

VIOLOGEENIT SENSORIMATERIAALEISSA

Turun yliopisto
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Carl Lange
Pro gradu -tutkielma
2009

TURUN YLIOPISTO
Kemian Laitos/Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

LANGE, CARL-ERIK: Viologeenit sensorimateriaaleissa

Pro gradu -tutkielma, 102 s., 1 liites.
Materiaalikemian ja kemiallisen analyysin laboratorio
Maaliskuu 2009

Pro gradu -työn taustalla oli selvittää sähkökemiallisella polymeroinnilla tuotetun viologeenikalvon anioniselektiivisyyttä. Polymerointi toteutettiin sekä staattisella kennosysteemillä että suihkuvirtauskennolla (engl. *wall-jet*) käyttäen 1,3,5-tris-(N-metyyli-4-syanopyridinium)-2,4,6-trimetyylitribromidi-, trans-1,2-bis-(karbamoyyli-*para*-metyylisiano-pyridinium)-sykloheksaanidibromidi- ja 1,3-bis-[4-(*para*-metyylisyanopyridinium)-fenyyli-tioureido]-ksyleenidibromidilähtöaineita. Platina- ja kultasubstraateille muodostettuja viologeenikalvoja tutkittiin voltammetrisesti (CV), kronoamperometrisesti (CA), konduktometrisesti (GA) sekä kvartsikidemikrovaakaa (QCMB) apuna käyttäen.

Tulosten perusteella polymeerirakenteet omasivat anionikaviteetteja mutta affiniteetit eri anionien väillä eivät korreloineet täydellisesti sähkökemiallisessa generoinnissa käytettyjen muotti-ionien kanssa. Selektiivisyyteen todennäköisesti vaikuttivat myös liuosfaasissa olleiden ionisten molekyylien ja solvatoituneiden anionien poolisuus ja hydraattiverhon koko. Lisäksi polymeroitujen viologeenien anionivakansseista suurin osa todettiin inaktiivisiksi. Kirjallisuuskatsauksen perusteella substituoidut γ,γ' -bipyridyyli-tyyppiset materiaalit lupaavia ja yleisen sensoriteknologian mielenkiinnon kohteena mm. aurinkokennoissa, biosensoreissa ja elektronin delokalisaatioon perustuvissa värinäytöissä (ECD). Ongelmina löydetyissä sovellutuksissa ovat olleet bipyridyylien vuotaminen liuokseen, katalyyttisesti verraten hitaat elektroninsiirtoreaktiot ja yhdisteiden myrkyllisyys. Vastaavasti etuja ovat olleet polymeerien intensiiviset värit, väriskaalan muokattavuus, sähkökemiallisesti tuotetun radikaalikationin stabiilius vesiliuoksessa, katalyyttinen aktiivisuus ja helppo synteesireitti syanopyridiinilähtöaineista.

Asiasanat: viologeeni, 4,4'-bipyridyyli, sensorimateriaalit, anioniselektiivisyys

SAATTEEKSI

Pro gradu -työn taustalla on ollut selektiivisten sensorimateriaalien tutkimukset anionien tunnistamiseksi *redox*-aktiivisen ohutkalvorakenteen avulla nimenomaan sähkökemiallista polymerointia hyväksikäyttäen. Siitä huolimatta, ettei erikoistyön yhteydessä laadittu selvitys laboratoriokokeiden tuloksista antanut yhtä paljon vastauksia kuin mitä se nosti esiin kysymyksiä, suoritettujen testien voidaan todeta palvelleen tutkimusta osoittamalla mahdollisiin ongelmatilanteisiin, joihin on jatkossa syytä paneutua jo kokeiden suunnitteluvaiheessa.

Tutkielmassa lähdetään liikkeelle avaamalla joitakin taustaa koskevia kysymyksiä viologeenien historiasta, *redox*-reaktioista ja rakenteellisista ominaisuuksista siirtyen kokeellisen työvaiheen kautta sensoriteknologiaan, jossa painopiste on näillä orgaanisilla yhdisteillä ollut mm. ohutkalvorakenteissa kuten elektronin indusoimaan väriin perustuvissa näytöissä (ECD), aurinkokennoissa, glukoosisensoreissa ja erilaisten anionien kuten fosfaattien, nitraattien ja halidien tunnistamisessa. Bipyridyylit on viimeksi mainituissa tapauksissa usein liitetty osaksi pintamodifioitua elektrodia tai matriisia niiden omalaatuisten hapettumis- ja pelkistymisominaisuuksien perusteella, mikä on aiheena tuttu noin 20 vuoden takaa. ECD-laitteista on sen sijaan keskusteltu hiukan pidempään. Viologeenien intensiiviset värinmuutokset mahdollistavat niiden käytön näyttöinä ja ne kilpailivat 1970-luvulla valoa emittoivien diodien ja nestekidenäyttöjen kanssa paikasta tulevaisuuden teknologiana joutuen kuitenkin taipumaan em. komponenttien tieltä lähinnä fotoniabsorption modifiointiin liittyvien ongelmien ja puolijohdeteknologian voimakkaan kasvun vuoksi. Kun ymmärrys biologisista systeemeistä ja niiden toimintamalleista lisääntyi entsyymi- ja DNA-tutkimuksen myötä, kiinnostus siirtyi 1980- ja 1990-luvuilla luontevasti näyttöpäätteistä elimistölle aktuaalisten ilmaisimien kehitykseen. Esimerkkinä mainittakoon glukoosisensori. Nykyteknologia on kuitenkin mahdollistanut mm. taipuisat ja tulostettavat piirilevyt sekä sähköä johtavat musteet ja näin kasvattanut kysyntää esimerkiksi uudelleen kirjoittavalle paperille, kierrätettävälle elektroniikalle ynnä muille vastaaville innovaatioille. Se on puolestaan muokannut maaperää viologeenien uuteen nousuun tutkimuksen kohteena nimenomaan ECD-laitteita silmälläpitäen. Poliittisesti merkittävien kysymysten ohella aurinkoenergian voisi olettaa saavan lisähuomiota lähitulevaisuudessa. Päänavaus

aurinkokennoille tehtiin jo 1970-luvulla öljykriisin yhteydessä, kun avaruusteknologia näytti suuntaviivoja tieteen eturintamassa. Impulssi ei kuitenkaan ollut vielä tuolloin riittävän voimakas, jotta muun puolijohdeteknologian kanssa aurinkopaneelit olisivat nousseet esimerkiksi tuulesta ja vedestä saatavan sähköenergian kanssa samalle lähtöviivalle. Tästä huolimatta ne ovat lunastaneet paikkansa monessa keskisuudessa energiatarpeessa kuten lomasuntojen vedenlämmityksessä, ikkunapintojen funktionalisoinnissa ja ajoneuvojen osittaisessa sähköistämässä. Viologeenien käyttömahdollisuudet aurinkoenergian varastoinnissa liittyvät usein veden pelkistymisreaktioihin, jossa ne toimivat elektronien välittäjinä joko matriisiin sidottuina tai katalyyttisesti aktiivisen metallin pinnalla. Yhteiskunnallisesti ja taloudellisesti merkittävän kennomateriaalit antavat kuitenkin odottaa vielä itseään.

Tutkielman kokeellisessa osassa esitellään laboratoriotuloksia ja niiden tulkintoja kirjallisuuskatsauksineen. Instrumentoinnin osalta teoriaa tarkastellaan lähinnä kursorisesti ja se on sijoitettu heti johdannon perään. Suurin osa laboratoriotyöskentelystä keskittyi uusien viologeenimolekyylien ominaisuuksien perustutkimukseen sähkökemiallisia menetelmiä hyväksikäyttäen. Niitä olivat mm. syklinen voltammetria ja kronoamperometria, joiden suhteen polymeroidut viologeenikalvot on katsottu parhaaksi käsitellä erikseen. Lopuksi tarkastellaan viologeenien yleistä roolia sensorimateriaaleissa ja luodaan tuloksista lyhyt yhteenveto pohtimalla mm. sähkökemiallisen polymerointimenetelmän etuja ja rajoituksia. Tekstissä käytetyt lyhenteet on sijoitettu erilliseen osaan kirjoitelman loppuun.

Kiitän kaikkia mukana olleita henkilöitä pro gradun saattamisesta lopulliseen muotoonsa, vaikka vain allekirjoittanutta onkin kiittäminen projektin venymisestä näin kauas tulevaisuuteen. Emeritus professori Jouko Kankare on tarjonnut monia ajatuksia herättäviä kommentteja ja kannustanut siten ymmärtämään kemian kannalta merkityksellisiä asiakokonaisuuksia. Erikoistyöni ohjaaja, yliassistentti Mikael Wasberg, luotti harkintakykyyni ja antoi mahdollisuuden tutkia sähkökemian ilmiöitä laboratoriossa omien näkemysteni kautta, mikä oli jälkikäteen ajateltuna suureksi hyödyksi kouluttautuessani kohden ammattitaitoista kemistiä. Sen sijaan ilman Timo Ääritalon ammattitaitoa olisivat polymeerien raaka-aineet jääneet reagenssipullojen pohjalle eikä viologeeniä olisi ollut tarjolla lainkaan, saati sitten aihetta erikoistyölleni. Samalla haluan kiittää myös opiskelijatovereitani heidän tuodessa erikoistyölaboratorioon miellyttävän ilmapiirin monien päivää piristävien juttutuokioiden saattamana. He ovat epäilemättä omilla nykyisillä

työpaikoillaan nostamassa Suomen asemaa teknologisesti menestyvänä maana maailmaa kohdanneista taloudellisista uhkakuvista huolimatta. Toivon niin heille kuin opiskeluvuosieni varrella kohtaamilleni opettajille ja koko Turun yliopiston kemianlaitoksen henkilökunnalle kaikkea hyvää.

Lopuksi haluan kiittää vaimoani Heidiä hänen mittaamattomasta kyvystään ymmärtää päähänpistojani ja siitä kuinka paljon tukea olen saanut häneltä näinä kymmenenä yhteisenä elinvuotenaamme.

Turussa 2009

Carl Lange

Sisällysluettelo

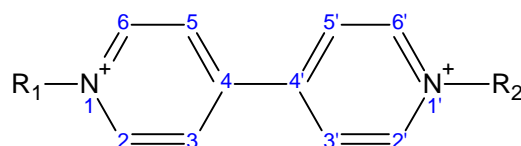
VIOLOGEENIT SENSORIMATERIAALEISSA	i
SAATTEEKSI	i
1. JOHDANTO	3
1.1. Viologeenien historiallinen viitekehys	3
1.2. Viologeenien eri hapetusmuodot	5
1.3. Viologeenien <i>redox</i> -potentiaalit	6
1.4. γ,γ' -Bipyridyylin rakenne	7
1.5. γ,γ' -Bipyridyyliä liuosfaasissa	9
2. INSTRUMENTOINTI	12
2.1. Elektrolyysikennot	13
2.2. Kvartsikidemikrovaaka	17
2.3. Konduktometria	18
3. LÄHTÖAINEET JA LIUOSTEN VALMISTUS	21
4. KOKEELLINEN OSA	23
4.1. Syanopyridiinien puhtausasteet	23
4.2. Viologeenikalvojen polymerointi	25
4.2.1. Trimetyylibentseenijohdannaiskalvo	25
4.2.2. Dikarbamoyylijohdannaiskalvo	35
4.2.3. Seoskalvot	41
4.3. Viologeenipolymeerien testaus	50
4.3.1. Trimetyylibentseenijohdannaiskalvo	51
4.3.2. Dikarbamoyylijohdannaiskalvo	55
4.3.3. Ditioureidojohdannaiskalvo	63
4.3.4. Seoskalvot	64

5. KIRJALLISUUSKATSAUS	84
5.1. Yleistä.....	84
5.2. Katalyyttinen viologeeni.....	85
5.3. Viologeenit biosensoreissa	87
5.4. Viologeenillä funktionalisoidut pH-herkät sensorit	92
5.5. ECD-sovellutukset.....	93
6. LOPPUPÄÄTELMÄT	98
LIITE A	103
KÄYTETYT LYHENTEET.....	106
LÄHDELUETTELO	107

1. JOHDANTO

1.1. Viologeenien historiallinen viitekehys

Viologeeni on saanut nimensä Leonor Michaelisin (1875 – 1949) dipyridyyleillä 1930-luvun puolivälissä suorittamien tutkimusten perusteella. Hän todisti potentiometrisella *redox*-titrauksella violetinvärisen, laimeassa etikkahappoliuoksessa esiintyneen, kvaternäärisen γ,γ' -bipyridyyliradikaalikationin moolimassan olleen yhtä suuri kuin vastaavan dikationin moolimassa.¹ Kyseessä ollut radikaali esiintyi normaalista poiketen stabiilina monomeerina sillä violetti väri oli pysyvä. Nykyään radikaalikationin stabiilius selitetään elektronin delokalisoitumisella viologeenirungossa. Näitä γ,γ' -bipyridyylin N,N' -substituoituja kvaternäärisiä emäksiä Michaelis kutsui viologeeneiksi (lat. *gens* = heimo)* (kuva 1. a)). On kuitenkin mielenkiintoista huomata, että viologeeneja oli syntetisoitu pyridiinin ammoniakiliuoksessa natriumin avulla ensimmäisen kerran jo 1870 luvulla. Samaa reaktiota käyttämällä Weidel ja Russo ratkaisivat bipyridyylin rakenteen vuonna 1882.



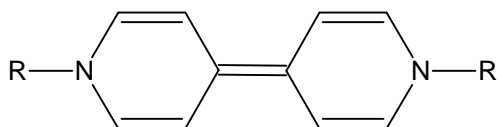
kuva 1. a) 1,1'-disubstituoitu-4,4'-bipyridyylidikationi ja sen atomien numerointi. Nimi voidaan yhtälailla ilmoittaa muodossa N,N' -disubstituoitu- γ,γ' -bipyridyylidikationi.

Michaelisin laatimien tulosten jälkeen viologeeneista julkaistiin 1940- ja 1950-luvulla muutamia lisätutkimuksia, joissa mm. todettiin ensimmäistä pelkistymispotentiaalia vastaavan polarogrammin olleen pH:sta riippumaton ainakin metyyliviologeenilla, mutta toisen pelkistymispotentiaalin havaittiin siirtyneen lievästi anodiseen suuntaan liuoksen happamoituessa.^{2,3} Pian näiden jälkeen E. Mueller ja K.A. Bruhn suorittivat paramagneettisen elektronin resonanssimittauksen bentsyyliviologeenille havaiten yhdellä elektronilla

* Latalaisperäisen sanan suomenkielen täsmällisempi vastine olisi ”viologenus”; mutta, koska puhekieleen adaptoitunut termi on asiayhteytensä puolesta mahdoton sekoittaa ”geenien” kanssa, on perusteltua säilyttää jo käytössä oleva termi ”viologeeni”.

pelkistetyn molekyylin todella olleen paramagneettinen ja siten spinpariton.⁴ Neutraali molekyyli oli e.p.r.-signaalin perusteella spinpariutunut. Spinpariton viologeeniradikaali muodostaa helposti varauksensiirtokomplekseja eri anionien kanssa, jolloin ftoniabsorption yhteydessä havaitaan tyypillinen värinmuutos.

Viologeeneille ja sen johdannaisille on kirjallisuudessa esitetty monia eri nimivariaatioita. Michaelis käytti kokeissaan metyyli-, etyyli-, betaiini- sekä bentsyyliviologeeneja, ja otti käyttöön ”*viologens*” nimityksen erottelematta sen kummemmin, mitä substituentteja γ,γ' -bipyridyylirunkoon kulloinkin oli liittyneenä. Erinomaisessa yleisteoksessaan, *The Viologens*, Paul Monk⁵ määritteli viologeenin 4,4'-bipyridiiniksi panematta painoarvoa yhdisteen mahdolliselle hapetusasteelle. Hän kuitenkin säilytti termin 4,4'-bipyridyyli viitatessaan erityisesti metyyliviologeeniin. Sen sijaan esimerkiksi L. Winters ym.⁶ puhuivat 4,4'-bipyridyylistä, kun kyseessä oli kuvan 1. b) mukainen yhdiste, viologeenin varaukseton, diamagneettinen muoto, ja sovelsivat bipyridiiniä kahden arvoiseen viologeenin.



kuva 1. b) 1,1'-substituoitu-4,4'-bipyridyyli Wintersin mukaan. Tämä eroaa Michaelisin viologeenista ratkaisevasti siinä, ettei kyseessä ole kvaternäärinen emäs vaan nimenomaan viologeenin neutraali muoto V^0 .

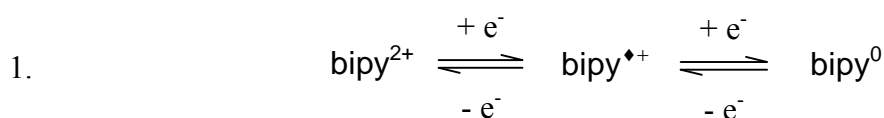
On myös tapauksia, joissa viologeenit erotetaan muista rakenneisomeereistään viittaamalla bipyridiiniin vain silloin, kun kysymyksessä ei ole 4,4'-disubstituoitu molekyyli. Näin toimitaan mm. ruteniummetallikompleksien yhteydessä, kun keskusatomi koordinoituu kaksihampaiseen 2,2'-bipyridiiniin. Vaihtoehtoisena terminä tälle on 2,2'-bipyridilium, joka korostaa kompleksin ionisuutta. Pro gradutyön osalta keskityttiin nimenomaan *para*-substituoituun viologeeniin eikä sukupuuta laajennettu ottamalla huomioon muita rakenneisomeerejä. Edellä mainitusta syystä johtuen on tutkielmassa niin ikään päädytty käyttämään vaihdellen termejä bipyridyyli ja viologeeni.

Tässä yhteydessä on myös syytä mainita eräs spesifinen metyyliviologeenien kaupallinen nimi, *Paraquat*, johon lukija väistämättä tulee törmäämään artikkeleita selatessaan. Paraquat rekisteröitiin vuonna 1965 ja on sytotoksisuudestaan huolimatta ollut torjunta-aineena laajassa käytössä aina viimevuosiin saakka.⁷ Kyseisen herbisidin aktiivinen komponentti on 1,1'-dimetyyli-4,4'-bipyridyylin dikloridi, mikä on paikoin johtanut metyyliviologeenin samastamiseen Paraquatin kanssa.

1.2. Viologeenien eri hapetusmuodot

Viologeenien dikationisen luonteen tasapainottamiseksi ei välttämättä oltava monovalenttinen. Hyvin usein yhdisteen syntetisointivaiheessa tulevat kysymykseen eri halidit, ennen kaikkea kloridi- ja bromidi-ionit, mutta yhtä hyvin anionit voidaan vaihtaa ioninvaihtokromatografialla tai liuosfaasissa kantoelektrolyytin avustuksella esimerkiksi sitraattiin⁸, vetyfosfaattiin, sulfaattiin^{8,9}, syanoanioniin^{8,10}, tetrafluoroboraattiin^{11,12,13}, perklooraattiin^{9,12} tai nitraattiin. Tutkimuksia on tehty myös viologeenien ja koordinaatiivisten metallikompleksianionien, orgaanisten alkoholien ja amiinien yms. välisistä vuorovaikutuksista niin kantajamatriisissa kuin liuosfaasissakin.^{14,15,16}

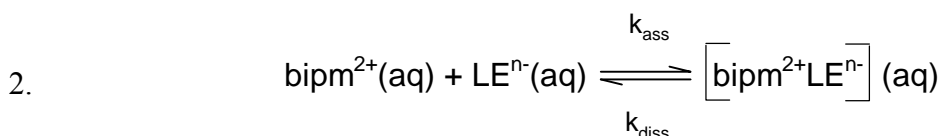
Bipyridyylien hapettumis- ja pelkistymisreaktioita voidaan kuvata reaktioyhtälöllä 1. Tasapaino saavutetaan yleensä elektrolyysillä tai pelkistävien komponenttien avulla.



Elektroninsiirtoreaktioissa on havaittu varauksettoman bipyridyylin ja bipyridyylidikationin assosiaatio π - π^* vuorovaikutusten kautta nimenomaan polaarisisissa liuottimissa.^{5,17} Reaktion tuloksena saadaan kaksi solvatoitunutta radikaalikationia. Orgaanisissa liuottimissa radikaalikationi pyrkii muodostamaan ionipareja eikä se esiinny tällöin dissosioitumattomana. Käytännössä esimerkiksi vesiliuoksesta mitatussa voltammogrammissa voidaan nähdä sopivan hitaalla pyyhkäisy nopeudella viologeenin toista *redox*-signaalia vastaavan anodisen piikin selvä heikkeneminen katodiseen signaaliin verrattuna. Erikoistyön yhteydessä tämä oli selvästi havaittavissa. Bruininkin ym. tulosten perusteella stabiilien viologeenien molemmat elektroninsiirtoreaktiot näkyivät

voltammogrammeissa hyvin. Edellä mainittujen seikkojen lisäksi elektroninsiirtoreaktio on radikaalikationin ja varauksettoman muodon suhteen yleensä palautumaton tai quasireversiibeli.

Neutraalin viologeenin ja dikationin komproporionaatio π - π^* vuorovaikutusten kautta edellyttää varauksensiirtokompleksin dissosioitumista reaktioyhtälön 2 mukaisesti. Yhtälössä LE kuvaa Lewisin emästä.



Assosioitumistasapainvakion arvoiksi on mitattu esimerkiksi metyyliviologeenilla 1,7 dm³/mol, 3,3 dm³/mol ja 52 dm³/mol kloridille, bromidille ja ferrosyanidille vastaavasti.^{9,18,19,20} Hydrokinonille, pyreenille, *p*-aminofenolille, *o*- ja *p*-fenyleenidiamiinille sekä α -naftyyliamiinille metanolissa tasapainovakion arvot ovat noin 13 – 15 dm³/mol.²¹ Dissosioitumisen on todettu olevan verrattain hidas reaktion nopeutta rajoittava tekijä voileipätyyppisen π - π^* dimeerin muodostumisessa. Voltammogrammista on jopa havaittu, että 0,2 M KCl-liuoksessa alkuperäisen anionin assosioituminen viologeenin dikationissa säilyy. Anionin valinnalla on näin ollen merkittävä rooli viologeenin elektroninsiirtoreaktioissa.

1.3. Viologeenien *redox*-potentiaalit

Kun L. Michaelis ja E.S. Hill tutkivat viologeenien pelkistymisreaktioita potentiometrisellä titrauksella vuonna 1933, heidän sähkökemiallinen mittaussysteeminsä ei sallinut riittävän suurta potentiaali-ikkunaa neutraalin molekyylin tunnistamiseksi, koska platinaelektrodin pinnalla tapahtui katalyyttinen veden pelkistyminen.²² Muodostunut vetykaasu häiritsi systeemiä vaikka pH oli säädetty välille 8 – 12. NHE:n toimiessa vertailuelektrodina mitatut *redox*-potentiaalit olivat ensimmäisen pelkistymisreaktion osalta -360 mV – -450 mV substituentista riippuen.

C. Bird ja A. Kuhn listasivat useita *redox*-potentiaaleja sekä symmetrisesti että asymmetrisesti substituotujen viologeenien vesiliuksille. Saman tekivät myös Paul Monk⁵ sekä M. D. Baker ja Tit-Wah Hui.²³ Viimeksi mainitut tutkivat elektrodipotentialiaaleja sekä kalvojen anioniosuuden että polarografisen pyyhkäisyjännitteen funktiona. Se, mikä heidän esittämistä tuloksista voitiin päätellä, oli substituenttien voimakas vaikutus viologeenien *redox*-potentiaaleihin. Nämä arvot vaihtelivat ensimmäisen pelkistyksen osalta positiivisesta $E_1 = 90 \text{ mV vs. NHE}$ arvosta, kuten 2,2'-disyano-1,1'-dimetyyliviologeenin metyyli-sulfaattisuolan tapauksessa, katodiseen -651 mV vs. NHE jännitteeseen, kun substituenttina oli metoksyryhmä, anionina jodidi, ja vesiliuos puskuroituna arvoon $\text{pH} = 6,8$. Toisen pelkistyksen osalta potentiaalit vaihtelivat katodisten jännitearvojen $-200 \text{ mV} - -800 \text{ mV vs. NHE}$ välillä. Vesiliuksissa vallitsevina trendeinä näyttivät olleen mm. anodiseen suuntaan siirtynyt ensimmäinen *redox*-potentiaali substituentin koon sekä alifaattisen ketjun pituuden funktiona. Siirtymä tapahtui katodiseen suuntaan viologeeniin liittyneen substituentin α - tai β -asemassa olevan alkuaineen tai funktionaalisen ryhmän elektronegatiivisuuden funktiona. Alhaisimmat pelkistyspotentiaalit löytyivät viologeeineilla, joiden kvaternäärinen tyyppi liittyi happeen (vrt. edellä). Toisen pelkistyksen osalta suuntaukset noudattivat samaa linjaa. Huomattavaa on kuitenkin se, etteivät *redox*-potentiaalit E_1 ja E_2 muuttuneet toisiinsa verrattuna samassa suhteessa.

Monk⁵ on lainannut muiden tekijöiden laatimia mielenkiintoisia trendikäyriä vertaamalla eri substituenttien puolialtopotentiaaleja ($W_{1/2}$) toisiinsa. Näiden osalta on olemassa valtavasti informaatiota mm. pelkistyspotentiaaleista, reaktiokinetiikasta ja liukoisuuksista. Muita tutkittuja yhdistetyyppejä olivat tetrafluoroboraatti-, perkloraaatti-, sulfaatti-, metyyli-sulfaatti-, fosfaatti- ja syanidisuolat. Selvää on, että niin liuottimen, substituentin kuin anioninkin, valinta vaikutti huomattavasti mitattuihin parametreihin.

1.4. γ,γ' -Bipyridyylin rakenne

Viologeenirunko voi dikationina pyöriä vapaasti γ -hiilten välisen σ -sidoksen ympäri, mutta käytännössä sidoksen yli kuitenkin vallitsee keskimääräinen dihedraalikulma, jonka arvo viologeenista riippuen on välillä $15^\circ - 80^\circ$. 4,4'-disubstituoidut bipyridyylikiteet omaavat siis ainakin jossakin määrin kidehilalle tyypillisiä piirteitä. *Ab initio* -laskujen perusteella heterosykliset renkaat asettuvat $44,7^\circ$ ja noin $12^\circ - 13^\circ$ kulmaan riippuen siitä, että esiintyykö

viologeeni dikationina vai radikaalikationina vastaavasti. Bipyridyylin omaksumalla avaruudellisella rakenteella on suora vaikutus varauksensiirtokompleksin (CT) syntymiseen vasta-anionien kanssa ja polymeroidun viologeenin *redox*-reaktioihin elektrodin pinnalla. Röntgenkristallografialla mitatuista tuloksista pääteltiin varauksensiirtokompleksin edellyttävän bipyridyyli- ja viologeenin tasomaista muotoa, mutta säännöstä on olemassa ilmeisesti ainakin kaksi poikkeusta. Toinen on bentsyyli- ja viologeenin kupari(I)syanidi kompleksi ja toinen 4,4'-bipyridyyli-1,1'-bis(2-etyylisulfonaatti)-bis(hydrokinoni). Ensiksi mainitulla löytyi kolme selvästi toisistaan poikkeavaa kiderakennetta, joiden dihedraalikulmat olivat 10,9°, 32,9° ja 42,7°, mutta viimeksi mainitulla kahtaisionisella viologeenilla varauksensiirtovuorovaikutus muodostui hydrokinonin π -luovuttaja ja bipyridyyli- ja viologeenin π -vastaanottajaorbitaalien välille dihedraalikulman säilyessä 38°:ssa.^{24,25} Syanokupraatti(I)kompleksin väri vaihteli vaalean ja tumman ruskean välillä kiderakenteesta riippuen. Hydrokinonikompleksilla se oli oranssi. Tyypillisesti dikationisen viologeenin on todettu olevan puhtaana lähes väritön ja toisaalta CT:n on havaittu voimistuvan dihedraalikulman pienentyessä. Ilman viologeenimatriisiin sidottua hydrokinoniryhmää ei em. yhdisteessä havaittu CT-vuorovaikutusta vaan bipyridyyli- ja viologeenin osoitettiin säilyneen tasomaisena sulfonaattiryhmien sitoutuessa toisiinsa vetysidosten välityksellä.²⁶ Myös O. Poizat, C. Sourisseau ja J. Corset tutkivat matriisiin sidottua metyyli- ja viologeenia (MV) MPS₃ hilassa (M = Mn, Cd, Sn ja Fe) IR:n ja Ramanin avulla²⁷. Esimerkkinä he käyttivät mm. hydratoitunutta Cd_{0,84}PS₃MV_{0,16} hilarakennetta. He vakuutuivat pyridiinirenkaiden välissä sijaitsevien hiilien osittaisesta kaksoissidosluonteesta radikaalikationissa, joka ei voinut olla stabiili, mikäli tasomainen konformaatio oli estetty. He totesivat niin ikään, että matriisihilaan pyydystetyn metyyli- ja viologeenin radikaalikationi on rakenteellisesti hyvin samankaltainen kuin vastaava radikaalikationi liuosfaasissa. Dimeerin ja monomeerin rakenteellisia eroja vertaillaan, he eivät havainneet suuria muutoksia näiden välillä. Ilmeisesti dimeerin vuorovaikutus ei ollut kovalenttinen vaan π -sidosvaikutteinen.

A.C. Benniston ym. tutkivat sen sijaan metyyli- ja viologeenin dihedraalikulman vaikutusta *redox*-potentiaaliin rajoittamalla kulmaa alkoksirakenteen avulla.²⁸ Anionina he käyttivät heksafluorofosfaattia ja 3,3'-substituoidun viologeenin alkoksirakenteessa happiatomien välillä joko yhtä (C1) tai kolmea hiiliatomia (C3). C3:lla sekä ensimmäinen että toinen hapetus- ja pelkistyspotentiaali sijoittuivat selvästi MV:ia katodisempaan suuntaan. Ensimmäiseen ja toiseen pelkistysreaktioon liittyvät standardipotentiaalit esiintyivät C3:lla

kohdassa $E_1 = -0,64 \text{ V}$ ($\Delta E = 70 \text{ mV}$) ja $E_2 = -0,87 \text{ V}$ ($\Delta E = 60 \text{ mV}$), kun ne metyyliviolageenilla esiintyivät potentiaalissa $E_1 = -0,35 \text{ V}$ ($\Delta E = 70 \text{ mV}$) ja $E_2 = -0,76 \text{ V}$ ($\Delta E = 70 \text{ mV}$). C1:llä vastaavat arvot olivat $E_1 = -0,31 \text{ V}$ ($\Delta E = 51 \text{ mV}$) ja $E_2 = -0,73 \text{ V}$ ($\Delta E = 61 \text{ mV}$). ΔE viittasi virtamaksimien eroon potentiaaliakselilla. He laskivat dikationin ja radikaalikationin dihedraalikulmien suuruudet molemmissa tapauksissa saaden tulokseksi $C1^{2+} = 35^\circ$, $C1^{\bullet+} = 22,3^\circ$, $C3^{2+} = 57,6^\circ$ ja $C2^{\bullet+} = 42,7^\circ$. Metyyliviolageenilla vastaavat kulmien suuruudet olivat $89,7^\circ$ ja 0° .

