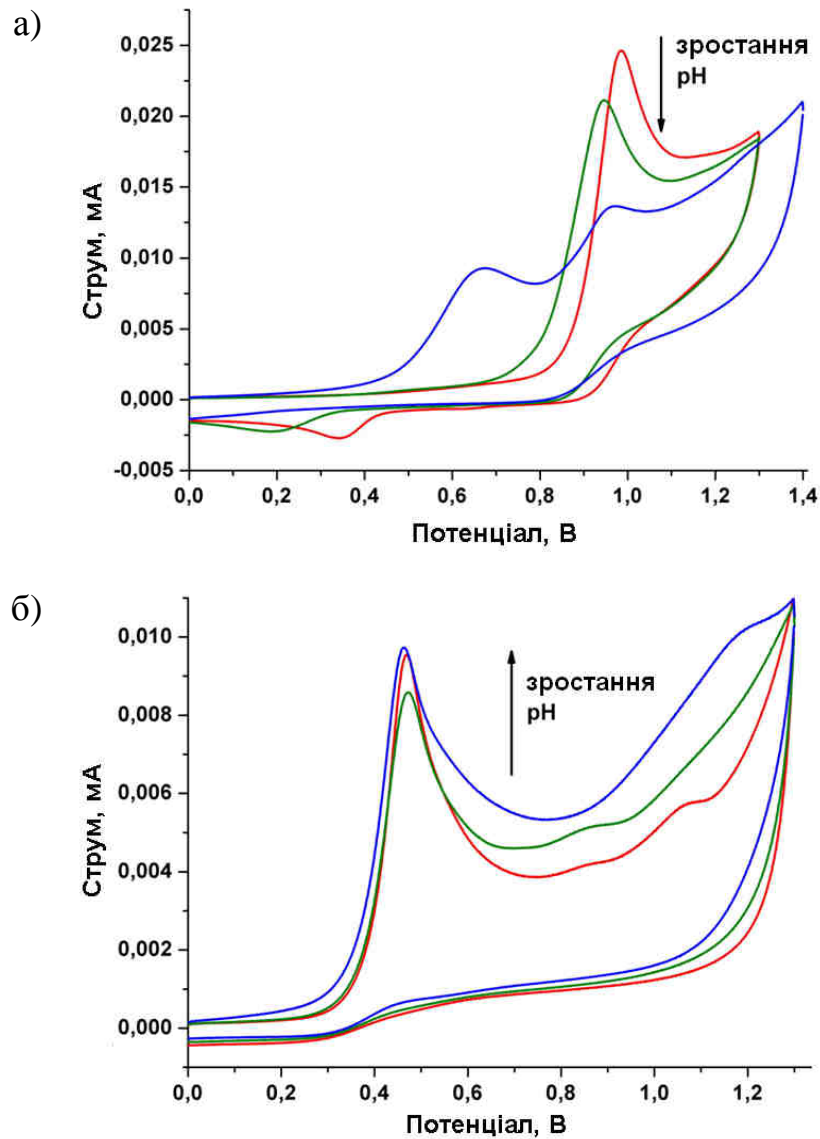


Рисунок 8.5 – Циклічні вольтамперограми а) 0,3 мМ Trp; б) 0,3 мМ розчину ТФБ при рН = 2 (червоний), нейтральний небуферований розчин (зелений), рН = 11 (синій). Швидкість сканування 100 мВ/с

Як було виявлено в попередніх дослідженнях, ТФБ належить до ЕХЛ співреагентів, що працюють за механізмом окисного відновлення [1]. Запропонований механізм реакції з ТФБ свідчить про те, що його окислення на електроді не сприяє емісії ЕХЛ і лише споживає ТФБ поблизу електрода поверхні. Таким чином, зважаючи, що окислення ТФБ відбувається набагато раніше за потенціалом ніж окислення Trp, цілком очікувано, що ЕХЛ збільшиться зі збільшенням швидкості сканування і буде найвищим у разі імпульсного збудження [16]. На рисунку 8.6 показаний приклад ЕХЛ

випромінювання у розчині, що містить різні концентрації Трр і 2 мМ ТФБ, коли до електрода подається імпульс потенціалу (амплітуда 1,3 В, тривалість 0,1 с). Аналіз імпульсного відгуку ЕХЛ показує, що його амплітуда та кінетика сильно залежать від концентрацій Трр та співреагенту.

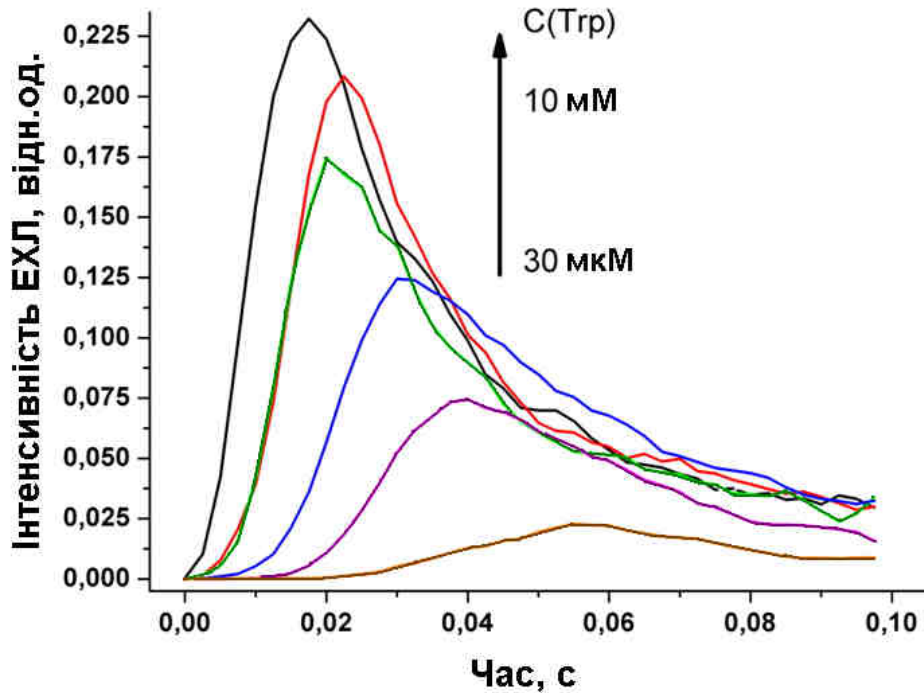


Рисунок 8.6 – Імпульсний відгук ЕХЛ 2 мМ розчину ТФБ, що містить різні концентрації Трр: 30 мкМ, 100 мкМ, 300 мкМ, 1 мМ, 3 мМ, 10 мМ.

Амплітуда імпульсу 1,3 В, тривалість імпульсу 0,1 с

Окислення мілімолярних концентрацій ТФБ на електроді призводить до істотних забруднень поверхні [1, 335], що, в свою чергу, впливає на кінетику та еволюцію відгуку ЕХЛ. На рисунку 8.7 показано еволюцію реакції ЕХЛ, коли на електрод у розчині Трр, що містить різні концентрації співреагенту ТФБ (0,3 мМ та 3 мМ), подається серія імпульсів. У першому випадку сигнал ЕХЛ (пікове значення) рівномірно зростає і досягає максимуму через 9–10 імпульсів. При набагато вищій концентрації ТФБ максимальна емісія досягається протягом 2–3 імпульсів з подальшим спадом інтенсивності ЕХЛ. Така поведінка також підтверджує припущення, зроблене під час попередніх досліджень, що часткове блокування поверхні електрода дозволяє зберегти



більше співреагенту поблизу нього [16]. Цей співреагент може далі реагувати з окисленими молекулами Тгр, щоб дати вклад у більш високу інтенсивність ЕХЛ сигналу.

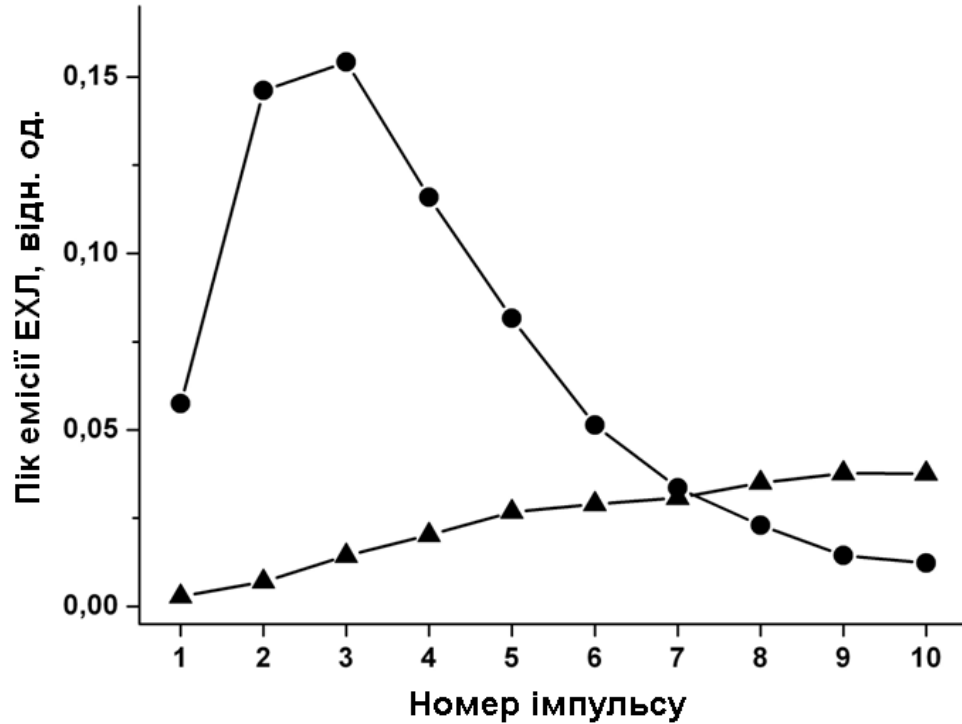


Рисунок 8.7 – Приклад розвитку імпульсної емісії ЕХЛ у розчині, що містить 0,1 мМ Тгр та 0,3 мМ (трикутники) або 3 мМ (кола) ТФБ. Амплітуда імпульсу 1,3 В, тривалість імпульсу 0,25 с, інтервал між імпульсами 10 с

### 8.3.2 Оптимізація експериментальних умов для виявлення триптофану

Для виявлення Тгр у водному середовищі були оптимізовані такі експериментальні параметри: концентрація співреагенту, тривалість імпульсу потенціалу та амплітуда. Було встановлено, що пікове значення випромінювання ЕХЛ при імпульсному збудженні не є таким стабільним і відтворюваним, як інтеграл відгуку ЕХЛ під час імпульсу окислення, тому у всіх вимірах, пов'язаних з оптимізацією параметрів, розглядається як пікове значення, так і інтеграл за імпульсом ЕХЛ. Крім того, беручи до уваги результати, наведені на рис. 8.7 для високої концентрації ТФБ, розумно

використовувати середнє значення випромінювання світла протягом декількох послідовних імпульсів (бралося 5 точок).

На рисунку 8.8 показано вплив потенціалу імпульсу, що подається на робочий електрод. Пік реакції ЕХЛ рівномірно зростає із збільшенням прикладеного потенціалу, тоді як інтеграл імпульсу швидко досягає плато, тобто відгук ЕХЛ збільшує свою амплітуду, а тривалість зменшується, тому спостерігається коротший імпульс. При потенціалі до 1,4 В відбувається зростання фонового випромінювання від самого ТФБ, як це було показано раніше. [1, 16] Фонове випромінювання було обумовлено утворенням флуоресцентної плівки на поверхні електрода, яка бере участь у редокс процесі (окислення) і далі реагує з ТФБ у розчині. Таким чином, для подальших вимірювань використовували імпульсний потенціал 1,3 В.

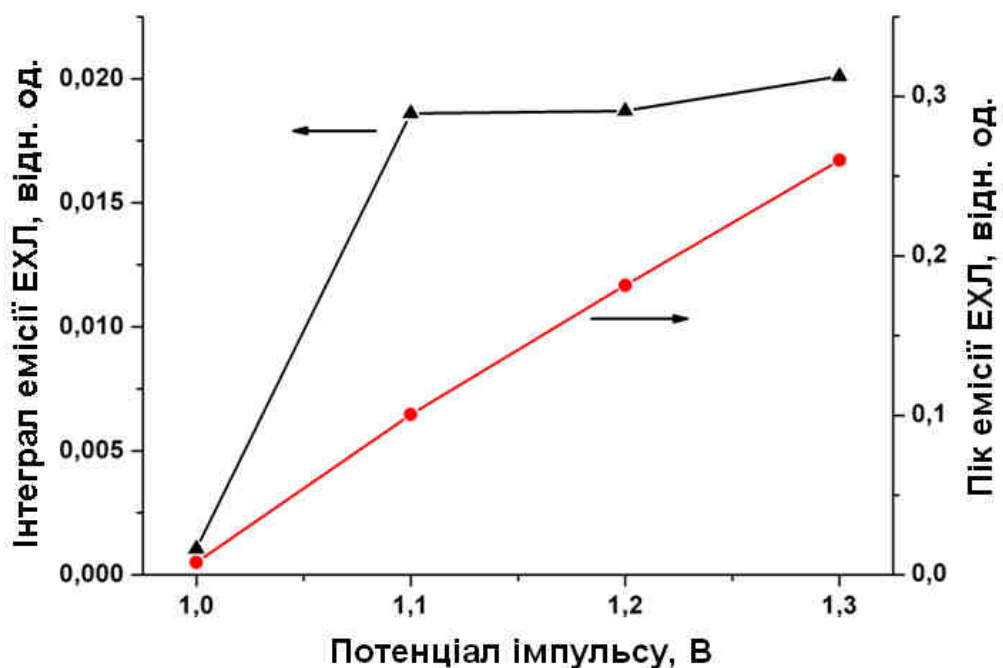


Рисунок 8.8 – Вплив імпульсного потенціалу на емісію ЕХЛ, 0,03 мМ Тгр, 1 мМ ТФБ. Тривалість імпульсу 0,5 с

Іншим важливим параметром, що впливає на спостережувану реакцію ЕХЛ, є концентрація співреагенту (рис. 8.9). Як видно з рисунка, обидва сигнали (пікові та інтегральні значення) мають максимум у діапазоні 1–2 мМ.

У роботі використовувався розчин з 2 мМ співреагенту для побудови калібрувального графіка.

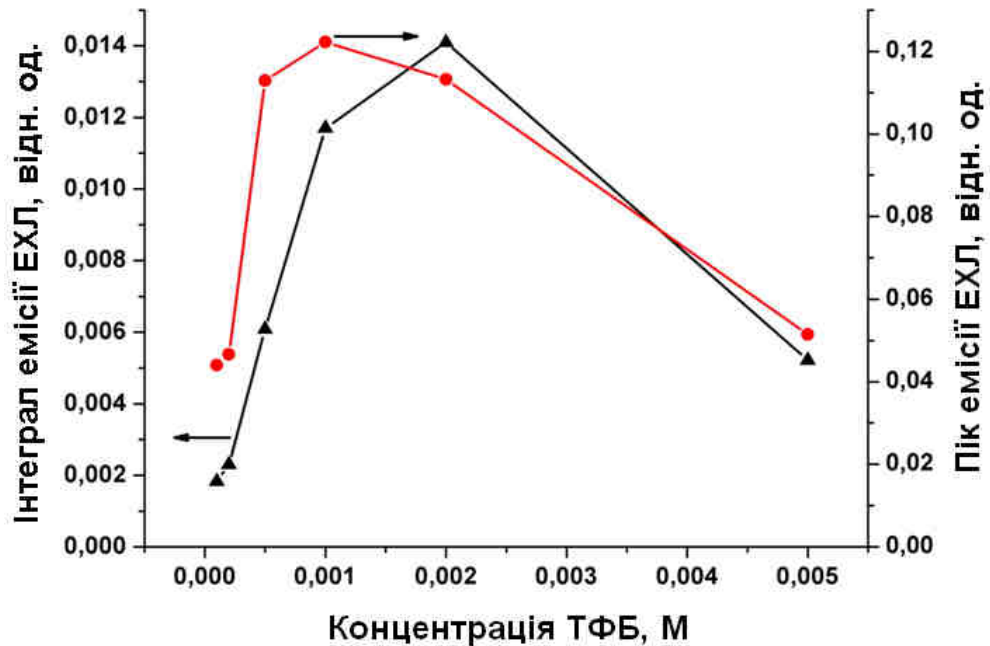


Рисунок 8.9 – Вплив концентрації співреагенту ТФБ на відгук ЕХЛ, 0,03 мМ Тгр. Амплітуда імпульсу 1,3 В, тривалість імпульсу 0,5 с

Тривалість імпульсів збудження здебільшого впливає на швидкість затухання амплітуди ЕХЛ між імпульсами, що, ймовірно, спричинено ефектом забруднення електродів. Водночас загальний обсяг випромінювання ЕХЛ (інтеграл) в межах імпульсів залишається по суті однаковим для електродних імпульсів в діапазоні 0,1 – 1 с (рис. 8.10). Також було встановлено, що коротші імпульси збудження забезпечують нижче значення межі виявлення Тгр, коли концентрація Тгр нижче 1 мкМ. Це пов'язано з більш високим відношенням сигнал / шум усередненої реакції ЕХЛ протягом перших 5 імпульсів. Таким чином, для побудови калібрування графіка визначення Тгр було обрано імпульси 0,1 с.

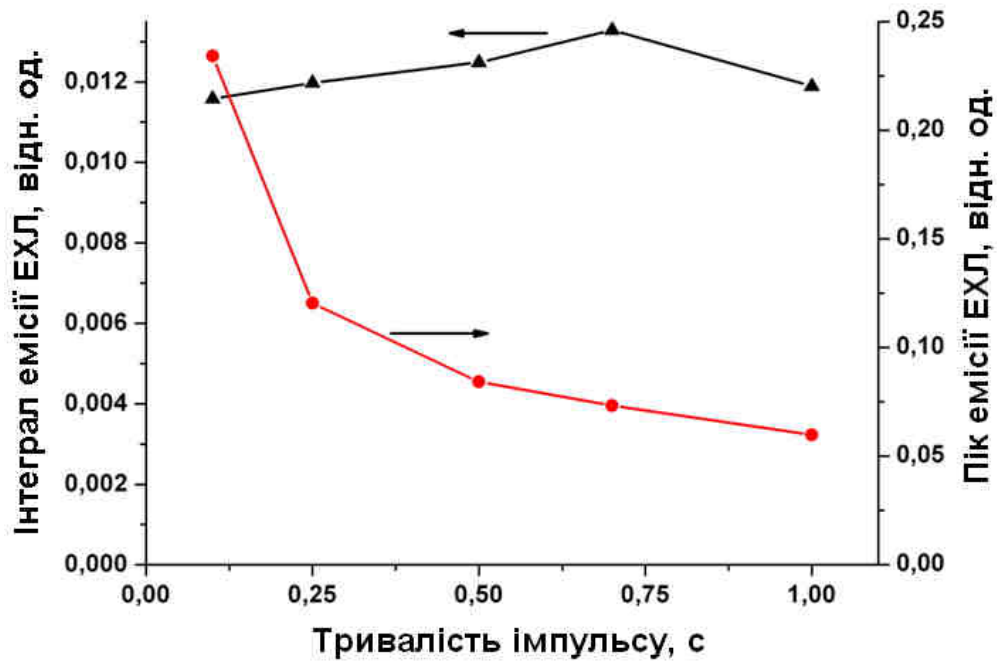


Рисунок 8.10 – Вплив тривалості імпульсу на реакцію ЕХЛ, 0,03 мМ Тгр, 2 мМ ТФБ. Амплітуда імпульсу 1,3 В

### 8.3.3 Вплив модифікації електрода на відгук ЕХЛ

Зважаючи на зроблене раніше припущення про вплив забруднення електродної поверхні на підвищення ефективності ЕХЛ у системах зі співреагентом ТФБ (див. рис. 8.7), було досліджено вплив полімерної плівки, нанесеної на електродну поверхню методом спін-коутингу. Нанесення плівки проводилось в умовах, подібних до описаних у підрозділі 4.1. Плівка наносилась на триміліметрові СВ дискові електроди. Перед нанесенням електроди промивали етанолом, полірували суспензією  $Al_2O_3$  (0,05 мкм), промивали бідистильованою водою і сушили потоком азоту. Вихідний розчин ПВБ готувався шляхом розчинення 10 мг ПВБ в 1 мл етанолу, який потім розбавляли етанолом у такій пропорції, щоб отримати коефіцієнт розведення плівкоутворювача ПВБ 1:18, та в'язкість, необхідну для нанесення. Одну краплю робочого розчину ПВБ об'ємом 8 мкл наносили на обертову підкладку (2000 об / хв) і залишали обертатись протягом однієї хвилини для

випаровування розчинника. Далі модифіковані електроди залишали для висушування принаймні ще 20 хвилин перед їхнім використанням.