Vasta-anionin on todettu yleensä sijoittuneen bipyridyylin typpiatomin yläpuolelle, mutta sen koosta, violageenin rakenteellisesta syystä tai muista vastaavista tekijöistä johtuen, anioni voi etsiä energeettisesti edullisemman aseman myös muualta heterosyklisen renkaan lähetyiltä. Metyyliviolageenin (MV^{2+}) dikationissa kloridianionin todettiin sijainneen lähes kohtisuoraan typpiatomin yläpuolella, sen sijaan bromidi ja jodidi olivat asettuneet N:n ja alfahiilen sidoksen puoliväliin.²⁹ Vastaavan kaltainen tilanne todettiin dietyylisubstituoidulla violageenilla, jolla jodidit sijoittuivat typen ja *orto*-asemassa olevan hiilen läheisyyteen.³⁰ Verrattaessa Eckertin ym. sekä Russelin ym. tuloksia keskenään, substituentin ei havaittu muuttaneen Van der Waalsin etäisyyttä anionin ja typpiatomin välillä. Molemmissa tapauksissa jodidin lähin etäisyys heteroatomista oli $3,84 \text{ \AA}$, joka on todettu CT-vuorovaikutukselle riittäväksi.

Edellä esitettyjen tulosten perusteella voitiin siis olettaa, etteivät Pro gradutyössä käytetyt syanopyridiinit polymeroituneet vesiliuokseen muodostaen varauksensiirtokomplekseja testattujen anionien kanssa, koska vesiliuokset olivat pääsääntöisesti värittömiä. Liuosten säilytysaikoja pidennettäessä yli kolmeen vuorokauteen oli lieviä värinmuutoksia havaittavissa.

1.5. γ,γ' -Bipyridyyli liuosfaasissa

Liuosfaasissa metyyliviolageenidikloridin 2,2' ja 6,6' hiilien on todettu vaihtavan vetyä deuteriumiin deuteriumvedessä, jossa $pD = 13$ ja ionivahvuus $\mu = 0,58$.³¹ Rieger ym. eivät deuteroidun metanolin NMR-spektrissä havainneet protonien vaihtumista siitä huolimatta, että aikaisempien tutkimusten perusteella MeOH aktivoi voimakkaasti violageeniradikaalikationin muodostumista. Kuvaajasta $\log k$ vs. pD määritetty toisen

kertaluvun nopeusvakio oli heidän mukaansa $k = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Radikaalikationin muodostuminen ja vetyjen vaihtuminen näyttivät olleen itsenäisiä reaktioita. Bentsyyliviologeenilla myös alifaattiset protonit yhdessä bipyridyyli-ionin vetyjen kanssa vaihtuivat. Liuosfaasissa viologeeni on siis jatkuvassa dynaamisessa muutostilassa, mikä osaltaan vaikeuttaa systeemin tulkintaa eri mittausproseduureissa. He olivat tarkastelleet myös metyyliviologeenin dikloridia emäksisessä vesiliuoksessa ja määrittäneet reaktion nopeusvakion k arvoja.³² Tyypillinen tulos oli MV:n suhteen toista astetta jolle $k = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Deuteroidussa vedessä nopeusvakion arvoksi saatiin $k = 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$. He väittivät reaktion kulkeneen imiiniyhdisteen kautta. MV:n metyyli-ryhmästä poistui siis yksi vetyhydroksidi-ionille, jonka jälkeen muodostunut imidi reagoi toisen metyyliviologeenidikationin kanssa. Lopputuotteina olivat siten 1-metyyli-4,4'-bipyridiini, metyyliviologeenin radikaalikationi sekä geminaalinen metaanidioli.

J.W. Park ym. tutkivat voltammogrammeja symmetrisesti substituoiduilla viologeenilla (dimetyyli, diheptyyli, dioktyyli ja dibentsyyli) sekä asymmetrisillä viologeenilla (metyylioktyyli, metyyli-dodekyyli ja metyylibentsyyli) natriumdodekyylisulfaatin (SDS) misellaariliuoksessa.³³ He havaitsivat että SDS:n vapaassa 0,1 M NaCl elektrolyytissä alkyylisubstituentin ketjun pidentyessä *redox*-potentiaalit siirtyivät anodiseen suuntaan. Tämä merkitsi kationiradikaalin muutosta stabiiliin suuntaan. SDS:n liuoksessa adsorboituneet viologeenit liukenivat uudestaan miselleihin. Tällöin voltammogrammissa nähtiin kaksi reversiibeliä reaktiota eikä alkyyliketjun pituudella ollut juuri merkitystä *redox*-potentiaalissa suhteen. Helpoimmin pelkistyivät bentsyyli-substituoidut yhdisteet johtuen niiden voimakkaammasta tendenssistä vetää elektroneja puoleensa. Asymmetriset viologeenit eivät sakkautuneet SDS liuoksesta. Misellaaristen vesiliuosten jakaantumiskertoimia ovat tarkastelleet myös mm. Hoshino, Sasaki, Suga, ja Saji määrittäessään arvoja 1-dekyyli-1'-metyyliviologeeni (1), 1,1'-dimetyyliviologeeni (2), ja 1-dodekyyli-1'-metyyliviologeenin (3) välillä. Neutraalien (1) ja (2) sekä radikaalikationin (2) ja dikationin (3) havaittiin siirtyvän lähes kvantitatiivisesti misellaariseen faasiin. Dikationit (1) ja (2) sekä radikaalikationi (1) tasapainoutuivat molempiin faaseihin. Moolifraktiot eri faasien välillä ilmoitettiin yhdessä diffuusiovakioiden kanssa.³⁴

Liu ym. argumentoivat, että viologeenit ovat usein vesiliukoisia elektrodimateriaaleja. Niin sanotulla *graft*-polymeroinnilla voidaan ongelma kiertää esittelemällä viologeeni osana korkeampaa polymeeristruktuuria, so. valittu pooliton polymeeri funktionalisoidaan

viologeeniyksiköillä (engl. *graft copolymerization*).³⁵ Liu ym. käyttivät polymeeristrukturina alhaisen tiheyden omaavaa polyetyleenä, jonka etuna on ohut joustava rakenne, ja joka voidaan liittää osaksi suuren pinta-alan omaavaa substraattia.

H.T. van Dam ja J.J. Ponjeé totesivat tutkimuksissaan vasta-anionin koon vaikuttaneen kalvon liukoisuuteen asetonitriilissä, niin että suurella anionilla liukoisuus kasvoi. Samankaltaiseen tulokseen päätyi myös R.J. Jasinski, jonka mukaan bromidi, divetyfosfaatti, sulfaatti ja fluoridi sopivat esim. heptyyliviologeenin vasta-anioneiksi kalvon muodostuksessa, mutta epäkelpoja olivat sen sijaan bikarbonaatti (pH > 7,5), boorihydridi, syanidi, heksafluorofosfaatti, heksafluoroantimoni, heksafluoroarseeni ja tiosyanidi.³⁶ Alifaattisen ketjun pituuden oli bipyridyyllissä ylitettävä neljä hiiliatomia, jotta polymerointi tuotti ohutkalvon metallin pinnalle. Monovalenteille anioneille puolialtopotentiaalit konsentraatiossa 0,1 M noudattivat sarjaa: fluoridi, kloridi, bromidi, boorifluoridi ja hypokloridi. Kyseinen järjestys osoittautui todenmukaiseksi myös pro gradu työssä käytetyillä viologeenipolymeereillä.

2. INSTRUMENTOINTI

Viologeenikalvot polymeroitiin pääasiassa kultaminielektrodille (Cypress Industries, G-PEEK-EE046, $r = 0,5$ mm) sekä sekoittamattomassa liuoksessa että suihkuvirtauskennossa (*Wall-Jet*). Polymeroinnissa käytettiin kahta eri lähestymistapaa: syklistä voltammetriaa ja kronoamperometriä. Mittausmenetelmien painopiste kohdistettiin sykliseen voltammetriaan F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HPO_4^{2-} - ja SO_4^{2-} -anionien vasteiden määrittämiseksi viologeenikalvossa nimenomaan staattista kennosysteemiä hyväksikäyttäen. Polymeerin valmistus ITO-substraatille (Delta Tech., CB-50IN.5211, $(10 \pm 5) \Omega$) tapahtui kvartsikvyvetissä (sisähalkaisija 1 cm). Lasielektrodin efektiivinen pinta-ala oli mittausten alkuvaiheessa noin $1 - 2$ cm², mutta se pienennettiin 0,64 cm²:iin, jotta suhteessa mahdollisimman suuri osa kalvon pinta-alasta saatiin UV-Vis -säteen tielle. Käytännössä tämä toteutettiin leikkaamalla ITO-lasin (50 mm x 9 mm) pinnalle polyetyleenikalvosta sopivan muotoinen pala. Joitakin testejä suoritettiin myös kotitekoisella konduktanssielektrodilla sekä kvartsikidemikrova'alla (Seiko EG & G, QCA917), jossa käytetyn kultaelektrodin (Lap-Tech Inc., 10MHz, 02-XT2993) säde oli 2,5 mm.

Lähtöaineiden puhtaudet tarkistettiin potentiometrisellä hopeanitraattititrauksella automaattibyrettia käyttäen (Radiometer Copenhagen Autoburette ABU12). Titrattavaan liuokseen lisättiin 150 μ l väkevää typpihappoa (65 %). Oletuksen mukaan kaikki monomeerissa ollut bromi reagoi Ag^+ -ionin kanssa kvantitatiivisesti. Titrauksessa käytetty $AgNO_3$ tarkistettiin tunnetulla määrällä kuivattua NaBr:a (110 °C, $t = 1$ h). Monomeerien puhtaudet testattiin kahdella eri hopeanitraattierällä. Huomaa että monomeerilla **3** (ks. s. 22) suoritettiin vain alustavia mittauksia, joten sen puhtautta ei tarkistettu. Indikaattorielektrodina oli hopeakatodi (Metrohm Electroden EA242), referenssinä SCE ja jännitemittarina Orionin pH-mittari (model 420 A).

Työelektrodit hiottiin Mirkan vesihiomapaperilla (karkeusaste 4000) ja 0,25 μ m: m alumiinioksidisuspensiolla ennen jokaista sähkökemiallista polymerointia, mutta toisinaan suspension lisäksi käytettiin 3 μ m:n timanttihannaa. Työelektrodi huuhdeltiin voimakkaan vesivirtauksen alla hionnan lopuksi ja tutkittiin mikroskoopilla pinnan tasaisuuden varmistamiseksi. Tästä huolimatta on mahdollista, että timanttihannasta jäi ohut rasvakalvo

elektrodin pinnalle, mikä on niin ikään saattanut vaikuttaa tuloksiin. Menetelmän aiheuttama virhe todettiin vasta erikoistyön lopussa, joten sen vaikutuksia on toistaiseksi mahdoton arvioida. On myös huomattava, että erikoistyön aikana työelektrodin hiomisproseduuri vakiintui ja kullan pinta saatiin tasalaatuiseksi eri testien välillä.

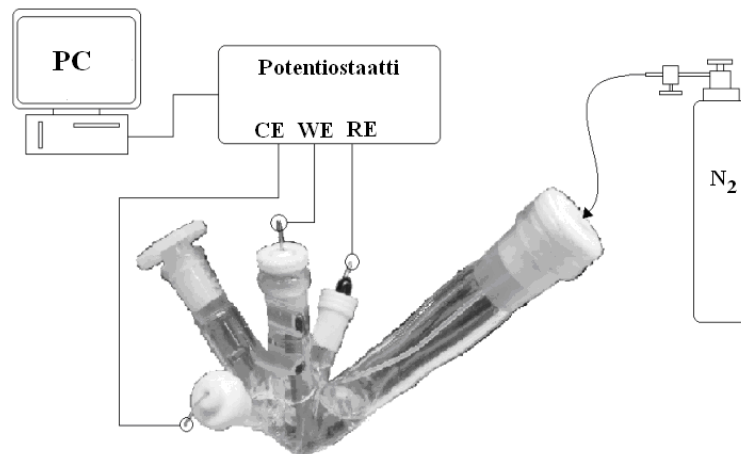
2.1. Elektrolyysikennot

Polymeroinnissa käytetty toimintaperiaate noudatti yksinkertaista sähkökemiallista kolmen elektrodin kennosysteemiä, joskin kolmeen eri tilanteeseen sovellettuna (ks. kaaviot 2.1., 2.2. sekä valokuva 2.1.). Ohjaus tapahtui potentiostaatilla tietokoneavusteisesti (EG & G Instruments, Potentiostat/Galvanostat Model 263A ja Model 283). Referenssielektrodeina käytettiin vuotovapaita Ag/AgCl -elektrodeja (Innovative Instruments, LF-2 ja CH Instruments, CHI 112), joiden potentiaalit mittausten alkuvaiheessa olivat + 22,9 mV (LF-2) ja -5 mV vs. pseudostandardinen Ag/AgCl. On huomautettava, että CHI 112 oli itse asiassa tarkoitettu orgaanisissa liuottimissa käytettäväksi, joten elektrodin membraani saattoi vuotaa KCl:a hitaasti analyysiliuokseen. Tästä huolimatta elektrodi säilytti alkuperäisen potentiaalinsa hyvin aina mittausten loppuun saakka. Vastaelektrodina käytettiin platinalankaa.

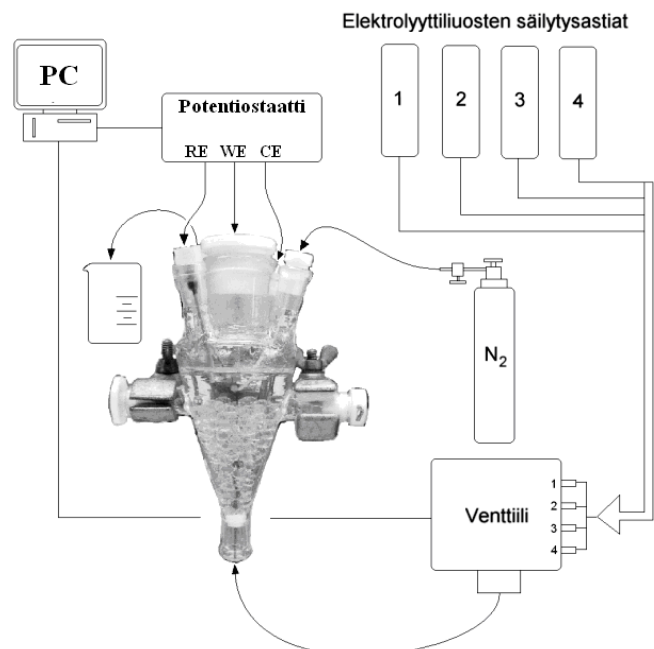
Sekoittamattomassa kennosysteemissä tutkittavaa liuosta kuplitettiin typpikaasulla noin 5min ennen jokaista mittausta, jonka jälkeen kaasuletku jätettiin nestepinnan yläpuolelle, niin että huoneilman happi diffundoitui mahdollisimman hitaasti takaisin vesiliuokseen. Typpikaasupullon ja kennosysteemin välissä ei käytetty varopulloa.

Suihkuvirtauskennossa hydrostaattisen paineen avulla virrannut monomeeriliuos ja reaktioastiassa ollut pohjaelektrolyytti eivät sekoittuneet keskenään ennen työelektrodille saapumista, vaan liuennut aine muodosti diskreetin faasin WE:n pinnalle yhdessä liuottimen kanssa, missä bipyridyylimonomeerin konsentraatio säilyi vakiona. Faasit sekoittuivat toisiinsa verraten hitaasti laimeamman elektrolyytin pyrkiessä puristumaan kohden pohjaliuoksen pintafaasia, koska kennossa olleen pohjaelektrolyytin konsentraatio säädettiin selvästi liuottimen konsentraatiota vahvemmakeksi eikä liuokseen järjestetty mekaanista sekoitusta. Käytännössä tutkittavaa komponenttia sisältävän elektrolyytin säilytysastia sijoitettiin noin 50 cm kennoa korkeammalle, jolloin kennoon kulkeutunut liuos ikään kuin

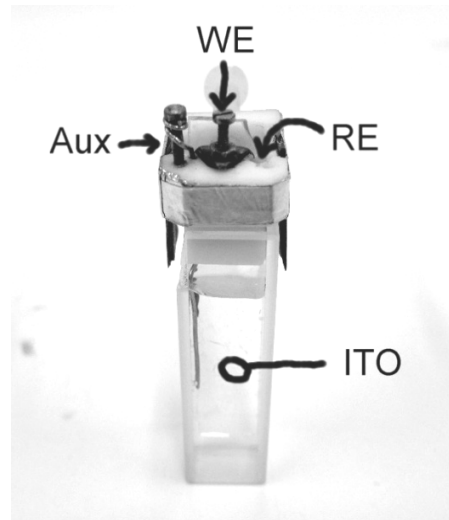
porasi oman tiensä pohjaliuksen läpi. Työelektrodi sijoitettiin noin 0,5 – 1,0 cm:n korkeudelle kapillaarin ulostuloaukon yläpuolelle, siten että monomeeriliuos virtasi tasaisesti peittäen koko työelektrodin efektiivisen pinta-alan. Referenssi- sekä vastaelektrodi olivat pohjaelektrolyytin avulla sähköisessä kontaktissa työelektrodin kanssa. Kennon täytyessä ylimääräinen liuos poistettiin alipaineen avulla kapillaaria pitkin jäteastiaan.



Kaavio 2.1. Kaaviossa on esitetty sekoittamattoman kennosysteemin toimintaperiaate. Viologeenin monomeeriliuoksen tilavuus oli noin 2 – 3 ml. CE: vastaelektrodiliitännä, WE: työelektrodiliitännä ja RE: referenssielektrodiliitännä.



Kaavio 2.2. Kaaviossa on esitetty suihkuvirtauskennon toimintaperiaate. Analyttiliuos johdettiin kapillaaria pitkin säilytysastiasta kennoon tietokoneohjatun venttiiliin avulla. Elektrodiliitännät on merkitty kuten kaaviossa 2.1.



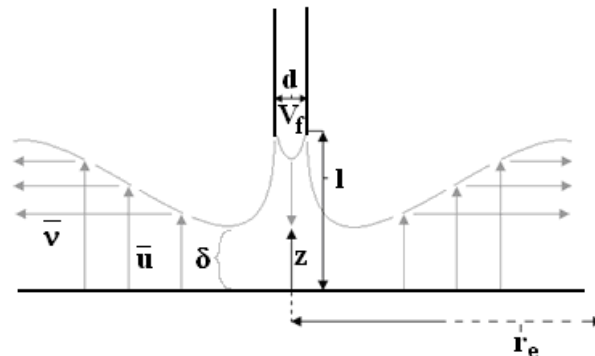
Valokuva 2.1. Valokuvassa on esitetty UV-Vis -mittauksissa käytetty kennosysteemin toimintaperiaate. ITO-substraatti sijoitettiin kvartsiykvetiin teflonkiinnikkeellä, johon oli valmistettu elektrodiliitännät. Aux: vastaelektrodi, WE: työelektrodi ja RE: referenssielektrodi.

Lähtökohtaisesti WJ:ssa virtausprofiili on huomattavasti indikaattorielektrodin halkaisijaa pienempi. Kuvassa 2.2. on esitetty yksinkertaistettu malli ko. systeemistä. Huomio kiinnittyy virtauksen aksiaaliseen \bar{u} ja radiaaliseen \bar{v} komponenttiin, jotka molemmat vaikuttivat työelektrodin rajavirtavasteeseen tasapainotilassa. Aksiaalisen nopeusvektorin tiedetään kasvavan elektrodin reunoja kohden sen pinnasta poispäin, kun taas radiaalinen nopeusvektori pienenee työelektrodin reunoja kohden ja kasvaa lähestyttäessä sen pintaa pienentyen uudelleen δ :aa ohuemmilla kerrospaksuuksilla. J. Yamada ja H. Matsuda³⁷ johtivat Glauertin³⁸ tutkimuksen pohjalta WJ:n rajavirralle lausekkeen (1) ja testasivat sitä kennosysteemissä, jossa kapillaarin halkaisija oli 0,2 – 1,0 mm ja työelektrodin säde 0,75 – 5,0 mm.

$$i_d = 1,60knFc_A D^{2/3} v^{-5/12} V_f^{3/4} d^{-1/2} r_e^{3/4} \quad (1)$$

Yhtälössä (1) esitetyt lyhenteet ovat indikaattorielektrodin säde (r_e), kapillaarin halkaisija (d), keskimääräinen virtausnopeus (V_f), kinemaattinen viskositeetti (ν) ja diffuusiokerroin (D). Muilla termeillä on tyypilliset merkityksensä. Vaikka lauseke ei sisällä kapillaarin etäisyyttä

indikaattorielektrodista, testasivat Yamada ja Matsuda myös sen vaikutusta rajavirran suuruuteen. On huomioitava, että heidän antamistaan kennoparametreista lasketut keskimääräiset virtausnopeudet (1,3 - 58 cm/s) ja niitä vastaavat Reynoldsin lukuarvot (9 - 174) ovat melko alhaisia ja siten hydrodynaamisen rajapintakerroksen voisi olettaa olleen suhteellisen paksu. Kuten Yamada ja Matsuda toteavat korkeammalla virtausnopeudella i_d säilyy likipitään vakiona kapillaarin ja elektrodin välisestä etäisyydestä huolimatta ($l = 0,2$ mm – 10 mm).



Kuva 2.2. Kuvassa on esitetty suihkuvirtauselektrodin yksinkertaistettu virtausmalli. Työelektrodin pinta jatkuu kuvan ulkopuolelle, niin että $d \ll r_e$. δ esittää hydrodynaamisen rajapintakerroksen paksuutta. Merkinnät vastaavat yhtälön (1) parametreja.

Pro gradu -työn osalta voitiin liuos approksimoida riittävän laimeaksi, jotta sen fysikaaliset parametrit vastasivat vesiliuosta. Yhtälön (2) avulla laskettu maksimaalinen virtausnopeus oli 47 cm/s, joten kapillaarin virtausprofiili ei ylittänyt pyörrevirtauksen Reynoldsin lukuarvoa. Näin ollen diffuusiovirta voitiin laskea yhtälöstä (1). Yhtälössä d on kapillaarin halkaisija ja η on vesiliuoksen viskositeetti. Todellisuudessa kapillaarin seinämät ja liuoksen ionivahvuus yhdessä venttiilijärjestelmän kanssa aiheuttivat vastapaineen, jolloin maksimi virtausnopeutta ei saavutettu. Kvalitatiivisesti tarkasteltuna virtausnopeus oli todennäköisesti noin 10 cm/s.

$$v = \frac{\rho g h \cdot d}{\eta} \quad (2)$$

Suihkuvirtauskenno jäljitteli hydrodynaamista kennosysteemiä mutta hukkaliuoksen tilavuus jäi kuitenkin minimaaliseksi eikä mekaanisen sekoituksen aiheuttamaa häiritsevää

pyörrettä syntynyt lainkaan. Ongelmia saattoi tosin aiheutua kapillaarien ja venttiilien läpi diffundoituneesta hapesta, koska monomeeriliuokset tyytettiin säilytysastioissaan.

Arvioitaessa polymeroituneiden syanopyridiinien ainemäärää elektrodin pinnalla *redox*-reaktiossa siirtyneiden elektronien lukumäärän n perusteella, voitiin pinta-alakonsentraatio Γ_{tot} laskea mitatun varaustiheyden Q avulla yhtälöstä (3).

$$\Gamma_{tot} = \frac{Q}{nF} \quad (3)$$

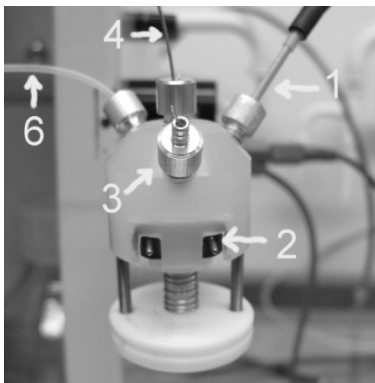
2.2. Kvartsikidemikrovaaka

Instrumentin keskusyksikkö sisälsi taajuuslaskimen, AD/DC-muuntimen sekä tietokoneen. Keskusyksikön ulkopuolelle varsinaiseksi mittaussysteemiksi luettiin potentiostaatti, oskillaattori sekä itse työelektrodina toimiva kennoon sijoitettu kvartsikide. Kennosysteemi ja oskillaattori suojattiin sähköstaattisilta häiriöiltä Faradayn häkillä. Alkutoimenpiteenä näyteliuosta kuplitettiin N₂:lla noin 5 minuuttia 25 ml:n lasikyvetissä, minkä jälkeen se johdettiin typpikaasupullolla tuotetun heikon ylipaineen avulla kapillaaria pitkin kyvetistä mittauskennoon. Generoitaessa viologeenia katodisella jännitteellä vastaanotti taajuuslaskin oskillaattorin kautta saapuvan kvartsikiteen taajuussignaalin eli resonanssitaajuuden ja lähetti sen reaaliajassa tietokoneelle tulkittavaksi. Toinen tietokoneen vastaanottama signaali käsitti admittanssin eli taajuussignaalin amplitudin, joka rekisteröitiin oskillaattorissa ja muunnettiin ADC:lla ennen sen tulostumista näytölle. Näyttöpäätteeltä voitiin näin ollen lukea sekä resonanssitaajuus ajan funktiona että admittanssin intensiteetti. Pro gradu -työn aikana kvartsikide päällystettiin ohuella viologeenikalvolla, joten resonanssitaajuus oli verrannollinen kvartsikiteen massanmuutokseen ja kalvon elastisuuteen, kun taas admittanssi reagoi lähinnä viskoosissa systeemissä tapahtuviin muutoksiin.

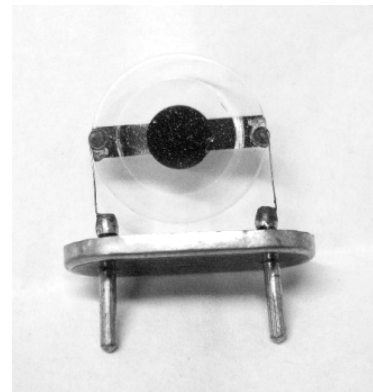
QCMB-laitteistolla testattiin dikarbamoyylijohtannaisen massan muutosta 0,1 M natriumkloridiliuoksessa. Alkujaan Sauerbrey³⁹ kehittämä yhtälö kvartsikiteen herkkyydelle mahdollisesti viologeenikalvoon diffundoituneiden kloridianionien kokonaismassan arvioimisen (ks. yhtälö (4)). Yhtälössä ei periaatteessa tarvitse tuntea muuta kuin kvartsikiteen ominaistaajuus f_0 . Huomaa, että Δm on ilmoitettu massatiheytenä [g/cm²].

$$\Delta f = -2,26 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{Hz} \cdot \text{g}} f_0^2 \Delta m \quad (4)$$

Erikoistyössä käytetyn 10,0MHz:n kvartsikiteen herkkyys oli näin ollen 226 Hz cm²/μg ja, koska sen efektiivinen pinta-ala oli 0,196 cm², saatiin teoreettiseksi taajuuden muutokseksi massansuhteen $f_m = 1153 \text{ Hz}/\mu\text{g}$.



a)



b)

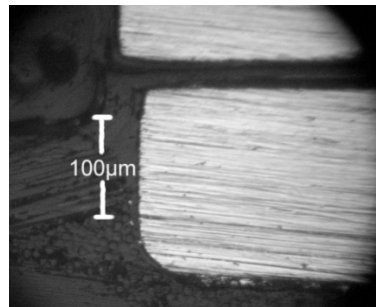
Valokuva 2.2. a) ja b). Valokuvassa 2.2. a) on esitettyä kvartsikidemikrovaaran mittaussysteemi. Numeroidut osat olivat: RE (1), WE (2), Aux (3), liuoksen syöttökappilaari (4) ja poistoletku (6). Referenssinä käytettiin Ag/AgCl -elektroodia ja vastaelektrodina platinalankaa. Teflonkotelo suljettiin alapuolelta jousitetulla tiivisteellä. Valokuva 2.2. b) esittää kvartsikidetyöelektroodia, jossa on yksi kultakontakti kiteen molemmiin puoliin. WE:n efektiivinen pinta-ala oli 0,196 cm² halkaisijan ollessa 0,5 cm.

2.3. Konduktometria

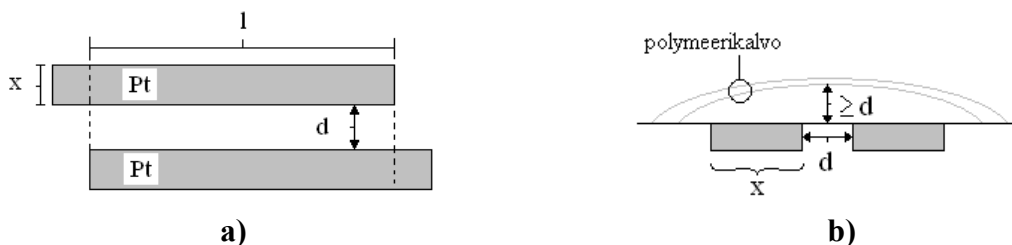
Konduktanssin muutosta seurattiin sähkökemiallisen generoinnin aikana *in situ*. Platinaelektrodien mittapää oli valmistettu valamalla kaksi platinaliuskaa epoksidihartsiin yhdessä niitä erottavan eristekalvon kanssa. Toinen elektrodeista on esitetty valokuvassa 2.3. Elektrodien efektiiviseksi pituudeksi (l) mitattiin 2,3 mm (kuvassa) ja 1,9 mm (ks. kaavio 2.4. a)). Viologeenikalvoa generoitiin sähkökemiallisesti konduktanssielektrodille vähintään tunnin ajan. Käytännössä generointiaika määritettiin tarpeeksi pitkäksi sigmoidisen kuvaajan lineaarisen osuuden hahmottamiseksi riittävällä tarkkuudella. Menetelmällä varmistettiin kalvon riittävän suuri horisontaalinen kasvu platinaelektrodien pinnalle.⁴⁰ Kuvaajaan $\ln Q$ v. G muodostui tasanne silloin, kun polymeerin paksuus saavutti elektrodien välisen raon

leveyden. Ohut rako platinakontaktien välissä aiheutti mahdollisesti häiriösignaaleja, mutta toisaalta liian suuri rako olisi estänyt polymeerin rakentumisen sillaksi metallipintojen välille ja vaatia myös pidempää polymerointiaikaa. Lisäksi oli huomioitava, ettei polymeeri saanut muuttaa ratkaisevasti elektrodien pinta-alaa. Tämä varmistettiin pitämällä aukon leveys d riittävän pienenä suhteessa platinanauhojen leveyteen x . (ks. kaavio 2.4. a) ja b)).