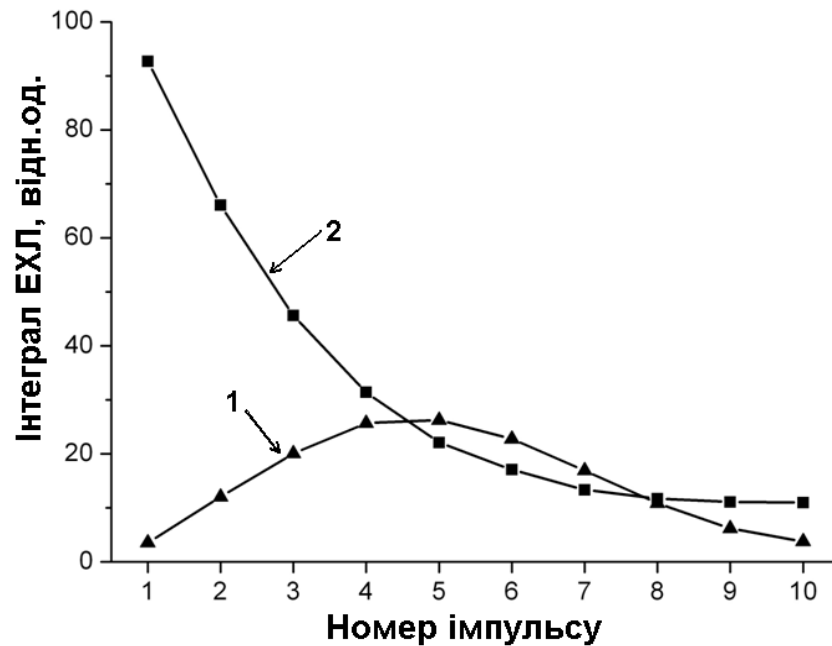


Рисунок 8.11 – Приклад еволюції імпульсної емісії ЕХЛ у розчині, що містить 0,3 мМ Trp та 1 мМ ТФБ на чистому електроді (трикутники) та модифікованому плівкою ПВБ (квадрати). Амплітуда імпульсу 1,3 В, тривалість імпульсу 0,25 с, інтервал між імпульсами 10 с

На рис. 8.11 показано еволюцію відгуку ЕХЛ, коли на електрод у розчині 0,3 мМ Trp, що містить 1 мМ співреагенту ТФБ, подається серія імпульсів. На чистому СВ електроді максимальна емісія досягається протягом 4–5 імпульсів з подальшим спадом інтенсивності ЕХЛ, подібно до результатів на рис. 8.7 для розчину з 3 мМ ТФБ. При модифікації електрода напівпроникною плівкою ПВБ кінетика різко міняється, максимальна емісія ЕХЛ спостерігається на першому імпульсі і далі поступово зменшується. Це дозволяє отримати значно більш інтенсивну та відтворювану ЕХЛ систему. Це автоматично має призводити до підвищення чутливості визначення триптофану таким ЕХЛ методом. У зазначеному прикладі наявність на

електроді напівпроникної плівки ПВБ призводить до збільшення інтегрального сигналу імпульсної ЕХЛ приблизно в 3.8 рази.

#### 8.3.4 ЕХЛ аналіз триптофану

Таким чином була побудована калібрувальна діаграма для ЕХЛ визначення Trp. Збудження ЕХЛ проводили з використанням серії імпульсів потенціалу (1,3 В, 0,1 с) в 0,1 М розчині NaClO<sub>4</sub> з 2 мМ співреагенту ТФБ. Як видно з підрозділу за оптимізацією параметрів як інтегральні значення, так і значення амплітуди імпульсного відгуку ЕХЛ, усереднені за кілька послідовних імпульсів, можуть бути використані для кількісного визначення Trp, що призводить до різної лінійності калібрувальної характеристики, похибки, межі виявлення та діапазону визначення, що стає доступним. Припускаючи типово низький рівень вмісту Trp у більшості потенційних зразків, що становить інтерес (біорідини), межа виявлення та стандартне відхилення вимірювань використовувались як найважливіші критерії для вибору методики обробки сигналів ЕХЛ. Було встановлено, що за вказаних умов інтегральне значення відгуку ЕХЛ, усереднене за перші 3 імпульси, відповідає цим вимогам краще за інших (рис. 8.12).

Запропонований метод дозволяє визначати Trp у діапазоні концентрацій 0,3 мкМ – 0,3 мМ з межею виявлення 0,2 мкМ (сигнал / шум = 3). Рівняння апроксимації калібрувальної характеристики в log-log координатах:

$$\log(I_{ECL}) = 0.89 \log(C_{Trp}) + 1.91 \quad (R^2 = 0.99).$$

Нахил отриманої калібрувальної кривої становить 0,89 в діапазоні низьких концентрацій Trp, що забезпечують досить високу чутливість визначення Trp (рис. 8.12). Нахил суттєво зменшується при концентраціях Trp, що перевищують приблизно  $2 \cdot 10^{-4}$  М, де зростання відгуку ЕХЛ під час

додавання Trp невелике. При концентрації Trp вище 10 мМ відгуку ЕХЛ починає зменшуватися (цей діапазон не показаний на рис. 8.12).

Стислий аналіз відповідної наукової літератури показує, що отриманий діапазон визначення добре відповідає загальним рівням Trp, присутнім у біологічних рідинах здорових людей з різних дієтичних груп та пацієнтів з різними захворюваннями: сироватка крові (5,6 – 65,4 мкМ) [440–442], плазма крові (63 – 74 мкМ) [431], сеча (5,9 – 242 мкМ) [430, 442], слюна (20 – 32 мкМ) [442].

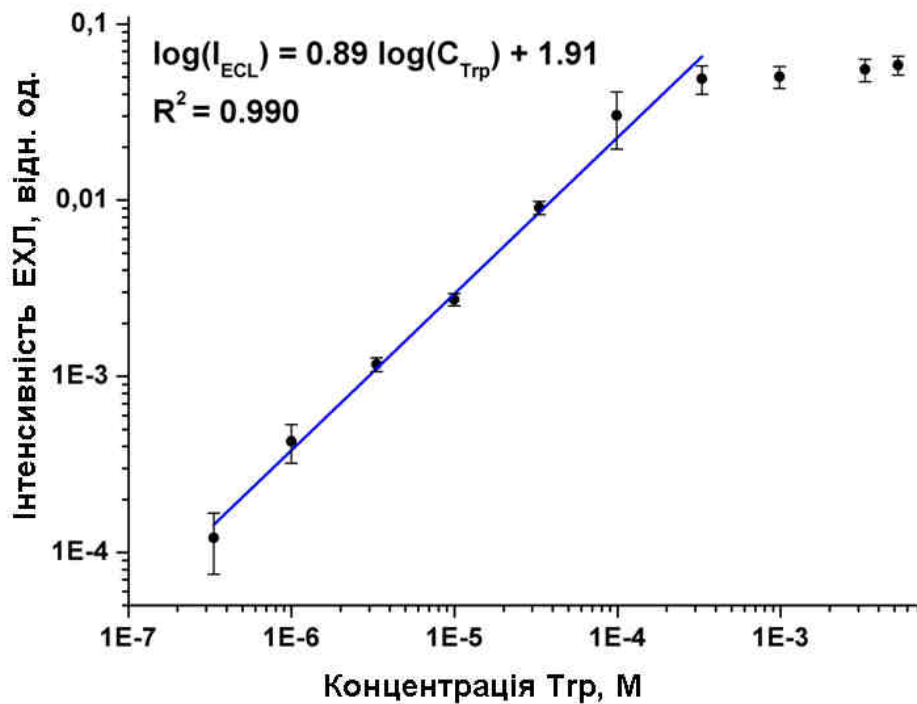


Рисунок 8.12 – Залежність інтенсивності ЕХЛ від концентрації Trp.  
2 мМ ТФБ, фоновий електроліт 0,1 М NaClO<sub>4</sub>, амплітуда імпульсу 1,3 В,  
тривалість імпульсу 0,1 с, інтервал між імпульсами 10 с

### 8.3.5 Вплив рН на емісію ЕХЛ

Емісія ЕХЛ у системі Trp / ТФБ присутня в досить широкому діапазоні рН (рис. 8.13). Невеликий максимум спостерігається поблизу ізоелектричної точки Trp. Швидке зниження активності ЕХЛ за високих значень рН (вище 9) супроводжується зменшенням хвилі окислення Trp при 0,95В (рис. 8.5).

Це також відповідає депротонуванню аміногрупи Trp ( $pK_a = 9,39$ ). Зниження сигналу ЕХЛ із зниженням рН відповідає певному збільшенню окисно-відновної активності Trp та зростанню хвилі окислення при 0,95 В (потенціал піку дещо зміщується до 0,99 В, рис. 8.5). Окрім протонування карбоксильної групи Trp ( $pK_a = 2,38$ ), така поведінка може бути спричинена також змінами механізму реакції зі співреагентом ТФБ (є дані про нестабільність ТФБ та його гідролізу у кислих середовищах [443]).

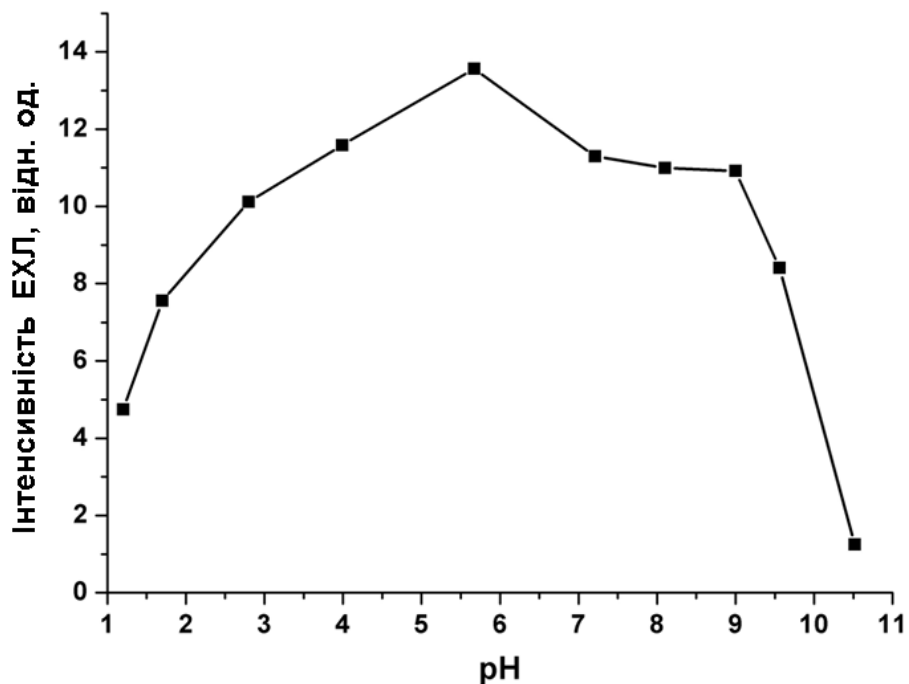


Рисунок 8.13 – Залежність інтенсивності ЕХЛ від рН розчину, 0,3 мМ Trp та 2 мМ ТФБ. Амплітуда імпульсу 1,3 В, тривалість імпульсу 0,25 с

### 8.3.6 Спектроскопічні дослідження системи

Низька інтенсивність випромінювання ЕХЛ не дозволяла використовувати звичайний спектрометр, тому оцінка спектрів випромінювання проводилася за допомогою набору досить широкосмугових скляних фільтрів (рис. 8.14). Було встановлено, що спектр ЕХЛ системи Trp/ТФБ має максимум у межах 525–575 нм, що не збігається зі спектром флуоресценції Trp (максимум при 350 нм). Таке випромінювання подібне до



ЕХЛ та хемілюмінесценції Трр у реакціях, коли постулювали розкриття піррольного кільця молекули [297, 438, 444,445]. Водночас у більшості хемілюмінесцентних досліджень запропонований механізм включає окиснення Трр сильним окисником, тоді як було показано, що ТФБ поводить себе як окислювально-відновний вид ЕХЛ співреагенту [1, 2]. Таким чином, враховуючи різноманітні ідентифіковані продукти окислення Трр [446] та можливі механізми хемілюмінесценції індольних похідних [447], необхідне набагато глибше дослідження, щоб розкрити механізм емісії ЕХЛ у системі Трр – ТФБ.

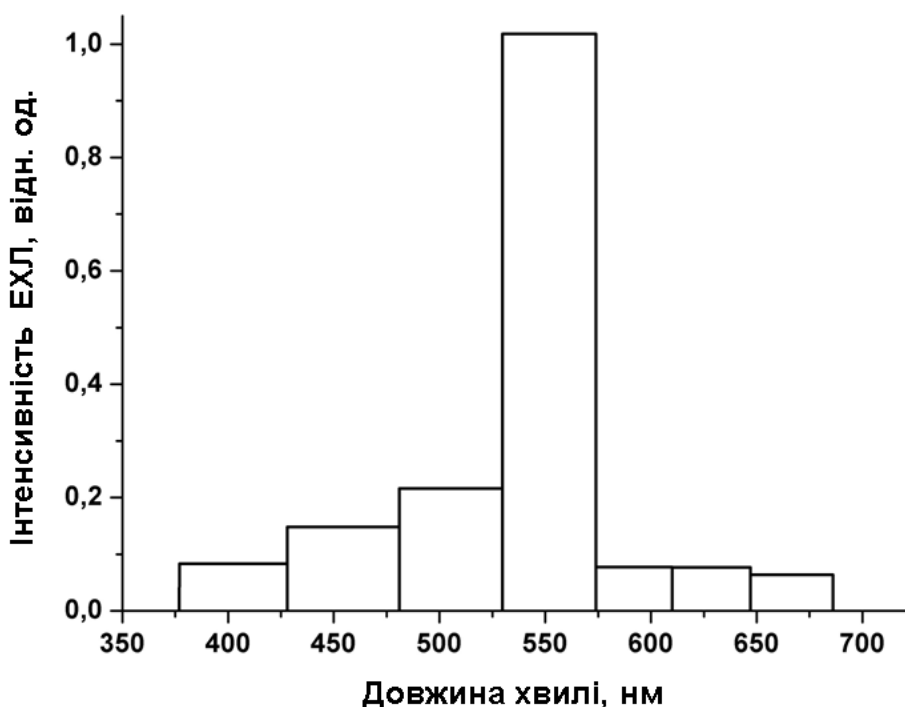


Рисунок 8.14 – Спектр ЕХЛ системи Трр / ТФБ. 1 мМ Трр, 2 мМ ТФБ, амплітуда імпульсу 1,3 В, тривалість імпульсу 0,1 с

### 8.3.7 Роль індольної групи

Судячи з отриманих результатів, ЕХЛ реакція триптофану з ТФБ, є дуже селективною. Не виявлено жодної емісії ЕХЛ за однакових умов з рядом інших амінокислот: тирозином та фенілаланіном (також флуоресцентними амінокислотами), а також метіоніном, проліном, аланіном, гістидином,

валіном, лейцином, лізином та цистеїном. Крім того, в системі з аскорбіновою кислотою, яка також використовувалась у дослідженнях впливу інших речовин, емісії ЕХЛ, яку можна було б зареєструвати, не спостерігалось.

За тих самих умов, оптимізованих для виявлення Trp, розчин індолу з концентрацією 0,3 мМ також демонструє імпульсний відгук ЕХЛ із подібною кінетикою та приблизно в 50 разів меншою інтенсивністю (рис. 8.15). Експеримент з індолем супроводжується набагато сильнішим забрудненням електродів від імпульсу до імпульсу. Це свідчить про відповідальність індольної групи триптофану за спостережувану емісію ЕХЛ.

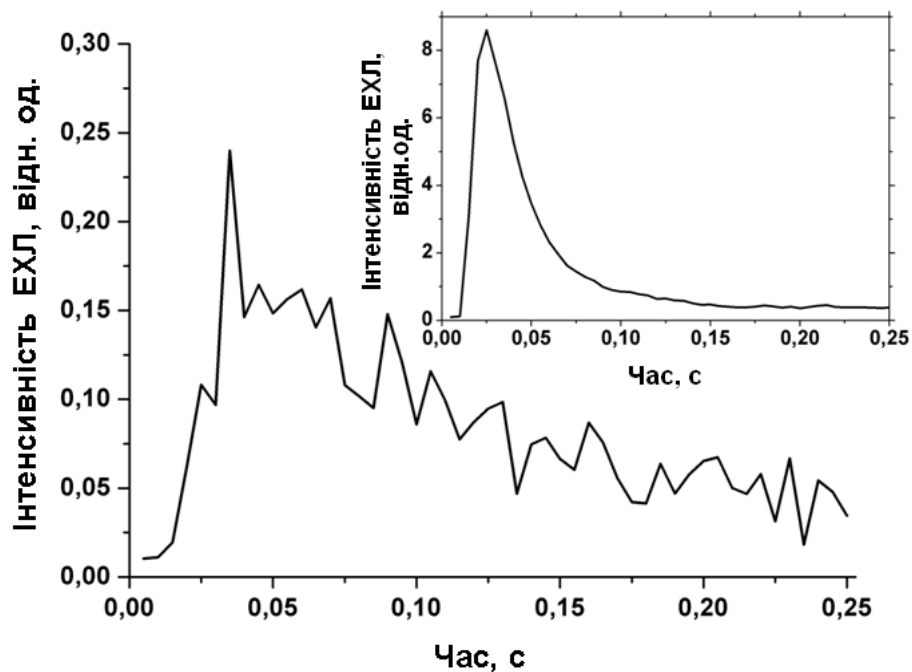


Рисунок 8.15 – Імпульсний відгук ЕХЛ у розчині індолу з концентрацією 0,3 мМ. Співреагент 1 мМ ТФБ, амплітуда імпульсу 1,3 В, тривалість імпульсу 0,25 с. Вставка: імпульсний відгук ЕХЛ у 0,1 мМ розчині Trp за тих самих умов

Також деякі із згаданих амінокислот (аланін – Ala, гістидин – His, тирозин – Tyr, цистеїн – Cys, лізин – Lys, лейцин – Leu, пролін – Pro) та аскорбінова кислота (AA) були протестовані на предмет їхнього впливу на ЕХЛ реакцію Trp/ТФБ. Вплив додавання 0,1 мМ / 1 мМ заважаючих речовин

на реакцію ЕХЛ 0,1 мМ розчину Trp показано на рис. 8.16. Найбільш помітний ефект виявлено для тирозину (10-кратна концентрація викликає дворазове зменшення емісії ЕХЛ) та аскорбінової кислоти (10-кратна концентрація спричиняє зникнення вимірюваної емісії ЕХЛ), тоді як наявність лізину в суміші викликає певне збільшення сигналу ЕХЛ.

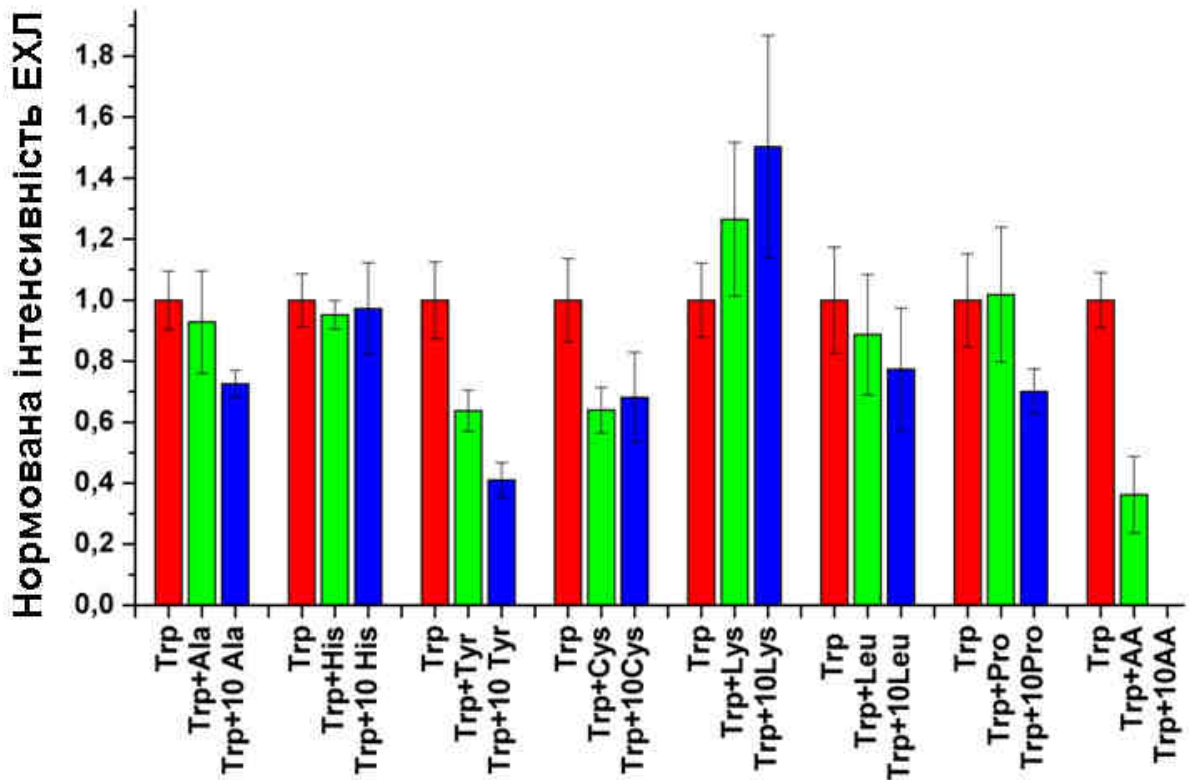


Рисунок 8.16 – Вплив амінокислот (АК) та аскорбінової кислоти на ЕХЛ Trp.

Червоні смужки (Trp) – розчин Trp, зелені смужки (Trp+АК) – розчин Trp з рівною кількістю доданої речовини, сині смужки (Trp+10 АК) – розчин Trp з 10-кратною кількістю доданої речовини

### 8.3.8 Вплив кисню та фонового електроліту

На відміну від попередніх досліджень емісії ЕХЛ з Trp, де кисень або інші окислювачі відігравали важливу роль [438, 439], у нашому випадку присутність розчиненого кисню спричиняла зменшення емісії ЕХЛ приблизно

в 10 разів порівняно з деаерованим розчином, що характерно для реакцій ЕХЛ із залученням співреагенту ТФБ.

Також слід зазначити, що не було виявлено помітної емісії ЕХЛ, коли в якості фонового електроліту використовувався 0,1 М фосфатний буфер ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{pH} = 6,85$ ). Додавання 0,1 М  $\text{NaClO}_4$  до фосфатного буфера викликало дуже слабку емісію ЕХЛ. Водночас подібний рівень реакції та кінетики ЕХЛ спостерігався, коли як фоновий електроліт використовували розчин 0,1 М  $\text{NaCl}$ , що вказує на те, що іон  $\text{ClO}_4^-$  не відіграє жодної специфічної ролі у механізмі ЕХЛ реакції, яка спостерігається в системі.