Elektrolyysikennon, potentiostaatin ja tietokoneen lisäksi tarvittiin lukitusvahvistin vaihtovirtasignaalin seurantaan sekä konduktanssi/kapasitanssilta työelektrodilta saapuvan signaalin muokkaamiseksi toivottuun muotoon. Lukitusvahvistimessa käytettiin herkkyysä 10 mV ja 5 mV aikavakion ollessa 10ms. G/C-sillassa balanssi säädettiin arvoon 5,17. Herkkyys käännettiin asentoon ”lo” ja aikavakio arvoon 1. Lukitusvahvistimen näyttö osoitti mitattua konduktanssin arvoa, mikä korjattiin 30 k Ω :n tarkkuusvastuksen osoittamalla kertoimella todellisen konduktanssin selvittämiseksi. Käytännössä tarkistus tehtiin ennen viologeenikalvon generoimista sekä sen jälkeen asettamalla tarkkuusvastus työelektrodin paikalle ja lukemalla saatu resistanssin arvo vastusmittarista.



Valokuva 2.3. Valokuvassa on esitetty osa toisen kotitekoisen konduktanssielektrodin pintaa. Platinaelektrodien rakojen leveydet olivat 5 μm ja 25 μm (kuvassa).



Kaavio 2.4. a) ja b). Konduktanssielektrodin toimintaperiaate. l = efektiivinen pituus, x = nauhan leveys, d = raon leveys.

Platinaelektrodien välisen materiaalin konduktanssi voidaan approksimatiivisesti ratkaista Laplace'n yhtälöllä hyödyntämällä polygonin kulmien vastaavuuksia Euclidean avaruudessa, missä sekä elektrodien että polymeerin mittasuhteet projisoidaan z-tasoon (xy-koordinaatteihin). Galvanostaattisen polymeroinnin aikana mitattu konduktanssi ajanfunktiona saatiin teoriassa ratkaistua yhtälöstä (5).

$$G \approx \frac{\sigma l}{\pi} \left(\ln \frac{8ff}{\pi a} + \ln t \right) \quad (5)$$

Materiaalin konduktiivisuus (σ) saadaan suoran kulmakertoimesta G vs. $\ln t$. Kun lisäksi tiedetään elektrodien efektiivinen pituus l ja yhdensuuntaisten elektrodien etäisyyden puolikas a , saadaan kulmakertoimen ja x-akselin leikkauspisteestä kalvon tilavuussaanto f approksimatiivisesti ratkaistuksi. Tällöin viologeenikalvon paksuus oli teorian vaatimusten mukaan $s \geq d$ (ks. kaavio 2.4 b) s. 19) ja se arvioitiin yhtälöstä (6), missä j on galvanostaattisessa polymeroinnissa käytetty virtatiheys. Erikoistyössä viologeenikalvot polymeroitiin kuitenkin potentiostaattisesti, jonka seurauksena yhtälöä muutettiin vastaavasti. Tällöin riippumattomana muuttujana oli pinta-alalle A kohdistunut varaus Q (ks. yhtälö (7)). Kalvon paksuus jouduttiin näin ollen approksimoimaan yhtälöstä (6) käyttämällä virtatiheyden j paikalla keskimääräistä virtatiheyttä j_k .

$$s = fjt \quad (6)$$

$$G \approx \frac{\sigma l}{\pi} \left(\ln \frac{8f}{\pi a} + \ln Q \right) \quad (7)$$

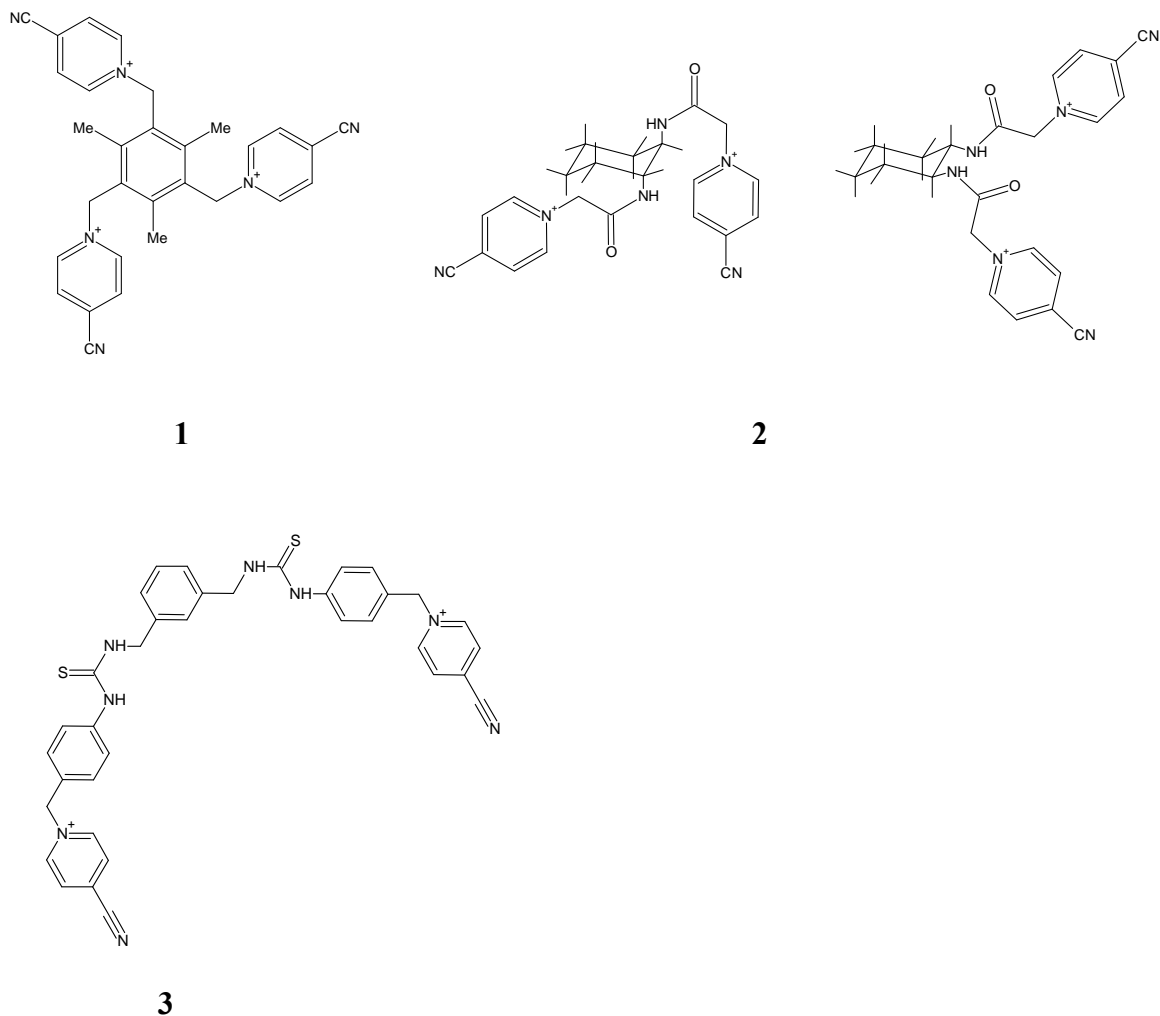
3. LÄHTÖAINEET JA LIUOSTEN VALMISTUS

Viologeenimonomeerit (ks. kuva 3.1) syntetisointiin liuottamalla lähtöaine yhdessä *p*-syanopyridiinin (3 ekvivalenttia) kanssa asetonitriiliin ja refluksaamalla seosta typpi-atmosfäärissä noin 16 h. Lopuksi sakka suodatettiin ja kiteytettiin MeOH/H₂O -liuotimesta*. Ennen kuin syntetisoidusta lähtöaineesta valmistettiin liuos, sitä kuivattiin vakuuissa noin 1 – 2 tuntia (T = 80 °C). Muutaman kuivauskerran jälkeen ei massanhäviöitä ollut enää havaittavissa, vaikka säilytys tapahtui muovipurkissa ilman kuivausastiaa. Näin ollen erikoistyön loppuvaiheessa valmistettujen liuosten yhteydessä kiinteä yhdiste punnittiin suoraan säilytysastiasta mittapulloon ilman em. kuivausproseduuria. Tämä antoi myös viitteitä niiden heikosta hydrofiilisyydestä. Kaikissa monomeeriliuoksissa käytettiin elektrolyytinä Na₂SO₄:a (0,1 M), jonka pH oli säädetty MOPS-puskurilla (C = 20 mM) arvoon 7,2 ellei tekstin asiayhteydessä ole toisin mainittu. Valmiita liuoksia säilytettiin jääkaapissa (T = 8 °C) värinmuutosten ja muiden mahdollisten reaktioiden hillitsemiseksi. Esimerkiksi Paraquatin on todettu pelkistyvän radikaalikationiksi primääristen ja sekundääristen alkoholien kanssa vesiliuoksessa UV-säteilyn altistamana, joten myös suoraa altistusta auringonpaisteelle vältettiin. Kylmäsäilytyksestä huolimatta joidenkin lähtöaineiden seosliuoksissa havaittiin värinmuutoksia muutaman vuorokauden kuluttua valmistuksesta ja voimakkaimmin muutokset tapahtuivat nimenomaan niissä liuoksissa, joissa dikarbamoyyli johdannaisista oli eniten. Näytteet polymeroitiin noin 15min - 30min kuluessa siitä, kun ne otettiin huoneenlämpötilaan.

Käytetyt lähtöaineet olivat: NaNO₃ (Baker, Baker analysed, lot 0107810010), Na₂SO₄ (FF-Chemicals, p.a., lot 71740 ja 01230), NaH₂PO₄ (Merck, p.a. lot 120703 ja F974786), Na₂HPO₄ (Merck, p.a., lot F974786 550 ja 1103075), NaF (Merck, p.a. lot 722239 ja suprapur., 246B256150; Baker, B.A., lot 0285), NaCl (Merck. p.a., lot K3053904 221; FF-Chemicals, p.a. lot 62490), NaBr (Riedel, puris. lot 41160), NaI (Merck, p.a., lot 6395934), AgNO₃ (Reagecon, 0,1M analytical reagent, lot N013B2 ja N013B1), HNO₃ (FF-Chemicals, p.a., 65 %, lot 73560; Fluka, 65 %, puris. lot 50950), NaOH (Baker, Baker analysed, lot 9933310013), KHP (Merck, p.a., K1247874), Sitruunahappo (Baker, Baker analysed, lot 0280), MOPS (Aldrich. 99 %, lot 11528978 ja 0742066), Isopropanoli (Lab-Scan, a.r. lot

* Syanopyridiinit syntetisoitiin Timo Ääritalon toimesta.

1084/9), H₂O₂ (Baker, Baker analysed, lot 0508810010), NH₄OH (Baker, Baker analysed, lot 9908410032), TBAJ (Fluka, p.a. lot 43964/1 51797).



Kuva 3.1. Kuva esittää erikoistyössä käytettyjen funktionaalisten syanopyridiinien rakennekaavat ja niistä käytetyt lyhenteet. **1**: 1,3,5-tris-(N-metyyli-4-syanopyridinium)-2,4,6-trimetyyli-bentseenitribromidi, jolle M = 711,2955 g/mol (valmistuserät: TA040901, TA051208 ja TA061128), **2**: trans-1,2-bis-(karbamoyyli-*para*-metyylisyanopyridinium)-sykloheksaanidibromidi, jolle M = 564,2786 g/mol (valmistuserät: TA060223, TA060413A ja TA060511) ja **3**: 1,3-bis-[4-(*para*-metyylisyanopyridinium)-fenyylitioureido]-ksyleenidibromidi, jolle M = 800,654 g/mol (valmistuserä TA061304B). Syanopyridiinistä (**2**) on esitettyä sekä aksiaalinen ja ekvatoriaalinen stereoisomeeri, sillä rengasrakenteen vääntyminen tuotti vastaavat diastereoisomeerit (a,a ↔ e,e).

4. KOKEELLINEN OSA

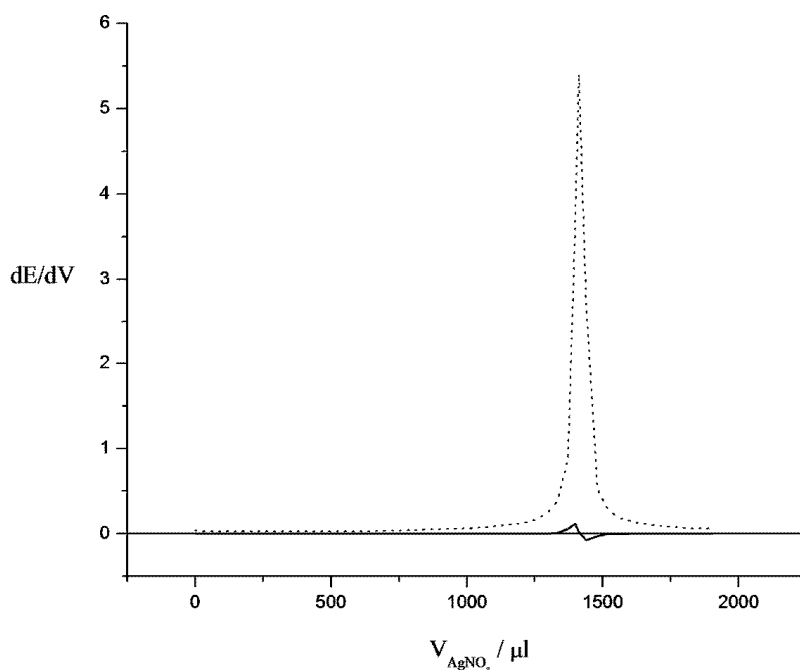
Luku aloitetaan esittelemällä pro gradu -työssä käytetyt syanopyridiinimonomeerit ja niiden todetut puhtausasteet, jonka jälkeen siirrytään sykliseen voltammetriaan, kronoamperometriaan, UV-Vis -spektrofotometriaan ja kvartsikidemikrovaalla suoritettuihin testeihin vertaamalla ensin monomeerien **1** ja **2** tuloksia toisiinsa ja lopuksi näiden eri seossuhteista valmistettuja viologeenikalvoja. ITO-lasille polymeroidusta viologeenikalvosta mitattiin usein yhtäaikaaisesti sekä kronoamperogrammi että UV-Vis -spektri, joten näiden suhteen asiaa tarkastellaan osin limittäin. Osa tulosten perusteella lasketuista parametreista taulukoitiin, mutta pääsääntöisesti parametrit selviävät tekstin asiayhteydestä. Pohdinnat ja muut tarkastelut liitettiin suurelta osin saatujen tulosten yhteyteen johtopäätösten toimiessa lähinnä kertauksen omaisena tiivistelmänä. Monet testit tuottivat niin ikään keskenään samankaltaisia tuloksia, jolloin päädyttiin esittämään niistä vain tärkeimmät loppujen jäädessä lähinnä viitteelliselle tasolle.

Yhtenä laboratoriossa suoritettavien töiden tavoitteena oli selvittää viologeenikalvojen anioniselektiivisyys, johon mm. K. Kamata, T. Suzuki, T. Kawai sekä T. Iyoda viittasivat omassa tutkimuksessaan^{41,42}. Pro gradu -työssä monomeeri **1** oli sama, jota em. tutkijaryhmä oli käyttänyt. Koska mielenkiinto painottui sulfaatti- ja fosfaattianioneihin, päädyttiin yhden syanopyridiinimonomeerin sijaan valmistamaan viologeenikalvo kahden monomeerin seoksesta, jossa toinen oli voimakkaasti ristosidoksia muodostava prekursori kuten em. lähtöaine ja toinen sulfaatti- ja fosfaattianioneille herkistetyn funktionaalisen ryhmän sisältävä monomeeri (syanoipyridiinit **2** ja **3**).

4.1. Syanopyridiinien puhtausasteet

Kuvaajassa 4.1. on esitettyä monomeerin **2** (valmistuserä TA060223) titrauskäyrän ensimmäinen ja toinen derivaatta. Titrattu tilavuus oli 25,0 ml. Hopeanitraatin ekvivalenttitilavuudeksi saatiin 1,417 ml ja siten syanopyridiinin puhtausasteeksi 89,8 %. Koska lähtöaineen puhtaus jäi näin alhaiseksi, mahdollinen kideveden osuus selvitettiin vakuumikuivauksella. Aineen värissä havaittiin selvä muutos vaalean harmaasta kellertäväksi, samalla kun suhteelliseksi massanmuutokseksi saatiin 11,2 %, mikä vastasi erinomaisesti em.

puhtausastetta. Näin ollen suurimman virheen aiheutti todennäköisesti kiinteään orgaaniseen yhdisteeseen absorboitunut vesi. Myös muut syanopyridiinit antoivat edellä kuvatun kaltaisia tuloksia. Huomio kiinnittyi monomeerien erilaiseen väriin, kuten esimerkiksi valmistuserissä TA040901 ja TA051208 (monomeeri **1**), joista ensiksi mainittu oli oranssi, kun taas jälkimmäinen kirkkaankeltainen. Vakuumikuivauksen perusteella TA051208 sisälsi huomattavasti enemmän absorboitunutta vettä, sillä lähtötilanteessa massojen suhde oli 67 % (TA051208:TA040901), kun taas näyte-erien massojen suhteelliset muutokset kuivauksen jälkeen olivat 1,07 % (TA040901) ja 2,75 % (TA051208). Valmistuserä TA060511 (monomeeri **2**) oli ennen kuivausta niin ikään kirkkaan keltainen ja kuivauksen jälkeen kellanruskea. Sama syanopyridiini, mutta eri valmistuserä (TA060413A), oli puolestaan harmaa ennen kuivausta ja kellanvihreä sen jälkeen. Vakuumikuivauksen perusteella TA060413A sisälsi huomattavasti enemmän absorboitunutta vettä. On myös huomattava, että TA060511 liukeni veteen selvästi helpommin kuin TA060413A, minkä seurauksena viimeksi mainittu jätti vesiliuoksen hieman kellertäväksi. Sama ilmiö toistui monomeerilla **1**, jonka valmistuserä TA051208 liukeni veteen näyte-erää TA040901 hitaammin. Toisin sanoen vähemmän absorboitunutta vettä sisältävä syanopyridiinimonomeeri näytti liukenevan selvästi nopeammin.



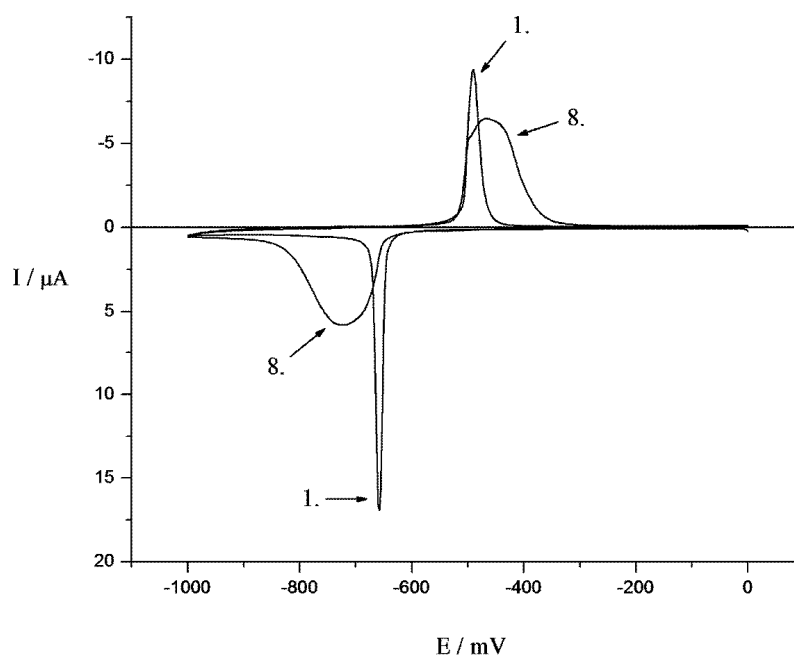
Kuvaaja 4.1. Monomeerin **2** titrauskäyrän ensimmäinen (...) ja toinen (—) derivaatta. $V_{\text{ekv}} = 1416,9 \mu\text{l}$.

4.2. Viologeenikalvojen polymerointi

Funktionaaliset syanopyridiinit polymeroitiin erikoistyön alkuvaiheessa Auminiielektrodille lähinnä syklistä voltammetriaa käyttäen, kun taas työn loppuvaiheessa siirryttiin pääosin kronoamperometriaan ja UV-Vis -tarkasteluihin.

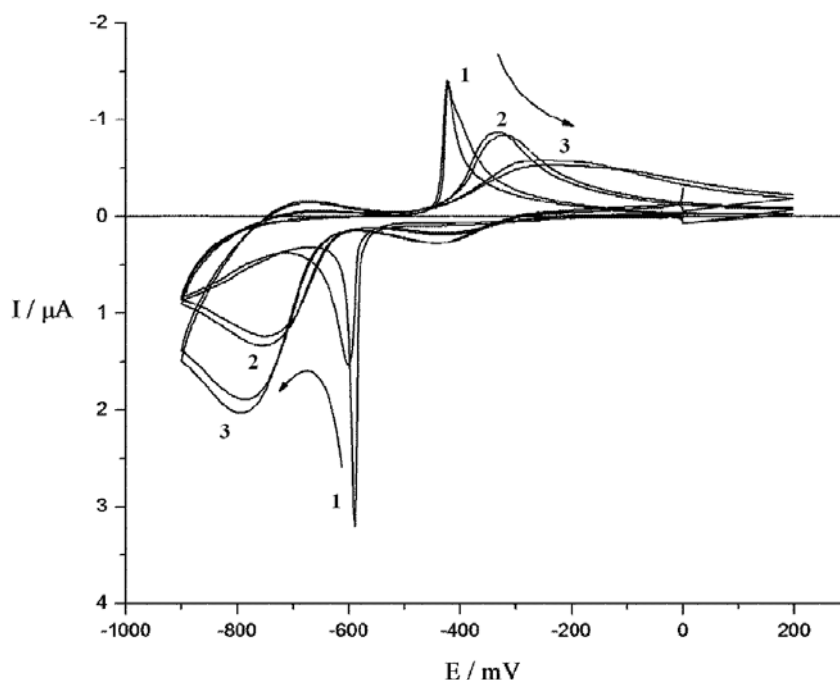
4.2.1. Trimetylibentseenijohdannaiskalvo

Monomeerista **1** oli jo etukäteen informaatiota saatavilla niin aiemmin mainitun japanilaisen tutkimusryhmän tulosten perusteella kuin Turun yliopistossa tehtyjen määrittystenkin osalta. Tästä huolimatta haluttiin tutustua lähtöaineen syklisteen voltammetriaan sulfaattielektrolyytissä, jotta käytössä olisi jokin referenssi myöhemmin suoritettavia seoskalvojen analyysia silmälläpitäen. Kuvaajassa 4.2.1. a) on esitetty puskuroimattomasta 0,1 M Na₂SO₄-polymeerimuotista (engl. *imprint*) (pH = 7,70) pyyhkäisy nopeudella 50 mV/s polymeroidun syanopyridiinin **1** voltammogrammi. Kuvaajassa esiintyi viologeenille tyypillinen lähes deltafunktion kaltainen virtamaksimi noin -660 mV:n kohdalla ja vastaava anodinen signaali -490 mV:n potentiaalissa vs. Ag/AgCl. Terävän signaalin on todettu johtuvan reaktioyhtälön 2 mukaisesta adsorptioprosessista, jossa tasapainoreaktion lopputuote ei jää vesiliuokseen, vaan sakkautuu elektrodin pinnalle⁴³. Muut parametrit em. *redox*-signaalille olivat: $\Delta E_p = 168$ mV, $q_{Red} = 1,33$ mC/cm², $q_{Ox} = -0,761$ mC/cm². Syklin nro 8 katodinen ja anodinen signaalivaste näkyivät potentiaaleissa -720 mV ja -468 mV vastaavasti muiden parametrien saadessa arvot: $\Delta E_p = 258$ mV, $q_{Red} = 2,30$ mC/cm², $q_{Ox} = -1,76$ mC/cm². Japanilaisessa tutkimuksessa *redox*-reaktion potentiaalit vastaavalle syanopyridiinille ITO-lasielektrodilla olivat -720 mV ja -480 mV vs. SCE. Sähkökemiallisesti polymeroidun viologeenikalvon paksuus ei ollut kovin suuri, johtuen vähäisestä syklien lukumäärästä. Toisaalta kalvon muodostumisen havaittiin olleen kuvaajan perusteella quasireversiibeli prosessi, johon liittyi kaksoiskerroskapasitanssin nopea varautuminen ja purkautuminen. Anodinen signaali sisälsi viimeisessä syklissä heikon hartian -490 mV:n potentiaalissa, mikä indikoi adsorboituneiden viologeeniyksiköiden dimeroitumisesta metallisubstraatilla. Asiasta raportoivat ensimmäisen kerran J. Bruinink ym..



Kuvaaja 4.2.1. a). Monomeerin **1** polymerointi kultaminelektrodille natriumsulfaatista staattisessa kennosysteemissä. Generointiin käytettyjen syklien lukumäärä oli 8. Kyseessä oli näyte-erästä TA040901 valmistettu polymeeri, jonka $c = 5 \text{ mM}$ ja elektrolyytinä $0,1 \text{ M}$ natriumsulfaatti.

2,4,6-trimetyylilibentseenijohdannaisella kokeiltiin viologeenikalvon valmistusta myös fluoridielektrolyytistä (ks. kuvaaja 4.2.1. b)). Kuvaajan muoto oli selvästi erilainen verrattuna Na_2SO_4 -liuoksesta valmistetun viologeenin virtavasteeseen. Eroina nähtiin mm. ensimmäisen anodisen signaalin asymmetrinen muoto ja uuden katodisen signaalin kehittyminen potentiaalissa -400 mV , mikä selvästi viittasi muodostuneen viologeenikalvon pelkistymisreaktioon. Polymeraatiossa käytetty pyyhkäisy nopeus oli 10 mV/s . Natriumfluoridista polymeroidun viologeenikalvon katodinen signaali siirtyi anodiseen suuntaan sulfaattielektrolyytistä valmistettuun kalvoon verrattuna ($E = -590 \text{ mV}$). Toisaalta vastaava hapetussignaali siirtyi kohti positiivista arvoa lähes samanlaisella potentiaalierolla ($E = -424 \text{ mV}$). On syytä huomauttaa, että monomeeriliuoksen konsentraatio NaF :ssa oli 4 mM , kun se Na_2SO_4 :ssa oli noin 5 mM . Tämän lisäksi NaF -liuos oli puskuroitu ($\text{pH} = 7,15$). Varaustiheydet fluoridiliuoksessa olivat ensimmäisessä pelkistysprosessissa $1,30 \text{ mC/cm}^2$ ja vastaavassa hapetusprosessissa $-1,36 \text{ mC/cm}^2$ sekä piikkipotentiaalien ero $\Delta E_p = 166 \text{ mV}$. Kokonaisvaraus saatiin integroimalla virta jännitteen suhteen ja jakamalla tulos pyyhkäisy nopeudella v (ks. yhtälö (8)).

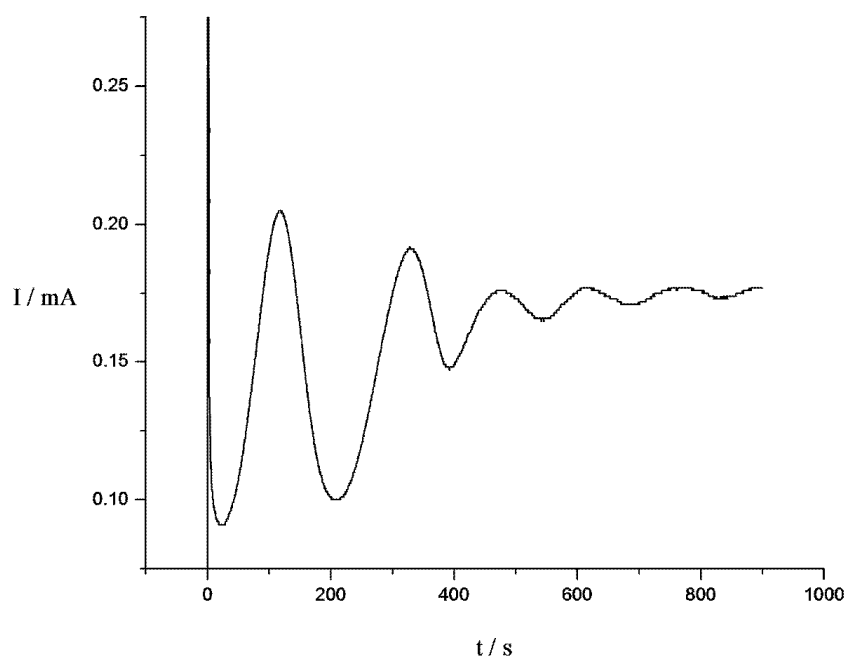


Kuvaaja 4.2.1 b). Monomeerin (1) ($c = 4 \text{ mM}$) voltammogrammi on esitetty puskuroidussa ($\text{pH} = 7,15$) $0,1 \text{ M}$ natriumfluoridin vesiliuoksessa. Pyyhkäisy nopeutena käytettiin 10 mV/s . Nuolet osoittavat testin aikana havaittuun muokseen suuntaan ja numerot syklien järjestykseen.

$$q = \frac{\int IdE}{\nu} \quad (8)$$

Kronoamperogrammissa näkyi odotetusti heikko oskillointi läpi polymerointiajan (ks. kuvaaja 4.2.1.c)), mikä kuitenkin vaimeni melko nopeasti. Konsentroidumpi ($10,0 \text{ mM}$) monomeeriliuos tuotti voimakkaampaa oskillointia, mutta siirtynyt kokonaisvaraus q oli $5,0 \text{ mM}$:ssa monomeeriliuoksessa jonkin verran suurempi. Teoriassa keskimäärin $30 \mu\text{A}$ taustavirta aiheutti siirtyneen kokonaisvarauksen eron ($171,05 \text{ mC} - 146,53 \text{ mC} = 24,52 \text{ mC}$), mihin voisi hyvinkin olla syynä ITO-lasin efektiivisen pinta-alan vaihtelut. Oskillointitaajuus näytti $5,0 \text{ mM}$:n liuoksessa pysyvän suurin piirtein vakioisena ($\Delta t_1 = 170 \text{ s}$, $\Delta t_2 = 207 \text{ s}$, $\Delta t_3 = 173 \text{ s}$, $\Delta t_4 = 168 \text{ s}$), kun taas $10,0 \text{ mM}$:n liuoksessa se näyttäisi kasvavan ($\Delta t_1 = 185 \text{ s}$, $\Delta t_2 = 185 \text{ s}$, $\Delta t_3 = 151 \text{ s}$, $\Delta t_4 = 147 \text{ s}$, $\Delta t_5 = 141 \text{ s}$). Syanopyridiinin konsentraatio pinta-alayksikköä kohden yhtälön (3) mukaan oli $\Gamma = 0,35 \mu\text{mol/cm}^2$ (5 mM) ja $\Gamma = 0,30 \mu\text{mol/cm}^2$ (10 mM) varaustiheyksillä $Q = 68,4 \text{ mC/cm}^2$ ja $Q = 58,6 \text{ mC/cm}^2$ vastaavasti. Verrattaessa em. tuloksia mm. $1,0 \text{ mM}$:sta syanopyridiiniliuoksesta valmistettuun viologeenikalvoon, havaittiin

oskilloinnin loppuvan jo kahden pulssin jälkeen. Siirtyneen kokonaisvarauksen suuruus oli noin $2/3$ siitä, mitä se oli konsentroidummissa liuksissa. Kaikissa em. tapauksissa sulfaattianionimuotti sidottiin polymeeriin -750 mV:n katodisella jännitteellä puskuroidusta liuksesta (pH = 7,06) 900 s:n aikana. Vaikka oskillointi on todettu kyseisellä monomeerilla jo aikaisemmin, sen syntymekanismista ei ole täyttä selvyyttä. Oskillointivirran voisi olettaa heikentyvän syntyneen viologeenikalvon paksuuden funktiona, koska polymeeri ei johda sähköä riittävän hyvin, jotta elektronit voisivat siirtyä metallilta liukseen ja *redox*-aktiiviselle yhdisteelle. Toisaalta virran sysäyksittäinen vaihtelu voi liittyä metalli/liuos- ja polymeeri/liuosrajapintareaktioon, jossa elektronin siirtymistä seuraavat kemialliset reaktiot kuten viologeenin uudelleenjärjestäytyminen ja dimeroituminen.

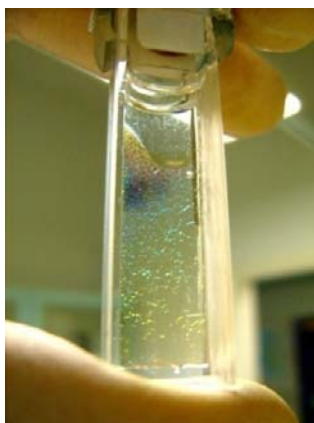


Kuvaaja 4.2.1. c) Monomeerin **1** (C = 10mM) kronoamperometrisen polymerointi ITO-lasielektrodille 0,1M natriumsulfaatti elektrolyytistä. Kulunut varaus $q = 146,53$ mC ja varaustiheys $Q = 58,6$ mC/cm².

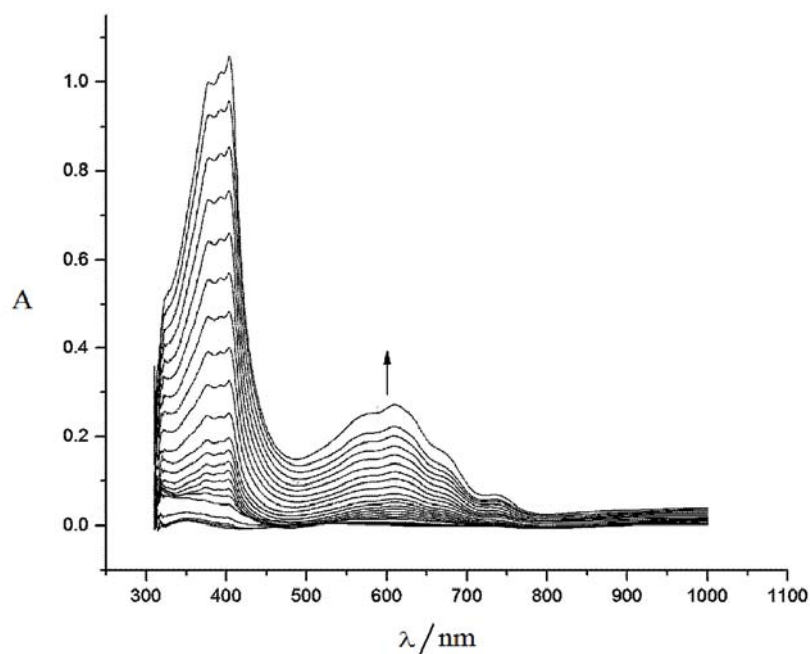
On huomioitava, että lasketuissa parametreissa oletettiin kaikkien siirtyneiden elektronien kuluneen viologeenipolymeerin nukleatioon elektrodin pinnalla, mikä ei täysin pitänyt paikkaansa esimerkiksi 10 mM:n syanopyridiinin liuksessa, koska myös liuosfaasissa havaittiin viologeenille tyypillisen värin muodostumista.

ITO-lasielektrodille polymeroitua viologeenikalvoa tutkittiin myös silmämääräisesti. Argonkaasukuplitus lopetettiin heti polymeroinnin jälkeen ja ilmassa olleen hapen annettiin

dissosioitua takaisin liukseen omaan tahtiinsa. Violetin värin todettiin hävinneen WE:n pinnalta ja kyvettiliuksesta noin 10 minuutissa. ITO:n pinnalla näkyi tämän jälkeen kellertävä, mosaiikkimainen ohut kalvo, joka oli pieneltä alueelta samea. 1,0 mM, 5,0 mM:n ja 10,0 mM:n liuosten välillä ei havaittu suuria eroja. Valoa vasten tarkasteltaessa elektrodin pinnalla näkyi interferenssivärejä, mikä antoi olettaa polymeerin olleen erittäin tasainen (ks. valokuva 4.2.1.).



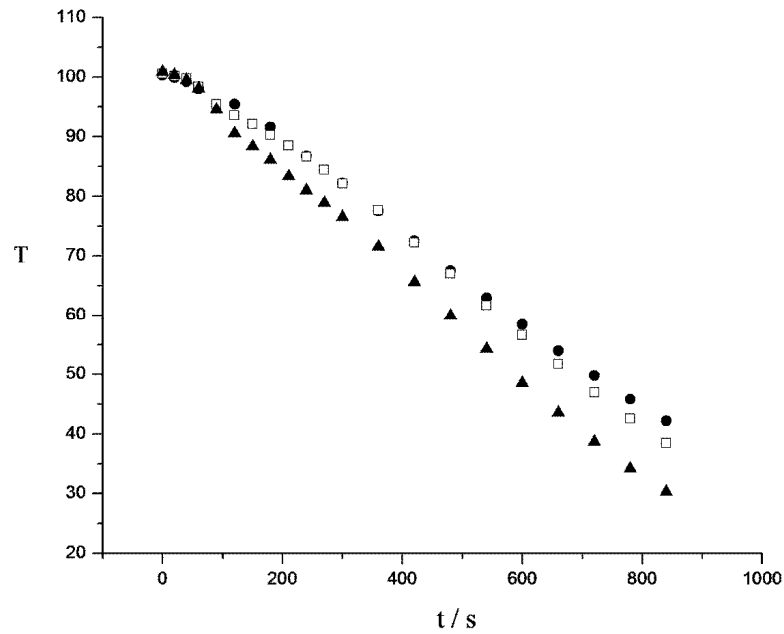
Valokuva 4.2.1. Monomeerista **1** ITO-elektrodin pinnalle polymeroitu viologeenikalvo.



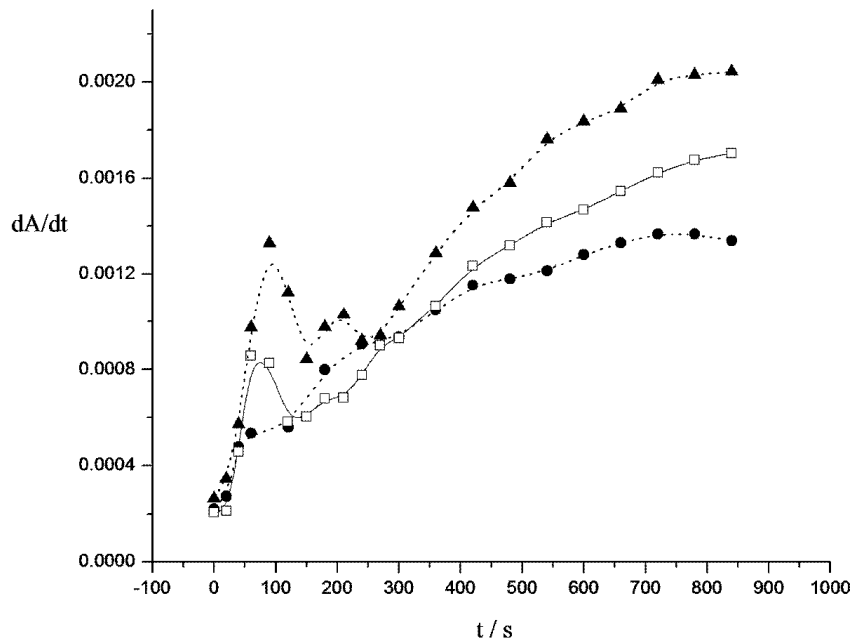
Kuvaaja 4.2.1. d) 5,0 mM:n monomeerin **1** ($C = 5 \text{ mM}$) polymeroinninaikainen UV-Vis -spektri natriumsulfaatissa. Absorptiomaksimit: 404 nm, 575 nm, 612 nm, 670 nm ja 737 nm. Polymerointiaika 900 s.

Funktionaalisen syanopyridiinin polymeroituessa ITO-lasille, tarkasteltiin CA:n ohella myös UV-Vis -spektrejä, joista yksi on esitettyä kuvaajassa 4.2.1. d). Kyseessä oli 5,0 mM monomeeriliuos. Kaikki sähkökemiallisen polymeroinnin aikana mitatut UV-Vis -käyrät noudattivat samaa periaatetta signaalin kehittymisen osalta poikkeuksina lähinnä absorptiointensiteetin muutokset käytetyn liuoksen konsentraation funktiona. P. Crouigneau, ym. huomauttavat, että viologeenikalvon morfologiaan vaikuttivat mm. viologeenin konsentraatio elektrolyyttiliuoksessa, vasta-anionin konsentraatio ja luonne, elektrodimateriaali, polymeeripotentiaali ja voltammetrisessä polymeroinnissa pyyhkäisy nopeuden lisäksi syklien lukumäärä. He totesivat myös vertaillessaan liuosfaasista mitattua absorbanssia reflektanssiabsorbanssiin Au- ja Pt-elektrodeilla, että metallinen pinta edesauttoi radikaalikationin dimeroitumista $\pi-\pi^*$ vuorovaikutuksen kautta. Absorbanssihiikkien erkaneminen 450 – 650 nm alueella osoitti heidän mukaansa monomeeriseen viologeeniin.⁴⁴ Tässä yhteydessä on hyvä myös huomauttaa Carellin ja Cardinalin tutkimuksesta jossa 4-syano-1-metyylipyridiniumjodidin sähkökemiallisen polymerisaation aikana vesiliuoksessa muodostui metyyliviologeenin ohella myös 4-aminometyyli-1-metyylipyridiniumia ja 1-metyylipyridiniumia, kun pH oli säädetty arvoon 8 – 10 ja käytetty potentiaali riittävän katodinen. Mitä alhaisempaa pH:ta he käyttivät, sitä suurempi oli seoksen osuus.⁴⁵ Ylimääräisten kemiallisten reaktioiden osuus oli pro gradu -työssä tuntematon mutta mahdollinen tekijä.

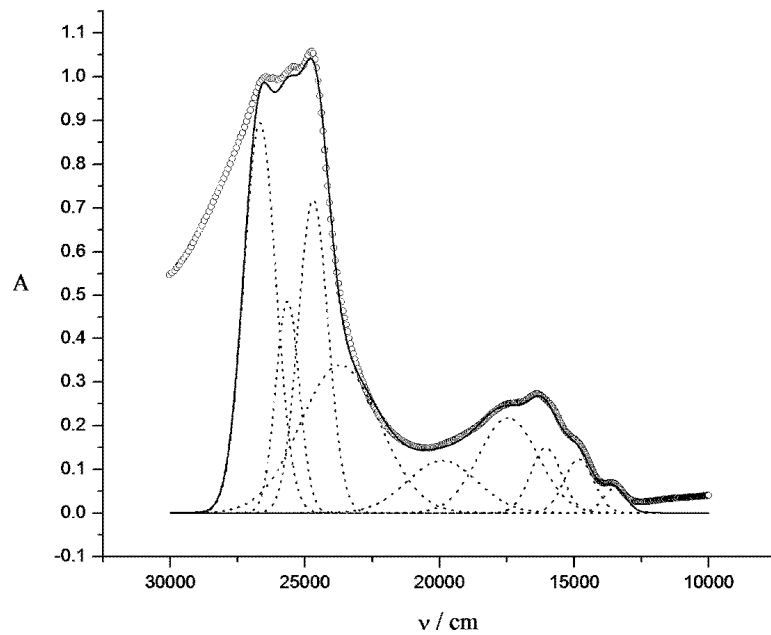
Verrattaessa 1, 5, ja 10 mM:n liuoksista mitattuja tuloksia keskenään havaittiin mm. transmittansseissa eroja ajan suhteen (ks. kuvaaja 4.2.1. e)). Lisäksi tutkittiin mm. dA vs. t verrantoa (ks. kuvaaja 4.2.1 f)). Kuvaajista voitiin todeta monomeeriliuosten käyttäytyneen odotetulla tavalla. Absorbanssin muutosnopeus aallonpituudella $\lambda = 404$ nm näytti vakioituvan noin 300 s:n kuluttua polymeroinnin aloituksesta. 5 mM ja 10 mM liuokset noudattivat kutakuinkin samaa absorbanssin muutosnopeuden funktiota, kun taas 1mM:n liuos poikkesi edellä mainituista muistuttaen lähinnä paraabelia. Datapisteisiin käytettiin Origin[®]-ohjelmiston *B-Spline* -sovitusta, joka teoriassa otti huomioon datapisteiden virherajat, mutta käytännössä sen merkitys oli kuvaajassa vain viitteellinen. Absorbanssin nopea kasvu oli ymmärrettävää heti generoinnin alettua, mutta sen hidastuminen ja uudelleen kiihtyminen olivat vaikeammin tulkittavissa. Yhteys kronoamperogrammissa havaittuun oskillointiin on mahdollinen.



Kuvaaja 4.2.1. e) Eri konsentraatiosta mitatut transmittanssit ajanfunktiona aallonpituudella 404 nm. (●) = 1 mM, (□) = 5 mM ja (▲) = 10 mM



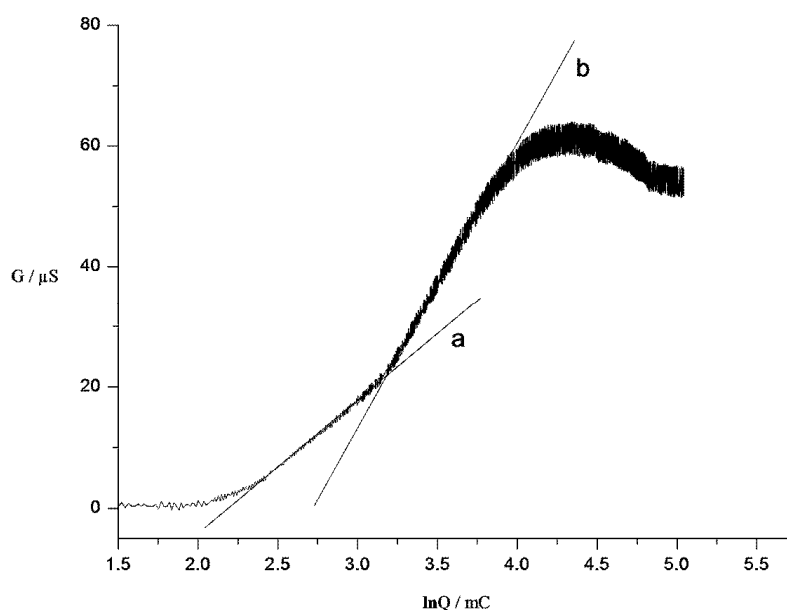
Kuvaaja 4.2.1 f) Monomeerista 1 polymeroitujen viologeeningalvojen absorbaanssin derivaatta ajan suhteen aallonpituudella $\lambda = 404$ nm. (●) = 1 mM, (□) = 5 mM ja (▲) = 10 mM. Yhtenäisellä viivalla on merkitty 5 mM:n liuoksen muutos.



Kuvaaja 4.2.1 g) 5,0 mM liuksesta polymeroidun viologeenikalvon absorbanssin intensiteetti absorptioenergian suhteen hetkellä $t = 900$ s. Elektrolyytinä 0,1 M Na_2SO_4 . Simuloidut absorptiopiikit (...) ja summakäyrä (—).

UV-Vis -signaalin muotoa tutkittiin empiirisesti sovittamalla siihen Gaussinkäyrät, joiden energiat (ν/cm) numeroidussa järjestyksessä 1 – 9 olivat: 26680, 25650, 24700, 23700, 19900, 17450, 16050, 14830 ja 13500 vastaavasti (ks. kuvaaja 4.2.1 g)). Absorbanssien ja pinta-alojen suhteen on syytä kriittisyyteen varsinkin energia-alueen yläpäässä fotonien absorboituessa ITO-lasiin.

Viologeenien polymerointi kronoamperometrisesti kahden yhdensuuntaisen platinaelektrodin pinnalle mahdollisti sekä kalvon paksuuden että sen konduktiivisuuden tutkimisen *in situ*. Ensimmäisessä polymeroinnissa käyrän muoto muuttui jyrkemmäksi kahteen eri otteeseen ajanhetkillä 350 s ja 700 s saavuttaessaan huippuarvonsa $G = 61 \mu\text{S}$ noin 45 min polymeroinnin aloittamisesta (ks. kuvaaja 4.2.1 h)). Käytetyn Pt-elektrodin dimensiot olivat: $l = 2,3$ mm, $d = 5 \mu\text{m}$ (vrt. kaavio 2.4. s. 19). Koska konduktanssin muutos oli ko. elektrodilla selvästi kaksiosainen, laskettiin polymeerille kahdet eri parametrien arvot, jotka on esitetty taulukossa 4.2.1.



Kuvaaja 4.2.1 h) Monomeerista **1** polymeroidun viologeenikalvon konduktanssi kuluneen varauksen logaritmin suhteen. Suoralle a saatiin x-akselin leikkauspisteeksi $x_0 = 73,52$ kulmakertoimen ollessa $C = 22,80$. Vastaavat arvot suoralle b olivat $x_0 = 130,0$ ja $C = 47,89$.

Vaihdettaessa konduktanssielektrodi dimensioiltaan erilaiseen ($l = 1,9$ mm, $d = 25$ μm) saatiin konduktanssin huippuarvoksi $G = 562$ μS polymerointiajan ollessa 45min. Molemmissa tapauksissa viologeenikalvo valmistettiin puskuroidusta liuoksesta, jossa monomeerin konsentraatio oli 10 mM, pH = 7,20 ja natriumkloridin konsentraatio 0,10 M.

WE	l cm	x cm	A cm ²	a cm	x_0	C	j_k mA/cm ²	σ mS/cm	f cm ³ /C	v_s nm/s
1	0,19	0,02	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,00125	1066	630,5	0,356	10,4	$2,7 \cdot 10^{-3}$	9,6
2a	0,23	0,01	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,00025	73,52	22,80	0,094	0,311	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,4
2b	0,23	0,01	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,00025	130,0	47,89	0,094	0,654	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,4

Taulukko 4.2.1. Konduktanssielektrodista saatujen tulosten perusteella monomeerille **1** lasketut parametrien arvot. Työelektrodien symbolit 1 ja 2 viittaavat eri Pt-elektrodeihin, jotka poikkesivat toisistaan dimensiointensa suhteen. v_s on kalvon laskettu polymeroitumisnopeus. Symbolit x_0 ja C viittaavat kuvaajiin sovitettujen suorien x-akselin leikkauspisteeseen ja kulmakertoimeen.

Yhtenä mahdollisuutena konduktiivisuuksien poikkeamiseksi toisistaan voidaan olettaa platinaelektrodin pinnan epätasaisuutta mikä vaikutti ilmeisen paljon polymeerin nukleatioon metallin pinnalla. Laskujen perusteella viologeenikalvot olivat melko ohuita verrattuna platinaelektrodien rakojen leveyksiin, joten myös niissä saattoi esiintyä suuria virhearvioita. Kankareen ja Kupilan mukaan virtatiheys j_k vaikutti käänteisesti tilavuussaantoon f ollen kuitenkin verrannollinen mitattuun konduktiivisuuteen. Erikoistyössä virtatiheyden pieneneminen näytti sen sijaan pienentäneen myös tilavuussaantoa mutta konduktiivisuus kasvoi selvästi virtatiheyden mukana, kuten oli odotettavissa. Kerrottaessa tilavuussaanto f Faradayn vakiolla F saatiin tulokseksi kyseisen monomeerin moolitilavuus, jotka tässä tapauksessa olivat $260,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $241,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ja $144,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ elektrodeilla 1, 2a ja 2b vastaavasti. Ekstrapoloitaessa tulosten perusteella tilavuussaanto virtatiheyden funktiona nollavirtatiheyteen ($f = 168,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ja toteamalla yhden viologeeniperusyksikön kuluttaneen 4,5 varausyksikköä saatiin verrannolliseksi moolitilavuudeksi $607,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, mikä on yllättävän lähellä laskettua moolimassaa ($M = 578 \text{ g/mol}$). Polymeerin tiheydeksi oletettiin $1,25 \text{ g/cm}^3$.

Tässä yhteydessä voidaan mainita tutkimus jossa Merz ja Reitmeier⁴⁶ syntetisoivat styryyliviologeenin bromidi ja kloridi suoloja mitaten näiden konduktiivisuudeksi $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ potentiaalialueella $-0,1 - -0,6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl . Mitatun e.s.r.-signaalin mukaan radikaalikationin HOMO oli verrattavissa vapaaseen elektroniin, jolle $g = 2,009$. Elektrodina he käyttivät hiilipastaa, koska polymeeri ei liennut veteen tai orgaaniseen liuottimeen merkittävästi. Konduktiivisuus kasvoi hieman, kun pelletiksi puristettu yhdiste altistettiin johdinyrille. Pelletti säilytti johtavuutensa vielä 2kk säilytyksen jälkeenkin.

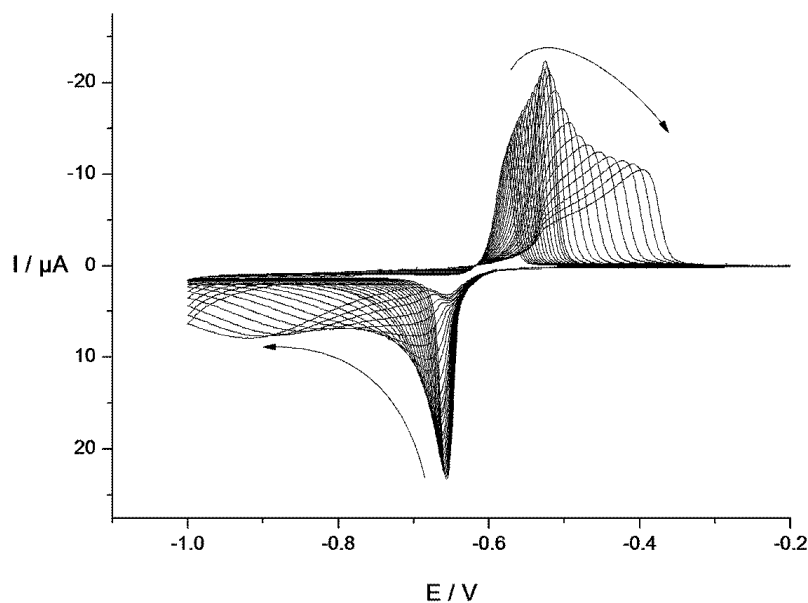
Eräs mielenkiintoinen artikkeli liittyen viologeenien johdeominaisuuksiin on kirjoitettu Porterin ja Vaidin toimesta.⁴⁷ He eristivät ja karakterisoivat fenyyliviologeenin radikaalikationin ja neutraalin muodon käyttämällä röntgensädekristallografiaa kiteille $\text{PV}^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sekä $\text{PV}^{\bullet+} \text{PF}_6^-$. Tutkimuksissaan he osoittivat radikaalikationin tasomaisen luonteen ja dikationilla vallinneen 36° dihedraalikulman. Toisaalta he havaitsivat heikon π - π dimerisaation kiinteässä tilassa ja reversiibelit muutokset liuosfaasissa. Neutraali fenyyliviologeeni osoitti olevansa selvästi parempi johdepolymeeri ($R = 54 \text{ k}\Omega$) kuin vastaava dikationi ($R = 650 \text{ M}\Omega$). Konduktiivisuuksien arvoiksi he saivat radikaalikationille ja neutraalille bipyridyylille $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ja $3,1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ vastaavasti. Syy selittyy sillä, että varauksen siirtyessä $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ reaktiossa tapahtui samalla huomattava

rakenteellinen muutos, kun taas systeemissä $\text{bipm}^{\bullet+}/\text{bipm}^0$ sitä ei tapahtunut vastaavassa määrin. Ko. artikkelia ennen oli röntgenkristallografinen karakterisointi tehty vain metyyliviologeenin di- ja radikaalikationille. Ainoa karakterisoitu neutraali viologeeni oli MV^0 eikä yhtään artikkelia ollut aikaisemmin ilmestynyt, jossa olisi tutkittu nimenomaan neutraalin muodon sähkönjohtokykyä. Pyridiinirenkaiden etäisyys toisistaan oli dikationilla hiukan pidempi kuin vastaavalla radikaalikationilla. Lisäksi he arvioivat polymeerin tiheydeksi noin $1,25 \text{ g/cm}^3$.

4.2.2. Dikarbamoyylijohtannaiskalvo

Seoskalvon toiseksi komponentiksi valittiin dikarbamoyylijohtannainen (monomeeri **2**), joka bipyridylikalvon lähtöaineena oli täysin uusi. Näin ollen sen voltammogrammia tutkittiin sulfaattielektrolyytissä samaan tapaan kuin monomeerin **1** tapauksessa. Bipyridylikalvon sähkökemiallinen polymerointi sekoittamattomassa kennosysteemissä kultaelektrodille on esitettyä kuvaajassa 4.2.2. a). Virtasignaali poikkesi jonkin verran monomeerin **1** kuvaajasta, mutta ensimmäiset nukleatioon osoittavat käyrät olivat lähes identtisiä. Uuden virtapiikin ilmestyessä -400 mV :n potentiaaliin vaikutti siirtymä voimakkaammalta kuin monomeerilla **1**. Hapettumista vastaava virtasignaali ei sen sijaan levinnyt samassa suhteessa eikä heikentynyt välittömästi polymeraation edetessä. On huomioitava, että X. Tang ym. totesivat viologeenien CV-signaaleissa esiintyvien tuplapiikkien aiheutuvan nimenomaan viologeenimonomeerien dimerisoitumisesta kiinteässä tilassa, vaikka teoriassa 1 elektronin oletettiin siirtyvän molemmissa *redox*-prosesseissa.⁴⁸ Monomeerin **2** tapauksessa CV:n hapetussignaalin jakautuminen kahdeksi oli ilmeistä.

Kokonaisvaraukset ja -varaustiheydet syklien aikana ennen signaalin heikkenemistä olivat: $q_{\text{Red}} = 345 \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -212 \mu\text{C}$, $Q_{\text{Red}} = 44,0 \text{ mC/cm}^2$ ja $Q_{\text{Ox}} = -27,0 \text{ mC/cm}^2$ vastaavasti. Kaikkien polymerointisyklien osalta vastaavien parametrien arvot olivat: $q_{\text{Red}} = 704 \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -444 \mu\text{C}$, $Q_{\text{Red}} = 89,7 \text{ mC/cm}^2$ ja $Q_{\text{Ox}} = -56,5 \text{ mC/cm}^2$. Yhtälön (3) perusteella syanopyridiinin ainemäärä pinta-alayksikköä kohden (Γ_{tot}) oli valmistetulla kalvolla $0,31 \mu\text{mol/cm}^2$, kun elektrodin pinta-ala $A = 0,00785 \text{ cm}^2$ ja $n = 3$. Molemmat syanopyridiinilähtöaineet antoivat näin ollen samankaltaisia tuloksia siirtyneiden varausmäärien suhteen.

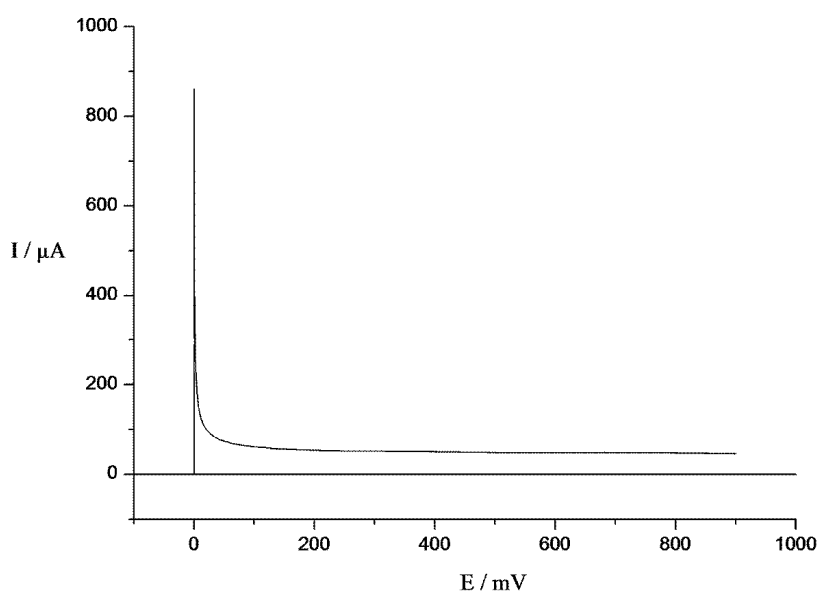


Kuvaaja 4.2.2 a) Dikarbamoyylijohtannaisesta polymeroitu viologeenikalvo puskuroimattomassa 0,1 M Na_2SO_4 -elektrolyytissä. Ensimmäiselle *redox*-signaalille $E_{\text{Red}} = -656$ mV, $E_{\text{Ox}} = -578$ mV, $q_{\text{Red}} = 13,2$ μC , $q_{\text{Ox}} = -6,56$ μC . Pyyhkäisy nopeus oli 50 mV/s.

Kronoamperometrisessä virtavasteessa ei havaittu monomeerille **1** tyypillistä oskillointia. Sen sijaan kyseessä näytti olevan konsentraatiogradientin mukainen kapasitiivinen efekti, missä virtasignaali heikkeni eksponentiaalisesti ajan funktiona. Signaalin muoto antoi ymmärtää, että kyseessä oli sekä liuosreaktio että elektrodin pinnalla tapahtuva nukleaatio. Sama asia todettiin tarkastelemalla polymeroinnin jälkeen ITO-lasin pintaa silmämääräisesti. 1 mM liuoksessa WE:n pinnalla ei näyttänyt olevan kalvoa ja toisaalta kyvetissä tapahtui selvä kahden faasin erottuminen sinipunaisen viologeenin sekoittuessa epätasaisesti ympäri liuosta. Samankaltaisen värillisen usvan todettiin syntyvän mm. N-aminopyridiniumin sähkökemiallisessa reaktiossa kultaelektrodilla.⁴⁹

Kosowerin mukaan metyyliviologeenidimeerin (*paraquat*) parhaiten tunnistettavissa oleva sallittu energiasiirtymä osuu aallonpituudelle 870 nm, jolle $E = 138$ kJ/mol.⁵⁰ Hänen ja Cotterin argumenttien perusteella ko. siirtymä ei vastaa varauksensiirtomuutosta sen puuttuessa vastaavalta viologeenimonomeerilta. Samaa periaatetta noudattaen verrattaessa monomeerien **1** ja **2** absorptiospektrejä voidaan dikarbamoyylijohtannaisen todeta dimeroituneen vesiliuoksessa, mikä edelleen saattoi estää sen tarttumista ITO-lasin pintaan.