Таким чином, розроблено новий простий метод чутливої та селективної ідентифікації та кількісного визначення Тгр, заснований на його ЕХЛ реакції із співреагентом ТФБ у водних розчинах. Емісія ЕХЛ спостерігається під час імпульсного збудження і присутня у широкому діапазоні рН. Наведені результати дозволяють припустити, що механізм ЕХЛ реакції Тгр / ТФБ суттєво відрізняється від механізму, повідомленого раніше для ЕХЛ Тгр у водних середовищах. Він також відрізняється від звичайного механізму окисного відновлення, типового для співреагенту ТФБ, тому необхідні подальші дослідження, щоб розкрити його деталі. Показано, що модифікація робочого електрода напівпроникною полімерною плівкою ПВБ призводить до істотного збільшення емісії ЕХЛ та до зміни її кінетики, що обумовлене особливостями механізму ЕХЛ зі співреагентом ТФБ.

Викладені в підрозділі результати опубліковані в авторських роботах [18, 42, 48].

## ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальну наукову проблему узагальнення та систематизації механізмів і характеристик ЕХЛ процесів на електродах, модифікованих різними функціональними покриттями, важливе для створення нових типів вимірювальних елементів для якісного та кількісного аналізу вмісту рідин, що використовують явище електрогенерованої хемілюмінесценції – ЕХЛ сенсорів.

Показано переваги використання электродів, модифікованих легованими азотом алмазоподібними плівками, над електродами зі скловуглецю, для електрохімічного аналізу та для збудження ЕХЛ у розчині. Алмазні електроди дозволяють отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі та проводити електроліз при більш високих електродних потенціалах і таким чином розширити номенклатуру аналітів, які можна детектувати методом ЕХЛ. Для найкращого зразка робоче вікно потенціалів лежить в діапазоні від  $-1.65 \text{ В} \div +1.45 \text{ В}$  і становить величину  $3.1 \text{ В}$ .

Досліджено умови генерації ЕХЛ у полімерних плівках з молекулами люмінофорів (на прикладі 9,10-дифенілантрацену), нанесених методом «спін-коутингу», в ході використання співреагенту тетрафенілборат іону. Запропоновано схему процесу збудження ЕХЛ у такій системі. Отримані результати дозволили оптимізувати умови збудження ЕХЛ за рахунок використання імпульсного режиму електролізу та підвищити чутливість сенсорів з використанням таких модифікованих электродів. Межа детектування співреагенту ТФБ в імпульсному режимі на таких модифікованих електродах становить  $3 \text{ нМ}$ . Показано аналітичне застосування такої ЕХЛ системи для детектування оксидантів на прикладі гіпохлориту та перекису водню, яку призводять до гасіння сигналу ЕХЛ такої системи.

Встановлено вплив електропровідних вуглецевих нанотрубок, впроваджених у діелектричні плівки на поверхні електрода, на протіканні редокс процесів на таких електродах і досліджено генерацію ЕХЛ у таких

структурах при додатковій інкорпорації в структуру плівки люмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Продемонстровано збільшення провідності та редокс активності плівок з впровадженими нанотрубками, що призводить до більшої швидкості протікання реакції ЕХЛ.

Показано можливість використання напівпровідникових квантових точок CdSe для сенсibilізації емісії ЕХЛ у системах з низькоефективними емітерами, що дає змогу підвищити ефективність генерації ЕХЛ сигналу і таким чином покращити чутливість визначення аналітів у таких системах. Для випадку детектування амінокислоти триптофан на обертовому дисковому електроді зі співреагентом ТФБ додавання квантових точок CdSe/ZnS дозволяє підвищити сигнал ЕХЛ у  $1,25 \times 10^3$  разів. Також продемонстровано можливість збудження ЕХЛ таких наночасток під час їхньої іммобілізації на поверхні електрода в електропровідній полімерній матриці.

Продемонстровано можливість отримання багатокольорової ЕХЛ від кількох водонерозчинних люмінофорів, інкорпорованих у полімерні плівки на електроді – рубрену (максимум емісії при 560 нм) та ДФА (максимум емісії при 410 нм). За рахунок гнучкості технології Ленгмюра-Блоджетт і мономолекулярної природи шарів плівки це дозволяє вивчати процеси впливу електрода на емісію ЕХЛ, проникнення заряду та реагентів вглиб плівки, перенесення енергії електронного збудження між двома типами емітерів. Також цей підхід дозволяє суттєво розширити номенклатуру люмінофорів, які можуть бути застосовані для створення електрохемілюмінесцентних сенсорів, та розширити їхні функціональні можливості шляхом розробки на основі таких структур сенсорів з мультिकанальним ЕХЛ детектуванням аналітів.

Досліджено ЕХЛ незамінної амінокислоти триптофан у реакції зі співреагентом тетрафенілборат іоном у водному середовищі. Визначено вплив кінетичних параметрів сигналу електролізу та наявності напівпроникної полімерної плівки на електроді на ефективність генерації сигналу ЕХЛ в аналітичній системі амінокислота триптофан – співреагент тетрафенілборат іон, що дозволяє оптимізувати структуру електрода та режим роботи ЕХЛ

сенсора для визначення біологічно важливого аналіту триптофану та підвищити чутливість визначення аналіту. Показано, що максимальна ефективність збудження ЕХЛ досягається під час використання імпульсного електролізу. Наявність на електроді напівпроникної плівки ПВБ призводить до збільшення інтегрального сигналу ЕХЛ в 3.8 рази, причому максимальний відгук з плівкою спостерігається при першому імпульсі електролізу, а без плівки – лише при п'ятому. Запропонований підхід дозволяє селективне визначення триптофану в діапазоні концентрацій 0,3 мкМ – 0,3 мМ з межею виявлення 0,2 мкМ, що достатньо для діагностичного визначення триптофану в біорідинах людини.

На основі комп'ютерного моделювання показано зв'язок між швидкістю перенесення заряду крізь полімерну плівку на електроді та кінетикою збудження ЕХЛ при електролізі прямокутними імпульсами, що дозволяє оптимізувати структуру та режим роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим електродом. Зокрема з результатів моделювання випливає, що під час використання імпульсного електролізу оптимальний імпульсний відгук ЕХЛ спостерігається, коли швидкість переносу заряду крізь плівку на електроді є одного порядку зі швидкістю дифузійного перенесення реагентів у розчині. Також розраховано "критичну відстань" перенесення енергії системи триптофан-ДФА на рівні 31.9 Å.

Розроблено технологію виготовлення люмінесцентних нанокристалів CdSe методом лазерної фрагментації суспензії порошку похідної речовини в органічному розчиннику, яка дозволяє швидко і ефективно створювати високочисті флуоресцентні наночастки без домішок прекурсорів і реагентів. Найкращі зразки наночасток CdSe/олеїламін у толуолі мають перший пік поглинання при 412 нм з HWHM 12 нм, пік флуоресценції при 564 нм з FWHM 185 нм, розрахований діаметр близько 15Å, квантовий вихід фотолюмінесценції близько 2%. Створені наночастки можуть застосовуватися для виготовлення елементів оптоелектронної техніки та для аналітичних задач. Зокрема вони продемонстрували високу ефективність двофотонної

фотолюмінесценції, що відкриває значні перспективи їхнього застосування для задач двофотонної мікроскопії, зокрема, для візуалізації біологічних тканин.

*Перспективні напрямки подальших досліджень:* практичне впровадження досліджених типів функціонально модифікованих електродів та ЕХЛ систем на їхній основі для створення нових видів ЕХЛ сенсорів та розробки нових методів ЕХЛ визначення аналітів у різних галузях, зокрема біомедичній, фармацевтичній, для аналізу навколишнього середовища.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, “Electrogenerated chemiluminescence in systems with tetraphenylborate anion as a co-reactant,” *The Analyst*, vol. 136, no. 3, pp. 598–604, 2011.
2. O.M. Bilash, Y.T. Zholudov, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescent detection of labile radical intermediates of electrochemical reactions,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 10, pp. 2127–2131, 2011.
3. Ю. Жолудов, Е. Белаш, А. Кукоба, та Н. Рожицкий, “Сенсибилизация электрогенерированной хемилюминесценции полупроводниковыми квантовыми точками,” *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, т. 2, no. 8, С. 71–75, 2011.
4. Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, Е.А. Кукоба, О.М. Білаш, та М.М. Рожицький, “Электрохемилюминесцентный анализатор ЕЛАН-3d для биомедицинских исследований,” *Радиотехника: Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.*, №158, С. 180–186, 2009.
5. Ю. Жолудов, Е. Белаш, та Н. Рожицкий, “Электрохемилюминесцентные свойства органических пленок с внедренными углеродными нанотрубками,” *Журнал нано- та електронної фізики*, т. 4, no. 2, С. 02030–1 – 02030–4, 2012.
6. Ю.Т. Жолудов та Н.Н. Рожицький, “Электрохемилюминесцентные системы с композитными полислоями Ленгмюра-Блоджетт,” *Вестник Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. сер.: "физика"*, №1020, С. 97–100, 2012.
7. D.V. Snizhko, Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescence at nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes,” *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 260–266, 2014.

8. С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, В.Е. Стрельницкий, Ю.Т. Жолудов, та Н.Н. Рожицкий, “Электрохимические свойства легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда постоянного тока,” *Журнал нано- та електронної фізики*, №7(2), С. 02011-1 – 02011-5, 2015.
9. Y.T. Zholudov, C.L. Sajti, N.N. Slipchenko, and B.N. Chichkov, “Generation of fluorescent CdSe nanocrystals by short-pulse laser fragmentation,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 12, pp. 1–10, 2015.
10. S.A. Kitte, C. Wang, S. Li, Y. Zholudov, L. Qi, J. Li, and G. Xu, “Electrogenerated chemiluminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using N-(3-aminopropyl) diethanolamine as coreactant,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 408, no. 25, pp. 7059-7065, 2016.
11. C. Wang, Y.T. Zholudov, A. Nsabimana, G. Xu, and J. Li, “Sensitive and selective electrochemical detection of artemisinin based on its reaction with p-aminophenylboronic acid,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 937, pp. 39–42, 2016.
12. S. Majeed, W. Gao, Y. Zholudov, K. Muzyka, and G. Xu, “Electrochemiluminescence of acridines,” *Electroanalysis*, vol. 28, no. 11, pp. 2672–2679, 2016.
13. S.A. Kitte, W. Gao, Y.T. Zholudov, L. Qi, A. Nsabimana, Z. Liu, and G. Xu, “Stainless steel electrode for sensitive luminol electrochemiluminescent detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Glucose, and Glucose Oxidase Activity,” *Analytical Chemistry*, vol. 89, no. 18, pp. 9864–9869, 2017.
14. S.A. Kitte, M.N. Zafar, Y.T. Zholudov, X. Ma, A. Nsabimana, W. Zhang, and G. Xu, “Determination of concentrated hydrogen peroxide free from oxygen interference at stainless steel electrode,” *Analytical Chemistry*, vol. 90, no. 14, pp. 8680–8685, 2018.
15. Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, “Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir-Blodgett film at the electrode,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, 2008.

16. Y.T. Zholudov and G. Xu, “Electrogenerated chemiluminescence at a 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant,” *The Analyst*, vol. 143, no. 14, pp. 3425–3432, 2018.

17. Г.Б. Халед, А.В. Кукоба, О.М. Білаш, Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, та К.М. Музика, “Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів,” *Радиотехника: Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.*, №192, С. 106–112, 2018.

18. Y. Zholudov, N. Lysak, D. Snizhko, O. Reshetniak, and G. Xu, “Electrochemiluminescence analysis of tryptophan in aqueous solutions based on its reaction with tetraphenylborate anions,” *The Analyst*, vol. 145, no. 9, pp. 3364–3369, 2020.

19. A. Abdussalam, F. Yuan, X. Ma, F. Du, Y.T. Zholudov, M.N. Zafar, and G. Xu, “Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) electrochemiluminescence using ronalite as coreactant and its application in detection of foodstuff adulteration,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 857, p. 113752-1–113752-6, 2020.

20. И. Березовская, Ю. Жолудов, “Спектроскопическое исследование свойств квантово-размерных структур для метода фотодинамической терапии,” *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 46, по. 4/5, С. 56–59, 2010

21. Ю.Т. Жолудов, “Перенос энергии возбуждения в оптохемотронном излучателе с модифицированными электродами,” *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 48, по. 6/5, С. 26–29, 2010.

22. Ю.Т. Жолудов, “Електрохемілюмінесцентне детектування маркованих об'єктів,” *Радіоелектронні і комп'ютерні системи*, т.4, по. 45, С. 133–137, 2010.

23. Ю.Т. Жолудов, “Моделирование переходных процессов в электрохемилуминесцентном сенсоре с модифицированным электродом,” *Системи обробки інформації*, т. 8, по. 98, С. 75–78, 2011.

24. Ю.Т. Жолудов та М.М. Рожицький, “Перенос энергии возбуждения в электрохемилуминесцентном сенсоре с модифицированным

електродом,” у *3-я Міжнар. науково-технічна конф. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”*, Одеса, Україна, 2008, с. 211.

25. Y. Zholudov, A. Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, “Electrogenerated chemiluminescence for investigation of langmuir-blodgett films containing organic luminophors,” in *The 3rd Eelectrochemistry in Nanoscience meeting (ElecNano3)*, Paris, France, 2009, p. 41.

26. Y. Zholudov, A. Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, “Electrogenerated chemiluminescence from sandwiched langmuir-blodgett films containing different organic luminophors,” in *5th ECHEMS Meeting “Electrochemistry in... Functional Molecules and Materials”*, Weingarten, Germany, 2009, p. 34.

27. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescent detection of tetraphenylborate ion,” in *Річна сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»*, Гурзуф, Україна, 2010, с. 22.

28. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицкий, “Сенсибилизация электрогенерированной хемилюминесценции полупроводниковыми квантовыми точками,” in *4-а Міжнар. науково-технічна конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2010, с.50.

29. Y. Zholudov, O. Bilash, and M. Rozhitskii, “Detection of tetraphenylborate anion in solutions using electrochemiluminescence,” in *7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2010)*, Lesbos, Greece, 2010, p. 44.

30. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescence in systems with tetraphenylborate ion as a coreactant,” in *16th Int .symp. bioluminescence and chemiluminescence (ISBC 2010)*, Lyon, France, 2010 in *Luminescence*, vol. 25, no. 2, 2010, pp. 202–203.

31. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescence of doped nanoordered organic films,” in

*Electrochemistry in Nano Structuration of Substrates and Energy, ElecNano4-7th ECHEMS*, Paris, France, 2011, p. OC-17.

32. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, D. Snizhko, and M. Rozhitskii, “Automated electrochemiluminescent analyzer for research and assay,” in *7th Int. Conf. "IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications"*, Chania, Greece, 2011, p. 258.

33. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицкий, “Электрохемилюминесцентный анализ биосистем с использованием нанопотонных электродов, модифицированных углеродными нанотрубками,” in *36-я Межд. научно-практическая конф. «Применение лазеров в медицине и биологии»*, Судак, Україна, 2011, С. 148–150.

34. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, та M. Rozhitskii, “Tetraphenylboron coreactant for electrochemiluminescent systems,” in *63rd Annu. Meeting Int. Society of Electrochemistry*, Prague, Czech Republic, 2012, p. 31.

35. Y. Zholudov, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, “Electrogenerated chemiluminescence in composite Langmuir-Blodgett multilayers with organic luminophors,” in *4th German-Ukrainian Symposium “Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology”*, Ilmenau, Germany, 2012, pp.45–46.

36. Yu. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, “Spectroscopic identification of emitter in electrochemiluminescent reactions with tetraphenylborate anion,” in *17th Int. symp. bioluminescence and chemiluminescence (ISBC 2012)*, Guelph, Canada, 2012 in *Luminescence*, vol. 27, no. 2, p. 177.

37. Ю.Т. Жолудов, Н.Н. Рожицкий, та Н.И. Слипченко, “Синтез полупроводниковых наночастиц методом лазерной абляции для аналитических применений,” in *36-я Межд. научная конф. «Функциональная база нанoeлектроники»*, Алушта, Україна, 2013, С. 74–77.

38. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, “Electrodes modified with carbon nanotubes for electrochemiluminescent bioassay,” in *3rd*

*Internat. conf. Nanobiophysics: fundamental and applied aspects (NBP-2013)*, Kharkov, Ukraine, 2013, p. 32.

39. Y. Zholudov and M. Rozhitskii, "ECL in the films synthesized by tetraphenylborate anion oxidation," in *Int. Meeting Electrogenerated Chemiluminescence ECL2014*, Bertinoro, Italy, 2014, p. WE.O4.

40. Y. Zholudov, M. Rozhitskii, "Direct electrochemiluminescent detection of tetraphenylboron anion – an example of self coreactant ECL reaction," in *The 15th Int. Symp. Electroanalytical Chemistry (15th ISEAC)*, Changchun, China, 2015, P. 142–144.

41. Y. Zholudov and G. Xu, "ECL detection of tetraphenylborate ion using 9,10-diphenylanthracene/ polyvinyl butyral film modified electrode," in *Int. Conf. Electrogenerated Chemiluminescence ECL2016*, Bordeaux, France, 2016, p. TU.O6.

42. N.M. Lysak, D.V. Snizhko, Yu.T. Zholudov, and G.Xu, "Electrochemiluminescent method of tryptophan detection for assay of biological samples," in *5th Int. Conf. NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects*, Kharkiv, Ukraine, 2017, p. 120.

43. Yu. Zholudov, A.S. Aljebur, and A. Kukoba, "Top-down synthesized CdSe nanoparticles for electroanalytical and labeling applications," in *39th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2019)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 458–461.

44. D. Snizhko, Y. Zholudov, and O. Bilash, "Sensor based on diamond-like film modified electrodes for bilirubin detection," in *IEEE 39th Int. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 471–474.

45. Yu. Zholudov, D. Snizhko, and G. Xu, "Detection of tryptophan based on its electrochemiluminescent reaction with tetraphenylborate anion," in *The 17th int. symp. electroanalytical chemistry & The 3rd int. meeting electrogenerated chemiluminescence (17th ISEAC & 3rd ECL)*, Changchun, China, 2019, pp. 142–143.

46. Y. Zholudov, A. Kukoba, L. Sajti, and B. Chichkov, "Generation of fluorescent nanoparticles by laser fragmentation technique for electrochemiluminescent

assay,” in *8th Int. Conf. Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL)*, Sozopol, Bulgaria, 2019, pp. 151–156.

47. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, V. Gura, G. Khaled, and G. Xu, “9,10-diphenylanthracene/polyvinylbutyral/glassy carbon based transducer: from spin coater development to electrochemiluminescent applications,” in *40th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2020)*, Kyiv, Ukraine, 2020, pp. 552–556.

48. Y. Zholudov, A. Aljebur, D. Snizhko, and G. Xu, “Electrochemiluminescent detection of tryptophan aminoacid,” in *XI Int. Scientific Conf. “Functional Basis of Nanoelectronics”*, Odesa, Ukraine, 2020, pp. 16–19.

49. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, D. Martynov, S. Misochenko, and G. Khaled, “Coreactant-change based strategy towards selective electrochemiluminescent detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media,” in *5th Middle East and Africa conf. biomedical engineering (MECBME)*, Amman, Jordan, 2020, Art. 9265173, pp. 1–4.

50. R.E. Visco and E.A. Chandross, “Electroluminescence in Solutions of Aromatic Hydrocarbons,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, no. 23, pp. 5350–5351, Dec. 1964.

51. K.S.V. Santhanam and A.J. Bard, “Chemiluminescence of Electrogenerated 9,10-Diphenylanthracene Anion Radicals,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 87, no. 1, pp. 139–140, Jan. 1965.

52. N.E. Tokel-Takvoryan, R.E. Hemingway, and A.J. Bard, “Electrogenerated chemiluminescence. XIII. Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence studies of ruthenium chelates,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 95, no. 20, pp. 6582–6589, Oct. 1973.

53. A.J. Bard, J.D. Debad, J.K. Leland, G.B. Sigal, J.L. Wilbur, and J.N. Wohlstadter, “Chemiluminescence, Electrogenerated,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Oct. 2000.

54. L.R. Faulkner and A.J. Bard, “Techniques of Electrogenerated Chemiluminescence,” in *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard, Ed. New York, NY, USA: Marcel Dekker, 1977, pp. 1–95.

55. L.R. Faulkner and R.S. Glass, "Electrochemiluminescence," *Chemical and Biological Generation of Excited States*, pp. 191–227, 1982.
56. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. Second Edition*. New York, NY, USA: Wiley, 2001.
57. A.W. Knight and G.M. Greenway, "Occurrence, mechanisms and analytical applications of electrogenerated chemiluminescence. A review," *The Analyst*, vol. 119, no. 5, p. 879, 1994.
58. R.D. Gerardi, N.W. Barnett, and S.W. Lewis, "Analytical applications of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III) as a chemiluminescent reagent," *Analytica Chimica Acta*, vol. 378, no. 1–3, pp. 1–41, Jan. 1999.
59. A.V. Kukoba, A.I. Bykh, and I.B. Svir, "Analytical applications of electrochemiluminescence: an overview," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 368, no. 5, pp. 439–442, Oct. 2000.
60. U. Mitschke and P. Bäuerle, "The electroluminescence of organic materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 7, pp. 1471–1507, 2000.
61. H.Y. Aboul-Enein, R.-I. Stefan, J.F. van Staden, X.R. Zhang, A.M. Garcia-Campana, and W.R.G. Baeyens, "Recent Developments and Applications of Chemiluminescence Sensors," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 30, no. 4, pp. 271–289, Jul. 2000.
62. A.W. Knight, "Electrogenerated Chemiluminescence," *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*, pp. 229–264, Mar. 2001.
63. A.M. Andersson and R.H. Schmehl, "Sensors based on electrogenerated chemiluminescence," *Optical Sensors and Switches*. New York, USA: Marcel Dekker Inc., 2001, pp. 153–187.
64. K. Fährnich, "Recent applications of electrogenerated chemiluminescence in chemical analysis," *Talanta*, vol. 54, no. 4, pp. 531–559, May 2001.
65. M.M. Richter, "Electrochemiluminescence," *Optical Biosensors*, pp. 173–205, 2002.
66. A.J. Bard, Ed., "Electrogenerated Chemiluminescence," Jul. 2004.