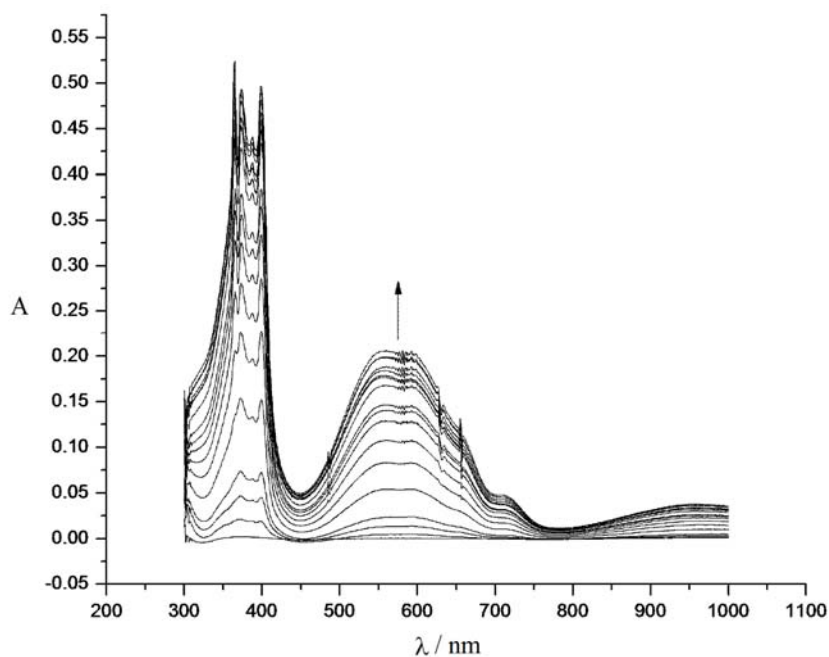
10mM liuoksen suhteen havaittiin em. kaltainen ilmiö, mutta mikroskoopilla tarkasteltaessa työelektrodilla nähtiin erittäin ohut kellertävä kalvo. Voltammogrammissa havaittu virtasignaali ja sen yhtenevyys monomeerin **1** polymeraation kanssa osoitti edellä esitetyn kanssa sekä ITO-elektrodilla tapahtuneeseen polymeerin muodostumiseen että dimeroitumiseen liuosfaasissa. Näin ollen monomeerin **2** konsentraatiota pinta-alayksikköä kohden oli melko hyödytöntä tutkia. Kronoamperogrammista 10,0 mM monomeeriliuokselle saatiin kokonaisvaraukseksi $q = 102,4 \text{ mC}$ ja varaustiheydeksi $Q = 58,51 \text{ mC/cm}^2$ kun WE:n pinta-ala oli noin $1,75 \text{ cm}^2$. Tulokset olivat samankaltaisia kuin monomeerilla **1**. Laimeammassa 1mM:n liuoksessa vastaavat arvot olivat: $q = 49,36 \text{ mC}$ ja $Q = 28,21 \text{ mC/cm}^2$.



Kuvaaja 4.2.2 b) Syanopyridiinin polymeroinnin aikainen kronoamperogrammi 1,0mM monomeeriliuoksessa. WE:n pinta-ala oli noin $1,75 \text{ cm}^2$.

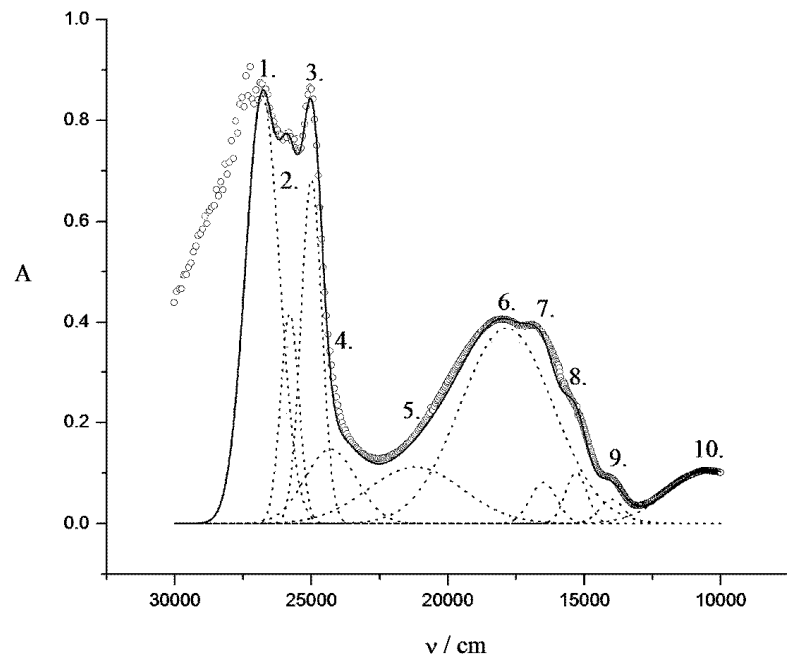
Empiirinen Gaussin summakäyrä sovitettiin 10mM monomeeriliuoksesta mitattuun absorptiospektriin samaan tapaan, kuin monomeerilla **1** (ks. s. 32). Yksittäiset Gaussinkäyrät vastasivat numeroidussa järjestyksessä 1 – 10 energioita (v/cm): 26800, 25800, 25000, 24300, 21195, 17850, 16500, 15300, 14000 ja 10400 vastaavasti. Suurimpana erona monomeeriin **1** verrattuna oli heikentynyt signaali energiatilalla 290 kJ/mol ($\nu = 24300 \text{ cm}^{-1}$ signaali nro 4.) ja toisaalta selvästi voimistuneet signaalit energiatiloilla 214 kJ/mol ja 125 kJ/mol ($\nu = 17850 \text{ cm}^{-1}$ signaali nro 6. ja $\nu = 10400 \text{ cm}^{-1}$ signaali nro 10. vastaavasti). On huomattavaa, että

absorbanssi oli selvästi heikompi hetkellä $t = 900$ s, kuin esimerkiksi hetkellä $t = 780$ s, jolloin se oli maksimissaan. Esimerkiksi energiasiirtymää nro 6 vastaava absorptio oli 0,51 hetkellä $t = 780$ s, kun se hetkellä $t = 900$ s oli noin 0,41 (vrt. kuvaaja 4.2.2 d)). Vertailun vuoksi on myös tarkasteltu transmittanssin muutosta ajan suhteen kahdessa eri konsentraatiossa (ks. kuvaaja 4.2.2 e)).

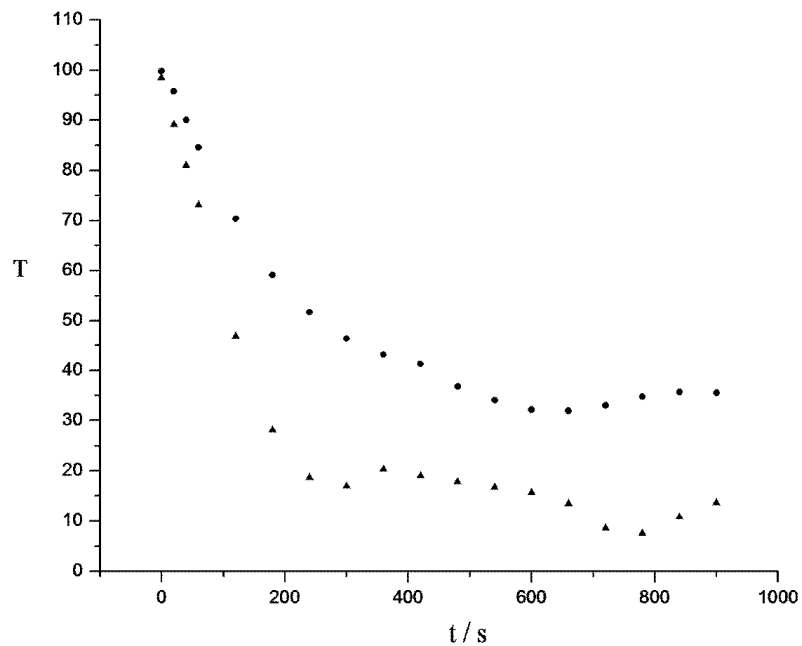


Kuvaaja 4.2.2 c) Dikarbamoyylijohtannaisen polymeroinninaikainen UV-Vis -spektri 1mM liuoksesta.

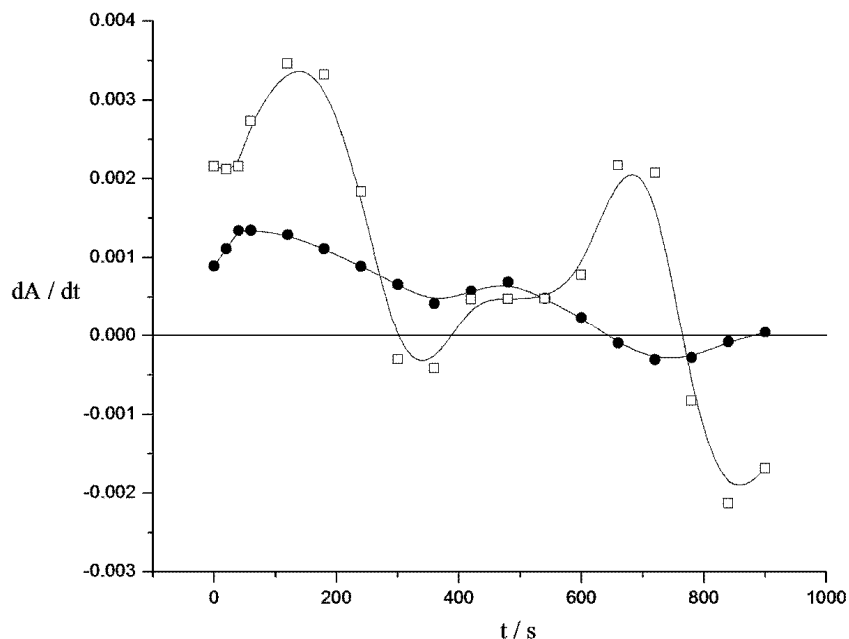
Dikarbamoyylijohtannaisen absorptio muutoksen nopeutta ajan suhteen tarkasteltiin samaan tapaan kuin monomeerilla **1**. Huomio kiinnittyi käyrien alaspäin suuntautuneeseen trendiin, mikä kertoi absorptio hidastumisesta polymerointiajan funktiona jaksottaisesti, mutta siitä oli mahdotonta sanoa johtuiko kuvaajan muoto tuotteen dimerisaatiosta ja radikaalikationin muodostumisesta elektrolyyttiliuokseen vai viologeenikalvon polymeraatiosta ITO-lasille. Todennäköistä lieneekin molempien edellä mainittujen kombinaatio (ks. kuvaaja 4.2.2. f) s. 40).



Kuvaaja 4.2.2 d) 10mM liuksesta valmistetun viologeenin absorbanssi absorptioenergian suhteen hetkellä $t = 900$ s. Huomioi NIR alueella tapahtunut absorptio (nro 10).



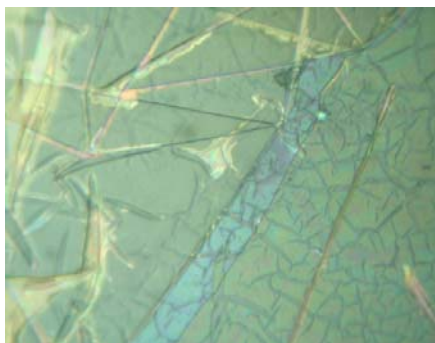
Kuvaaja 4.2.2 e) Eri konsentraatiosta mitatut transmittanssit ajanfunktiona aallonpituudella 399 nm. (●) = 1 mM ja (▲) = 10 mM. Vertaa esim. kuvaajaan 4.3.2. g) s. 48.



Kuvaaja 4.2.2 f) Polymeroinnin aikainen absorbanssin muutosnopeus ajan suhteen aallonpituudella 399 nm ITO-lasielektrodilla. (□) 10 mM monomeeriliuos, (●) 1 mM monomeeriliuos.

Monomeerista **2** valmistettu viologeenikalvo havaittiin tarttuvan ITO-lasiin erittäin tiukasti kiinni, kun taas monomeerista **1** polymeroitu viologeeni saattoi irrota ITO-lasista jo vesiliuoksen pintajännityksen voimasta nostettaessa työelektrodia pois kyvetistä. Valokuvassa 4.2.2. a) on yksityiskohta dikarbamoyylijohtannaisen viologeenipolymeerista ITO-elektrodilla. Pinnan muodossa havaittiin samankaltaista mosaiikkimaisuutta kuin monomeerilla **1**, mutta lisäksi polymeeri oli laminaarisesti kerrostunut.

Esimerkki dikarbamoyylijohtannaispolymeerista kultaminelektrodin pinnalla heti sähkögeneroinnin jälkeen on nähtävissä valokuvassa 4.2.2. b). Mikroskooppitarkastelussa ei elektrodin pinnalla havaittu muodostunutta viologeenia, mutta testattaessa polymeeriä eri anioniliuoksissa todettiin voltammetristen ja kronoamperometrinen vasteiden lisäksi joitakin fysiologisia muutoksia valokuvan 4.2.2 c) osoittamalla tavalla.



Valokuva 4.2.2. a) Dikarbamoyylijohtannaiskalvo ITO-lasin pinnalla. Huomaa kalvon laminaarinen rakenne.



Valokuva 4.2.2 b) ja c). Mikroskooppitarkastelussa dikarbamoyylijohtannaisesta valmistettu kalvo muuttui anodisen jännitteen vaikutuksesta. Työelektrodi pantiin vetyfosfaattiliuokseen minuutiksi 200 mV vs. Ag/AgCl. Polymeerin reikiintyminen oli hyvin havaittavissa.

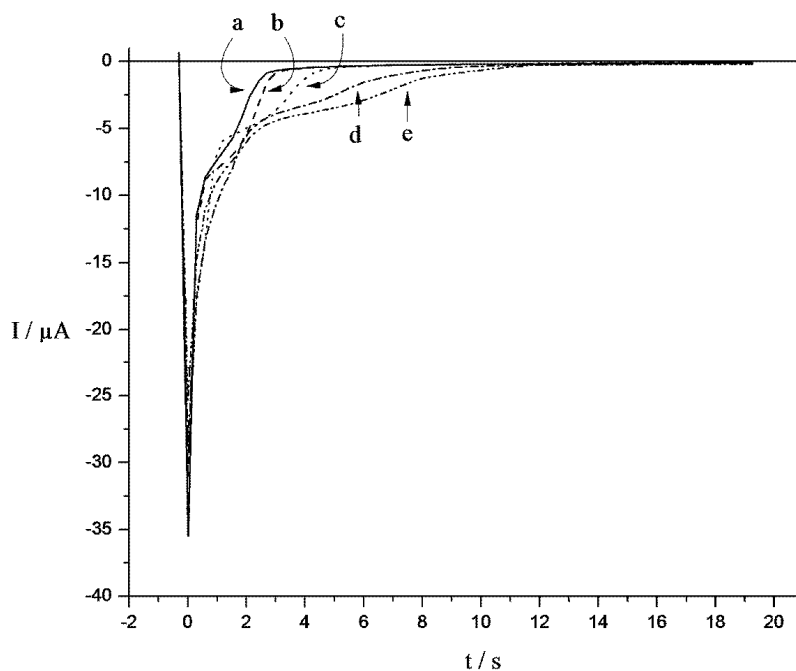
4.2.3. Seoskalvot

Pääasiassa viologeenien seoskalvot polymeroitiin kronoamperometrisesti, joten CV:sta on niiden osalta melko rajoitetusti informaatiota. Esimerkkiin valittiin seoskalvo, jonka monomeerien **1** ja **2** seossuhde oli 9:1 vastaavasti ja liuoksen kokonaiskonsentraatio 10 mM. Kuvaajassa 4.2.3. a) s. 43 on esitetty polymeroidun viologeenikalvon voltammogrammi puskuroidussa sulfaattielektrolyytissä ($C = 0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 7,08$). Siirtyneet kokonaisvaraukset ja -varaustiheydet olivat $q_{\text{Red}} = 288 \text{ } \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -209 \text{ } \mu\text{C}$ ja $Q_{\text{Red}} = 36,7 \text{ mC/cm}^2$, $Q_{\text{Ox}} = -26,6 \text{ mC/cm}^2$ vastaavasti. Pinta-alakonsentraatioksi laskettiin $\Gamma = 0,190 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2$.

Voltammogrammin virtavasteesta oli helposti havaittavissa monomeerille **1** ja **2** tyypillisiä piirteitä. Kapean ns. deltasignaalin puolileveys ($W_{1/2}$) oli itse asiassa pienempi kuin monomeerilla **1**, kun taas monomeerilla **2** se näytti pysyneen samansuuruisena siihen asti, kunnes signaali heikkeni anodiseen suuntaan siirtyessään. Toisaalta seoskalvossa virta pieneni välittömästi monomeerille **1** tyypilliseen tapaan ja uusi pelkistyssignaali näytti kehittyvän noin -400 mV vs. Ag/AgCl. Katodinen virtavaste syanopyridiinin pelkistyksessä käyttäytyi niin ikään monomeerille **1** ominaisella tavalla siirtyen kohden negatiivista potentiaalia ensin heikentyen, mutta voimistuen uudelleen -700 mV:n jälkeen. Vastaava *redox*-signaali sen sijaan säilyi likipitään samansuuruisena monomeerilla **2**.

Seoskalvojen polymerointi sekä ITO-lasille että kultaminiielektrodille tapahtui pääasiassa katodisella -750 mV vs. Ag/AgCl jännitepulssilla ($\Delta t = 900$ s), mihin yhdistettiin anodinen hapetusprosessi 200 mV jännitteellä ($\Delta t = 300$ s). Turun Yliopistossa suoritettujen aikaisempien tutkimusten pohjalta oletettiin Au-minielektrodilla nähtäväksi systemaattinen oskillointisignaalin amplitudin ja taajuuden kasvu monomeerin **1** mooliosuuden funktiona.⁵¹ Jossakin määrin oletamus piti myös paikkaansa siitä huolimatta, ettei seossuhteella 2:3 (monomeerit **1:2**) saatu aikaiseksi vastaavaan systemaattiseen sarjaan kuuluvaa signaalivastetta. On kuitenkin syytä huomata, että syanopyridiinimonomeereilla oli ekvivalenttimäärä funktionaalisia ryhmiä em. seosliuoksessa, mikä saattoi vaikuttaa ko. lopputulokseen muista poikkeavalla tavalla (ks. kuvaaja 4.2.3. b)).

Oskillointi muuttui eri seossuhteilla lähinnä taajuuden, mutta vain lievästi amplitudin suhteen. Siirtyneet varaukset q ja varaustiheydet Q käyvät ilmi taulukosta 4.2.3. sivulla 44. Hapetusprosessin aikaskaala suhteutettiin niin, että virta sai maksimiarvon ($i_{Ox,Max}$) hetkellä $t = 0$, jolloin signaalien väliset erot tulivat selvemmiksi. Selvänä trendinä havaittiin maksimivirran kasvu, mutta toisaalta hidastuva anionien diffuusio liuoksesta polymeeriin monomeerin **1** mooliosuuden funktiona. Lisäksi polymerointiin kuluneen varausmäärän suuruus oli syanopyridiinien pelkistuksen yhteydessä selvästi suurempi kuin viologeenipolymeerin hapetusprosessissa. Suhteellinen osuus em. signaalien välillä oli noin 5,5 – 6,5 %.



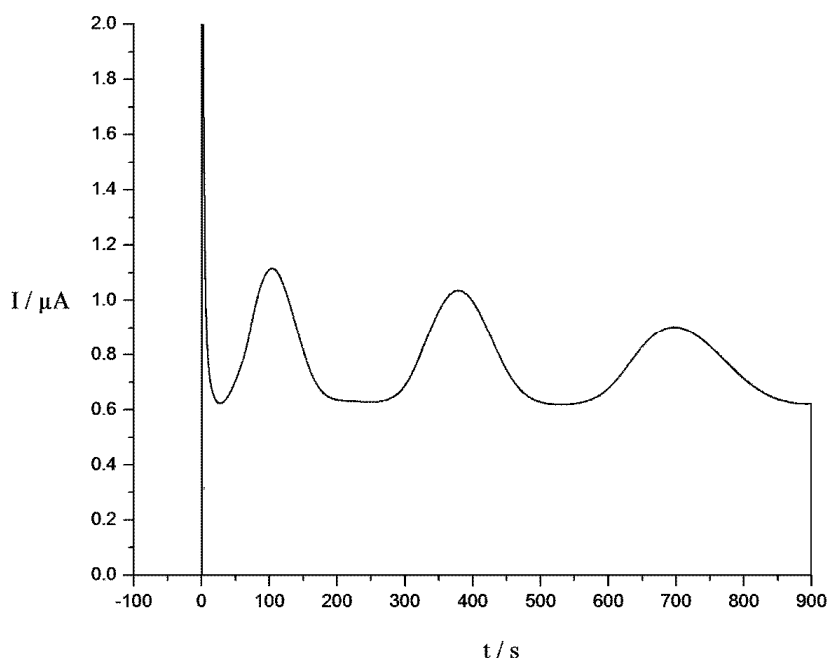
Kuvajaa 4.2.3. c). Eri seossuhteilla polymeroitujen viologeenikalvojen hapetusvirta ajan funktiona Au-minielektrodilla. Hapetuspotentiaali +200 mV vs. Ag/AgCl. Merkinnät vastaavat monomeerien seossuhteita a) 1:9 (—), b) 2:8 (- - -), c) 3:7 (···), d) 4:6 (-·-·-) ja e) 5:5 (-·-·-·-·-).

Seossuhde monomeereille 1:2	$q_{\text{Red}}/\mu\text{C}$	$Q_{\text{Red}}/\text{mCcm}^{-2}$	$i_{\text{Ox,Max}}/\mu\text{A}$	$q_{\text{Ox}}/\mu\text{C}$	$Q_{\text{Ox}}/\text{mCcm}^{-2}$
1:9 (a)	502	63,9	-35,5	-29,6	-3,77
2:8 (b)	481	61,2	-31,1	-31,3	-3,98
3:7 (c)	562	71,6	-36,2	-30,3	-3,86
4:6 (d)	538	68,5	-47,0	-28,5	-3,63
5:5 (e)	458	58,3	-49,2	-25,3	-3,22

Taulukko 4.2.3. Monomeerien seossuhteet osoittavat syanopyridiinin konsentraatioon yksikössä mM. Kirjaimet suhdelukujen perässä viittaavat kuvaajiin 4.2.3 b) ja c) s. 37.

Polymeroidut seoskalvot käyttäytyivät likipitään samalla tavalla niin kultaminelektrodilla kuin ITO-lasillakin lukuun ottamatta selvää oskillointia, joka havaittiin Au-työelektrodilla. Sekä ITO-lasielektrodille että Au-minielektrodille polymeroitujen seoskalvojen

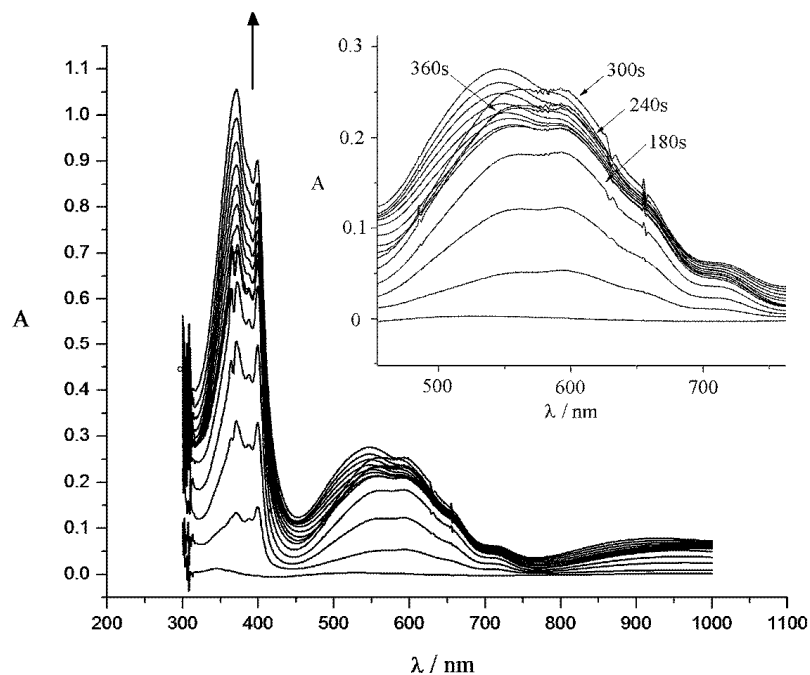
varaustiheydet olivat samaa suuruusluokkaa, ja siten myös syanopyridiinien konsentraatiot pinta-alayksikköä kohden. Yksi mielenkiintoinen huomio todettiin platinaelektrodille polymeroidun viologeenin kronoamperogrammissa, jossa oskillointi oli melko voimakasta, kun 3ml:n staattiseen kennosysteemiin lisättiin 1ml asetonia liuottimen polaarisuuden pienentämiseksi (kuvaaja 4.2.3. d)). Tarkoitus oli alustavasti selvittää voisiko liuottimen polaarisuudella olla ratkaisevaa vaikutusta kalvon muodostumisessa, kun viologeeniyksiköiden keskinäiset vuorovaikutukset ilmeisesti heikentyvät elektrodin pinnalla dimerisaation vähentyessä.^{50,52} Oskillointioppiikkien voimakas eriytyminen on ennestään tuntematon ilmiö.



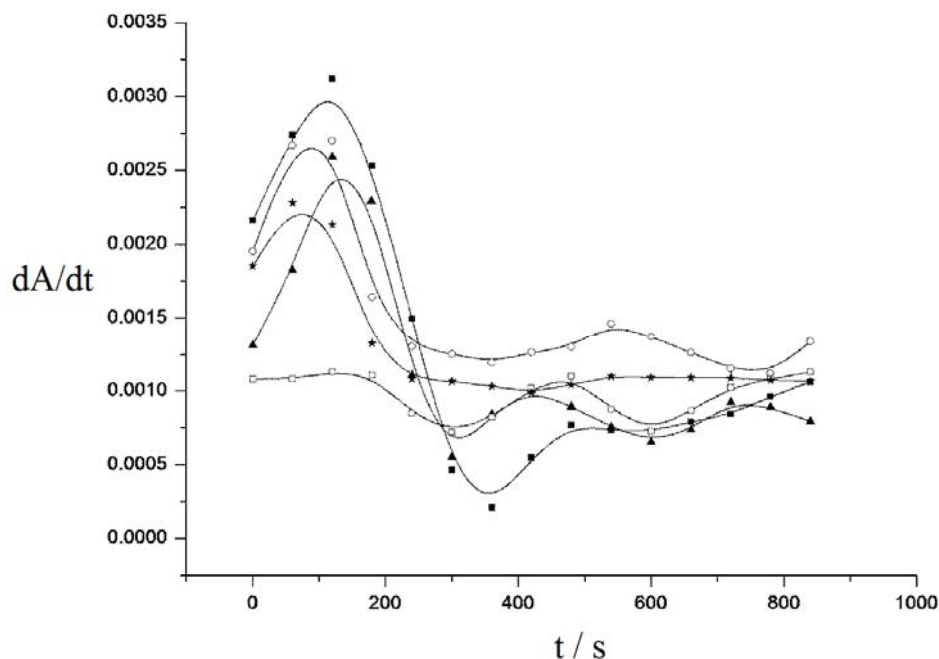
Kuvaaja 4.2.3. d) Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyylibentseenijohdannaisen seoskalvon (6 mM + 4 mM) sähkökemiallinen polymerointi platinaelektrodille monovetyfosfaatista ($C = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 9,73$). Kulunut varaustiheys oli $Q = 89 \text{ mC/cm}^2$.

UV-Vis -kuvaajat jaettiin hapetus- ja pelkistysprosesseihin, niin että signaalien evoluutiota voitiin seurata molemmissa tapauksissa erikseen. Muutamia mielenkiintoisia, aikaisemmista poikkeavia signaaleja nähtiin aallonpituusalueilla 500 nm – 650 nm. UV-Vis -käyrät eivät kuitenkaan poikenneet merkittävästi toisistaan eri seosliuoksista polymeroitujen viologeenikalvojen suhteen.

Siinä missä puhtaasta syanopyridiinimonomeerista polymeroiduilla viologeenilla ei kesken spektrofotometrinen mittausten havaittu erityisiä muutoksia, kaikissa seosliuoksissa tapahtui absorbanssin siirtymä CT-alueella, jossa noin 600 nm vastaava absorptiosignaali heikkeni polymerisaation edetessä aikavälillä 300 – 480 s. Tämän jälkeen absorptio kasvoi 500 nm:n kohdalla voimakkaammin kuin aikaisemmin. Tilannetta on havainnollistettu kuvaajassa 4.2.3. e).



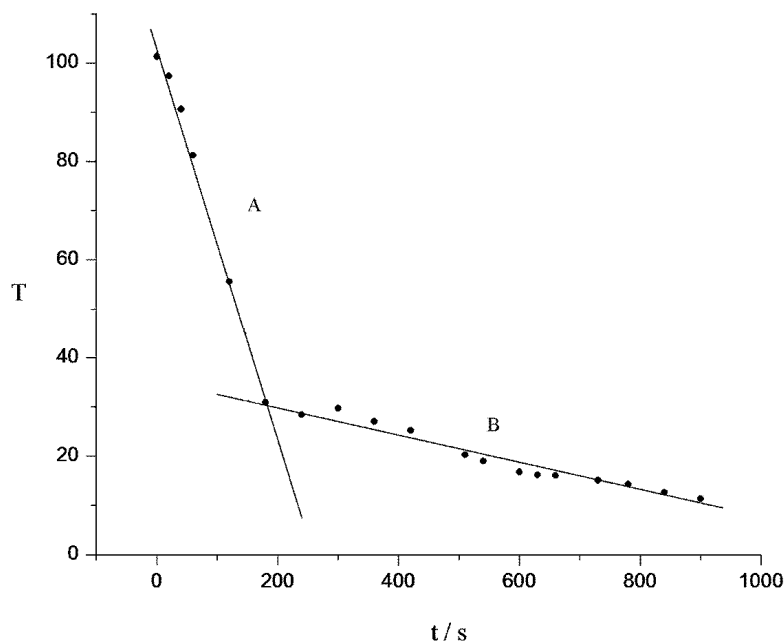
Kuvaaja 4.2.3 e) Viologeenikalvon polymeroinninaikainen absorbanssi aallonpituuden funktiona. Elektrolyyttinä 0,1 M Na₂SO₄ ja monomeerien **1** ja **2** suhde oli 1:9 vastaavasti. Katodinen jännitepulssi oli -750 mV. Suurennetussa kuvassa on esitetty CT -alue, jossa havaittiin absorbanssin poikkeava käyttäytyminen hetkestä 300 s alkaen. Signaalin maksimi siirtyi $\Delta\lambda = -12$ nm ($\lambda_1 = 559$ nm, $\lambda_2 = 547$ nm).



Kuvaaja 4.2.3. f) Absorbanssin derivaatta ajan suhteen aallonpituudella $\lambda = 370$ nm. Monomeerien **1** ja **2** seossuhteet 1:9 (—■—), 2:8 (—○—), 3:7 (—▲—), 4:6 (—□—) ja 5:5 (—*—).