67. S. Kulmala and J. Suomi, "Current status of modern analytical luminescence methods," *Analytica Chimica Acta*, vol. 500, no. 1–2, pp. 21–69, Dec. 2003.
68. A. Knight, "A review of recent trends in analytical applications of electrogenerated chemiluminescence," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 18, no. 1, pp. 47–62, Jan. 1999.
69. M.M. Richter, "Electrochemiluminescence (ECL)," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 6, pp. 3003–3036, Jun. 2004.
70. B.A. Gorman, P.S. Francis, and N.W. Barnett, "Tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(ii) chemiluminescence," *The Analyst*, vol. 131, no. 5, pp. 616–639, 2006.
71. X.-B. Yin, S. Dong, and E. Wang, "Analytical applications of the electrochemiluminescence of tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium and its derivatives," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, no. 6, pp. 432–441, Jun. 2004.
72. D.M. Hercules, "Chemiluminescence Resulting from Electrochemically Generated Species," *Science*, vol. 145, no. 3634, pp. 808–809, Aug. 1964.
73. R.A. Marcus, "On the Theory of Chemiluminescent Electron-Transfer Reactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 8, pp. 2654–2657, Oct. 1965.
74. S.W. Feldberg, "A Possible Method for Distinguishing between Triplet-Triplet Annihilation and Direct Singlet Formation in Electrogenerated Chemiluminescence<sup>1</sup>," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 70, no. 12, pp. 3928–3930, Dec. 1966.
75. S.W. Feldberg, "Theory of Controlled Potential Electrogeneration of Chemiluminescence<sup>1</sup>," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 88, no. 3, pp. 390–393, Feb. 1966.
76. L.R. Faulkner and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. IV. Magnetic field effects on the electrogenerated chemiluminescence of some anthracenes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 1, pp. 209–210, Jan. 1969.

77. N.E. Tokel, C.P. Keszthelyi, and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. X.  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tetraphenylporphine chemiluminescence," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, no. 14, pp. 4872–4877, Jul. 1972.

78. M.-M. Chang, T. Saji, and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 30. Electrochemical oxidation of oxalate ion in the presence of luminescers in acetonitrile solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 16, pp. 5399–5403, Aug. 1977.

79. I. Rubinstein and A.J. Bard, "Polymer films on electrodes. 5. Electrochemistry and chemiluminescence at Nafion-coated electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, no. 17, pp. 5007–5013, Aug. 1981.

80. H.D. Abruna and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 40. A chemiluminescent polymer based on the tris(4-vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) system," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, pp. 2641–2642, 1982.

81. H.S. White and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 41. Electrogenerated chemiluminescence and chemiluminescence of the  $\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_3^{2+}$ - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  system in acetonitrile-water solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, no. 25, pp. 6891–6895, Dec. 1982.

82. D. Ege, W.G. Becker, and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescent determination of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium ion ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) at low levels," *Analytical Chemistry*, vol. 56, pp. 2413–2417, 1984.

83. J.B. Noffsinger and N.D. Danielson, "Generation of chemiluminescence upon reaction of aliphatic amines with tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(III)," *Analytical Chemistry*, vol. 59, pp. 865–868, 1987.

84. J.K. Leland and M.J. Powell, "Electrogenerated Chemiluminescence: An Oxidative-Reduction Type ECL Reaction Sequence Using Tripropyl Amine," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 10, pp. 3127–3131, Oct. 1990.

85. G.F. Blackburn, H.P. Shah, J.H. Kenten, J. Leland, R.A. Kamin, J. Link, J. Peterman, M.J. Powell, A. Shah, and D.B. Talley, "Electrochemiluminescence detection for development of immunoassays and DNA

probe assays for clinical diagnostics,” *Clinical Chemistry*, vol. 37, no. 9, pp. 1534-1539, Sep. 1991.

86. A.J. Bard and G.M. Whitesides, “Electroluminescent Metal Chelate Labels and Means for Detection,” U.S. Patent 5221605, June 22, 1993.

87. M.M. Collinson and R.M. Wightman, “High-frequency generation of electrochemiluminescence at microelectrodes,” *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 19, pp. 2576–2582, Oct. 1993.

88. T. Horiuchi, O. Niwa, and N. Hatakenaka, “Evidence for laser action driven by electrochemiluminescence,” *Nature*, vol. 394, no. 6694, pp. 659–661, Aug. 1998.

89. Z. Ding, B.M. Quinn, S.K. Haram, L.E. Pell, B.A. Korgel, and A.J. Bard, “Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence from Silicon Nanocrystal Quantum Dots,” *Science*, vol. 296, no. 5571, pp. 1293–1297, May 2002.

90. A. Bard, “Introduction,” *Electrogenerated Chemiluminescence*, pp. 1–22, Jul. 2004.

91. A.-M. Andersson and R. H. Schmehl, “Radiative Charge Recombination and Electrochemiluminescence,” *Electron Transfer in Chemistry*, pp. 312–341.

92. Nicholas Piramal India Ltd., “Electrochemiluminescence-Improving the performance of immunossays,” *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 129–132, Jul. 1998.

93. N.R. Armstrong, R.M. Wightman, and E.M. Gross, “Light-emitting electrochemical processes,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 52, no. 1, pp. 391–422, Oct. 2001.

94. V. Balzani and A. Juris, “Photochemistry and photophysics of Ru(II) polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 211, no. 1, pp. 97–115, Jan. 2001.

95. A.J. Bard and F.-R. F. Fan, "Electrochemical Detection of Single Molecules," *Accounts of Chemical Research*, vol. 29, no. 12, pp. 572–578, Jan. 1996.
96. A.J. Bard and S.M. Park, "Exciplexes in electrogenerated chemiluminescence," *The Exciplex*, pp. 305–326, 1975.
97. R.C. Beier and L.H. Stanker, "Application of immunoassay for detection of antibiotics in foods and feed: a review," *Recent Research Developments in Agricultural & Food Chemistry*, vol. 4, pp. 59–93, 2000.
98. F. Bolletta and S. Bonafede, "Chemiluminescence and electrochemiluminescence of coordination compounds," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 58, no. 9, pp. 1229–1232, Jan. 1986.
99. J.G. Velasco, "Electroluminescence," *Electroanalysis*, vol. 3, no. 4–5, pp. 261–271, May 1991.
100. J. González-Velasco, "Electrogenerated Chemiluminescence," *Bulletin of Electrochemistry*, vol. 10, pp. 29–38, 1994.
101. G.M. Greenway, "Analytical applications of electrogenerated chemiluminescence," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 9, no. 6, pp. 200–203, Jun. 1990.
102. A. Kapturkiewicz, "Marcus Theory in the Qualitative and Quantitative Description of Electrochemiluminescence Phenomena," *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, pp. 1–60, Sep. 1997.
103. P. T. Kissinger, "Electrochemical detection in bioanalysis," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 14, no. 8–10, pp. 871–880, Jun. 1996.
104. A.W. Knight and G.M. Greenway, "Relationship between structural attributes and observed electrogenerated chemiluminescence (ECL) activity of tertiary amines as potential analytes for the tris(2,2-bipyridine)ruthenium(II) ECL reaction. A review," *The Analyst*, vol. 121, no. 11, pp. 101R–106R, 1996.
105. W.-Y. Lee, "Tris (2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrogenerated chemiluminescence in analytical science," *Mikrochimica Acta*, vol. 127, no. 1–2, pp. 19–39, Mar. 1997.

106. W. Miao, "Electrogenerated Chemiluminescence," *Handbook of Electrochemistry*, pp. 541–590, 2007.
107. A. Nabi, M. Yaqoob, and M. Anwar, "Chemiluminescence and bioluminescence monitoring-A flow-injection approach," *Laboratory Robotics and Automation*, vol. 11, pp. 91–96, 1999.
108. T.A. Nieman, "Chemi-luminescence detection in flowing streams - Immobilized and solid-state reagents," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 93, no. 3, pp. 501–502., May 1988.
109. T.A. Nieman, "The Peroxyoxalate Chemiluminescence Reaction," *Chemiluminescence and photochemical reaction detection in chromatography*, pp. 99–123, 1989.
110. S.-M. Park and D.A. Tryk, "Excited state intermediates probed by electrogenerated chemiluminescence," *Reviews of Chemical Intermediates*, vol. 4, no. 1–4, pp. 43–79, May 1981.
111. M.M. Richter, "Electrochemiluminescence (ECL)," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 6, pp. 3003–3036, Jun. 2004.
112. X.-H.N. Xu and Y.Zu, "Electrochemiluminescence Detection in Bioanalysis," *New Frontiers in Ultrasensitive Bioanalysis*, pp. 235–267, 2007.
113. Y. Du and E. Wang, "Capillary electrophoresis and microchip capillary electrophoresis with electrochemical and electrochemiluminescence detection," *Journal of Separation Science*, vol. 30, no. 6, pp. 875–890, Apr. 2007.
114. J. Kankare and S. Kulmala, "Chemiluminescence | Electrogenerated," *Encyclopedia of Analytical Science*, pp. 528–534, 2005.
115. X.-B. Yin and E. Wang, "Capillary electrophoresis coupling with electrochemiluminescence detection: a review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 533, no. 2, pp. 113–120, Mar. 2005.
- 116 R. Pyati and M.M. Richter, "ECL—Electrochemical luminescence," *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, vol. 103, pp. 12–78, 2007.

117. J.W. Verhoeven, "Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, no. 12, pp. 2223-2286, Jan. 1996.

118. K. Bernhardt and H.-W. Trissl, "Theories for kinetics and yields of fluorescence and photochemistry: how, if at all, can different models of antenna organization be distinguished experimentally?," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, vol. 1409, no. 3, pp. 125-142, Jan. 1999.

119. A. Weller and K. Zachariasse, "Chemiluminescence from Radical Ion Recombination VII. Hetero-Excimer Chemiluminescence Yields," *Chemiluminescence and Bioluminescence*, pp. 181-191, 1973.

120. R. Bezman and L.R. Faulkner, "Mechanisms of chemiluminescent electron-transfer reactions. IV. Absolute measurements of 9,10-diphenylanthracene luminescence in N,N-dimethylformamide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, no. 18, pp. 6317-6323, Sep. 1972.

121. R.S. Glass and L.R. Faulkner, "Electrogenerated chemiluminescence from the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) system. An example of S-route behavior," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, pp. 1160-1165, 1981.

122. J.B. Noffsinger and N.D. Danielson, "Generation of chemiluminescence upon reaction of aliphatic amines with tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(III)," *Analytical Chemistry*, vol. 59, pp. 865-868, 1987.

123. J.K. Leland and M.J. Powell, "Electrogenerated chemiluminescence: an oxidative-reduction type ECL reaction sequence using tripropyl amine," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 10, pp. 3127-3131, Oct. 1990.

124. J.-P. Choi and W. Miao, "Coreactants," *Electrogenerated Chemiluminescence*, pp. 213-271, Jul. 2004.

125. W. Miao, J.-P. Choi, and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence 69: the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II),  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+})$  / tri-n-propylamine (TPrA) system revisited. A new route involving TPrA<sup>+</sup> cation radicals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 48, pp. 14478-14485, Dec. 2002.

126. R.M. Wightman, S.P. Forry, R. Maus, D. Badocco, and P. Pastore, "Rate-Determining Step in the Electrogenerated Chemiluminescence from Tertiary Amines with Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 50, pp. 19119–19125, Dec. 2004.

127. P. Pastore, D. Badocco, and F. Zanon, "Influence of nature, concentration and pH of buffer acid–base system on rate determining step of the electrochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  with tertiary aliphatic amines," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5394–5401, Jul. 2006.

128. T. Ala-Kleme, S. Kulmala, and Q. Jiang, "Generation of free radicals and electrochemiluminescence from simple aromatic molecules in aqueous solutions," *Luminescence*, vol. 21, no. 2, pp. 118–125, 2006.

129. S. Piazza, A. Splendore, A. DiPaola, C. Sunseri, and F. DiQuarto, "Cathodic Photoemission Processes at the Al-Electrolyte Interface in the Initial Stages of Passive Film Formation," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 11, pp. 3146–3152, Nov. 1993.

130. Y.-E. Sung, F. Gaillard, and A.J. Bard, "Demonstration of Electrochemical Generation of Solution-Phase Hot Electrons at Oxide-Covered Tantalum Electrodes by Direct Electrogenerated Chemiluminescence," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 49, pp. 9797–9805, Dec. 1998.

131. S. Kulmala, J. Kankare, and K. Haapakka, "Electrogenerated luminescence of terbium(III) in aqueous solutions," *Analytica Chimica Acta*, vol. 252, no. 1–2, pp. 65–76, Nov. 1991.

132. K. Haapakka, J. Kankare, and S. Kulmala, "Cathodic europium(III) electroluminescence at an oxide-coated aluminum electrode," *Analytica Chimica Acta*, vol. 209, pp. 165–174, 1988.

133. J. Kankare, K. Fäldén, S. Kulmala, and K. Haapakka, "Cathodically induced time-resolved lanthanide(III) electroluminescence at stationary aluminium disc electrodes," *Analytica Chimica Acta*, vol. 256, no. 1, pp. 17–28, Jan. 1992.

134. J. Kankare, K. Haapakka, S. Kulmala, V. Nöntö, J. Eskola, and H. Takalo, "Immunoassay by time-resolved electrogenerated luminescence," *Analytica Chimica Acta*, vol. 266, no. 2, pp. 205–212, Sep. 1992.

135. A. Kapturkiewicz, "Marcus Theory in the Qualitative and Quantitative Description of Electrochemiluminescence Phenomena," *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, pp. 1–60, Sep. 1997.

136. A. Kapturkiewicz, "Electron Transfer and Spin Up-Conversion Processes," *Electrogenerated Chemiluminescence*, pp. 163–211, Jul. 2004.

137. S. Kulmala and J. Suomi, "Current status of modern analytical luminescence methods," *Analytica Chimica Acta*, vol. 500, no. 1–2, pp. 21–69, Dec. 2003.

138.R. A. Agbaria, P.B. Oldham, M. McCarroll, L.B. McGown, and I.M. Warner, "Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 16, pp. 3952–3962, Aug. 2002.

139. P.B. Oldham, M.E. McCarroll, L.B. McGown, and I.M. Warner, "Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 12, pp. 197–210, Jun. 2000.

140. A.M. Powe, K.A. Fletcher, N.N. St. Luce, M. Lowry, S. Neal, M.E. McCarroll, P.B. Oldham, L.B. McGown, and I.M. Warner, "Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 16, pp. 4614–4634, Aug. 2004.

141. R.J. Aitken, M.A. Baker, and M. O'Bryan, "Andrology Lab Corner: Shedding Light on Chemiluminescence: The Application of Chemiluminescence in Diagnostic Andrology," *Journal of Andrology*, vol. 25, no. 4, pp. 455–465, Jul. 2004.

142. J. Arnhold, "Application of chemiluminescence methods in the investigation of redox regulation in cells," *Chemiluminescence at the Turn of the Millennium*, pp. 85–94, 2001.



143. N.I. Butkovskaya and D.W. Setser, "Infrared chemiluminescence from water-forming reactions: Characterization of dynamics and mechanisms," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 22, no. 1, pp. 1–72, Jan. 2003.
144. R. Créton and L.F. Jaffe, "Chemiluminescence Microscopy as a Tool in Biomedical Research," *BioTechniques*, vol. 31, no. 5, pp. 1098–1105, Nov. 2001.
145. E.N. Harvey, *Bioluminescence*. New York, USA: Academic Press, 1952.
146. F. Ivey, *Electroluminescence and Related Effects*. New York, USA: Academic Press, 1963.
147. Г.М. Авакян и Ц.М. Авакян, "Радиохемилюминесценция в атмосфере азота," *Биологический журнал Армении*, т. 25, С. 9–13, 1972.
148. Т.М. Avakyan and L.G. Stepanyan, "The nature of radiochemoluminescence," *Biofizika*, vol. 17, pp. 712–715, 1972.
149. F. Bistolfi, "Red radioluminescence and radiochemiluminescence: premises for a photodynamic tumour therapy with X-rays and haematoporphyrin derivatives. A working hypothesis," *Panminerva Medica*, vol. 42, pp. 69–75, 2000.
150. K. Papadopoulos, J. Lignos, M. Stamatakis, D. Dimotikali, and J. Nikokavouras, "Radiochemiluminescence of acridones and alkyl acridities," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 115, no. 2, pp. 137–142, May 1998.
151. K. Papadopoulos, T. Triantis, D. Dimotikali, and J. Nikokavouras, "Radiochemiluminescence of carboxyquinolines," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 131, no. 1–3, pp. 55–60, Feb. 2000.
152. M. Håkansson, Q. Jiang, A.-M. Spehar, J. Suomi, and S. Kulmala, "Extrinsic lyoluminescence of aluminum induced by lanthanide chelates in alkaline aqueous solution," *Journal of Luminescence*, vol. 118, no. 2, pp. 272–282, Jun. 2006.
153. C.D. Kalkar, "Lyoluminescence from gamma-irradiated NaCl," *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 729–738, Jan. 1989.

154. V.H. Arakeri, "Sonoluminescence and bubble fusion," *Current Science*, vol.85, pp. 911–916, 2003.
155. M. Ashokkumar and F. Grieser, "Single Bubble Sonoluminescence—A Chemist's Overview," *ChemPhysChem.*, vol. 5, pp. 439–448, 2004.
156. B.P. Barber, R.A. Hiller, R. Löfstedt, S.J. Putterman, and K.R. Weninger, "Defining the unknowns of sonoluminescence," *Physics Reports*, vol. 281, no. 2, pp. 65–143, Mar. 1997.
157. M.P. Brenner, S. Hilgenfeldt, and D. Lohse, "Single-bubble sonoluminescence," *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, no. 2, pp. 425–484, May 2002.
158. J.D. Cheeke, "Review/Synthèse. Single-bubble sonoluminescence: &quot;bubble, bubble toil and trouble," *Canadian Journal of Physics*, vol. 75, no. 2, pp. 77–98, 1997.
159. "Roche - Doing now what patients need next." F. Hoffmann-La Roche Ltd. <https://www.roche.com> (accessed Feb. 1, 2020).
160. R. Wilson, C. Clavering, and A. Hutchinson, "Electrochemiluminescence Enzyme Immunoassays for TNT and Pentaerythritol Tetranitrate," *Analytical Chemistry*, vol. 75, no. 16, pp. 4244–4249, Aug. 2003.
161. "Meso Scale Discovery." MESO SCALE DIAGNOSTICS, LLC. <https://www.mesoscale.com> (accessed Feb. 1, 2020).
162. V. Vojíš, "Chemilumineszenz um die Quecksilbertropfelektrode," *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 19, no. 5, pp. 868–872, 1954.
163. A. Dorabialska, J. Kroh and I. Adolfowna, "Potentiometric investigations of the luminol chemiluminescence," *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej*, vol. 9, pp. 3–15, 1955.
164. T. Kuwana, B. Epstein, and E.T. Seo, "Electrochemical generation of solution luminescence," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 67, no. 10, pp. 2243–2244, Oct. 1963.

165. A. Wróblewska, O.V. Reshetnyak, E.P. Koval'chuk, R.I. Pasichnyuk, and J. Błażejowski, "Origin and features of the electrochemiluminescence of luminol – Experimental and theoretical investigations," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 580, no. 1, pp. 41–49, Jun. 2005.

166. M.-J. Shi and H. Cui, "Electrochemiluminescence of luminol in dimethyl sulfoxide at a polycrystalline gold electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1390–1397, Nov. 2006.

167. L. Zhang, J. Zhou, Y. Hao, P. He, and Y. Fang, "Determination of  $\text{Co}^{2+}$  based on the cobalt(II)-catalyzed electrochemiluminescence of luminol in acidic solution," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 16–17, pp. 3414–3419, May 2005.

168. Y.-P. Dong, H. Cui, and Y. Xu, "Comparative Studies on Electrogenated Chemiluminescence of Luminol on Gold Nanoparticle Modified Electrodes," *Langmuir*, vol. 23, no. 2, pp. 523–529, Jan. 2007.

169. H. Cui and Y.-P. Dong, "Multichannel electrogenerated chemiluminescence of lucigenin in neutral and alkaline aqueous solutions on a gold nanoparticle self-assembled gold electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 595, no. 1, pp. 37–46, Sep. 2006.

170. H. Cui, Y. Xu, and Z.-F. Zhang, "Multichannel Electrochemiluminescence of Luminol in Neutral and Alkaline Aqueous Solutions on a Gold Nanoparticle Self-Assembled Electrode," *Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 14, pp. 4002–4010, Jul. 2004.

171. H. Cui, Z.-F. Zhang, G.-Z. Zou, and X.-Q. Lin, "Potential-dependent electrochemiluminescence of luminol in alkaline solution at a gold electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 566, no. 2, pp. 305–313, May 2004.

172. H. Cui, G.-Z. Zou, and X.-Q. Lin, "Electrochemiluminescence of Luminol in Alkaline Solution at a Paraffin-Impregnated Graphite Electrode," *Analytical Chemistry*, vol. 75, no. 2, pp. 324–331, Jan. 2003.

173. K.E. Haapakka and J.J. Kankare, "The mechanism of the electrogenerated chemiluminescence of luminol in aqueous alkaline solution," *Analytica Chimica Acta*, vol. 138, pp. 263–275, Jun. 1982.

174. C.-M. Wang and H. Cui, "Electrogenerated chemiluminescence of luminol in neutral and alkaline aqueous solutions on a silver nanoparticle self-assembled gold electrode," *Luminescence*, vol. 22, no. 1, pp. 35–45, Jan. 2007.

175. T. Kuwana, B. Epstein, and E.T. Seo, "Electrochemical generation of solution luminescence," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 67, no. 10, pp. 2243–2244, Oct. 1963.