Spektrofotometrisen vasteen jaksottaisuus näkyi heikoimmin liuoksessa, jossa monomeereilla oli ekvivalenttimäärä funktionaalisia syanopyridiiniryhmiä (seossuhde 2:3), ja vastaavasti voimakkain signaali havaittiin 1:9 liuoksessa (monomeerit **1:2**, ks. kuvaaja 4.2.3. f)). Spektrien muoto muistutti monomeerin **2** absorptiosignaalia, kuten kuvaajasta 4.2.2. f) s. 40 todettiin. Seossuhteesta 1:1 polymeroitu viologeenikalvo osoitti lähes lineaarista absorbanssin ja siten myös kalvon paksuuden kasvua, mikä oli nähtävissä transmittanssin kuvaajasta ajan funktiona (ks. kuvaaja 4.2.3. g)).

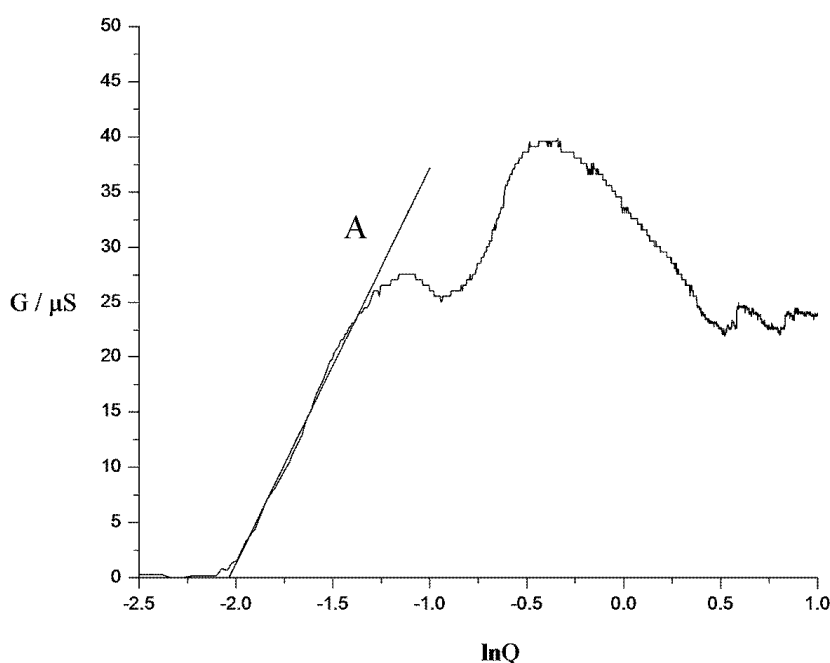
Konduktanssielektrodille polymeroitu seoskalvo valittiin sen perusteella, missä viologeeniprekursoreiden lukumäärät olivat ekvivalentit. Toisin sanoen seossuhteeksi valittiin 2:3 monomeereille **1** ja **2** vastaavasti ($C_{\text{tot}} = 10\text{mM}$). Signaalissa nähtiin erittäin voimakas häiriö heti generoinnin alkuvaiheessa, jonka jälkeen se lähti laskuun kuten monomeerin **2** tapauksessa. Kysymyksessä oli dimensioiltaan sivulla 33 esitetyn taulukon 4.2.1. työelektrodi nro 1. Herkkyys asetettiin 5 mV:iin mutta aikavakio pidettiin samana kuin aikaisemmin. Tämän ei oletettu muuttavan mittaustuloksia, koska herkkyys huomioitiin tarkistamalla 30 k Ω :n tarkkuusvastuksen arvo jännitemittarilla.



Kuvaaja 4.2.3. g) Monomeerien 1 ja 2 seossuhteesta 1:1 polymeroidun viologeenikalvon transmittanssi ajan funktiona. Kuvaajasta erotettiin selvästi kaksi eri lineaarista vyöhykettä aikaväleillä 0 – 200 s ja 200 – 900 s. Suorien määritetyt kulmakertoimet olivat $-0,40$ (A) ja $-0,03$ (B).

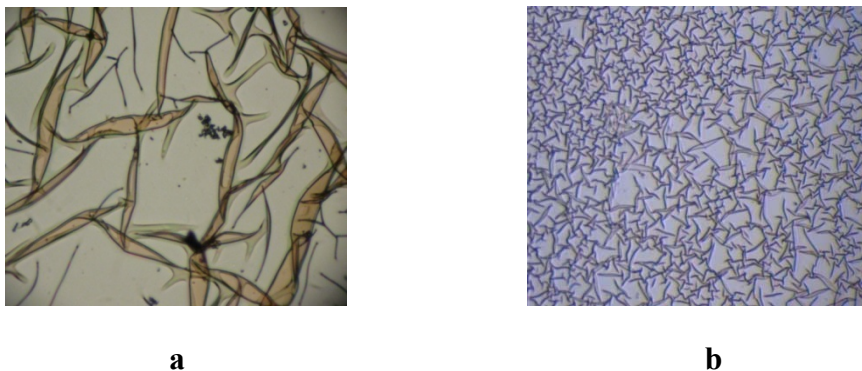
Edellä mainitusta 2:3 liuksesta generoitiin kalvo myös myöhemmin mutta eri konduktanssielektrodilla. Kuvaajassa 4.2.3. h) nähtävä konduktanssi varauksen logaritmin funktiona käyttäytyi likipitään monomeerille **1** tyypillisellä tavalla. Tulosten poikkeaminen toisistaan varmistaa elektrodin morfologian voimakkaan vaikutuksen, kuten Kankare ja Kupila olivat todenneet. Seosliuksessa dikarbamoyylijohtannaisen voimakkaalla dimeroitumisella liuosfaasiin voisi niin ikään olettaa olleen merkittävä vaikutus polymeerin järjestäytymiseen platinasubstraatin pinnalla. Tästä syystä on oletettava, että pääasiallinen nukleaatio konduktanssielektrodilla tapahtui todennäköisemmin 2,4,6-trimetyylibentseeni-johdannaisen avulla, vaikka ilmeisiä monomeerin **2** tuottamia vasteita oli myös havaittavissa, kuten esimerkiksi ylimääräinen konduktanssin lasku, joka saattoi aiheutua viologeenipolymeerin muodostumisen hidastumisesta samaan tapaan, kuin absorbanssin muutoksen jaksottaisuus UV-Vis -testeissä. Efektiivisen seossuhteen ollessa monomeereille tuntematon saatiin yhtälön 7 perusteella konduktiivisuuden arvoksi $\sigma = 590 \mu\text{S}/\text{cm}$, tilavuussuhteeksi $f = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ ja keskimääräisen virtatiheyden ollessa $j_k = 0,398 \text{ mA}/\text{cm}^2$ polymeroitumisnopeudeksi $v_s = 15 \text{ nm}/\text{s}$. Monomeerien seoksesta polymeroidun kalvon signaalivaste saattoi myös toistaiseksi tuntemattomasta syystä olla

virheellinen. Polymeerin laskennallinen moolitilavuus oli $366,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ja kun oletettiin, että yksi viologeeniperusyksikkö kulutti polymeroituessaan 3,6 varausyksikköä, saatiin verrannolliseksi moolitilavuudeksi $1055 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Tulos oli kaksi kertaa niin suuri kuin seoskalvon keskimääräinen moolimassa ($M = 527,5 \text{ g/mol}$). Polymeerin tiheydeksi arvioitiin $1,25 \text{ g/cm}^3$. Siinä missä 2,4,6-trimetyylilibentseenijohdannaispolymeeri generoitiin 0,1 M kloridiliuoksesta polymeroitiin seoskalvot 0,2 M elektrolyyttiliuoksesta. Vaihtovirtasignaalin oletettiin kulkevan platinaelektrodien välillä pääasiassa kalvoa pitkin eikä liuoksen välityksellä.



Kuvaaja 4.2.3 h) Dikarbamoyyli- ja trimetyylilibentseenijohdannaisseoskalvon konduktanssi varauksen logaritmin suhteen. Generointiaika oli 7200 s. Konduktanssin maksimiarvo oli $G = 39,3 \text{ } \mu\text{S}$. ($A = 35,87\ln Q + 73$)

Mikroskoopilla tarkasteltuna seoskalvot näyttivät omanneen molemmille monomeereille tunnusomaisia piirteitä, kuten dikarbamoyylijohtannaisen laminaarisuuden ja sille tyypillisen ikääntymisen polarisaatiotestien aikana, ja toisaalta 2,4,6-trimetyylilibentseenijohdannaiselle tyypillisen homogeenisen ja joustavamman materiaalin luonteen. Joustavuus ilmeni mm. kalvon irtoamisherkkyytenä työelektrodin pinnalta, niin että polymeerin ja metallin väliin muodostui vesikanavia (ks. valokuva 4.2.3. a) ja b)).



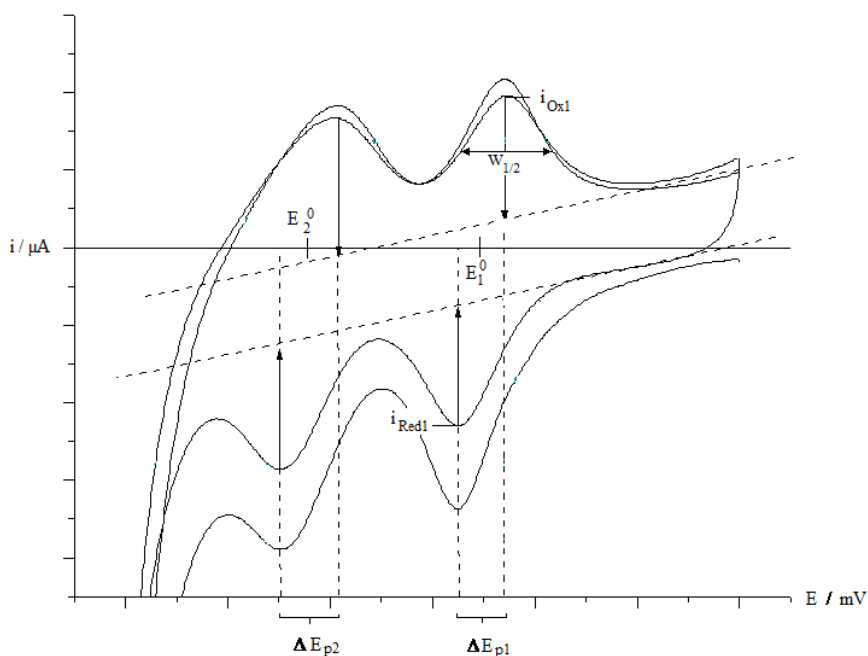
Valokuva 4.2.3. a) Monomeerien **1** ja **2** seossuhteesta 9:1 polymeroitu viologeenikalvo ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) ITO-lasin pinnalla. b) Seossuhteesta 1:1 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) polymeroitu viologeenikalvo. Fysikaaliset muutokset eri viologeeniella oli selkeästi havaittavissa. Kuvassa a) nähdyt ”vesitaskut” (oranssilla) saattoivat aiheuttaa ITO-lasia nostettaessa pois liuoksesta, koska monomeerista **1** polymeroitu viologeenikalvo ei pysynyt tiukasti kiinni työelektrodin pinnalla, toisin kuin monomeerista **2** valmistettu kalvo.

4.3. Viologeenipolymeerien testaus

Elektrodit testattiin eri anioniliuoksilla välittömästi ja usein myös muutaman vuorokauden aikana viologeenikalvon polymeroinnin jälkeen. Halidiliuoksia ei testattu jaksollisen järjestelmän osoittamassa järjestyksessä, vaan hajontaa pyrittiin maksimoimaan vaihtelemalla järjestystä mahdollisimman usein. Tiettyä systemaattisuutta kuitenkin noudatettiin selvitetäessä esimerkiksi sulfaattianionin vasteen riippuvuutta eri anioneista. Tällöin voltammogrammit ajettiin sulfaattielektrolyytillä aina jokaisen halidiliuoksen jälkeen uudestaan. Yhtä valmistettua elektrodia kohden oli testien lukumäärää kuitenkin karsittava, koska viologeenikalvot ikääntyivät melko nopeasti käytetyn potentiaalin ja ajan funktiona sekä reagoidessaan eri tavalla eri anionien kanssa. Tuloksena oli lähes poikkeuksetta heikentynyt virtavaste käytetyn jännitteen funktiona, mikäli viologeenikalvo pelkistyi testin aikana kahdella elektronilla. Toisaalta jo vuorokauden jälkeen polymeroinnista virtavaste saattoi olla enää noin 10 % alkuperäisestä siitä huolimatta oliko elektrodia säilytetty elektrolyyttiliuoksessa tai kuivana huoneilmassa.

Kuva 4.3. esittää erikoistyössä käytetyn voltammogrammin tulkintaperiaatetta. Kuvaajassa on myös esitetty käytetyt symbolit ns. standardipotentiaalille ($E_{(n)}^0$), hapetus- ja pelkistysvirralle ($i_{\text{Ox(n)/Red(n)}}$) sekä piikkipotentiaalierolle ($\Delta E_{\text{p(n)}}$) (n on joko 1 tai 2 *redox*-

prosessista riippuen). Parametrit määritettiin aina viimeisen syklin perusteella. Käytännössä virtasignaali tasoittui noin 10 – 15 syklin jälkeen testatusta anionista riippuen.



Kuva 4.3. Voltammogrammin tulkintaperiaate. Kuvaajassa on merkittynä redox-reaktion standardipotentiaalit (E_i^0), virtamaksimien potentiaalierot (ΔE_{pi}), virtamaksimit ($i_{\text{Redi/Oxi}}$) ja puolialtoteveys ($W_{1/2}$).

4.3.1. Trimetylibentseenijohdannaiskalvo

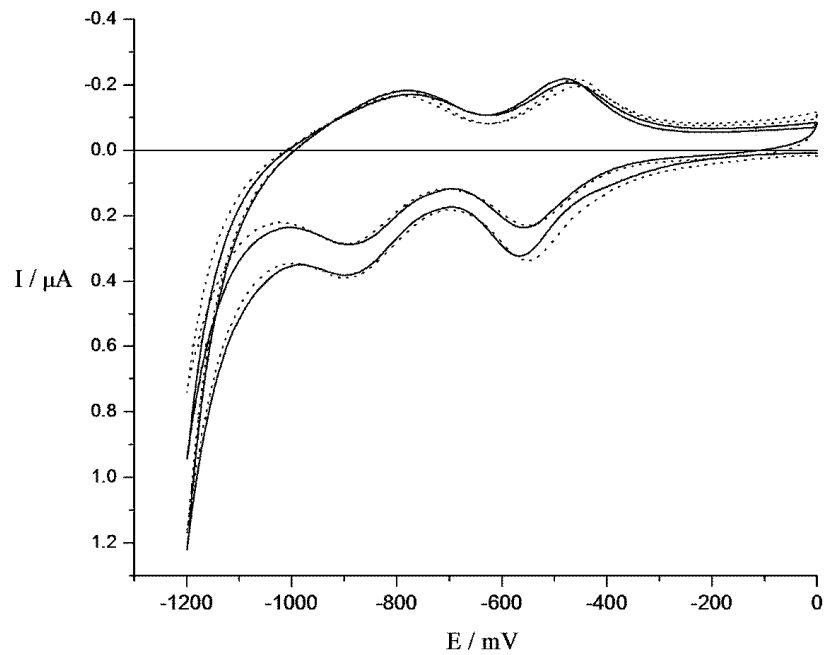
Monomeeri **1** testattiin pääasiassa vain sulfaattielektrolyytillä referenssin määrittämiseksi seoskalvojen signaaleja silmälläpitäen. Kyseinen monomeeri oli erikoinen seoskalvoihin verrattuna siinä suhteessa, ettei siitä valmistetussa polymeerissä havaittu yhtä voimakkaita ikääntymisoireita. Virtasignaalien vahvuus oli pyyhkäisynopeudella 50 mV/s yhtä suuri kuin kolme vuorokautta aikaisemmin. Myös varaustiheydet olivat toisiaan vastaavissa *redox*-reaktioissa likipitäen yhtä suuria (ks. taulukko 4.3.1. a)).

v mV/s	E_{Red} mV		E_{Ox} mV		ΔE_p mV		E^0 mV		Q_{Red} $\mu\text{C}/\text{cm}^2$		Q_{Ox} $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
50	-559	-885	-470	-775	89	110	-511	-831	86	76	-83	-98
100	-559	-885	-453	-770	106	115	-503	-826	75	84	-70	-90

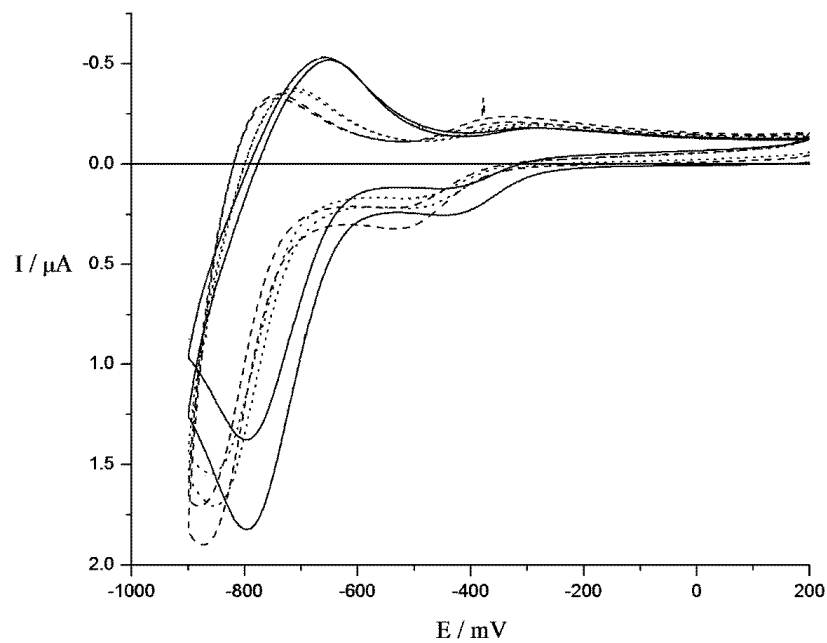
Taulukko 4.3.1. a) Taulukossa on listattu kahdella eri pyyhkäisynopeudella v tuotettujen signaalivasteiden parametrit $E_{\text{Red/Ox}}$, ΔE_p ja E^0 , jotka ovat hapeutus/pelkistyspotentiaali, virtamaksimien erotus ja määritetty standardipotentiaali vastaavasti. $Q_{\text{Red/Ox}}$ on mitattu varaustiheys hapetus/pelkistysreaktiossa. Numerot 1 ja 2 viittaavat ensimmäiseen ja toiseen *redox*-reaktioon.

Sulfaatin vesiliuoksesta polymeroitu kalvo tuotti lähes identtiset virtavasteet sekä puhtaassa sulfaattiliuoksesta että sulfaatin ja kloridin vesiliuoksessa (ks. kuvaaja 4.3.1. a)). Käytännössä ainoa pieni ero havaittiin ensimmäisen *redox*-prosessin standardipotentiaalissa, joka oli sekaelektrolyytissä $E^0_1 = -497$ mV (vrt. SO_4^{2-} jolle $E^0_1 = -511$ mV). *Redox*-signaalit eivät vastanneet Kamatan ym. vastaavalla monomeerilla suorittamien Na_2SO_4 -testien tuloksia, mutta polymeroitaessa viologeenikalvo puskuroidusta 0,1M:sta fluoridielektrolyytistä saatiin voltammogrammiin tuotettua vastaavan kaltaisia signaaleja (vrt. kuvaaja 4.3.1. b)). Elektrolyysissä siirtyneet kokonaisvaraukset q , piikkipotentiaalien erot ΔE , standardipotentiaalit E^0 ja *redox*-potentiaalit E ensimmäiselle ja toiselle pelkistymisreaktiolle on esitetty taulukossa 4.3.1. b) s. 54.

Monomeerista **1** valmistettua viologeenia tutkittiin myös kronoamperometrisesti eri halogeneilla. Kuvaajan 4.3.1 b) perusteella ensimmäiseen *redox*-reaktioon liittyvät standardipotentiaalit olivat noin -360 mV, -412 mV ja -433 mV fluoridille, kloridille ja bromidille vastaavasti. Näin ollen pelkistyspotentiaaliksi valittiin -450 mV vs. Ag/AgCl (ks. kuvaaja 4.3.1. c) s. 54). Tällä pyrittiin myös välttämään mahdollinen viologeenikalvon pelkistyminen kahdella elektronilla, minkä jo aikaisemmin todettiin rappeuttavan generoitua kalvoa melko nopeasti. Viologeeniperusyksiköiden ajateltiin siis pelkistyvän tasaisesti koko elektrodin pinta-alan yli yhdellä elektronilla. Toisaalta anodinen jännitepulssi elektrodien välillä saatettiin riittävän suureksi viologeenin nopean hapettumisen mahdollistamiseksi.



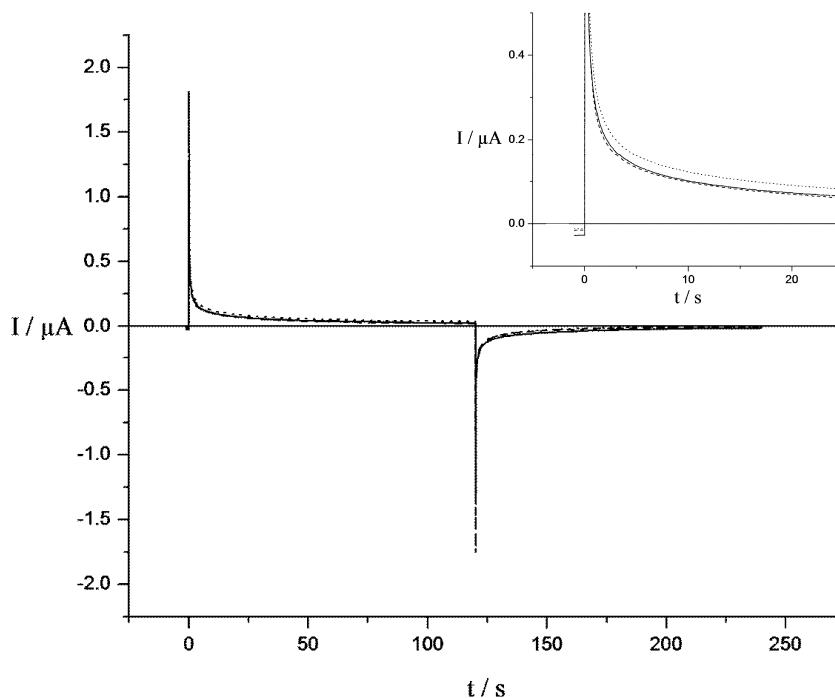
Kuvaaja 4.3.1. a) Trimetyylibentseenijohdannaisen voltammogrammi sekä 0,1 M sulfaatti- (—) että sulfaatti + kloridiliuoksessa (0,05 M + 0,05 M) (···). Työelektrodin efektiivinen pinta-ala $A = 7,854 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, pyyhkäisy nopeus 50 mV/s.



Kuvaaja 4.3.1. b) Au-minielektrodille fluoridielektrolyytistä syklisellä voltametrialalla polymeroidun viologeenikalvon voltammogrammi 0,1 M fluoridi-, (—) kloridi- (···) ja bromidiliuoksilla (---). Liuoksen pH = 7,25 ja pyyhkäisy nopeus 20 mV/s.

anioni	E_{Red} mV		E_{Ox} mV		ΔE_p mV		E^0 mV		$Q_{\text{Red,tot}}$ mC/cm ²	$Q_{\text{Ox,tot}}$ mC/cm ²
	1	2	1	2	1	2	1	2		
F⁻	-455	-798	-280	-659	175	139	-385	-727	1,20	-1,03
Cl⁻	-512	-858	-306	-711	206	147	-413	-786	1,06	-0,78
Br⁻	-542	-881	-329	-741	213	140	-432	-810	0,83	-0,69

Taulukko 4.3.1 b) Kuvaajasta 4.3.1 b) määritetut parametrien arvot (vrt. taulukkoon 4.3.1. a)).



Kuvaaja 4.3.1. c) Monomeerista 1 polymeroidun viologeenikalvon kronoamperogrammi fluoridi-(—) kloridi-(···) ja bromidiliuoksille (---). Käytetyt potentiaalit olivat -450 mV ja 200 mV vs. Ag/AgCl. Pienennetyssä kuvassa on yksityiskohta pelkistysvirran muutoksesta aikavälillä 0 – 20 s.

Kronoamperometrinen testien tavoitteena oli selvittää eri anioneilla viologeenikalvoon siirtynyt varaus, likiarvo kalvon efektiiviselle varaustiheydelle ja kalvon paksuudelle, mikä puolestaan antoi kuvan viologeenikalvon huokoisuudesta. Edellä kuvatuissa voltammogrammeissa *redox*-signaalien puoliaaltoleveydet olivat poikkeuksetta lähes 200 mV, kun ne ajettiin 50 mV/s ja noin 100 mV kun nopeus oli 20 mV/s, mikä teoriassa osoitti

suhteellisen hitaaseen elektronin siirtoon tai anionin kulkeutumiseen kalvossa. Varaustiheyksiä tarkasteltaessa kuvaajan 4.3.1. c) perusteella samassa ajassa kalvoon siirtyi huomattavasti enemmän fluoridianioneja, kuin kloridi- tai bromidianioneja. Edellä mainitussa järjestyksessä efektiiviset varaustiheydet olivat viologeenikalvon pelkistysreaktiolle $823 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $1073 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ja $776 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sekä hapettumisreaktiolle $674 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $419 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ja $485 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ vastaavasti. Näiden perusteella siirtyneet moolimäärät olivat: $6,99 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ (F^-), $4,34 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ (Cl^-) ja $5,03 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ (Br^-). Sen sijaan katodinen potentiaali tuotti kloridilla suuremman siirtyneen varauksen, kuin fluoridilla tai bromidilla. On huomioitava, että anionit testattiin järjestyksessä: F^- , Cl^- ja Br^- .

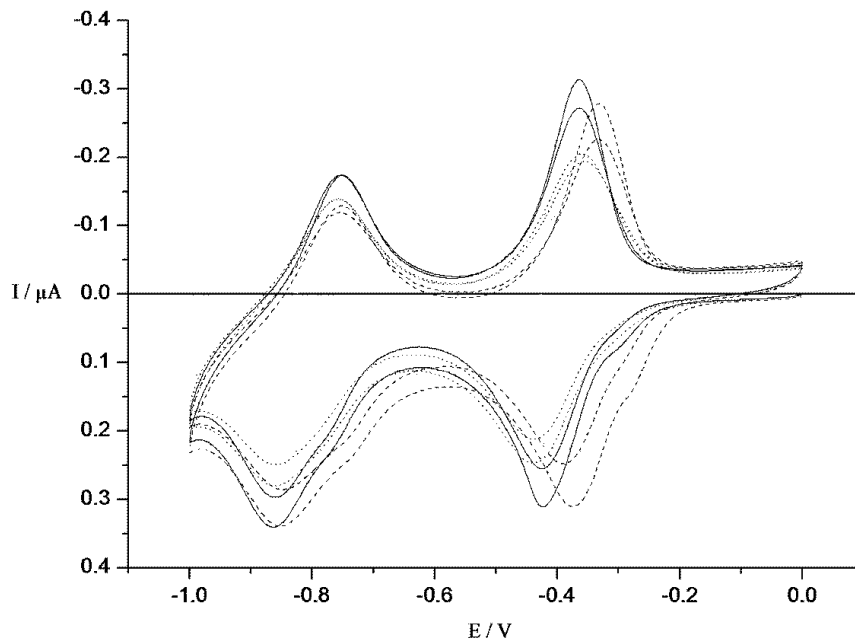
Laskettaessa polymeroidun kalvon paksuutta otettiin huomioon ionin hydraattisäde (r). Pallomaisten anionien arvioitiin pakkautuvan primitiivistä kuutiota vastaavaan yksikkötilavuuteen. Mallin mukaan ioni käyttää 52 % vaatimastaan yksikkötilavuudesta, mikä vastaa kuution sisään piirrettyä palloa. Lisäksi kalvon ajateltiin polymeroituneen elektrodin pinnalle lieriön muotoisena, jonka pohjan pinta-ala vastasi elektrodin pinta-alaa ($A = 0,7854 \text{ mm}^2$), ja että ionit kulkeutuivat kalvoon vain pintaa vastaan kohtisuorassa suunnassa (ks. yhtälö (9)). Tällä tavalla lasketun kalvoon siirtyneen ionipatjan paksuus antoi viitteen polymeerin aktiivisesta huokoisuudesta. Kuvaajan 4.3.1. c) perusteella siirtyneiden anionipatjat olivat 15 nm (F^-), $5,7 \text{ nm}$ (Cl^-) ja $6,5 \text{ nm}$ (Br^-). Näin ollen anionit vaihtuivat todennäköisesti vain pintamolekyylien välillä eivätkä kulkeutuneet polymeerin läpi elektrodille. Virtamaksimin arvo säilyi likipitäen samansuuruisena 1 mM :n kokonaiskonsentraatiosta valmistetulla viologeenilla, mikä varmisti edellä esitetyn johtopäätöksen.

$$d = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 n N_A}{z \cdot 0,52 \cdot 7,854 \cdot 10^{-7}} \quad (9)$$

4.3.2. Dikarbamoyylijohtannaiskalvo

Dikarbamoyylijohtannaisesta polymeroitua kalvoa testattiin eri anioneilla useaan otteeseen. Yksi tuloksista on esitettyä kuvaajassa 4.3.2. a). Voltammogrammin signaalivaste oli muodoltaan viologeenille tyypillinen *redox*-reaktioiden erottuessa selvästi toisistaan. Virtavaste muuttui anionin mukana standardipotentiaalierojen jäädessä melko pieniksi.

Muutokset havaittiin lähinnä $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ -systeemiä vastaavassa *redox*-reaktiossa. Varaustiheydet ym. parametrit kullekin prosessille on esitetty taulukossa 4.3.2 a). Tulosten perusteella näytti siltä, että kalvon liukeneminen oli otettava mukaan yhtenä mahdollisena muutosten aiheuttajana. Virtavaste putosi tasaisesti syklien lukumäärän kasvaessa silloin, kun molempia bipyridiinin *redox*-reaktioita vastaavat virtamaksimit saatiin näkyviin.



Kuvaaja 4.3.2. a). Dikarbamoylijohdannaisen voltammogrammi sulfaatti- ja kloridiliuoksissa. Sulfaattianioni (—) testattiin ennen kloridiliuosta (---) ja sen jälkeen (···). Elektrolyyttiliuosten konsentraatiot olivat $C = 0,10 \text{ M}$ sekä sulfaatille että kloridille. Kumpikin liuos oli lisäksi puskuroimaton. Pyyhkäisy nopeus oli 20 mV/s .

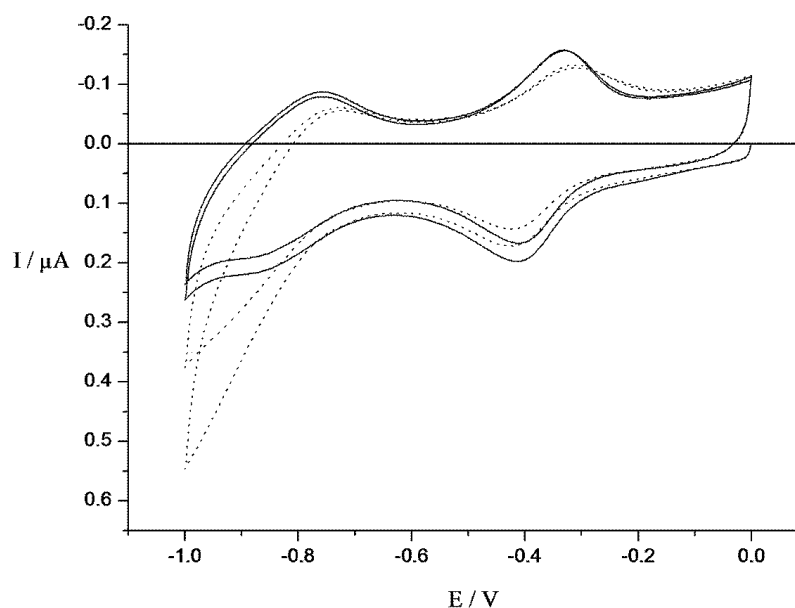
Anioni	E_{Red} mV		E_{Ox} mV		ΔE_p mV		E^0 mV		Q_{Red} $\mu\text{C}/\text{cm}^2$		Q_{Ox} $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SO_4^{2-}	-425	-860	-364	-751	61	109	-395	-793	205	202	-208	-159
Cl^-	-389	-846	-333	-752	56	94	-361	-780	219	211	-180	-126
SO_4^{2-}	-437	-860	-358	-758	79	102	-395	-793	183	149	-173	-145

Taulukko 4.3.2. a) Taulukossa esitetyt numerot **1** ja **2** vastaavat elektroninsiirtoreaktioita $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ ja $\text{bipm}^{\bullet+}/\text{bipm}^0$ vastaavasti. Parametrit ovat samat kuin taulukossa 4.3.1. a).

Polymeroidun kalvon ominaisuuksia tarkasteltiin myös vaihtamalla elektrolyyttiliuosta voltammetrisen ajon edetessä. Käytössä oli tällöin suihkuvirtauskenno. Vertailtaessa saatuja tuloksia havaittiin, että standardipotentiaalit ensimmäiselle *redox*-reaktiolle muuttuivat sulfaatti- ja kloridianionin välillä $\Delta E = 40$ mV. Signaalin selvä siirtyminen anioneja vaihdettaessa osoitti polymeerin valikoivan anioneja kvalitatiivisesti, mikäli liuoksessa tapahtui selvä konsentraation muutos näiden suhteen. Sen sijaan divetyfosfaatin ja sulfaatin signaalit eivät poikenneet ensimmäisen *redox*-signaalin osalta toisistaan, mutta toisen pelkistysreaktion suhteen ero oli merkittävä. Divetyfosfaatin (pH = 6,35 ja $pK_a = 7,20$) virtavaste käytetyn potentiaalin suhteen indikoi vetykaasun muodostumista työelektrodin pinnalla katodisen -800 mV vs. Ag/AgCl jännitteen alapuolella. Sulfaattianionin (pH = 6,25) virtavaste palautui likipitään normaaliksi vasta useiden syklien jälkeen, kun elektrodi oli upotettu fosfaattiliuokseen. Sama ilmiö todettiin myös kloridianionilla. Poikkeuksena nähtiin myös ensimmäistä elektronia vastaavan hapettumisvirran siirtyminen katodiseen suuntaan puoliaallon hieman leventyessä (ks. kuvaaja 4.3.2. b)). Vetyevoluutio elektrodin pinnalla aiheutti näin ollen irreversiibeilitä muutoksia. Standardipotentiaalit sulfaatti- ja divetyfosfaatti- ja kloridianionille olivat $E^0_1 = -398$ mV ja $E^0_1 = -402$ mV vastaavasti. Lasketut virtatiheydet olivat SO_4^{2-} ja $H_2PO_4^-$ -anionilla ensimmäisen *redox*-reaktion osalta käytännöllisesti katsoen samat: $Q_{Red,1} = 86 \mu C/cm^2$ ja $Q_{Ox,1} = -64 \mu C/cm^2$.

Potentiostaattisesti valmistetun viologeenin voltammogrammi eri anioneilla poikkesi hieman syklisellä voltammetrialla polymeroituihin viologeenikalvoihin verrattuna. Selvimpänä erona havaittiin $bipm^{2+}/bipm^{\bullet+}$ -systeemin reversiibelit elektroninsiirtoreaktiot. Syklisessä voltammetriassa kalvon nukleaatiota työelektrodin pinnalla häirittiin aika-ajoin anodisella jännitteellä, kun taas vakio potentiaalissa polymeerin järjestäytyminen metallisubstraatin pinnalla sai edistyä häiriöttä koko sähkökemiallisen generoinnin ajan. Tämän seurauksena sulfaatti- ja kloridianioneilla todettiin virtavasteiden palautuvan nopeasti alkuperäiselle tasolle divetyfosfaattiliuoksen jälkeen, mikä osoitti polymeerin sietävän vetykaasun muodostumista elektrodin pinnalla. Vältettäessä toisen *redox*-reaktion ($bipm^{\bullet+}/bipm^0$) aiheuttamia irreversiibeilitä muutoksia havaittiin standardisen Gibbsin energian säilyttävän alkuperäiset arvonsa (ks. kuvaaja 4.3.2. c) s. 59). Virtavaste heikkeni kuitenkin divetyfosfaatilla suoritettujen testien jälkeen, mutta tällöinkin muutos jäi verrattain pieneksi (5 %). Standardipotentiaalit, puoliaaltoleveydet ja varaustiheydet systeemille $bipm^{2+}/bipm^{\bullet+}$ on esitetty taulukossa 4.3.2. b). Toisaalta todettiin, etteivät viologeenikalvot

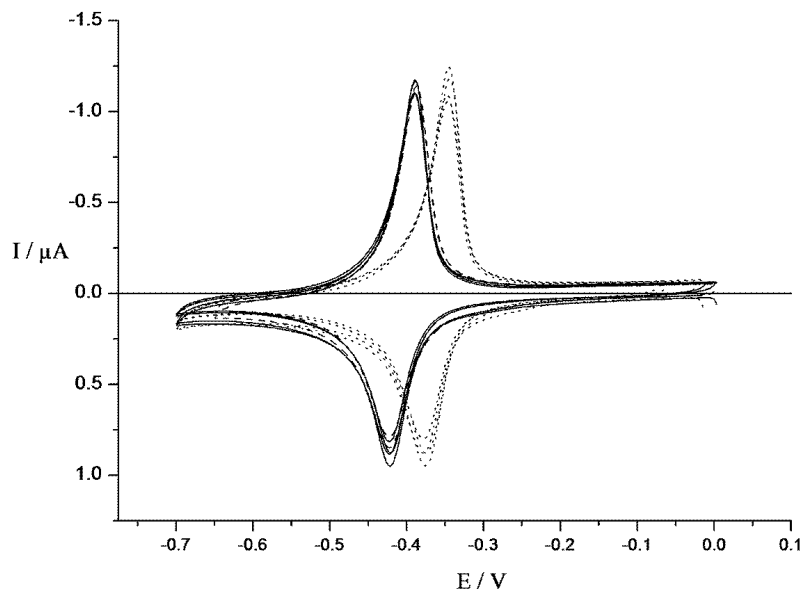
kestä suuria anodisia jännitteitä sillä jo 100 mV vs. Ag/AgCl anodinen potentiaali heikensi virtavasteen noin 20 %:iin alkuperäisestä. Lisäksi tasapainopotentiaalit muuttuivat irreversiibeliin suuntaan. Virtatiheydet kasvoivat 25 % eri anionien suhteen pidennettäessä sähkökemiallista polymerointiaikaa kaksinkertaiseksi. Havainnot korreloivat UV-Vis -testien kanssa, joissa viologeenipolymeerin nukleaation todettiin hidastuvan elektrodin pinnalla generoinnin edetessä (ks. kuvaaja 4.2.2. e) s. 39).



Kuvaaja 4.3.2 b) Monomeerista **2** valmistetun viologeenikalvon voltammogrammi kloridiliuoksessa sekä ennen (—) divyfosfaattiliuosta että sen jälkeen (···). Standardipotentiaalit: $E^0_1 = -366$ mV ja $E^0_2 = -790$ mV.

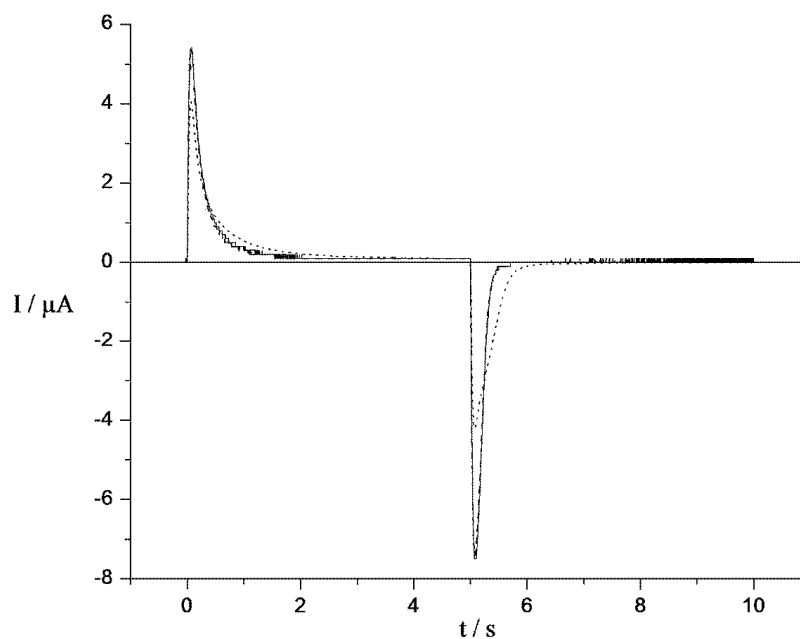
Anioni	E^0_1/mV	$W_{1/2}/\text{mV}$	$Q_{\text{Red},1} / \mu\text{C cm}^{-2}$	$Q_{\text{Ox},1} / \mu\text{C cm}^{-2}$
H_2PO_4^-	-408	48	137	-154
SO_4^{2-}	-408	44	146	-125
Cl ⁻	-364	51	132	-134

Tauluko 4.3.2 b) Kuvaajan 4.3.2 b) perusteella elektroninsiirtoreaktiolle $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ määritetyt parametrit. Standardipotentiaali (E^0_1), puoliaaltoleveys ($W_{1/2}$), pelkistyksessä siirtynyt varaustiheys ($Q_{\text{Red},1}$) ja hapetuksessa siirtynyt varaustiheys ($Q_{\text{Ox},1}$).



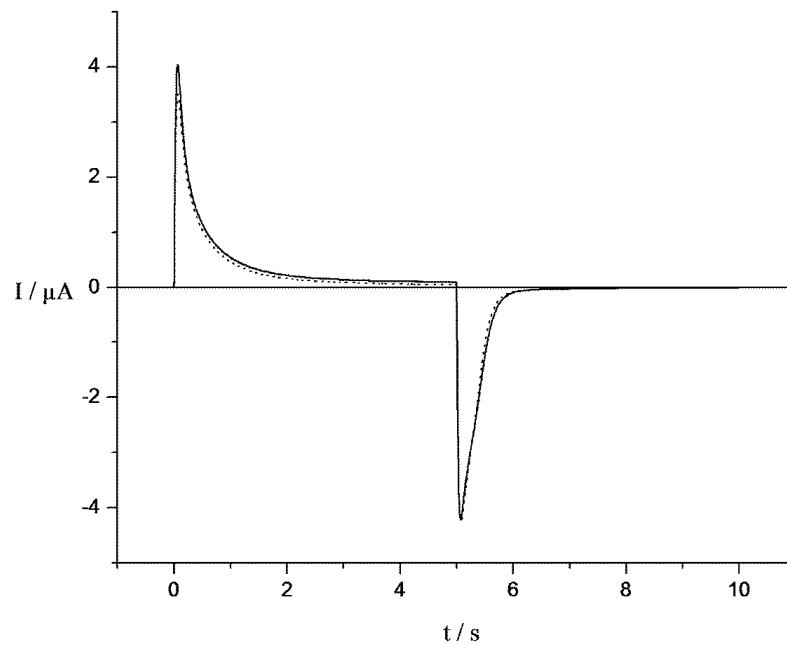
Kuvaaja 4.3.2 c) Monomeerista **2** valmistetun viologeenikalvon syklinen voltammogrammi kloridi- (···), sulfaatti- (—) ja divetyfosfaattiliuksissa (---). Potentiostaattiseen polymerointiin käytetty aika $t = 3600$ s. Kuvaajasta määritetyt parametrit on esitetty taulukossa 4.3.2 b).

Testattaessa viologeenikalvoa potentiostaattisesti käytettiin voltammogrammeista saatuja ensimmäistä *redox*-reaktiota vastaavia piikkipotentialeja. Sulfaatin (pH = 6,25) ja kloridianionin (pH = 6,68) lisäksi käytettiin elektrolyytinä sitraattia (pH = 6,39), jotta kalvon mahdollisesta huokoisuudesta saatiin informaatiota anionin polaarisuuden funktiona. Alifaattisen ketjunsä vuoksi kaksiarvoisen sitraatin koko ei poikkea suuresti sulfaatin hydratoituneesta muodosta.⁵³ Kuvaaja 4.3.2. d) esittää sulfaatin, kloridin ja sitraattipuskurin virtavasteita. Tulosten perusteella suurin siirtynyt varaus saatiin sitraattipuskurilla ($q_{\text{Red}} = 2,24 \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -1,67 \mu\text{C}$), kun taas kloridilla se oli pienin ($q_{\text{Red}} = 2,02 \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -1,49 \mu\text{C}$). Sulfaatille vastaavat arvot olivat $q_{\text{Red}} = 2,15 \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -1,56 \mu\text{C}$. Sitraattipuskurin virtavaste osoitti kuitenkin hitaaseen varauksen siirtoon ja siten anionin kulkeutumiseen liuoksesta polymeerikalvoon. On kuitenkin huomattava, että käytetyn puskurin kokonaiskonsentraatio oli vain 20 mM, kun se sulfaatilla ja kloridilla oli 0,1 M. Tämä ei muuttanut virran suuruutta ratkaisevasti sitraatti + sulfaatti ($C = 20 \text{ mM} + 90 \text{ mM}$ vastaavasti) elektrolyytissä, jonka perusteella saattoi olettaa viologeenikalvon affiniteetin olleen huomattavasti suurempi ensiksi mainitulle (ks. kuvaaja 4.3.2. e) s. 61).



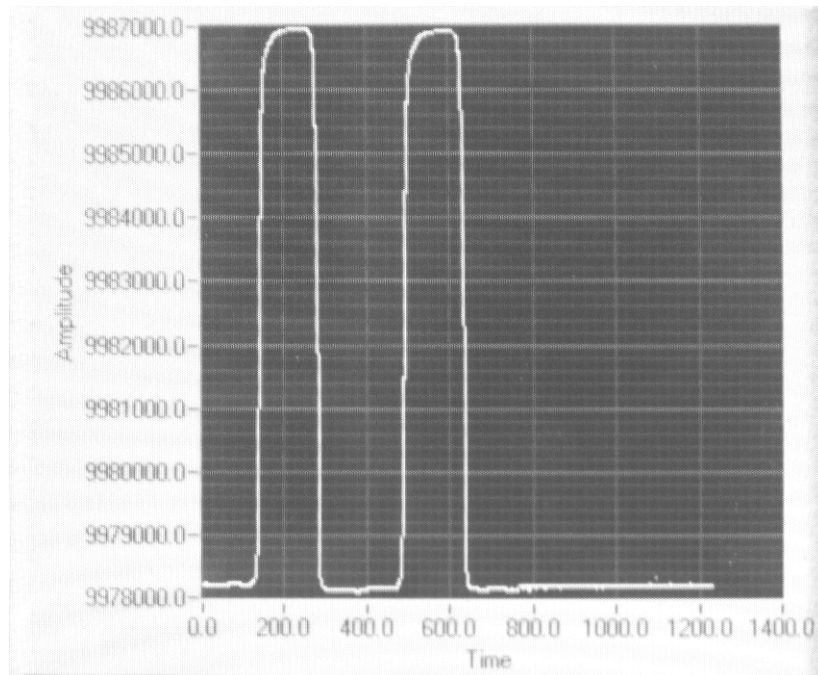
Kuvaaja 4.3.2. d) Dikarbamoyylijohtannaiskalvon kronoamperogrammi sulfaatti (—), kloridi (---) ja sitraatti (···) elektrolyyteissä. Sitraattipuskuri valittiin testattavaksi anioniksi pK_a -arvon ja molekyylin suuruuden perusteella. Sulfaatin ja kloridin vasteet olivat lähes identtisiä.

Yhtälön (9) perusteella lasketut polymeeriin siirtyneiden anionipatjojen paksuudet sulfaatille, kloridille ja sitraatille olivat 3,2 nm, 2,6 nm ja 4,9 nm vastaavasti. Huomaa, että sitraattipuskurissa tarkastelu suoritettiin vain dianionien suhteen. Kolmenarvoisten anionien oletettiin jäävän liuokseen. Saadut tulokset ovat verrannollisia monomeerin **1** kanssa, sillä dikarbamoyylijohtannaista valmistettu viologeenipolymeeri oli selvästi ohuempi mikroskoopilla tarkasteltuna ja sen perusteella, että generoinnin yhteydessä viologeenia polymeroitui monomeerin **2** tapauksessa myös liuokseen, mikä vähensi nukleatiota elektrodin pinnalla.



Kuvaaja 4.3.2. e) Dikarbamoyylijohtannaiskalvon kronoamperogrammi sitraattipuskurissa (—) ja sitraatti + sulfaattipuskurissa (···). Siirtyneet varaukset olivat seoselektrolyytissä: $q_{\text{Red}} = 1,89 \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -1,60 \mu\text{C}$ ja puhtaassa sitraattipuskurissa: $q_{\text{Red}} = 2,24 \mu\text{C}$, $q_{\text{Ox}} = -1,67 \mu\text{C}$.

Kvartsikidemikrova'alla suoritettujen alustavien kokeiden perusteella taajuus muuttui *redox*-reaktiossa $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ noin $\Delta f = 8800 \text{ Hz}$, josta siirtyneen massaan suuruudeksi saatiin yhtälön (4) mukaisesti $\Delta m = 7,6 \mu\text{g}$. Aikaisemmin esitettyjen tulosten perusteella dikarbamoyylijohtannaiskalvon polymeroinnissa kulunut virta oli keskimäärin $65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, joten siirtynyt varaus 2700 s:n polymeroinnin jälkeen oli arviolta $175,5 \text{ mC}/\text{cm}^2$. QCMB:ssä käytetyn elektrodin pinta-ala oli $0,196 \text{ cm}^2$ saatiin siirtyneeksi varaukseksi $q = 34,4 \text{ mC}$ ja ainemääräksi $0,12 \mu\text{mol}$. Kalvoon diffundoituneiden molekyylien moolimassa voitiin näin ollen laskea em. parametrien avulla ja tulokseksi saatiin 64 g/mol . Tämän perusteella kalvoon siirtyi keskimäärin 1,5 vesimolekyyliä jokaisen kloridianionin mukana. Mittaustulos on esitetty valokuvassa 4.3.2.

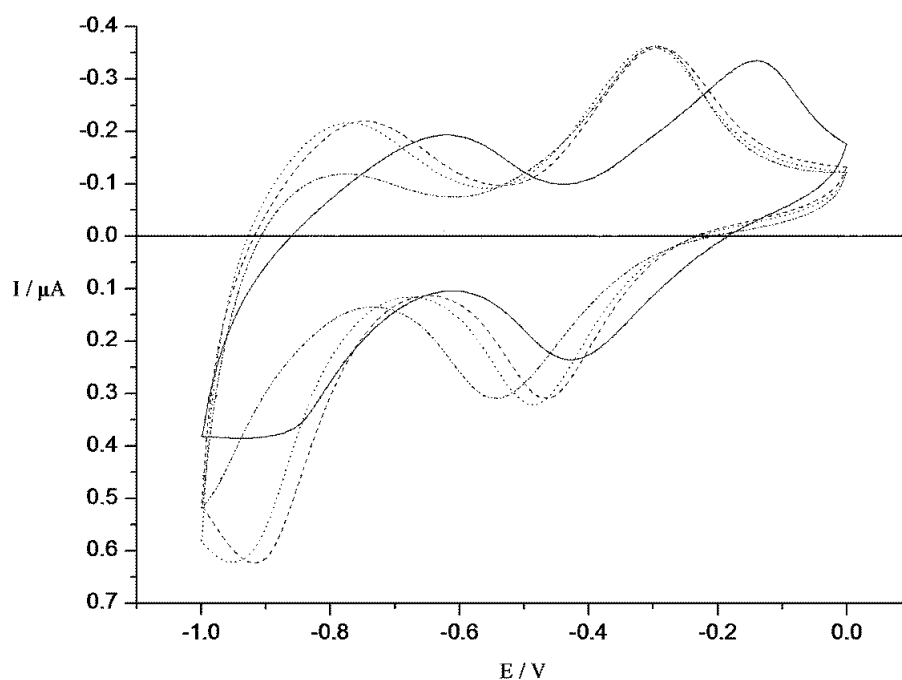


Valokuva 4.3.2. Valokuva esittää kvartsikiteelle sähkökemiallisesti polymeroidun dikarbamoyylijohdannaiskalvon aiheuttamaa taajuuden muutosta ajan funktiona 0,1 M natriumkloridielektrolyytissä.

Itsestään järjestäytyviä viologeeniohutkalvoja ovat tutkineet QCMB mittauksilla. H.C. De Long ja D.A. Buttry⁵⁴. Pitkän alkyyliketjun päässä he käyttivät tiolia tai disulfidia joiden tiedetään kiinnittyvän kovalenttisesti Au substraatille. He havaitsivat veden kulkeutumisen kalvoon ja siitä ulos anionin mukana, mutta sen määrä riippui anionista. Kuten edellä todettiin, dikarbaomyylijohdannaiskalvolla kloridin mukana kulkeutui noin 1,5 vesimolekyyliä kalvoon ja siitä ulos. De Longin ja Buttryn voltammogrammit osoittivat suurempaa kapasitiivista virtaa kloridilla kuin perkloraatilla, mikä indikoi kompaktimpaa yksikerrosrakennetta ClO_4^- :lla. Kalvon ja lioksen rajapintaan muodostui varausero aiheuttaen anionien helpon siirtymisen rajapintojen yli nimenomaan kloridin tapauksessa. Toisin sanoen kloridin pitäisi viedä enemmän vettä mukanaan kalvoon kuin ClO_4^- . Pitkästä alkyyliketjusta huolimatta anionit liikkuivat melko vapaasti liuos- ja polymeerirajapinnan yli, joten periaatetta voitiin kuvata eräänlaisena anioniporttisysteeminä.

4.3.3. Ditioureidojohdannaiskalvo

Alustavien tulosten perusteella monomeerista **3** valmistettu polymeeri tuotti quasireversiibeilitä virtasignaaleja, kuten voltammogrammista voitiin kuvaajan 4.3.3. perusteella todeta. Standardipotentiaalien ja kalvon hapettumisessa siirtyneiden varausmäärien arvot noudattivat halidien osalta Hofmeisterin sarjaa. Suhteelliset erot eivät kuitenkaan olleet kovin merkittäviä muilla kuin fluoridilla. Vaikuttimena saattoi olla viologeenirungon rikkiatomi, joka voidaan luokitella pehmeäksi Lewisin emäkseksi tioureasubstituentin osana. Polymerointi oli suoritettu 0,1M kloridiliuoksesta, koska sulfaatti- ja fosfaattiliuokset sakkautuivat hyvin nopeasti. Taulukossa 4.3.3 a) on esitetty lasketut anionien standardipotentiaalit, ensimmäisessä *redox*-reaktiossa siirtyneiden varausten määrät ja standardipotentiaaleista lasketut tasapainovakiot eri halideille jodidin suhteen.



Kuvaaja 4.3.3. Monomeerista **3** valmistetun viologeenipolymeerin syklinen polarogrammi eri halidiliuoksissa. Kuvaajasta lasketut parametrit on esitetty taulukossa 4.3.3 a). F⁻ (—), Cl⁻ (---), Br⁻ (···), I⁻ (-·-·-·) 50 mV/s.

elektrolyytti	E^0 / mV	$\Delta E^0_{1 \rightarrow x} / \text{mV}$	$K_{I/X}$	$Q_{\text{Red}} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$Q_{\text{Ox}} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$
NaF	-283	136	198	9,12	-10,4
NaCl	-377	42	4,98	9,18	-12,6
NaBr	-394	25	2,65	12,3	-12,7
NaI	-419	0	1	10,8	-13,1

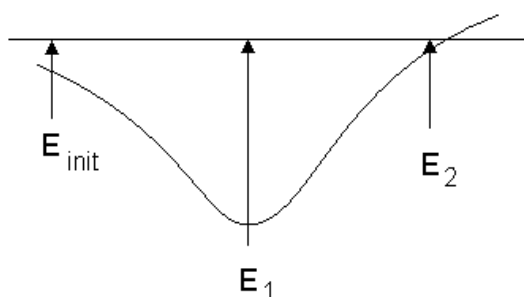
Taulukko 4.3.3. Taulukkoon kerättiin ensimmäisen ja viidennen syklin standardipotentiaalit E^0 , standardipotentiaalien erot jodidiin verrattuna $\Delta E^0_{1 \rightarrow x}$, lasketut tasapainovakiot jodidiin suhteutettuna $K_{I/X}$ sekä kokonaisvaraustiheydet $Q_{\text{Red/Ox}}$.

4.3.4. Seoskalvot

Seoskalvoja tutkittiin useaan eri otteeseen monin eri testausparametrein ja selostuksessa on esitettyä valikoidusti ne, joiden informaatio on katsottu oleelliseksi. Pääasiassa voltammogrammit, kronoamperogrammit ja UV-Vis -spektrofotometriset tulokset tallennettiin monomeerien seoksille kokonaiskonsentraation ollessa 10mM. Syklisen voltammetrian aikana kävi selväksi, miten seoskalvojen käyttäytyminen eri anioniliuoksissa muistutti seossuhteesta riippuen jompaakumpaa itsenäistä monomeeria. Suurimmat poikkeamat yksittäisten monomeerien voltammogrammeihin saatiin seossuhteella 2:3 (monomeerit 1:2 vastaavasti). Tällöin liuoksessa olleiden funktionaalisten syanopyridiinien lukumäärät eri monomeerien suhteen olivat samat. Kun seossuhde säädettiin joko 1:9 tai 9:1, suuria eroja 100 % mooliosuudesta polymeroituihin viologeenikalvoihin verrattuna ei juuri havaittu. Testien aikana seoskalvon todettiin ikääntyneen erittäin nopeasti.

Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyylibentseenijohdannaisen seoskalvon (5 mM + 5 mM) syklinen voltammogrammit natriumfluoridille ja monovetyfosfaatille olivat selvästi toisistaan poikkeavia, mikä antoi ensin ymmärtää, että viologeenikalvo oli osittain selektiivinen nimenomaan fluoridille. Edellä kuitenkin jo todettiin polymeerin ikääntyvän testien edetessä, jolloin anionivakanssien lukumäärää ja siten myös virran suuruus potentiaalın funktiona pieneni. Fluoridin ja vetyfosfaatin standardipotentiaalit poikkesivat toisistaan 61 mV ollen fluoridilla -303 mV vs. Ag/AgCl. Seospolymeeri generoitiin kronoamperometrisesti, jossa siirtynyt kokonaisvaraus katodisen jännitteen aikana oli 505 μC . Fosfaattiliuoksen pH = 9,73

ja fluoridielektrolyytti oli puskuroitu pH arvoon 7,20 ($C_{\text{MOPS}} = 20 \text{ mM}$). Samalla kalvolla testattiin kolme vuorokautta myöhemmin jodidin, kloridin ja bromidin vasteet em. järjestyksessä. Työelektrodi oli säilytetty huoneilmassa, mutta siitä huolimatta virtavasteet näyttivät olleen samaa suuruusluokkaa kuin aikaisemmin testatulla vetyfosfaatilla. Kuluneet varaustiheydet olivat jopa hieman suurempia ainakin jodidilla. Fluoridin ja jodidin standardipotentiaalien ero oli noin 100 mV, joka on periaatteessa riittävä näiden anionien erottamiseksi toisistaan selektiivisesti. Taulukossa 4.3.4. a) on esitetty eri seossuhteista polymeroitujen viologeenikalvojen mitatut parametrit. Varaustiheydet määritettiin voltammogrammien perusteella ja diffuusiovakiot kronoamperometrisesti. Määrittäessä diffuusiovakioiden arvoja käytettiin mittausperiaatteenä kuvassa 4.3.4 esitettyä mallia, jossa siirtymä $\text{IP} \rightarrow E_1$ vastasi taulukossa merkittyä muutosta ΔE_1 ja siirtymä $E_1 \rightarrow E_2$ muutosta ΔE_2 .



Kuva 4.3.4. a). Kuvassa on esitetty diffuusiovakioiden määrittämisen periaate systeemille $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$. Mittaustuloksissa on esitettyinä $\Delta E_1 = E_1 - E_{\text{init}}$ ja $\Delta E_2 = E_2 - E_1$.

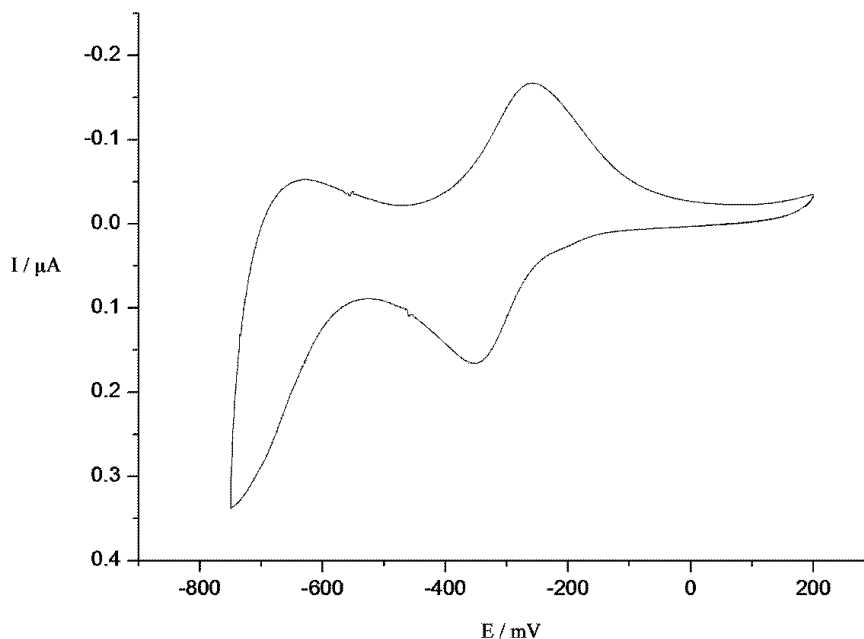
Kuten M. E. G. Lyons huomauttaa, suuret potentiaalihippäykset aiheuttavat polymeereissä usein sekä rakenteellisia muutoksia että muutoksia polymeerin sähkökemiallisessa luonteessa.⁵⁵ Erikoistyössä tutkittuun bipyridyylirunkoon tiedettiin indusoituvan voimakas elektronin delokalisoituminen pelkistettäessä se radikaalikationiksi. Konduktanssimittausten perusteella ei monomeereilla **1** ja **2** konjugoitumista tapahtunut, joten bipyridyylirungon quasimetallinen luonne pitäytyi lokalisoituneena. Tämän perusteella polymeeria testattiin pienillä potentiaalihippäyksillä kuvassa 4.3.4. a) esitetyn kaavion osoittamaa periaatetta noudattaen.