176. B. Epstein and T. Kuwana, "Electrochemical generation of solution luminescence-III.: effect of oxygen on quantum yield and kinetics of luminol," *Photochemistry and Photobiology*, vol. 6, no. 9, pp. 605–611, Sep. 1967.

177. P. Pastore, G. Favaro, A. Gallina, and R. Antiochia, "Kinetic considerations on the electrogenerated luminescence of luminol at platinum electrode in the presence of hydrogen peroxide and oxygen," *Annali di Chimica*, vol. 92, pp. 271–280, 2002.

178. S. Sakura, "Electrochemiluminescence of hydrogen peroxide-luminol at a carbon electrode," *Analytica Chimica Acta*, vol. 262, no. 1, pp. 49–57, Jun. 1992.

179. Y. Xiao, V. Pavlov, T. Niazov, A. Dishon, M. Kotler, and I. Willner, "Catalytic Beacons for the Detection of DNA and Telomerase Activity," *NATO Security through Science Series*, pp. 199–205.

180. J.E. Vitt, D.C. Johnson, and R.C. Engstrom, "The Effect of Electrode Material on the Electrogenerated Chemiluminescence of Luminol," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 138, no. 6, pp. 1637–1643, Jun. 1991.

181. Y.-P. Dong, H. Cui, and C.-M. Wang, "Electrogenerated Chemiluminescence of Luminol on a Gold-Nanorod-Modified Gold Electrode," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 37, pp. 18408–18414, Sep. 2006.

182. J. Chen, Z. Lin, and G. Chen, "An electrochemiluminescent sensor for glucose employing a modified carbon nanotube paste electrode," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 388, no. 2, pp. 399–407, Mar. 2007.

183. H.-X. Yu, H. Cui, and J.-Z. Guo, "Multi-channel electrochemiluminescence of luminol at a copper electrode," *Luminescence*, vol. 19, no. 4, pp. 212–221, Jul. 2004.

184. H.-X. Yu and H. Cui, "Comparative studies on the electrochemiluminescence of the luminol system at a copper electrode and a gold electrode under different transient-state electrochemical techniques," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 580, no. 1, pp. 1–8, Jun. 2005.

185. R. Wilson, H. Akhavan-Tafii, R. DeSilva, and A.P. Schaap, "Comparison Between Acridan Ester, Luminol, and Ruthenium Chelate Electrochemiluminescence," *Electroanalysis*, vol. 13, pp. 1083–1092, 2001.

186. B. Leca and L. J. Blum, "Luminol electrochemiluminescence with screen-printed electrodes for low-cost disposable oxidase-based optical sensors," *The Analyst*, vol. 125, no. 5, pp. 789–791, 2000.

187. B. D. Leca, A. M. Verdier, and L. J. Blum, "Screen-printed electrodes as disposable or reusable optical devices for luminol electrochemiluminescence," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 74, no. 1–3, pp. 190–193, Apr. 2001.

188. H. Cui, W. Wang, C.-F. Duan, Y.-P. Dong, and J.-Z. Guo, "Synthesis, Characterization, and Electrochemiluminescence of Luminol-Reduced Gold Nanoparticles and Their Application in a Hydrogen Peroxide Sensor," *Chemistry - A European Journal*, vol. 13, no. 24, pp. 6975–6984, Aug. 2007.

189. K.-J. Qian, L. Zhang, M.-L. Yang, P.-G. He, and Y.-Z. Fang, "Preparation of luminol-doped nanoparticle and its application in DNA hybridization analysis," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 7, pp. 702–707, Aug. 2010.

190. L. Zhang and X. Zheng, "A novel electrogenerated chemiluminescence sensor for pyrogallol with core-shell luminol-doped silica nanoparticles modified electrode by the self-assembled technique," *Analytica Chimica Acta*, vol. 570, no. 2, pp. 207–213, Jun. 2006.

191. L.-L. Zhang, X.-W. Zheng, and Z.-H. Guo, "A Novel Electrogenerated Chemiluminescence Reaction Scheme Using Core-Shell Luminol-Based SiO<sub>2</sub> Nanoparticles as a Regulator and Its Analytical Application," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 3, pp. 351–355, Mar. 2007.

192. C. S. Ouyang and C. M. Wang, "Clay-Enhanced Electrochemiluminescence and Its Application in the Detection of Glucose," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 8, pp. 2654–2659, Aug. 1998.

193. C. Sheng Ouyang and C. Mou Wang, "Electrochemical characterization of the clay-enhanced luminol ECL reaction," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 474, no. 1, pp. 82–88, Sep. 1999.

194. Y. Sato, S. Yabuki, and F. Mizutani, "Electrochemiluminescence of Luminol Generated at Self-Assembled Monolayer of Ferrocenylalkanethiol on Gold Electrode," *Chemistry Letters*, vol. 29, no. 11, pp. 1330–1331, Nov. 2000.

195. Y. Sato, D. Kato, S. Iijima, M. Fumio, and O. Niwa, "Electrochemical Chemiluminescence Responses on Gold Electrodes Modified with Ferrocenylundecanethiol Monolayer and Poly(divinylferrocene) Film," *Electrochemistry*, vol. 74, no. 2, pp. 202–204, 2006.

196. P. Pittet, G.-N. Lu, J.-M. Galvan, R. Ferrigno, L. J. Blum, and B. Leca-Bouvier, "PCB-based integration of electrochemiluminescence detection for microfluidic systems," *The Analyst*, vol. 132, no. 5, p. 409, 2007.

197. S. Stagni, A. Palazzi, S. Zacchini, B. Ballarin, C. Bruno, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Monari, M. Carano, and A. J. Bard, "A New Family of Ruthenium(II) Polypyridine Complexes Bearing 5-Aryltetrazolate Ligands as Systems for Electrochemiluminescent Devices," *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 2, pp. 695–709, Jan. 2006.

198. J.D. Luttmer and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 38. Emission intensity-time transients in the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) system," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, pp. 1155–1159, 1981.

199. W.L. Wallace and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 35. Temperature dependence of the ECL efficiency of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in acetonitrile and evidence for very high excited state yields from electron transfer reactions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 83, pp. 1350–1357, 1979.

200. S. Zanarini, A. J. Bard, M. Marcaccio, A. Palazzi, F. Paolucci, and S. Stagni, "Ruthenium(II) Complexes Containing Tetrazolate Group:

Electrochemiluminescence in Solution and Solid State,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 45, pp. 22551–22556, Nov. 2006.

201. M. Li, J. Liu, C. Zhao, and L. Sun, “Aryl-diamide bridged binuclear ruthenium (II) tris(bipyridine) complexes: Synthesis, photophysical, electrochemical and electrochemiluminescence properties,” *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 691, no. 20, pp. 4189–4195, Oct. 2006.

202. S. C. Brooks, D. J. Vinyard, and M. M. Richter, “Electrogenerated chemiluminescence of (bis-bipyridyl)ruthenium(II) acetylacetonate complexes,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 359, no. 14, pp. 4635–4638, Nov. 2006.

203. D.N. Lee, H.J. Park, D.H. Kim, S.W. Lee, S.J. Park, B.H. Kim, and W.Y. Lee, “Synthesis of Novel Ruthenium(II) Complexes Containing 2,2'-Bipyridyl and 2-(2-Pyridyl) benzimidazole Ligands and Their Electrochemiluminescent Characteristics,” *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 23, pp. 13–14, 2002.

204. S.J. Park, D.H. Kim, D.H. Kim, S.J. Park, B.H. Kim, and W.Y. Lee, “Characterization of Electrochemiluminescent Ruthenium(II) Complexes Containing 2,2'-Bipyridyl and Related Ligands,” *Analytical Sciences*, vol. 17, pp. a93–a96, 2001.

205. B. H. Kim, D. N. Lee, H. J. Park, J. H. Min, Y. M. Jun, S. J. Park, and W.-Y. Lee, “Synthesis and characterization of electrochemiluminescent ruthenium(II) complexes containing o-phenanthroline and various  $\alpha$ -diimine ligands,” *Talanta*, vol. 62, no. 3, pp. 595–602, Feb. 2004.

206. M. Zhou and J. Roovers, “Dendritic Supramolecular Assembly with Multiple Ru(II) Tris(bipyridine) Units at the Periphery: Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Study,” *Macromolecules*, vol. 34, no. 2, pp. 244–252, Dec. 2000.

207. D.N. Lee, J.K. Kim, H.S. Park, Y.M. Jun, R.Y. Hwang, W.-Y. Lee, and B.H. Kim, “Polyamidoamine dendrimers functionalized with electrochemiluminescent polypyridyl Ru(II) complexes,” *Synthetic Metals*, vol. 150, no. 1, pp. 93–100, Apr. 2005.

208. D.N. Lee, H.S. Park, E.H. Kim, Y.M. Jun, J.Y. Lee, W.Y. Lee, and B.H. Kim, "Synthesis of Novel Electrochemiluminescent Polyamine Dendrimers Functionalized with Polypyridyl Ru(II) Complexes and Their Electrochemical Properties," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 27, pp. 99–105, 2006.

209. M. Zhou, G. P. Robertson, and J. Roovers, "Comparative Study of Ruthenium(II) Tris(bipyridine) Derivatives for Electrochemiluminescence Application," *Inorganic Chemistry*, vol. 44, pp. 8317–8325, Nov. 2005.

210. I.-S. Shin, J. I. Kim, T.-H. Kwon, J.-I. Hong, J.-K. Lee, and H. Kim, "Efficient Electrogenerated Chemiluminescence from Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Substituted 2-Phenylquinoline Ligands," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 5, pp. 2280–2286, Feb. 2007.

211. A. Kapturkiewicz, J. Nowacki, and P. Borowicz, "Electrochemiluminescence studies of the cyclometalated iridium(III) L<sub>2</sub>Ir(acetylacetonate) complexes," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 16–17, pp. 3395–3400, May 2005.

212. G.B. Sigal, E. Glezer, J. Leland, J. Wohlstadter, and J. Debad, "Clinical and Biological Applications of ECL," *Electrogenerated Chemiluminescence*, pp. 359–396, Jul. 2004.

213. P. Wang and G. Zhu, "Synthesis and characterization of two novel [Ru(bpy)<sub>2</sub>(phen)]<sup>2+</sup>-based electrochemiluminescent labels," *Luminescence*, vol. 15, pp. 261–265, 2000.

214. J. I. Kim, I.-S. Shin, H. Kim, and J.-K. Lee, "Efficient Electrogenerated Chemiluminescence from Cyclometalated Iridium(III) Complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 6, pp. 1614–1615, Feb. 2005.

215. A. Kapturkiewicz and G. Angulo, "Extremely efficient electrochemiluminescence systems based on tris(2-phenylpyridine)iridium(III)," *Dalton Transactions*, no. 20, p. 3907, 2003.

216. A. Kapturkiewicz, J. Nowacki, and P. Borowicz, "Cyclometallated Iridium(III) Complexes with 2-Phenylbenzimidazole Derivatives – Spectroscopic,



Electrochemical and Electrochemiluminescence Studies,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 220, no. 4\_2006, pp. 525–542, Apr. 2006.

217. W. Miao, “Electrogenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 7, pp. 2506–2553, Jul. 2008.

218. A. Kapturkiewicz, T.-M. Chen, I.R. Laskar, and J. Nowacki, “Electrochemiluminescence studies of the cyclometalated iridium(III) complexes with substituted 2-phenylbenzothiazole ligands,” *Electrochemistry Communications*, vol. 6, no. 8, pp. 827–831, Aug. 2004.

219. B.D. Muegge and M.M. Richter, “Electrogenerated chemiluminescence from polymer-bound ortho-metallated iridium(III) systems,” *Luminescence*, vol. 20, no. 2, pp. 76–80, 2005.

220. S.K. Dutta and M. W. Perkovic, “Lead as Its Own Luminescent Sensor,” *Inorganic Chemistry*, vol. 41, no. 26, pp. 6938–6940, Dec. 2002.

221. P. Singh and M.M. Richter, “Electrogenerated chemiluminescence of Pb(II)-bromide complexes,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 357, no. 5, pp. 1589–1592, Mar. 2004.

222. R.Y. Lai and A.J. Bard, “Electrogenerated Chemiluminescence 71. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenerated Chemiluminescent Properties of Selected Dipyrromethene–BF<sub>2</sub> Dyes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 21, pp. 5036–5042, Apr. 2003.

223. H. Röhr, C. Trieflinger, K. Rurack, and J. Daub, “Proton- and Redox-Controlled Switching of Photo- and Electrochemiluminescence in Thiophenyl-Substituted Boron-Dipyrromethene Dyes,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 12, no. 3, pp. 689–700, Jan. 2006.

224. C. Trieflinger, H. Röhr, K. Rurack, and J. Daub, “Multiple Switching and Photogated Electrochemiluminescence Expressed by a Dihydroazulene/Boron Dipyrromethene Dyad,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 42, pp. 6943–6947, Oct. 2005.

225. A. Elangovan, T.-Y. Chen, C.-Y. Chen, and T.-I. Ho, "First synthesis and electrogenerated chemiluminescence of novel p-substituted phenyl-2-quinolinylethyne," *Chemical Communications.*, vol. 17, pp. 2146–2147, 2003.

226. A. Elangovan, S.-W. Yang, J.-H. Lin, K.-M. Kao, and T.-I. Ho, "Synthesis and electrogenerated chemiluminescence of donor-substituted phenylquinolinylethyne and phenylisoquinolinylethyne: effect of positional isomerism," *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 2, no. 11, pp. 1597–1602, 2004.

227. A. Kapturkiewicz, "Electrochemical generation of excited TICT states," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 302, no. 1–2, pp. 131–144, Mar. 1991.

228. A. Elangovan, J.-H. Lin, S.-W. Yang, H.-Y. Hsu, and T.-I. Ho, "Synthesis and Electrogenerated Chemiluminescence of Donor-Substituted Phenylethynylcoumarins," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 69, no. 23, pp. 8086–8092, Nov. 2004.

229. A. Elangovan, K.-M. Kao, S.-W. Yang, Y.-L. Chen, T.-I. Ho, and Y. O. Su, "Synthesis, Electronic Properties, and Electrochemiluminescence of Donor-Substituted Phenylethynylanthronitriles," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 70, no. 11, pp. 4460–4469, May 2005.

230. A. Elangovan, H.-H. Chiu, S.-W. Yang, and T.-I. Ho, "Arylethynylacridines: electrochemiluminescence and photophysical properties," *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 2, no. 21, p. 3113, 2004.

231. T.-I. Ho, A. Elangovan, H.-Y. Hsu, and S.-W. Yang, "Highly Fluorescent N,N-Dimethylaminophenylethynylarenes: Synthesis, Photophysical Properties, and Electrochemiluminescence," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 18, pp. 8626–8633, May 2005.

232. C.-Y. Chen, J.-H. Ho, S.-L. Wang, and T.-I. Ho, "Excimer and intramolecular charge transfer chemiluminescence from electrogenerated ion radicals of donor–acceptor stilbenoids," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 2, no. 11, pp. 1232–1236, 2003.

233. X. Jiang, X. Yang, C. Zhao, K. Jin, and L. Sun, "Electrogenerated Chemiluminescence of a Series of Donor–Acceptor Molecules and X-ray Crystallographic Evidence for the Reaction Mechanisms," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 26, pp. 9595–9602, Jul. 2007.

234. M. M. Sartin, A. J. Boydston, B. L. Pagenkopf, and A. J. Bard, "Electrochemistry, Spectroscopy, and Electrogenerated Chemiluminescence of Silole-Based Chromophores," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 31, pp. 10163–10170, Aug. 2006.

235. W. Cao, X. Zhang, and A. J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 75. Electrochemistry and ECL of 9,10-bis(2-naphthyl)anthracene," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 566, no. 2, pp. 409–413, May 2004.

236. R. Y. Lai, J. J. Fleming, B. L. Merner, R. J. Vermeij, G. J. Bodwell, and A. J. Bard, "Electrogenerated Chemiluminescence. 74. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenerated Chemiluminescent Studies of Selected Nonplanar Pyrenophanes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 3, pp. 376–383, Jan. 2004.

237. F. Mirkhalaf and R. Wilson, "Chemiluminescence of Electrochemically Oxidized 9-(Phenylthiophosphoryloxymethylidene)-10-methylacridan Derivatives," *Electroanalysis*, vol. 17, no. 19, pp. 1761–1769, Oct. 2005.

238. S. Zheng and J. Shi, "Novel Blue-Light-Emitting Polymers Containing Dinaphthylanthracene Moiety," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 12, pp. 4405–4407, Dec. 2001.

239. Y. Q. Li, M. K. Fung, Z. Xie, S.-T. Lee, L.-S. Hung, and J. Shi, "An Efficient Pure Blue Organic Light-Emitting Device with Low Driving Voltages," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 1317–1321, 2002.

240. X. H. Zhang, M. W. Liu, O. Y. Wong, C. S. Lee, H. L. Kwong, S. T. Lee, and S. K. Wu, "Blue and white organic electroluminescent devices based on 9,10-bis(2'-naphthyl)anthracene," *Chemical Physics Letters*, vol. 369, no. 3–4, pp. 478–482, Feb. 2003.

241. D.J. Rosado, W. Miao, Q. Sun, and Y. Deng, "Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of All-trans Conjugated Polymer Poly[distyrylbenzene-b-(ethylene Oxide)]s," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 32, pp. 15719–15723, Aug. 2006.

242. A.J. Bard, Z. Ding, and N. Myung, "Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of Semiconductor Nanocrystals in Solutions and in Films," in *Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles. Structure and Bonding*, X. Peng, D.M. Mingos, Eds., Berlin, Germany: Springer, 2005, pp. 1-57.

243. N. Myung, Y. Bae, and A.J. Bard, "Effect of Surface Passivation on the Electrogenerated Chemiluminescence of CdSe/ZnSe Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1053–1055, 2003.

244. N. Myung, X. Lu, K.P. Johnston, and A.J. Bard, "Electrogenerated Chemiluminescence of Ge Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 183–185, Jan. 2004.

245. S.K. Haram, B.M. Quinn, and A.J. Bard, "Electrochemistry of CdS Nanoparticles: A Correlation between Optical and Electrochemical Band Gaps," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 36, pp. 8860–8861, Aug. 2001.

246. T. Ren, J.-Z. Xu, Y.-F. Tu, S. Xu, and J.-J. Zhu, "Electrogenerated chemiluminescence of CdS spherical assemblies," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, no. 1, pp. 5–9, Jan. 2005.

247. G.-F. Jie, B. Liu, J.-J. Miao, and J.-J. Zhu, "Electrogenerated chemiluminescence from CdS nanotubes and its sensing application in aqueous solution," *Talanta*, vol. 71, no. 4, pp. 1476–1480, Mar. 2007.

248. N. Myung, Z. Ding, and A.J. Bard, "Electrogenerated Chemiluminescence of CdSe Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 2, no. 11, pp. 1315-1319, Oct. 2002.

249. J. Zhou, J. Zhu, and Z. Ding, "Electrogenerated Chemiluminescence from Single Cadmium Selenide Nanocrystals," *Proceedings of The Electrochemical Society*, vol. 2005, pp. 129–137, 2005.

250. Y. Bae, N. Myung, and A.J. Bard, "Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of CdTe Nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 1153–1161, Jun. 2004.

251. C. Ge, M. Xu, J. Liu, J. Lei, and H. Ju, "Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor," *Chemical Communications*, no. 4, pp. 450–452, 2008.

252. B. Zhou, B. Liu, L.-P. Jiang, and J.-J. Zhu, "Ultrasonic-assisted size-controllable synthesis of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoflakes with electrogenerated chemiluminescence," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 229–234, Feb. 2007.

253. L. Shen, X. Cui, H. Qi, and C. Zhang, "Electrogenerated Chemiluminescence of ZnS Nanoparticles in Alkaline Aqueous Solution," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 23, pp. 8172–8175, Jun. 2007.

254. K. Ushida, Y. Yoshida, T. Kozawa, S. Tagawa, and A. Kira, "Evidence of Oxidation of Aromatic Hydrocarbons by Chloromethyl Radicals: Reinvestigation of Intersolute Hole Transfer Using Pulse Radiolysis," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 24, pp. 4680–4689, Jun. 1999.

255. Y. Bae, D.C. Lee, E.V. Rhogojina, D.C. Jurbergs, B.A. Korgel, and A.J. Bard, "Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of films of silicon nanoparticles in aqueous solution," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3791–3797, Jul. 2006.

256. B.L. Wehrenberg and P. Guyot-Sionnest, "Electron and Hole Injection in PbSe Quantum Dot Films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 26, pp. 7806–7807, Jul. 2003.

257. C. Wang, M. Shim, and P. Guyot-Sionnest, "Electrochromic semiconductor nanocrystal films," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 1, pp. 4–6, Jan. 2002.

258. S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulović, “Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices,” *Nature*, vol. 420, no. 6917, pp. 800–803, Dec. 2002.

259. R. A. M. Hikmet, D. V. Talapin, and H. Weller, “Study of conduction mechanism and electroluminescence in CdSe/ZnS quantum dot composites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 6, pp. 3509–3514, Mar. 2003.

260. S.K.Poznyak, D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, and H. Weller, “Quantum Dot Chemiluminescence,” *Nano Letters*, vol. 4, pp. 693–698, 2004.

261. I. Rubinstein and A.J. Bard, “Polymer films on electrodes. 4. Nafion-coated electrodes and electrogenerated chemiluminescence of surface-attached  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, pp. 6641–6642, 1980.

262. I. Rubinstein and A.J. Bard, “Polymer films on electrodes. 5. Electrochemistry and chemiluminescence at Nafion-coated electrodes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, pp. 5007–5013, 1981.

263. X. Zhan and A.J. Bard, “Electrogenerated chemiluminescent emission from an organized (L-B) monolayer of a  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -based surfactant on semiconductor and metal electrodes,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, pp. 5566–5569, 1988.

264. C.J. Miller, P. McCord, and A.J. Bard, “Study of Langmuir monolayers of ruthenium complexes and their aggregation by electrogenerated chemiluminescence,” *Langmuir*, vol. 7, pp. 2781–2787, 1991.

265. Y.S. Obeng and A.J. Bard, “Electrogenerated chemiluminescence. 53. Electrochemistry and emission from adsorbed monolayers of a tris(bipyridyl)ruthenium(II)-based surfactant on gold and tin oxide electrodes,” *Langmuir*, vol. 7, no. 1, pp. 195–201, Jan. 1991.

266. Y. Tao, Z.-J. Lin, X.-M. Chen, X. Chen, and X.-R. Wang, “Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrochemiluminescence sensor based on carbon nanotube/organically modified silicate films,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 594, no. 2, pp. 169–174, Jul. 2007.

267. G.M. Greenway, A. Greenwood, P. Watts, and C. Wiles, "Solid-supported chemiluminescence and electrogenerated chemiluminescence based on a tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) derivative," *Chemical Communications*, no. 1, pp. 85–87, 2006.

268. Y. Zhuang and H. Ju., "Study on Electrochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  Immobilized in a Titania Sol-Gel Membrane," *Electroanalysis*, vol. 16, pp. 1401-1405, 2004.

269. H. N. Choi, S.-H. Cho, Y.-J. Park, D. W. Lee, and W.-Y. Lee, "Sol-gel-immobilized Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrogenerated chemiluminescence sensor for high-performance liquid chromatography," *Analytica Chimica Acta*, vol. 541, no. 1–2, pp. 47–54, Jun. 2005.

270. L. Zhang, Z. Xu, and S. Dong, "Electrogenerated chemiluminescence biosensor based on  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and dehydrogenase immobilized in sol-gel/chitosan/poly(sodium 4-styrene sulfonate) composite material," *Analytica Chimica Acta*, vol. 575, no. 1, pp. 52–56, Aug. 2006.

271. J.-K. Lee, S.-H. Lee, M. Kim, H. Kim, D.-H. Kim, and W.-Y. Lee, "Organosilicate thin film containing  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  for an electrogenerated chemiluminescence (ECL) sensor," *Chemical Communications*, vol. 13, pp. 1602-1603, 2003.

272. S.-N. Ding, J.-J. Xu, W.-J. Zhang, and H.-Y. Chen, "Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Zirconia-Nafion composite modified electrode applied as solid-state electrochemiluminescence detector on electrophoretic microchip for detection of pharmaceuticals of tramadol, lidocaine and ofloxacin," *Talanta*, vol. 70, pp. 572–577, 2006.

273. S.-N. Ding, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, "Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-zirconia-Nafion composite films applied as solid-state electrochemiluminescence detector for capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 26, pp. 1737–1744, 2005.

274. H. Song, Z. Zhang, and F. Wang, "Electrochemiluminescent Determination of Chlorphenamine Maleate Based on  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  Immobilized in a

Nano-Titania/Nafion Membrane,” *Electroanalysis*, vol. 18, no. 18, pp. 1838–1841, Sep. 2006.

275. H. Cui, X.-Y. Zhao, and X.-Q. Lin, “Cathodic electrochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /Nafion coated on graphite oxide electrode in purely aqueous solution,” *Luminescence*, vol. 18, no. 4, pp. 199–202, 2003.

276. Y. Zhuang and H. Ju, “Determination of Reduced Nicotinamide Adenine Dinucleotide Based on Immobilization of Tris(2,2'-bipyridyl) Ruthenium(II) in Multiwall Carbon Nanotubes/Nafion Composite Membrane,” *Analytical Letters*, vol. 38, no. 13, pp. 2077–2088, Oct. 2005.

277. L. Shi, X. Liu, H. Li, and G. Xu, “Electrochemiluminescent Detection Based on Solid-Phase Extraction at Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Modified Ceramic Carbon Electrode,” *Analytical Chemistry*, vol. 78, no. 20, pp. 7330–7334, Oct. 2006.

278. Z. Guo, Y. Shen, F. Zhao, M. Wang, and S. Dong, “Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence of clay nanoparticles/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  multilayer films on ITO electrodes,” *The Analyst*, vol. 129, no. 7, p. 657, 2004.

279. X. Sun, Y. Du, L. Zhang, S. Dong, and E. Wang, “Luminescent Supramolecular Microstructures Containing  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ : Solution-Based Self-Assembly Preparation and Solid-State Electrochemiluminescence Detection Application,” *Analytical Chemistry*, vol. 79, no. 6, pp. 2588–2592, Mar. 2007.

280. Z. Guo, Y. Shen, M. Wang, F. Zhao, and S. Dong, “Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of  $\text{SiO}_2$  Nanoparticles/Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Multilayer Films on Indium Tin Oxide Electrodes,” *Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 1, pp. 184–191, Jan. 2004.

281. J. Li, M. Huang, X. Liu, H. Wei, Y. Xu, G. Xu, and E. Wang, “Enhanced electrochemiluminescence sensor from tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) incorporated into MCM-41 and an ionic liquid-based carbon paste electrode,” *The Analyst*, vol. 132, no. 7, pp. 687–691, 2007.



282. L. Dennany, C.F. Hogan, T.E. Keyes, and R.J. Forster, "Effect of Surface Immobilization on the Electrochemiluminescence of Ruthenium-Containing Metallopolymers," *Analytical Chemistry*, vol. 78, no. 5, pp. 1412–1417, Mar. 2006.

283. S. Guo and E. Wang, "A novel sensitive solid-state electrochemiluminescence sensor material:  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  doped  $\text{SiO}_2$ @MWNTs coaxial nanocable," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, no. 6, pp. 1252–1257, Jun. 2007.

284. R.B. Lowry, C.E. Williams, and J. Braven, "Initial studies of an immobilised, regenerable chemiluminescent sensor," *Talanta*, vol. 63, no. 4, pp. 961–966, Jul. 2004.

285. Y. Zhuang and H. Ju, "Study on Electrochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  Immobilized in a Titania Sol-Gel Membrane," *Electroanalysis*, vol. 16, no. 17, pp. 1401–1405, Sep. 2004.

286. D.-J. Kim, Y.-K. Lyu, H. N. Choi, I.-H. Min, and W.-Y. Lee, "Nafion-stabilized magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) for  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\text{bpy} = \text{bipyridine}$ ) electrogenerated chemiluminescence sensor," *Chemical Communications*, no. 23, p. 2966, 2005.

287. Y. Zhuang, D. Zhang, and H. Ju, "Sensitive determination of heroin based on electrogenerated chemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) immobilized in zeolite Y modified carbon paste electrode," *The Analyst*, vol. 130, no. 4, pp. 534–540, 2005.

288. *M-SERIES 384 Analyzer. Specifications*, BioVeris Corporation, USA, 2005.

289. *M-SERIES Analyzers. Specifications*, BioVeris Corporation, USA, 2005.

290. *Кардиологические тесты. Оптимальные пути решения задач в диагностике сердечно-сосудистых заболеваний. Буклет компании, Рош-Москва,, Москва, Россия, 2005.*

291. *Elecsys troponin T assay. The assay you can trust. Company Booklet*, Roche Diagnostics Corporation, Indianapolis, USA, 2006.

292. “Compact Line potentiostat/galvanostat instruments.” Metrohm AG. <https://www.metrohm.com/en/products/electrochemistry/autolab-compact-line/> (accessed Feb. 1, 2020).

293. “Spin coating.” Wikipedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Spin\\_coating](https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_coating) (accessed Feb. 1, 2020).

294. “Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques.” Ossila Ltd. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> (accessed Feb. 1, 2020).

295. Н. Рожицкий, А. Бых, и М. Красноголовец, *Электрохимическая люминесценция: Монография*. Харьков, Украина: ХНУРЕ, 2000.

296. Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, Н.Н. Рожицкий, и А.И. Бых, “Аппаратура ЭЛАН-2м для гомогенного и гетерогенного электрохемилюминесцентного анализа,” *Журнал аналитической химии*, Т. 49, no. 9, pp. 1029–1031, 1994.

297. P.F. de Violet, B. Veyret, P. Vincendeau, and A. Caristan, “Chemiluminescence induced by oxidation of tryptophan by singlet oxygen and by hypochlorous acid. Implications in the luminescence emitted in phagocytosis,” *Photochemistry and Photobiology*, vol. 39, no. 5, pp. 707–712, May 1984.

298. A. Fujishima, Y. Einaga, N.T. Rao, and A.D. Tryk, *Diamond Electrochemistry – 1st Edition*. Tokyo, Japan: Elsevier Science, 2005.

299. M.D. Gruen, “Nanocrystalline diamond films,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 28, pp. 211–259, 1999.

300. B. Meyerson and W.F. Smith, “Chemical modification of the electrical properties of hydrogenated amorphous carbon films,” *Solid State Communications*, vol. 34, pp. 531–534, 1980.

301. C. Arena, B. Kleinsorge, J. Robertson, W.I. Milne, and M.E. Welland, “Electronic and topographic structure of ta-C, ta-C:N and ta-C:B investigated by scanning tunnelling microscopy,” *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 435–439, 1999.

302. J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 37, pp. 129–281, 2002.

303. B. Kleinsorge, C.A. Ferrari, J. Robertson, I.W. Milne, “Influence of nitrogen and temperature on the deposition of tetrahedrally bonded amorphous carbon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 8, pp. 1149–1157, 2000.

304. M. Hupert, A. Muck, J. Wang, J. Stotter, Z. Cvackova, S. Haymond, Y. Show, and G. Swain, “Conductive diamond thin-films in electrochemistry,” *Diamond & Related Materials*, vol. 12, pp. 1940–1949, Oct. 2003.

305. A. Kraft, “Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 2, pp. 355–443, 2007.

306. O. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, and R. Jackman, “Growth, electronic properties and applications of nanodiamond,” *Diamond & Related Materials*, vol. 17, pp. 1080–1088, Jul. 2008.

307. И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, и В.Е. Стрельницкий, “Влияние состава газовой фазы на морфологию алмазных пленок, получаемых при возбуждении плазмы в скрещенных Е/Н полях,” in *21<sup>й</sup> Междунар. симпозиум “Тонкие пленки в электронике”*, Москва:ОАО “ЦНИТИ ТЕХНОМАШ”, 2008, С. 377–382.

308. В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, и В.Е. Стрельницкий, “Особенности морфологии алмазных покрытий с нанокристаллической структурой,” *Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, Т. 74, no. 4, С. 165–168, 2011.

309. В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, и В.Е. Стрельницкий, “Влияние состава газовой фазы при синтезе наноструктурных алмазных покрытий на их удельное сопротивление,” *Физическая инженерия поверхности*, Т.11, no. 4, С. 336–344, 2013.

310. С.Ф. Дудник, Р.Л. Василенко, В.Н. Воеводин, В.И. Грицына, К.И. Кошевой, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, и В.Ф. Горбань, “Получение и свойства проводящих алмазных

нанокристаллических покрытий,” in *Тезисы 4<sup>й</sup> Междунар. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии»*, Киев, Украина, 2013, с. 381.

311. З. Галюс, *Теоретические основы электрохимического анализа*. Москва, СССР: Мир, 1974.

312. F.E. Lytle and D.M. Hercules, “Chemiluminescence from the reduction of aromatic amine cations and ruthenium(III) chelates,” *Photochemistry and Photobiology*, vol. 13, no. 2, pp. 123–133, Feb. 1971.

313. G.C. Fiaccabrino, M. Koudelka-Hep, Y.-T. Hsueh, S.D. Collins, and R.L. Smith, “Electrochemiluminescence of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium in Water at Carbon Microelectrodes,” *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 19, pp. 4157–4161, Oct. 1998.

314. W. Cao, G. Xu, Z. Zhang, and S. Dong, “Novel tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(ii) cathodic electrochemiluminescence in aqueous solution at a glassy carbon electrode,” *Chemical Communications*, no. 14, pp. 1540–1541, Jun. 2002.

315. Y.V. Pleskov, M.D. Krotova, V.V. Elkin, V.G. Ralchenko, A.V. Saveliev, S.M. Pimenov, and P.-Y. Lim, “n-Type nitrogenated nanocrystalline diamond thin-film electrodes: The effect of the nitrogenation on electrochemical properties,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 17, pp. 5470–5478, May 2007.

316. G.M. Swain, “Chapter 4 Electroanalytical applications of diamond electrodes,” *Semiconductors and Semimetals*, pp. 121–148, 2004.

317. Z. Liu, W. Qi, and G. Xu, “Recent advances in electrochemiluminescence,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 10, pp. 3117–3142, 2015.

318. M. Hesari and Z. Ding, “Review-Electrogenerated Chemiluminescence: Light Years Ahead,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 4, pp. H3116–H3131, Dec. 2015.

319. D.L. Smith, D.R. Jamieson, and P.J. Elving, "Direct Titration of Potassium with Tetraphenylborate. Amperometric Equivalence-Point Detection," *Analytical Chemistry*, vol. 32, no. 10, pp. 1253–1257, Sep. 1960.

320. M. Skinner and A.C. Docherty, "Determination of potassium by an automatic ultraviolet absorptiometric method," *Talanta*, vol. 14, no. 12, pp. 1393–1401, Dec. 1967.

321. J.A. King and G.L. Bryant, "Preparation and characterization of crystalline N-acylammonium salts," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 57, no. 19, pp. 5136–5139, Sep. 1992.

322. F.-R.F. Fan, A. Mau, and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence, a chemiluminescent polymer based on poly(vinyl-9,10-diphenylanthracene)," *Chemical Physics Letters*, vol. 116, no. 5, pp. 400–404, May 1985.

323. M. Buda, F. Gao, and A. Bard, "Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of a thin solid film of a hydrophobic tris(bipyridine) Ru(II) derivative in contact with an aqueous solution," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 8, no. 10, Jul. 2004.

324. E.J. O'Reilly, T.E. Keyes, R.J. Forster, and L. Dennany, "Insights into electrochemiluminescent enhancement through electrode surface modification," *The Analyst*, vol. 138, no. 2, pp. 677–682, 2013.

325. S. Guo, O. Fabian, Y.-L. Chang, J.-T. Chen, W.M. Lackowski, and P.F. Barbara, "Electrogenerated Chemiluminescence of Conjugated Polymer Films from Patterned Electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 31, pp. 11994–12000, Aug. 2011.

326. S. Sallard, J. Patole, V. Soukharev, A. Heller, N. Mano, and N. Sojic, "Electrogenerated chemiluminescence in an electrodeposited redox hydrogel," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 3, pp. 599–602, Mar. 2009.

327. Y. Li, H. Qi, Y. Peng, J. Yang, and C. Zhang, "Electrogenerated chemiluminescence aptamer-based biosensor for the determination of cocaine," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, no. 10, pp. 2571–2575, Oct. 2007.

328. J.T. Maloy and A.J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. VI. Efficiency and mechanisms of 9,10-diphenylanthracene, rubrene, and pyrene systems at a rotating-ring-disk electrode," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 93, no. 23, pp. 5968–5981, Nov. 1971.

329. D.J. Vinyard, S.Su, and M.M. Richter, "Electrogenerated Chemiluminescence of 9,10-Diphenylanthracene, Rubrene, and Anthracene in Fluorinated Aromatic Solvents," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 37, pp. 8529–8533, Sep. 2008.

330. E.J. Bowen and D.W. Tanner, "The photochemistry of anthracenes. Part 3.-Inter-relations between fluorescence quenching, dimerization, and photo-oxidation," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, no. 0, pp. 475–481, 1955.

331. J.O. Howell and R.M. Wightman, "Ultrafast voltammetry of anthracene and 9,10-diphenylanthracene," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 18, pp. 3915–3918, Aug. 1984.

332. P.A. Bolhuis, "Anodic reactions of 9,10-diphenylanthracene and rubrene with methylisocyanide, triethylamine, n-butylamine and pyridine," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 110, no. 1–3, pp. 285–294, Jul. 1980.

333. H. Geske, "The Electroöxidation of the Tetraphenylborate Ion; An Example of a Secondary Chemical Reaction Following the Primary Electrode Process," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, no. 7, pp. 1062–1070, Jul. 1959.

334. D.H. Geske, "Evidence for the formation of biphenyl by intramolecular dimerization in the electroöxidation of tetraphenylborate ion," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 9, pp. 1743–1744, Sep. 1962.

335. W.R. Turner and P.J. Elving, "Electrooxidation of Tetraphenylborate Ion at the Pyrolytic Graphite Electrode.," *Analytical Chemistry*, vol. 37, no. 2, pp. 207–211, Feb. 1965.

336. K. Omer, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, and A. Bard, "Efficient and Stable Blue Electrogenerated Chemiluminescence of Fluorene-Substituted Aromatic

Hydrocarbons,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 49, pp. 9300–9303, Nov. 2009.

337. P. Abley and J. Halpern, “Oxidation of tetraphenylborate by hexachloroiridate(IV),” *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, no. 20, p. 1238, 1971.

338. A. Giacomelli, T. Rotunno, and L. Senatore, “Spectrophotometric study of the equilibrium between sodium tetraphenylborate and nickel(II) and cobalt(II) Schiff base complexes,” *Inorganic Chemistry*, vol. 24, no. 9, pp. 1303–1306, Apr. 1985.

339. Y. Sato and K. Uosaki, “Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence properties of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-tridecanethiol derivative on ITO and gold electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 384, no. 1–2, pp. 57–66, Mar. 1995.

340. A.F. Martin and T.A. Nieman, “Chemiluminescence biosensors using tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) and dehydrogenases immobilized in cation exchange polymers,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 12, no. 6, pp. 479–489, Jan. 1997.

341. P.E. Michel, P.D. van der Wal, G.C. Fiaccabrino, N.F. de Rooij, and M.Koudelka-Hep, “Reagentless Sensor Integrating Electrodes, Photodetector, and Immobilized Co-Substrate for Electrochemiluminescence-Based Assays,” *Electroanalysis*, vol. 11, no. 18, pp. 1361–1367, Dec. 1999.

342. M.M. Richter, F.-R.F. Fan, F. Klavetter, A.J. Heeger, and A.J. Bard, “Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of films of the conjugated polymer 4-methoxy-(2-ethylhexoxyl)-2,5-polyphenylenevinylene,” *Chemical Physics Letters*, vol. 226, no. 1–2, pp. 115–120, Aug. 1994.

343. M. Hamaguchi, H. Nambu, and K. Yoshino, “Electrogenerated Chemiluminescence from Poly(3-hexylthiophene),” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. Part 2, No. 2A, pp. L124–L126, Feb. 1997.

344. T. Sawaguchi, A. Ishio, T. Matsue, I. Uchida, and K. Itaya, “Electrogenerated Chemiluminescence from Ru(bpy)<sub>2</sub>(ndbpy) LB Monolayer and

Its Application to Oxalate Sensor,” *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, vol. 57, no. 12, pp. 1209–1210, Dec. 1989.

345. M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films*. Cambridge University Press, Cambridge, Feb. 1996.

346. Л.М. Блинов, “Лэнгмюровские пленки,” *Успехи Физических Наук*, т. 155, С. 443–480, 1988.

347. A. Mani, J. Schoonman, and A. Goossens, “Photoluminescence Study of Sexithiophene Thin Films,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 11, pp. 4829–4836, Mar. 2005.

348. C.B. Murray, C.R. Kagan, and M.G. Bawendi, “Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, no. 1, pp. 545–610, Aug. 2000.

349. N.N. Rozhitskii, “Electrochemiluminescence analysis of solutions,” *Journal of Analytical Chemistry of USSR*, vol. 47, no. 10–11, pp. 1288–1310, 1992.

350. A.M. Garcia-Campana, *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*. New York, USA: Marcel Dekker, Mar. 2001.

351. О.М. Білаш та А.В. Кукоба, “Електрохемілюмінесцентне визначення триптофану,” in *Сб. тез. докл. VIII Української конференції з аналітичної хімії.*, Одеса, Україна, 2008, pp. 86–87.

352. Дж. Гринштейн, *Химия аминокислот и пептидов, пер. с англ.* Москва, СССР: Мир, 1966.

353. E.M. Belash and N.N. Rozhitskii, “The application of electrochemiluminescence method for studying the mechanism of electrode reactions complicated by subsequent chemical stages,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 32, pp. 1263–1271, 1996.

354. W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, “Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals,” *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 14, pp. 2854–2860, Jul. 2003.



355. O.S. Wolfbeis, "An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 14, pp. 4743–4768, 2015.

356. H. Wei and E. Wang, "Solid-state electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, no. 5, pp. 447–459, May 2008.

357. M.J. Bowers, J.R. McBride, and S.J. Rosenthal, "White-Light Emission from Magic-Sized Cadmium Selenide Nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 44, pp. 15378–15379, Nov. 2005.

358. S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulović, "Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices," *Nature*, vol. 420, no. 6917, pp. 800–803, Dec. 2002.

359. N.C. Greenham, X. Peng, and A.P. Alivisatos, "Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity," *Physical Review B*, vol. 54, no. 24, pp. 17628–17637, Dec. 1996.

360. M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. Alivisatos, "Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels," *Science*, vol. 281, no. 5385, pp. 2013–2016, Sep. 1998.

361. X. Michalet, F. Pinaud, and L. Bentolila, "Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics," *Science*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, Jan. 2005.

362. D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, "Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture," *Nano Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 207–211, Apr. 2001.

363. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, "Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 22, pp. 5114–5120, Jun. 2001.

364. C.L. Sajti, S. Giorgio, V. Khodorkovsky, and W. Marine, "New nanohybrid materials for biophotonics," *Applied Physics A*, vol. 89, no. 2, pp. 315–319, Jun. 2007.

365. C.L. Sajti, R. Sattari, B.N. Chichkov, and S. Barcikowski, "Gram Scale Synthesis of Pure Ceramic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 6, pp. 2421–2427, Jan. 2010.

366. W.T. Nichols, J.W. Keto, D.E. Henneke, J.R. Brock, G. Malyavanatham, M.F. Becker, and H.D. Glicksman, "Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 8, pp. 1128–1130, Feb. 2001.

367. Y. Tamaki, T. Asahi, and H. Masuhara, "Nanoparticle Formation of Vanadyl Phthalocyanine by Laser Ablation of Its Crystalline Powder in a Poor Solvent," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 10, pp. 2135–2139, Mar. 2002.

368. C. Juang, H. Cai, M.F. Becker, J.W. Keto, and J.R. Brock, "Synthesis of nanometer glass particles by pulsed-laser ablation of microspheres," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 1, pp. 40–42, Jul. 1994.

369. L.V. Zhigilei and B.J. Garrison, "Computer simulation study of damage and ablation of submicron particles from short-pulse laser irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 127–129, pp. 142–150, May 1998.

370. P. Wagener and S. Barcikowski, "Laser fragmentation of organic microparticles into colloidal nanoparticles in a free liquid jet," *Applied Physics A*, vol. 101, no. 2, pp. 435–439, Jun. 2010.

371. W. Ding, J.-P. Sylvestre, G. Leclair, and M. Meunier, "Laser Fragmentation as an Efficient Size-Reduction Method for Pulmonary Drug Discovery: Proof-of-Concept Study of Beclomethasone Dipropionate," *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*, 2012.

372. S. Kenth, J.-P. Sylvestre, K. Fuhrmann, M. Meunier, and J.-C. Leroux, "Fabrication of Paclitaxel Nanocrystals by Femtosecond Laser Ablation and

Fragmentation,” *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 100, no. 3, pp. 1022–1030, Mar. 2011.

373. A.A. Ruth and J.A. Young, “Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 279, no. 1–3, pp. 121–127, May 2006.

374. N.G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R.J. Potter, M. Sharp, P. French, G. Dearden, and K.G. Watkins, “II–VI semiconductor nanoparticles synthesized by laser ablation,” *Applied Physics A*, vol. 94, no. 3, pp. 641–647, Aug. 2008.

375. E. Giorgetti, A. Giusti, F. Giammanco, P. Marsili, and S. Laza, “Dendrimer-Capped Nanoparticles Prepared by Picosecond Laser Ablation in Liquid Environment,” *Molecules*, vol. 14, no. 9, pp. 3731–3753, Sep. 2009.

376. S.C. Singh, S.K. Mishra, R.K. Srivastava, and R. Gopal, “Optical Properties of Selenium Quantum Dots Produced with Laser Irradiation of Water Suspended Se Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 41, pp. 17374–17384, Sep. 2010.

377. H. Zeng, S. Yang, and W. Cai, “Reshaping Formation and Luminescence Evolution of ZnO Quantum Dots by Laser-Induced Fragmentation in Liquid,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 12, pp. 5038–5043, Feb. 2011.

378. J. Yang, T. Ling, W.-T. Wu, H. Liu, M.-R. Gao, C. Ling, L. Li, and X.-W. Du, “A top-down strategy towards monodisperse colloidal lead sulphide quantum dots,” *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, Apr. 2013.

379. J. Juillard, “Dimethylformamide: purification, tests for purity and physical properties,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 49, no. 6, pp. 885–892, Jan. 1977.

380. C. Bullen and P. Mulvaney, “The Effects of Chemisorption on the Luminescence of CdSe Quantum Dots,” *Langmuir*, vol. 22, no. 7, pp. 3007–3013, Mar. 2006.

381. R. Jose, Z. Zhelev, R. Bakalova, Y. Baba, and M. Ishikawa, "White-light-emitting CdSe quantum dots synthesized at room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 1, p. 013115, Jul. 2006.

382. E. Kuçur, J. Ziegler, and T. Nann, "Synthesis and Spectroscopic Characterization of Fluorescent Blue-Emitting Ultrastable CdSe Clusters," *Small*, vol. 4, no. 7, pp. 883–887, Jul. 2008.

383. L. Qu, W.W. Yu, and X. Peng, "In Situ Observation of the Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 4, no. 3, pp. 465–469, Mar. 2004.

384. C. Landes, M. Braun, C. Burda, and M.A. El-Sayed, "Observation of Large Changes in the Band Gap Absorption Energy of Small CdSe Nanoparticles Induced by the Adsorption of a Strong Hole Acceptor," *Nano Letters*, vol. 1, no. 11, pp. 667–670, Nov. 2001.

385. J.C. Newton, K. Ramasamy, M. Mandal, G.K. Joshi, A. Kumbhar, and R. Sardar, "Low-Temperature Synthesis of Magic-Sized CdSe Nanoclusters: Influence of Ligands on Nanocluster Growth and Photophysical Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 7, pp. 4380–4389, Feb. 2012.

386. M.A. Sohel, L. Pan, and M.C. Tamargo, "Studies of surface oxidation in ultrasmall magic-sized white-light emitting CdSe nanocrystals using X-ray photoelectron spectroscopy," *Physica Status Solidi C*, vol. 9, no. 8–9, pp. 1776–1778, May 2012.

387. G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, and P. Raff, "Über Bor-alkalimetallorganische Komplexverbindungen," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 563, no. 1, pp. 110–126, May 1949.

388. P.K. Pal, S. Chowdhury, M.G.B. Drew, and D. Datta, "The electrooxidation of the tetraphenylborate ion revisited," *New Journal of Chemistry*, vol. 26, no. 3, pp. 367–371, Feb. 2002.

389. N.N. Rozhitskii, A.I. Bykh, A.V. Kukoba, and V.M. Shitov, "Steady-state electrochemiluminescence in solutions with organometallic electrolytes," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 28, no. 2, pp. 197–202, Feb. 1978.

390. E. Belash, and N. Rozhitskii, "The application of the electrochemiluminescence method for studying the mechanism of electrode reactions complicated by subsequent chemical stages: mechanisms of the oxidation," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 32, no. 11, pp. 1263–1272, 1996.

391. Н. Рожицкий, А. Бых, и М. Красноголовец, *Электрохимическая люминесценция: Монография*. Харьков, Украина: ХНУРЕ, 2000.

392. N.N. Rozhitskii, A.V. Kukoba, E.M. Belash, and A.I. Bykh, "ELAN-2m Apparatus for Homogeneous and Heterogeneous Electrochemiluminescent Analysis," *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, vol. 49, no. 9, pp. 1029–1031, 1994.

393. G. Wittig and P. Raff, "Über Komplexbildung mit Triphenylbor (III. Mitt)," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 573, no. 1, pp. 195–209, Jul. 1951.

394. L. Hu and G. Xu, "Applications and trends in electrochemiluminescence," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 8, p. 3275, 2010.

395. F. Fungo, K.-T. Wong, S.-Y. Ku, Y.-Y. Hung, and A.J. Bard, "Electrogenerated Chemiluminescence. 81. Influence of Donor and Acceptor Substituents on the ECL of a Spirobifluorene-Bridged Bipolar System," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 9, pp. 3984–3989, Mar. 2005.

396. R.J. Forster, P. Bertoncello, and T.E. Keyes, "Electrogenerated Chemiluminescence," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 359–385, Jul. 2009.

397. R. Huang, M.-Y. Wei, and L.-H. Guo, "Enhanced electrogenerated chemiluminescence of /tripropylamine system on indium tin oxide nanoparticle modified transparent electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 656, no. 1–2, pp. 136–139, Jun. 2011.

398. E.H. Doeven, E.M. Zammit, G.J. Barbante, C.F. Hogan, N.W. Barnett, and P.S. Francis, "Selective Excitation of Concomitant Electrochemiluminophores: Tuning Emission Color by Electrode Potential," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 18, pp. 4354–4357, Mar. 2012.

399. Y. Yuan, S. Han, L. Hu, S. Parveen, and G. Xu, "Coreactants of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Electrogenerated Chemiluminescence," *Electrochimica Acta*, vol. 82, pp. 484–492, Nov. 2012.

400. J.-P. Choi and A. J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence (ECL) 79: reductive-oxidation ECL of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using hydrogen peroxide as a coreactant in pH 7.5 phosphate buffer solution," *Analytica Chimica Acta*, vol. 541, no. 1–2, pp. 141–148, Jun. 2005.

401. X.-B. Yin, B.-B. Sha, X.-H. Zhang, X.-W. He, and H. Xie, "The Factors Affecting the Electrochemiluminescence of Tris(2,2'-bipyridyl)Ruthenium(II)/Tertiary Amines," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 10, pp. 1085–1091, May 2008.

402. X. Liu, L. Shi, W. Niu, H. Li, and G. Xu, "Environmentally Friendly and Highly Sensitive Ruthenium(II) Tris(2,2'-bipyridyl) Electrochemiluminescent System Using 2-(Dibutylamino)ethanol as Co-Reactant," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 3, pp. 421–424, Jan. 2007.

403. B. Huang, X. Zhou, Z. Xue, and X. Lu, "Electrochemiluminescence quenching of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 51, pp. 107–116, Nov. 2013.

404. N. Kebede, P.S. Francis, G.J. Barbante, and C.F. Hogan, "Electrogenerated chemiluminescence of tris(2,2' bipyridine)ruthenium(ii) using common biological buffers as co-reactant, pH buffer and supporting electrolyte," *The Analyst*, vol. 140, no. 21, pp. 7142–7145, 2015.

405. S. Han, W. Niu, H. Li, L. Hu, Y. Yuan, and G. Xu, "Effect of hydroxyl and amino groups on electrochemiluminescence activity of tertiary amines at low tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) concentrations," *Talanta*, vol. 81, no. 1–2, pp. 44–47, Apr. 2010.

406. W.A. Jackson, W.R. Lacourse, D. Dobberpuhl, and D.C. Johnson, "The voltammetric response of ethanolamine at gold electrodes in alkaline media," *Electroanalysis*, vol. 3, no. 7, pp. 607–616, Aug. 1991.

407. K.K. Barnes and C.K. Mann, "Electrochemical oxidation of primary aliphatic amines," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 32, no. 5, pp. 1474–1479, May 1967.

408. A. Adenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, and N. Vilà, "Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces," *Langmuir*, vol. 20, no. 19, pp. 8243–8253, Sep. 2004.

409. Y. Zu and A.J. Bard, "Electrogenerated Chemiluminescence. 66. The Role of Direct Coreactant Oxidation in the Ruthenium Tris(2,2')bipyridyl/Tripropylamine System and the Effect of Halide Ions on the Emission Intensity," *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 14, pp. 3223–3232, Jul. 2000.

410. D.R. Deaver, "A new non-isotopic detection system for immunoassays," *Nature*, vol. 377, no. 6551, pp. 758–760, Oct. 1995.

411. Д.А. Васянович, И.В. Артемов, А.В. Нечепуренко, Ю.Т. Жолудов, и Н.Н. Рожицкий, "Математическое моделирование процессов в электрохемилюминесцентных ячейках оптохемотронного квантового генератора," *Радиотехника*, т. 132, С. 119–128, 2003.

412. T. Forster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*. Gottingen, Germany: Van den Hoesck und Ruprecht, 1951.

413. А.Н. Рубинов и В.И. Томин, "Применение электрохимических реакций в лазерах на красителях," *Acta Phys. Chem.(Szeged)*, vol. 23, no. 2-3, pp. 235–242, 1977.

414. А.И. Бых, Р.Ф. Васильев, и Н.Н. Рожицкий, *Электрохемилюминесценция растворов органических соединений*. Москва, СССР: ВИНТИ, *Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия*, т.2, 1979.

415. В.И. Васильев и Р.Ф. Васильев, "ЭХЛ двойной системы 1,5-дифенил-3-стирилпиразолин – антрацен," *Химия высоких энергий*, т.8, no. 5, pp. 500–505, 1974.

416. K.D. Legg and D.M. Hercules, "Electrochemically generated chemiluminescence of lucigenin," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 8, pp. 1902–1907, Apr. 1969.

417. T.M. Siegel and H.B. Mark, "Mechanism of the chemiluminescent reaction of certain alkyl halides with electrogenerated aromatic hydrocarbon radical anions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, no. 26, pp. 9020–9027, Dec. 1972.

418. D.A. Vasyanovitch, Yu.T. Zholudov, and N.N. Rozhitskii, "Simulation of processes in optochemotronic emitter with electrodes, modified by means of Langmuir-Blodgett technique," *Functional Materials*, vol. 11, no. 2, pp. 241–246, 2004.

419. I.S. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. New York, USA: Academic Press, 1971.

420. A.C. Черкасов, "Фотодимеризация, фотоокисление и образование эксимеров у антраценовых соединений," в *Молекулярная фотоника*, Ленинград, СССР: Наука, 1970, С.244–263.

421. S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, and S.C. Shin, "Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether) Containing Diphenylanthracene and Benzoxazolyl-phenylene as Emitting Chromophore," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 23, no. 1, pp. 17–18, Jan. 2002.

422. B. Qiu, L. Xue, Y. Wu, Z. Lin, L. Guo, and G. Chen, "Mechanism study on inorganic oxidants induced inhibition of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  electrochemiluminescence and its application for sensitive determination of some inorganic oxidants," *Talanta*, vol. 85, no. 1, pp. 339–344, Jul. 2011.

423. O.N. Bezkrovnyaya, Y.N. Savvin, and M.V. Dobrotvorskaya, "Langmuir-Blodgett films of binary mixtures for polymethylmethacrylate/rubrene and stearic acid/rubrene: formation conditions and optical properties," *Functional Materials*, vol. 13, no. 3, pp. 687–691, 2006.



424. A. Slominski, I. Semak, A. Pisarchik, T. Sweatman, A. Szczesniewski, and J. Wortsman, "Conversion of L-tryptophan to serotonin and melatonin in human melanoma cells," *FEBS Letters*, vol. 511, no. 1–3, pp. 102–106, Jan. 2002.

425. E.R. Radwanski and R.L. Last, "Tryptophan Biosynthesis and Metabolism: Biochemical and Molecular Genetics," *The Plant Cell*, vol. 7, no. 7, p. 921, Jul. 1995.

426. S. Jia and X. Dong, "Study on detection methods for tryptophan in food and biological samples," *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, vol. 3, no. 9, pp. 27–31, Sep. 2016.

427. R. Cour, H. Jørgensen, and J.K. Schjoerring, "Improvement of Tryptophan Analysis by Liquid Chromatography-Single Quadrupole Mass Spectrometry Through the Evaluation of Multiple Parameters," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, Nov. 2019.

428. S.A. Çevikkalp, G.B. Löker, M. Yaman, and B. Amoutzopoulos, "A simplified HPLC method for determination of tryptophan in some cereals and legumes," *Food Chemistry*, vol. 193, pp. 26–29, Feb. 2016.

429. S.H.M. Gorissen, J.J.R. Crombag, J.M.G. Senden, W.A.H. Waterval, J. Bierau, L.B. Verdijk, and L.J. C. van Loon, "Protein content and amino acid composition of commercially available plant-based protein isolates," *Amino Acids*, vol. 50, no. 12, pp. 1685–1695, Aug. 2018.

430. H. Kaspar, K. Dettmer, Q. Chan, S. Daniels, S. Nimkar, M.L. Daviglus, J. Stamler, P. Elliott, and P.J. Oefner, "Urinary amino acid analysis: A comparison of iTRAQ®–LC–MS/MS, GC–MS, and amino acid analyzer," *Journal of Chromatography B*, vol. 877, no. 20–21, pp. 1838–1846, Jul. 2009.

431. J.A. Schmidt, S. Rinaldi, A. Scalbert, P. Ferrari, D. Achaintre, M.J. Gunter, P.N. Appleby, T.J. Key, and R.C. Travis, "Plasma concentrations and intakes of amino acids in male meat-eaters, fish-eaters, vegetarians and vegans: a cross-sectional analysis in the EPIC-Oxford cohort," *European Journal of Clinical Nutrition*, vol. 70, no. 3, pp. 306–312, Sep. 2015.

432. R. Pyati and M.M. Richter, "ECL-Electrochemical luminescence," *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, vol. 103, pp. 12–78, 2007.

433. G. Valenti, A. Fiorani, H. Li, N. Sojic, and F. Paolucci, "Essential Role of Electrode Materials in Electrochemiluminescence Applications," *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 12, pp. 1990–1997, Nov. 2016.

434. E.M. Gross, S.S. Maddipati, and S.M. Snyder, "A review of electrogenerated chemiluminescent biosensors for assays in biological matrices," *Bioanalysis*, vol. 8, no. 19, pp. 2071–2089, Oct. 2016.

435. K. Uchikura and M. Kirisawa, "Electrochemiluminescence Determination of D-,L-Tryptophan Using Ligand-Exchange High-Performance Liquid Chromatography," *Analytical Sciences*, vol. 7, no. 6, pp. 971–973, 1991.

436. W. Lee and T. Nieman, "Evaluation of Use of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III) as a Chemiluminescent Reagent for Quantitation in Flowing Streams," *Analytical Chemistry*, vol. 67, no. 11, pp. 1789–1796, 1995.

437. S. Brune and D. Bobbitt, "Effect of pH on the reaction of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III) with amino-acids: Implications for their detection," *Talanta*, vol. 38, no. 4, pp. 419–424, Apr. 1991.

438. S. Sakura, "Chemiluminescence of tryptophan enhanced by electrochemical energy," *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 15, pp. 2731–2735, Dec. 1992.

439. G.N. Chen, R.E. Lin, Z.F. Zhao, J.P. Duan, and L. Zhang, "Electrogenerated chemiluminescence for determination of indole and tryptophan," *Analytica Chimica Acta*, vol. 341, no. 2–3, pp. 251–256, Apr. 1997.

440. H. Kaspar, K. Dettmer, W. Gronwald, and P. J. Oefner, "Automated GC–MS analysis of free amino acids in biological fluids," *Journal of Chromatography B*, vol. 870, no. 2, pp. 222–232, Jul. 2008.

441. S. Comai, A. Bertazzo, N. Carretti, A. Podfigurna-Stopa, S. Luisi, and C. V. L. Costa, "Serum Levels of Tryptophan, 5-Hydroxytryptophan and Serotonin in Patients Affected with Different Forms of Amenorrhea," *International Journal of Tryptophan Research*, vol. 3, p. IJTR.S3804, Jan. 2010.

442. M.R. Majidi, P. Karami, M. Johari-Ahar, and Y. Omid, "Direct detection of tryptophan for rapid diagnosis of cancer cell metastasis competence by an ultra-sensitive and highly selective electrochemical biosensor," *Analytical Methods*, vol. 8, no. 44, pp. 7910–7919, 2016.

443. J.P. Doherty and J.C. Marek, "Precipitate hydrolysis process for the removal of organic compounds from nuclear waste slurries," U.S. Patent 4 840 765, *Abbrev. Jan.*, 01, 1989.

444. M. Kaczmarek and S. Lis, "Influence of Lanthanide(III) Ions on the Reaction System Tryptophan-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II)," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2007, pp. 1–7, 2007.

445. Y.-D. Liang and J.-F. Song, "Flow-injection chemiluminescence determination of tryptophan through its peroxidation and epoxidation by peroxyntrous acid," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 38, no. 1, pp. 100–106, Jun. 2005.

446. N.T. Nguyen, M.Z. Wrona, and G. Dryhurst, "Electrochemical oxidation of tryptophan," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 199, no. 1, pp. 101–126, Feb. 1986.

447. R.F. Vasil'ev, A.V. Trofimov, and Y.B. Tsaplev, "Chemiluminescence of indole and its derivatives," *Russian Chemical Reviews*, vol. 79, no. 2, pp. 77–88, Feb. 2010.

## ДОДАТОК А

## Акти впровадження результатів дисертаційної роботи

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор  
Харківського національного  
університету радіоелектроніки  
Рубан І.В.  
2020 р.



АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи  
Жолудова Юрія Тимофійовича


«Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих  
функціональних електродів» у навчальний процес  
Харківського національного університету радіоелектроніки

Комісія у складі голови комісії, завідувача кафедри біомедичної інженерії (БМІ), д.т.н., проф. Авруніна О.Г. та членів комісії: д.ф.-м.н., проф. Биха А.І., д.т.н., проф. Музики К.М. склали даний акт в тому, що результати докторської дисертаційної роботи Жолудова Юрія Тимофійовича «Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих функціональних електродів» використовуються у навчальному процесі на кафедрі біомедичної інженерії ХНУРЕ при викладанні дисциплін «Фізика. Частина 3. Спеціальні розділи фізики», «Біомедичні прилади, комплекси, системи та технології. Частина 1. Лабораторна аналітична техніка», та «Нанотехнології в біології та медицині», що сприяє підвищенню якості підготовки бакалаврів і магістрів з біомедичної інженерії.

Завідувач каф. БМІ,  
д.т.н.  
Професор каф. БМІ,  
д.ф.-м.н.  
Професор каф. БМІ,  
д.т.н.

  
Аврунін О.Г.

  
Бих А.І.

  
Музыка К.М.

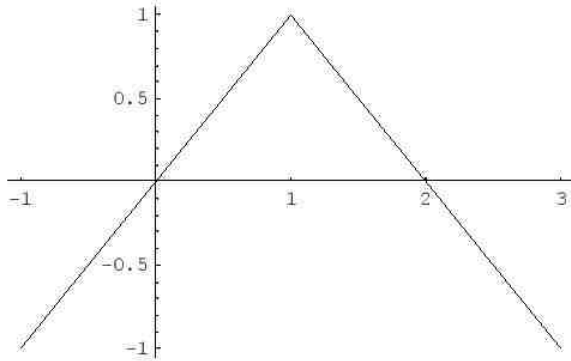
## ДОДАТОК Б

## Лістинг програми моделювання вольтамперметричних характеристик ЕХЛ системи зі співреагентом ТФБ

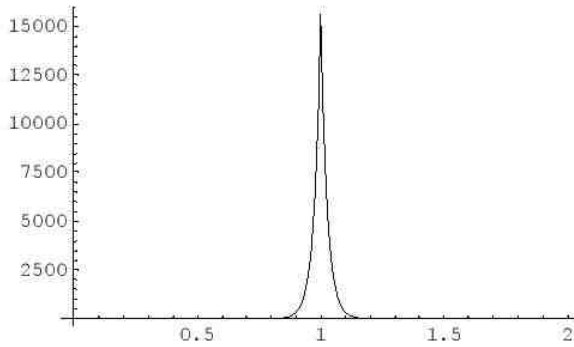
CVAM\_TPВ\_EC\_for\_print.nb

1

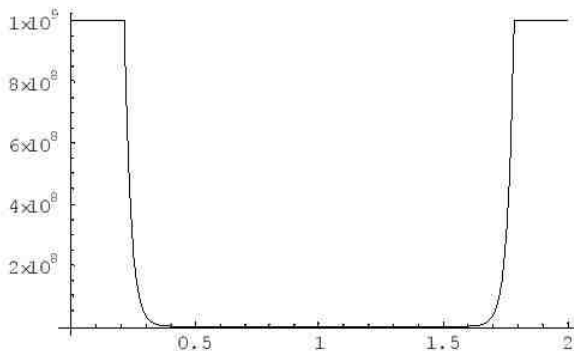
```
Saw[p_, t_] :=  $\frac{2}{p}$  (If[t <  $\frac{p}{2}$ , t, (p - t)]);
Plot[Saw[2, t], {t, -1, 3}, PlotRange → All];
```



```
React[e0_, e_] := If[Exp[ $\frac{(e - e0) 1.60218}{1.38065 \times 0.03}$ ] > 109, 109, Exp[ $\frac{(e - e0) 1.60218}{1.38065 \times 0.03}$ ]];
React2[e0_, e_] := If[Exp[ $\frac{(e0 - e) 1.60218}{1.38065 \times 0.03}$ ] > 109, 109, Exp[ $\frac{(e0 - e) 1.60218}{1.38065 \times 0.03}$ ]];
Plot[React[0.75, Saw[2, t]], {t, 0, 2}, PlotRange → All]
Plot[React2[0.75, Saw[2, t]], {t, 0, 2}, PlotRange → All]
```



• Graphics •



• Graphics •

```

sol2 = . ;
D1 = D2 = D3 = D4 = D5 = 1 × 10-5;

Ksf = 10;      "Velocity of ions formation at the electrode cm/s";

Ct = 1 × 10-3;      "Bulk concentration of TPB";
Cw = 55;        "Bulk concentration of Water";
L = 1 × 10-3;      "Real cell length in Meters";
L = L * 100;    "To cm";

Vscan = 0.100;  "Scan Rate V/sec";

Vrev = 1.3;     "Reverse potential";

T = 2 (  $\frac{V_{rev}}{V_{scan}}$  );  "Potential sweep time in Seconds";

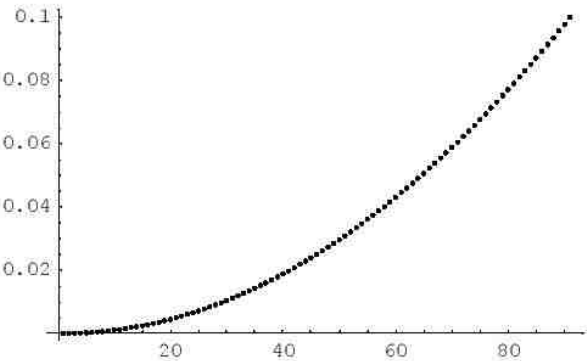
kr1 = 105;     "Diphenylboron - H2O";

Eox1 = 0.4;     "reaction potential of TPB";
Eox2 = 0.96;   "reaction potential of Diphenylboric acid";

Ctlist = {10-5, 3 × 10-5, 10-4, 3 × 10-4, 10-3, 3 × 10-3};

npoints = 91;   "Number of points to use in spatial coordinate";
mygrid = Table[  $\frac{L * i^2}{(npoints - 1)^2}$ , {i, 0, npoints - 1}];
ListPlot[mygrid]

```



```

- Graphics -

(* C1 - TPB concentr; C2 - Diphenylboron;
C3-biphenyl; C4 - diphenylborinic acid; C5 - boric acid*)

```

```

(*) C1 - 2 e → C2 + C3          *)
(*) C2 + H2O → C4 + H+          {kr1} *)
(*) C4 - 2 e + 2 H2O → C5 + C3 + 2 H+  *)

sols = {};

s = NDSolve[
  {∂tC1[x, t] - D1 ∂{x,2}C1[x, t] == 0,
    ∂tC2[x, t] - D2 ∂{x,2}C2[x, t] == -kr1 * C2[x, t] * Cw,
    ∂tC3[x, t] - D3 ∂{x,2}C3[x, t] == 0,
    ∂tC4[x, t] - D4 ∂{x,2}C4[x, t] == kr1 * C2[x, t] * Cw,
    ∂tC5[x, t] - D5 ∂{x,2}C5[x, t] == 0,

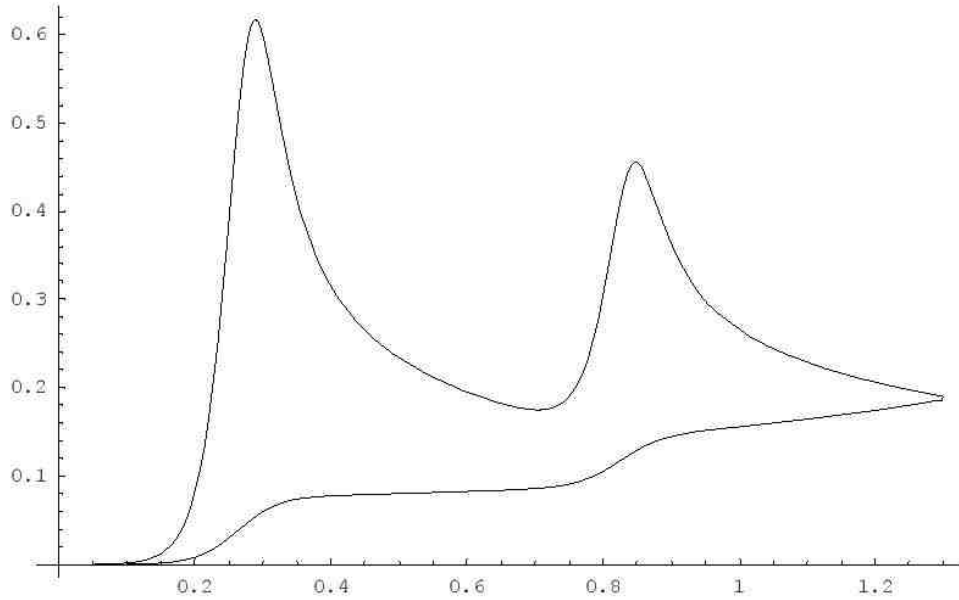
    C1[x, 0] == Ct,
    C2[x, 0] == 0,
    C3[x, 0] == 0,
    C4[x, 0] == 0,
    C5[x, 0] == 0,

    D1 C1(1,0)[0, t] == React[Eox1, Vrev * Saw[T, t]] * C1[0, t],
    D2 C2(1,0)[0, t] == -D1 C1(1,0)[0, t],
    D3 C3(1,0)[0, t] == -D1 C1(1,0)[0, t] - D4 C4(1,0)[0, t],
    D4 C4(1,0)[0, t] == React[Eox2, Vrev * Saw[T, t]] * C4[0, t],
    D5 C5(1,0)[0, t] == -D4 C4(1,0)[0, t],

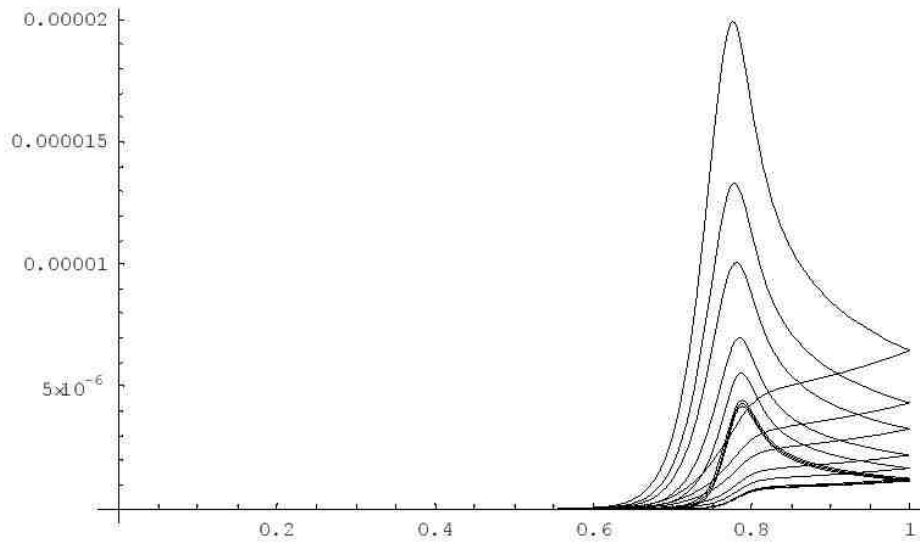
    D1 C1(1,0)[L, t] == 0,
    D2 C2(1,0)[L, t] == 0,
    D3 C3(1,0)[L, t] == 0,
    D4 C4(1,0)[L, t] == 0,
    D5 C5(1,0)[L, t] == 0},
  {C1, C2, C3, C4, C5}, {x, 0, L}, {t, 0, T}, AccuracyGoal → 12,
  PrecisionGoal → 10, MaxSteps → 106, Method → {"MethodOfLines",
    "SpatialDiscretization" → {"TensorProductGrid", "Coordinates" → {mygrid}}}],
sol2 = {C1, C2, C3, C4, C5} /. First[s];

```

```
ParametricPlot[{{Vrev * Saw[T, t], 2  $\frac{1}{D1}$  * React[Eox1, Vrev * Saw[T, t]] * sol2[[1]][0, t] +
 $\frac{1}{D1}$  * React[Eox2, Vrev * Saw[T, t]] * sol2[[4]][0, t]}, {t, 0, T}, PlotRange -> All];
```



```
ParametricPlot[Table[{Saw[T, t],
(React[rLev, Vrev * Saw[T, t]] * sols[[i, 1]][0, t] + React[rLev2, Vrev * Saw[T, t]] *
sols[[i, 3]][0, t] - React2[rLev, Vrev * Saw[T, t]] * sols[[i, 2]][0, t])},
{i, 1, Length[sols]}] // Evaluate, {t, 0, T}, PlotRange -> All]
```



• Graphics •



## ДОДАТОК В

## Перелік публікацій здобувача за темою дисертації

## Статті

1. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, “Electrogenerated chemiluminescence in systems with tetraphenylborate anion as a co-reactant,” *The Analyst*, vol. 136, no. 3, pp. 598–604, 2011.
2. O.M. Bilash, Y.T. Zholudov, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescent detection of labile radical intermediates of electrochemical reactions,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 10, pp. 2127–2131, 2011.
3. Ю. Жолудов, Е. Белаш, А. Кукоба, та Н. Рожицкий, “Сенсибилизация электрогенерированной хемилюминесценции полупроводниковыми квантовыми точками,” *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, т. 2, no. 8, С. 71–75, 2011.
4. Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, Е.А. Кукоба, О.М. Білаш, та М.М. Рожицький, “Электрохемилюминесцентный анализатор ЕЛАН-3d для биомедицинских исследований,” *Радиотехника: Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.*, №158, С. 180–186, 2009.
5. Ю. Жолудов, Е. Белаш, та Н. Рожицкий, “Электрохемилюминесцентные свойства органических пленок с внедренными углеродными нанотрубками,” *Журнал нано- та електронної фізики*, т. 4, no. 2, С. 02030–1 – 02030–4, 2012.
6. Ю.Т. Жолудов та Н.Н. Рожицький, “Электрохемилюминесцентные системы с композитными полислоями Ленгмюра-Блоджетт,” *Вестник Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. сер.: "физика"*, №1020, С. 97–100, 2012.
7. D.V. Snizhko, Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescence at nitrogen doped diamond-like

carbon film electrodes,” *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 260–266, 2014.

8. С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, В.Е. Стрельницкий, Ю.Т. Жолудов, та Н.Н. Рोजицкий, “Электрохимические свойства легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда постоянного тока,” *Журнал нано- та електронної фізики*, №7(2), С. 02011-1 – 02011-5, 2015.

9. Y.T. Zholudov, C.L. Sajti, N.N. Slipchenko, and B.N. Chichkov, “Generation of fluorescent CdSe nanocrystals by short-pulse laser fragmentation,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 12, pp. 1–10, 2015.

10. S.A. Kitte, C. Wang, S. Li, Y. Zholudov, L. Qi, J. Li, and G. Xu, “Electrogenerated chemiluminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using N-(3-aminopropyl) diethanolamine as coreactant,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 408, no. 25, pp. 7059-7065, 2016.

11. C. Wang, Y.T. Zholudov, A. Nsabimana, G. Xu, and J. Li, “Sensitive and selective electrochemical detection of artemisinin based on its reaction with p-aminophenylboronic acid,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 937, pp. 39–42, 2016.

12. S. Majeed, W. Gao, Y. Zholudov, K. Muzyka, and G. Xu, “Electrochemiluminescence of acridines,” *Electroanalysis*, vol. 28, no. 11, pp. 2672–2679, 2016.

13. S.A. Kitte, W. Gao, Y.T. Zholudov, L. Qi, A. Nsabimana, Z. Liu, and G. Xu, “Stainless steel electrode for sensitive luminol electrochemiluminescent detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Glucose, and Glucose Oxidase Activity,” *Analytical Chemistry*, vol. 89, no. 18, pp. 9864–9869, 2017.

14. S.A. Kitte, M.N. Zafar, Y.T. Zholudov, X. Ma, A. Nsabimana, W. Zhang, and G. Xu, “Determination of concentrated hydrogen peroxide free from oxygen interference at stainless steel electrode,” *Analytical Chemistry*, vol. 90, no. 14, pp. 8680–8685, 2018.

15. Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, “Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons

immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, 2008.

16. Y. T. Zholudov and G. Xu, “Electrogenerated chemiluminescence at a 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant,” *The Analyst*, vol. 143, no. 14, pp. 3425–3432, 2018.

17. Г.Б. Халед, А.В. Кукоба, О.М. Білаш, Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, та К.М. Музика, “Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів,” *Радиотехника: Всеукр. міжвед. научн.-техн. сб.*, №192, С. 106–112, 2018.

18. Y. Zholudov, N. Lysak, D. Snizhko, O. Reshetniak, and G. Xu, “Electrochemiluminescence analysis of tryptophan in aqueous solutions based on its reaction with tetraphenylborate anions,” *The Analyst*, vol. 145, no. 9, pp. 3364–3369, 2020.

19. A. Abdussalam, F. Yuan, X. Ma, F. Du, Y. T. Zholudov, M. N. Zafar, and G. Xu, “Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) electrochemiluminescence using ronalite as coreactant and its application in detection of foodstuff adulteration,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 857, p. 113752-1–113752-6, 2020.

20. И. Березовская, Ю. Жолудов, “Спектроскопическое исследование свойств квантово-размерных структур для метода фотодинамической терапии,” *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 46, по. 4/5, С. 56–59, 2010

21. Ю.Т. Жолудов, “Перенос энергии возбуждения в оптохемотронном излучателе с модифицированными электродами,” *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 48, по. 6/5, С. 26–29, 2010.

22. Ю.Т. Жолудов, “Електрохемілюмінесцентне детектування маркованих об’єктів,” *Радіоелектронні і комп’ютерні системи*, т.4, по. 45, С. 133–137, 2010.

23. Ю.Т. Жолудов, “Моделирование переходных процессов в электрохемилуминесцентном сенсоре с модифицированным электродом,” *Системи обробки інформації*, т. 8, по. 98, С. 75–78, 2011.

### Тези доповідей на конференціях

24. Ю.Т. Жолудов та М.М. Рожицький, “Перенос энергии возбуждения в электрохемилюминесцентном сенсоре с модифицированным электродом,” у *3-я Міжнар. науково-технічна конф. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”*, Одеса, Україна, 2008, с. 211.

25. Y. Zholudov, A. Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, “Electrogenerated chemiluminescence for investigation of langmuir-blodgett films containing organic luminophors,” in *The 3rd Eelectrochemistry in Nanoscience meeting (ElecNano3)*, Paris, France, 2009, p. 41.

26. Y. Zholudov, A. Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, “Electrogenerated chemiluminescence from sandwiched langmuir-blodgett films containing different organic luminophors,” in *5th ECHEMS Meeting “Electrochemistry in... Functional Molecules and Materials”*, Weingarten, Germany, 2009, p. 34.

27. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescent detection of tetraphenylborate ion,” in *Річна сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»*, Гурзуф, Україна, 2010, с. 22.

28. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицький, “Сенсибилизация электрогенерированной хемилюминесценции полупроводниковыми квантовыми точками,” in *4-а Міжнар. науково-технічна конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2010, с.50.

29. Y. Zholudov, O. Bilash, and M. Rozhitskii, “Detection of tetraphenylborate anion in solutions using electrochemiluminescence,” in *7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2010)*, Lesbos, Greece, 2010, p. 44.

30. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, “Electrochemiluminescence in systems with tetraphenylborate ion as a coreactant,”

in *16th Int. symp. bioluminescence and chemiluminescence (ISBC 2010)*, Lyon, France, 2010 in *Luminescence*, vol. 25, no. 2, 2010, pp. 202-203.

31. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, "Electrochemiluminescence of doped nanoordered organic films," in *Electrochemistry in Nano Structuration of Substrates and Energy, ElecNano4-7th ECHEMS*, Paris, France, 2011, p. OC-17.

32. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, D. Snizhko, and M. Rozhitskii, "Automated electrochemiluminescent analyzer for research and assay," in *7th Int. Conf. "IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications"*, Chania, Greece, 2011, p. 258.

33. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицкий, "Электрохемилюминесцентный анализ биосистем с использованием нанофотонных электродов, модифицированных углеродными нанотрубками," in *36-я Межд. научно-практическая конф. «Применение лазеров в медицине и биологии»*, Судак, Украина, 2011, С. 148-150.

34. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, та M. Rozhitskii, "Tetraphenylboron coreactant for electrochemiluminescent systems," in *63rd Annu. Meeting Int. Society of Electrochemistry*, Prague, Czech Republic, 2012, p. 31.

35. Y. Zholudov, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, "Electrogenerated chemiluminescence in composite Langmuir-Blodgett multilayers with organic luminophors," in *4th German-Ukrainian Symposium "Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology"*, Ilmenau, Germany, 2012, pp.45-46.

36. Yu. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, "Spectroscopic identification of emitter in electrochemiluminescent reactions with tetraphenylborate anion," in *17th Int. symp. bioluminescence and chemiluminescence (ISBC 2012)*, Guelph, Canada, 2012 in *Luminescence*, vol. 27, no. 2, p. 177.

37. Ю.Т. Жолудов, Н.Н. Рожицкий, та Н.И. Слипченко, "Синтез полупроводниковых наночастиц методом лазерной абляции для аналитических

применений,” in *бю Межд. научная конф. «Функциональная база наноэлектроники»*, Алушта, Україна, 2013, С. 74-77.

38. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, “Electrodes modified with carbon nanotubes for electrochemiluminescent bioassay,” in *3rd Internat. conf. Nanobiophysics: fundamental and applied aspects (NBP-2013)*, Kharkov, Ukraine, 2013, p. 32.

39. Y. Zholudov and M. Rozhitskii, “ECL in the films synthesized by tetraphenylborate anion oxidation,” in *Int. Meeting Electrogenenerated Chemiluminescence ECL2014*, Bertinoro, Italy, 2014, p. WE.O4.

40. Y. Zholudov, M. Rozhitskii, “Direct electrochemiluminescent detection of tetraphenylboron anion – an example of self coreactant ECL reaction,” in *The 15th Int. Symp. Electroanalytical Chemistry (15th ISEAC)*, Changchun, China, 2015, P. 142-144.

41. Y. Zholudov and G. Xu, “ECL detection of tetraphenylborate ion using 9,10-diphenylanthracene/ polyvinyl butyral film modified electrode,” in *Int. Conf. Electrogenenerated Chemiluminescence ECL2016*, Bordeaux, France, 2016, p. TU.O6.

42. N.M. Lysak, D.V. Snizhko, Yu.T. Zholudov, and G. Xu, “Electrochemiluminescent method of tryptophan detection for assay of biological samples,” in *5th Int. Conf. NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects*, Kharkiv, Ukraine, 2017, p. 120.

43. Yu. Zholudov, A.S. Aljebur, and A. Kukoba, “Top-down synthesized CdSe nanoparticles for electroanalytical and labeling applications,” in *39th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2019)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 458-461.

44. D. Snizhko, Y. Zholudov, and O. Bilash, “Sensor based on diamond-like film modified electrodes for bilirubin detection,” in *IEEE 39th Int. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 471-474.

45. Yu. Zholudov, D. Snizhko, and G. Xu, “Detection of tryptophan based on its electrochemiluminescent reaction with tetraphenylborate anion,” in *The 17th int. symp. electroanalytical chemistry & The 3rd int. meeting electrogenerated*

*chemiluminescence (17th ISEAC & 3rd ECL)*, Changchun, China, 2019, pp. 142-143.

46. Y. Zholudov, A. Kukoba, L. Sajti, and B. Chichkov, "Generation of fluorescent nanoparticles by laser fragmentation technique for electrochemiluminescent assay," in *8th Int. Conf. Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL)*, Sozopol, Bulgaria, 2019, pp. 151-156.

47. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, V. Gura, G. Khaled, and G. Xu, "9,10-diphenylanthracene/polyvinylbutyral/glassy carbon based transducer: from spin coater development to electrochemiluminescent applications," in *40th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2020)*, Kyiv, Ukraine, 2020, pp. 552-556.

48. Y. Zholudov, A. Aljebur, D. Snizhko, and G. Xu, "Electrochemiluminescent detection of tryptophan aminoacid," in *XI Int. Scientific Conf. "Functional Basis of Nanoelectronics"*, Odesa, Ukraine, 2020, pp. 16-19.

49. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, D. Martynov, S. Misochenko, and G. Khaled, "Coreactant-change based strategy towards selective electrochemiluminescent detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media," in *5th Middle East and Africa conf. biomedical engineering (MECBME)*, Amman, Jordan, 2020, Art. 9265173, pp. 1-4.