Monomeerit 1:2 $C_{\text{tot}} = 10\text{mM}$	E^0 mV	Q_{Red} mC/cm ²	$ Q_{\text{Ox}} $ mC/cm ²	$D(\Delta E_1)$ 10 ⁻¹³ cm ² /s	$D(\Delta E_2)$ 10 ⁻¹³ cm ² /s
1:1					
HPO ₄ ²⁻	-364	0,33	0,50		
F	-303	1,67 ^{a)}	0,91 ^{a)}		
Cl	-330	0,37	0,29	0,04 ^{e)} 0,01	0,03 ^{d),e)} 0,04
Br	-358	0,39	0,31	0,12 ^{e)} 0,01	0,12
I	-407	0,67	0,63	0,43 ^{e)} 0,01	0,30 ^{d),e)} 0,43
2:3					
HPO ₄ ²⁻	-304 ^{f)}	0,31	0,34		
SO ₄ ²⁻	-349	11,5	20,4	0,16 1,1 ^{e)}	0,20
F	-282 ^{b),c)} -332 ^{c)}	0,40 ^{b),c)} 0,06 ^{c)}	0,36 ^{b),c)} 0,08 ^{c)}		
Br	-325	20,8	25,6	0,74 8,2 ^{e)}	0,23
I	-373	22,7	19,6	0,17 1,4 ^{e)}	0,74
3:7					
HPO ₄ ²⁻	-289	0,15 ^{d)}	0,14 ^{d)}		
SO ₄ ²⁻	-293	0,12 ^{d)}	0,10 ^{d)}		
F	-311	1,30	2,25		
Cl	-311	1,64	2,14		
Br	-311	0,34 ^{d)}	0,20 ^{d)}	9,0 ^{e)}	
I	-377	0,41 ^{d)}	0,18 ^{d)}		
1:4					
HPO ₄ ²⁻	-345	0,97	0,83		
SO ₄ ²⁻	-337	0,98	1,24	2,1	1,9
F	-303	0,82	1,27	0,32	0,24
Cl	-303	0,84	1,21	0,53	0,71
Br	-294	0,92	1,21	3,9	6,9
I	-329	0,52	0,94	8,8	14
1:9					
SO ₄ ²⁻	-322	1,07	1,15	3,0 ^{e)}	0,16 ^{e)}
F				5,1 ^{e)}	0,07 ^{e)}
Cl				4,4 ^{e)}	0,12 ^{e)}
Br				4,6 ^{e)}	0,09 ^{e)}
I				6,9 ^{e)}	0,19 ^{e)}

Taulukko 4.3.4. a) Parametrit mitattiin pääasiassa Au-minielektrodilla ellei toisin ole mainittu. ^{a)}Anioni testattiin sarjan ensimmäiseksi. ^{b)}Testattu Pt-elektrodilla. ^{c)}Liuottimena H₂O/asetoni. ^{d)}Anionit testattiin useita vuorokausia sähkökemiallisen polymeroinnin jälkeen. ^{e)}ITO-lasielektrodilla mitattu tulos kun kronoamperostaattinen hapetus/pelkistysaika t = 120 s. ^{f)}Polymeroinnissa käytettiin muottina HPO₄²⁻ anionia.

Seossuhteesta 2:3 (monomeerit 1:2 vastaavasti) polymeroidun viologeenikalvon anionivasteet siirtyivät reversiibeliin suuntaan seossuhteesta 1:1 polymeroidun

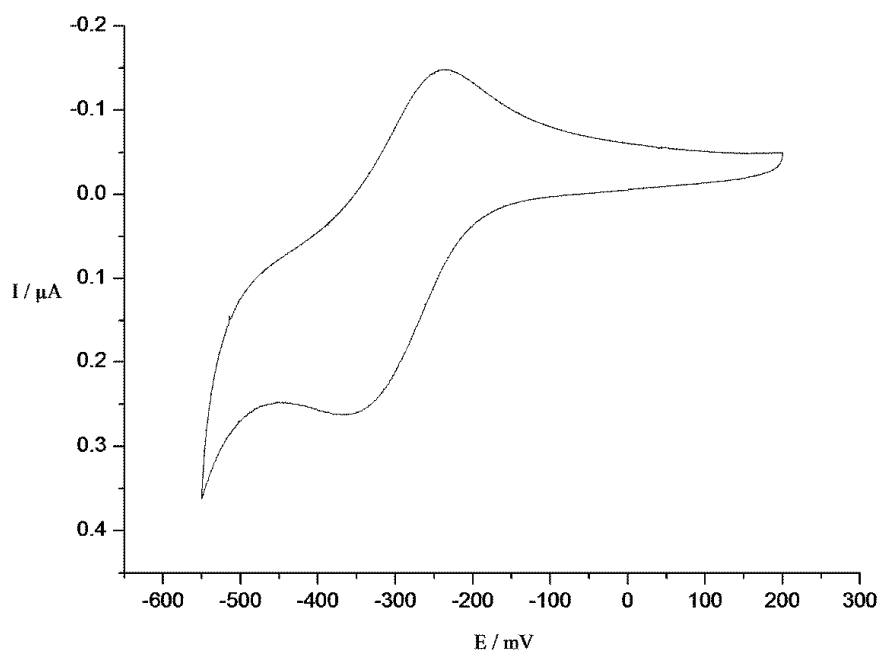
viologeenikalvon voltammogrammeihin verrattuna. Jodidin piikkipotentialien ero oli vain noin 50 mV, kun se 1:1 seossuhteella oli noin 110 mV. Kuvaajassa 4.3.4. a) on esitettyä vetyfosfaatin voltammogrammi seoksesta 2:3 valmistetulle polymeerille, jossa muuttina käytettiin monovetyfosfaattia (pH = 9,73). Puoliaaltoleveys katodisella syklillä oli $W_{1/2} = 160$ mV ja anodisella syklillä noin $W_{1/2} = 170$ mV ja varaustiheydet $Q = 0,31$ mC/cm² ja $Q = -0,34$ mC/cm² vastaavasti. ITO-lasille polymeroidun viologeenikalvon yhteydessä havaittiin, että liuosfaasiin muodostui melko paljon viologeenia, mikä selitti Au-minielektrodilla havaitun suhteellisen heikon virtavasteen ja pienen virtatiheyden sulfaattielektrolyytistä valmistetun viologeenipolymeerin testeihin verrattuna. Fosfaattiliuos muuttui jo valmistusvaiheessa välittömästi kellanvihreäksi.



Kuvaaja 4.3.4. a) Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyylilbentseenijohdannaisen seoskalvon (6 mM + 4 mM) syklinen polarogrammi monovetyfosfaatille. Polymeeri valmistettiin vetyfosfaattielektrolyytistä Au-minielektrodille. Virtamaksimien potentiaaliero oli $\Delta E = 93$ mV. Voltammetrinen pyyhkäisy nopeus oli 10 mV/s.

Liuottimen polaarisuuden muutosta tarkasteltiin sekä Pt- että Au-substraateilla monomeerien seossuhteesta 2:3 (ks. kuvaajat 4.3.4. b) ja c) s. 68 ja 69 vastaavasti). Sähkökemialliseen kennoon lisättiin 0,5 ml asetonia kokonaistilavuuden jäädessä 3,5 ml:aan. Tällöin havaittiin platinaelektrodin pinnan muuttuvan väriltään syvänsiniseksi, kun taas

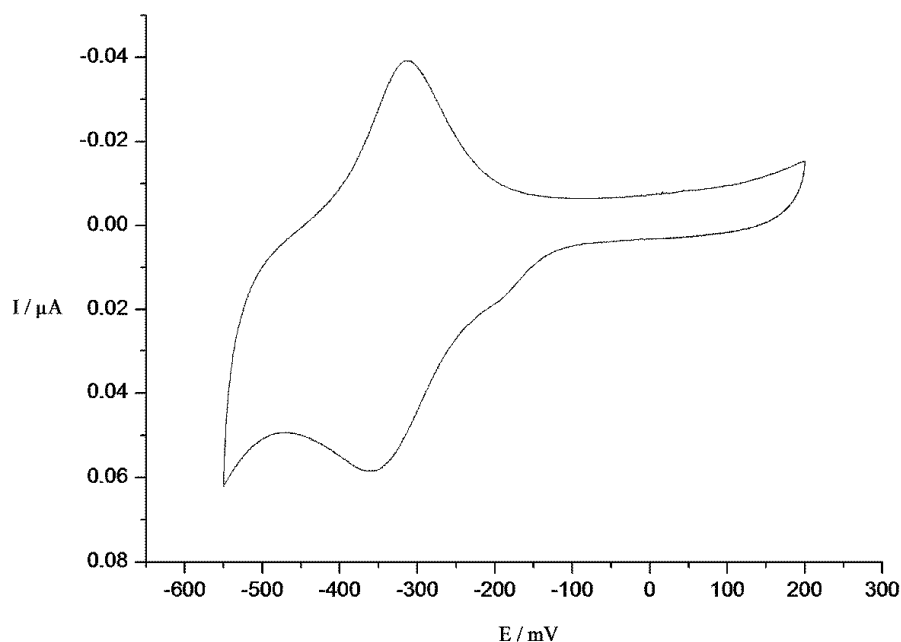
kultaelektrodilla ei samanlaista värinmuutosta ollut sähkökemiallisen polymeroinnin aikana todettavissa. Myös voltammogrammien suhteen tarkasteltuna kultaelektrodille muodostunut viologeenikalvo oli erittäin ohut. Fluoridielektrolyytissä katodiset ja anodiset virtatiheydet olivat $Q_{\text{Red}} = 64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ja $Q_{\text{Ox}} = 76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sekä $Q_{\text{Red}} = 4,0 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ja $Q_{\text{Ox}} = 3,6 \text{ mC}/\text{cm}^2$ Au- ja Pt-elektrodille vastaavasti. Virtamaksimien ero oli huomattavasti pienempi kultaelektrodilla. Toisin sanoen fluoridin siirtyminen liuos/polymeerirajapinnan läpi oli kultaelektrodilla reversiibeli, mikä oli kalvon paksuuden funktiona tapahtuvana muutoksena myös odotettavissa.



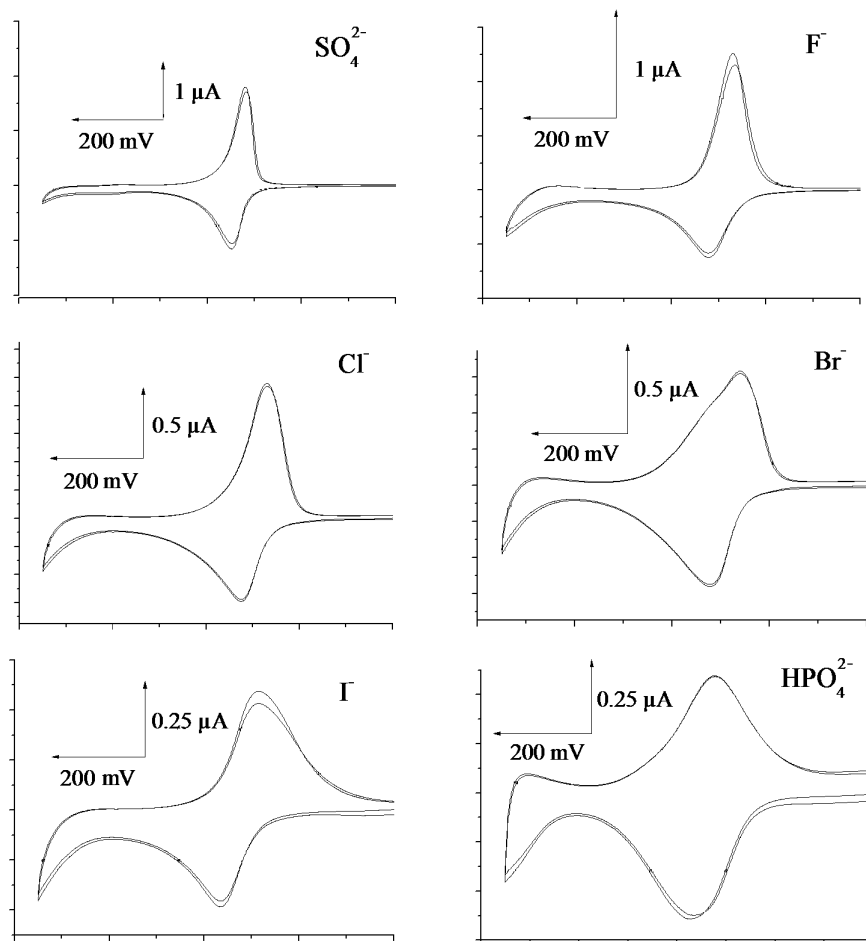
Kuvaaja 4.3.4 b) Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyylibentseenijohdannaisen seoskalvon (6 mM + 4 mM) syklinen polarogrammi natriumfluoridille platinaelektrodilla.

Seossuhteesta 3:7 (monomeerit 1:2 vastaavasti) polymeroidulla viologeenikalvolla nähtiin monomeerille 2 tyypilliset virtamaksimit. Halidiliuosten ($C = 0,1 \text{ M}$) voltammogrammit piirrettiin järjestyksessä: Cl^- , F^- , Br^- ja I^- , mutta bromidi ja jodidi testattiin kolme vuorokautta myöhemmin, jolloin signaalin muoto muistutti enemmän monomeerilla 1 suoritettuja kokeita. Fluoridilla havaittiin toisen *redox*-reaktion muuttavan systeemiä $\text{bipm}^{\bullet+}/\text{bipm}^{2+}$ vastaavan hapettumissignaalin leveämmäksi. Ylimääräinen hartia ilmestyi noin -200 mV vs. Ag/AgCl kohdalle. Muilla anioneilla ei vastaavaa muutosta havaittu. Samalla työelektrodilla ajettiin voltammogrammit vielä vuorokautta myöhemmin sekä vetyfosfaatilla että sulfaatilla, mitkä

olivat lähestulkoon identtiset. Vain virtavasteen voimakkuuksissa havaittiin eroja. Tulokset olivat jo edellisten mittausten osalta hyvin ennakoitavissa. Mielenkiintoista oli myös todeta em. anionien standardipotentialien siirtyminen katodiseen suuntaan halidielektrolyytteihin verrattuna (ks. taulukko 4.3.4 a) s. 66). Polymeroitaessa viologeenikalvo monomeerien seossuhteesta 1:4 alkoivat voltammetriset virtasignaalit muistuttaa suuresti monomeeria **2** ja seossuhteessa 1:9 oli tilanne lähes identtinen puhtaaseen monomeeriin verrattuna. Kuvaajassa 4.3.4. d) sivulla 64 on esitetty seoskalvon voltammogrammit sekä halidiliuoksissa että sulfaatissa ja vetyfosfaatissa. Virtatiheydet näyttivät säilyvän likipitään ennallaan eri anioneilla paitsi jodidilla ja vetyfosfaatilla. Puoliaaltoleveydet muuttuivat eri anioneilla testatussa järjestyksessä: $W_{1/2} = 45 \text{ mV}, 80 \text{ mV}, 90 \text{ mV}, 130 \text{ mV}, 160 \text{ mV}$ ja 175 mV (SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ja HPO_4^{2-} vastaavasti). Puoliaaltoleveys polymeerilla 1:9 oli sulfaattianionille reaktiossa $\text{bipm}^{2+} \rightarrow \text{bipm}^{\bullet+}$ noin 50 mV ja päinvastaiselle reaktiolle vain noin 35 mV . Virtavaste ei heikentynyt ajon edetessä, mikä oli dikarbamoyylijohtannaiselle tyypillistä pidettäessä potentiaali-ikkuna -600 mV vs. Ag/AgCl anodisella puolella. Yleisesti ottaen ensimmäistä viologeenin pelkistysreaktiota vastaavan standardipotentialin havaittiin siirtyvän katodiseen suuntaan monomeerin **2** mooliosuuden funktiona.



Kuvaaja 4.3.4. c) Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyylibentseenijohdannaisen seoskalvon ($6 \text{ mM} + 4 \text{ mM}$) syklinen polarogrammi natriumfluoridille kultaelektrodilla. Liunneen hapen läsnäolo havaittiin heikkona virranpudotuksena noin -200 mV vs. Ag/AgCl potentiaalissa.



Kuvaaja 4.3.4. d) 2,4,6-trimetyylibentseeni- ja dikarbamoyylijohtannaisseoskalvon (ainemääräsuhde 1:4 vastaavasti) voltammogrammi eri anioniliuoksissa.

Kronoamperogrammien tulkinta keskittyi Cottrellin yhtälöstä (ks. yhtälö (10)) johdettaviin diffuusiokertoimiin. On kuitenkin muistettava, että kyseessä oleva yhtälö antaa tiukasti määriteltynä täsmällisiä tuloksia vain liuoksessa oleville elektroaktiivisille yhdisteille konsentraatiossa c_i , tai polymeerikemiaan laajennettuna diffuusiovakion varauksensiiirrolle kalvossa, jonka varausyksiköiden kokonaiskonsentraatio on c_i . Tällöin edellytyksenä on tuntea valmistetun polymeerikerroksen paksuus ja käytetyn työelektrodin pinta-ala. Erikoistyon osalta kalvon paksuus arvioitiin polymeerin generoinnin yhteydessä siirtyneen pelkistysvarauksen (q_{Red}) perusteella huomioimalla konduktanssimittauksista saatu tilavuussaanto f , joka seoskalvolle oli noin $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$. Polymeerikalvon generoinnin aikana siirtynyt varaus riippui myös käytetystä viologeenimonomeerien seossuhteesta ja

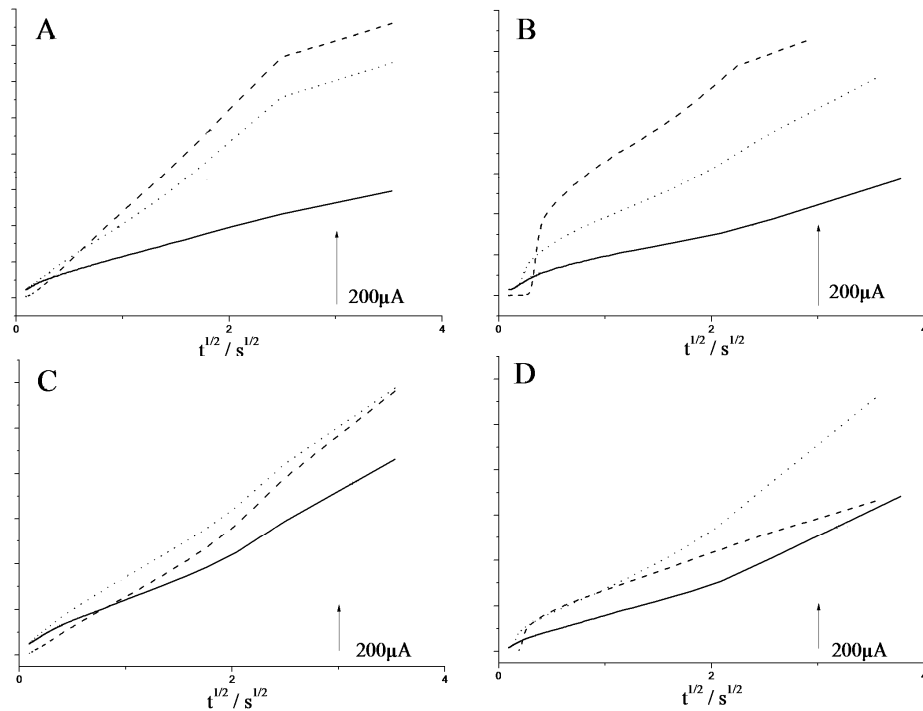
työelektrodin pinta-alasta, joten konduktanssimittauksista saatu tulo $v_s = f\ell$ ei ollut vakio. Keskimääräinen varaustiheys arvioitiin näin ollen kunkin testin yhteydessä erikseen. Polymeerin rakenne oletettiin homogeeniseksi koko efektiivisen pinta-alan yli. Seossuhteesta 1:1 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) valmistetulle viologeenikalvolle saatiin ITO-lasilla em. periaatteita käyttäen likimääräiseksi paksuudeksi $d = 2,4 \text{ }\mu\text{m}$ keskimääräinen varaustiheyden ollessa $Q_k = 64,4 \text{ mC cm}^{-2}$.

$$i_D = \frac{zFAc_x D^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \quad (10)$$

Kussakin testissä aktiivisten varauspaikkojen lukumäärä laskettiin viologeenikalvon polymeeraatiossa siirtyneen varauksen perusteella olettaen polymeerin paksuuden säilyvän vakiona. Tällöin yhtälö (10) saatiin muotoon...

$$i_D = \frac{nqD_x^{1/2}}{d\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad (11)$$

Kuvaajassa 4.3.4 e) on esitettyä sulfaatin, fluoridin ja vetyfosfaatin Cottrell-käyrät. Anodinen potentiaalihyppäys ΔE_1 viittasi siirtymään $0 \rightarrow -450 \text{ mV}$ ja $0 \rightarrow -750 \text{ mV}$ (A ja C) sekä ΔE_2 puolestaan siirtymään $-450 \text{ mV} \rightarrow 200 \text{ mV}$ ja $-750 \text{ mV} \rightarrow 200 \text{ mV}$ (B ja D). Samalla työelektrodilla ajettiin kronoamperogrammit myös vuorokautta myöhemmin jodidi- ja kloridiliuoksilla. Jodidiliuoksessa viologeenin standardikennopotentialin todettiin useaan otteeseen olleen katodisessa suunnassa esim. fluoridiliuokseen verrattuna. Näin ollen oli odotettavissa, että jodidista mitattu varaustiheys oli käytetystä kennopotentialista riippuen fluoridia pienempi. Yllättävän suuria taustavirtoja nähtiin nimenomaan pelkistysreaktion yhteydessä, kun katodinen jännite oli -750 mV vs. Ag/AgCl . Siitä huolimatta, että jännite pyrittiin pitämään riittävän anodisena polymeerin pelkistymiseksi vain yhdellä elektronilla, saattoi osa ohutkalvon elektroaktiivisista ryhmistä reagoida hitaasti kahdella elektronilla muodostaen bipyridiylin varauksetonta muotoa jonka komproportinaatio dikationin kanssa tuotti vastaavan radikaalikationin. Yhtälöstä (11) lasketut diffuusiovakiot D_x on esitetty taulukossa 4.3.4 a) sivulla 66.



Kuvaaja 4.3.4 e) Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyyli-bentseenijohdannaisen seoskalvon (5 mM + 5 mM) Cottrell -kuvaajat i vs. $t^{1/2}$. $E_{init} = 0,00$ mV, $\Delta E_1 = -450$ mV (A), $\Delta E_2 = 650$ mV (B). $\Delta E_1 = -750$ mV (C) ja $\Delta E_2 = 950$ mV (D). Testatut anionit olivat: vetyfosfaatti (—), sulfaatti (---) ja fluoridi (···). Työelektrodina käytettiin ITO-lasielektroodia. Huomaa erilainen potentiaalihyppäysperiaate, kuin kuvassa 4.3.4 a) s. 65.

Virtavasteen muodostumista voidaan tarkastella ottamalla diffuusin rajapinnan sijaan huomioon polymeerin rajallinen kerrospaksuus sekä varauksellisten ionien konsentraatioprofiilista aiheutuvat diffuusiokerroksen muutokset liuosfaasissa. Lyons⁵⁶ esittää yhdeksi vaihtoehdoksi Cottrell-yhtälön laajentamista sarjakehitelmällä (ks. yhtälö (12)). Hän kuitenkin huomauttaa, ettei yhtälössä esiintyvää polymeerikerrosten paksuutta L ole helppo arvioida, koska niillä on tapana turvota vesiliuoksessa; joskus jopa huomattavassa määrin riippuen liuottimen elektrolyyttikonsentraatiosta. Toisaalta diffuusiomalliin perustuvien yhtälöiden heikkoutena on soveltumattomuus johdepolymeereille metallielektrodin pinnalla. Edellistä realistisempi näkemys voidaan hahmotella olettamalla polymeerin mukailevan huokoisen metallielektrodin sähkökemiallisia virtavasteita Poseyn⁵⁷, De Levien^{58,59} ja Candyn⁶⁰ esittämästä näkökulmasta käsin. Mallissa polymeerin (metallin) resistanssi ja kapasitanssi ovat jakautuneet tasaisesti koko kalvon pinnan yli, missä huokokset

mahdollistavat liuosfaasin kulkeutumisen osittain polymeerin (metallin) sisään. Tällöin polymeeria tarkastellaan ikään kuin *quasi*-metallina, jonka virtavastetta mitataan kalvon paksuuden x (maksimipaksuus L) ja kronoamperometrisen ajan t funktiona (ks. yhtälö (13)). R_F ja C_F viittaavat liuottimella täyttyneen huokosen resistanssiin ja kapasitanssiin vastaavasti.

$$i = \frac{nFAD_{CT}^{1/2}c_i}{\sqrt{\pi t}} \left[1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j e^{\left[\frac{-j^2 L^2}{D_{CT} t} \right]} \right] \quad (12)$$

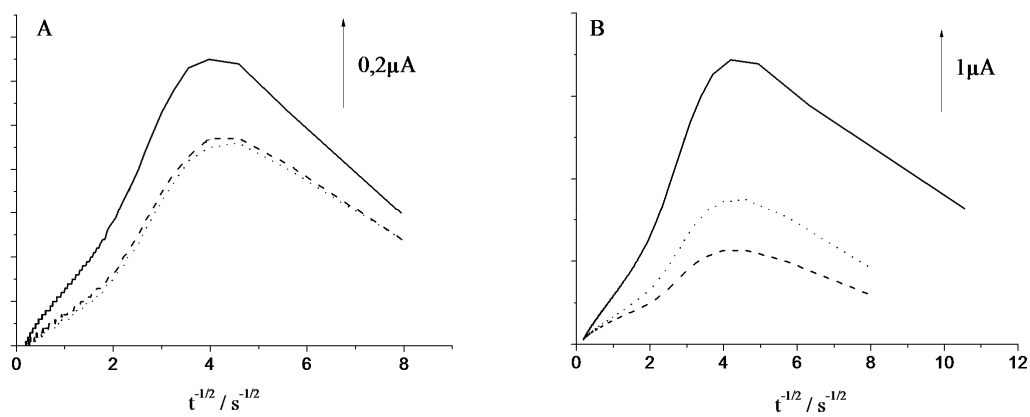
$$i(x,t) = \frac{\Delta E}{R_F} \sqrt{\frac{R_F C_F}{\pi t}} e^{\left[\frac{R_F C_F x^2}{4t} \right]} + \frac{2\Delta E}{R_F} e^{\left[\frac{-\pi^2 t}{4R_F C_F} \right]} \quad (13)$$

Simuloitaessa yhtälöitä (12) ja (13) MathCad[®] -ohjelmalla havaittiin virtavasteiden omaavan molemmille yhtälöille tunnusomaisia piirteitä. Kvalitatiivisesti tarkasteltuna viologeenirungossa tapahtuneet muutokset mittausten edetessä hankaloittivat käyrien tulkintaa eikä anionien diffundoitumisesta polymeeriin voitu saada luotettavaa dataa, mutta alustavien arvioiden mukaan diffuusiovakiot olivat noin 10^5 kertaa pienempiä kuin puhtaassa vesiliuoksessa mitattuna⁶¹ (ekstrapoloitu äärettömän laimeaan liuokseen) ja samaa suuruusluokkaa kuin esimerkiksi $[\text{Os}(\text{bipy})_2(\text{PVP})_n\text{Cl}]\text{Cl}$ polymeerikalvolla ($n = 5 - 25$) $\text{H}_2\text{SO}_4:n$ 1,0 M vesiliuoksessa (so. $D_i \approx 100 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (ks. Liite A)). Aikavälin arvioimisessa käytettiin Cottrell-kuvaajan muodon lisäksi ajan suhteen muuttuvaa absorbanssia sopivalla aallonpituudella varauksensiirto alueella.

Diffuusiovakioiden todettiin muuttuvan katodisen ja anodisen pulssin potentiaalieron ΔE mukana. Kapasitiivinen efekti näkyi Cottrellin kuvaajassa selvänä virran kasvuna pulssin alkuvaiheessa ($t < 0,25 \text{ s}$ so. $t^{-1/2} > 2$) ainakin jodidi-, kloridi- ja fluoridiliuoksissa. Sulfaatti-, vetyfosfaatti- ja bromidiliuoksissa kapasitiivinen efekti ei ollut aivan yhtä selvä. Yhtenä mahdollisuutena lieneekin jodidi-, kloridi- ja fluoridianionien hyvin nopea siirtyminen liuosfaasista polymeeriin, jolloin kapasitiivinen virta sisältäisi myös diffusiovirrasta aiheutuvan parametrin.

Kuvaaja 4.3.4. f) esittää seossuhteesta 1:1 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) valmistetun polymeerin Cottrell-kuvaajaa kahden eri potentiaalihyppäyksen yhteydessä kultaminielektrodilla. Tulosten

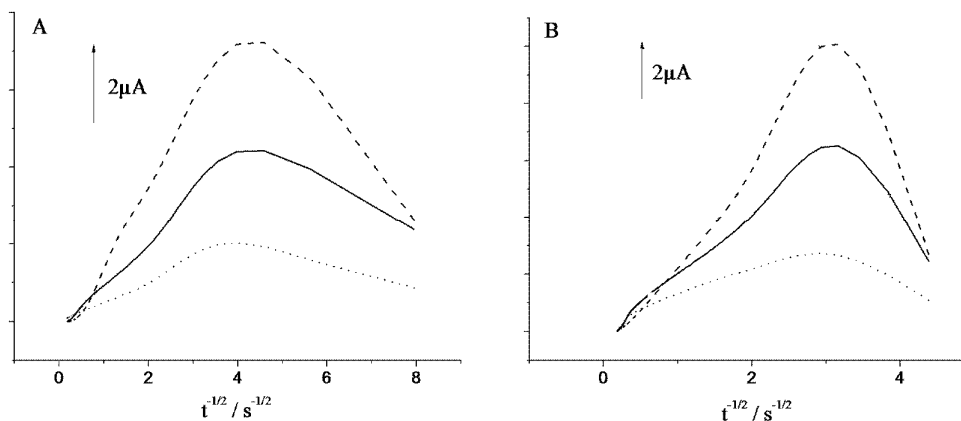
perusteella oli luonnollista olettaa diffuusiovirran vaikuttavan aikavälillä $0,05 \text{ s} \leq t \leq 0,25 \text{ s}$ toisin sanoen kun $2 \leq t^{-1/2} \leq 4$. Tällä aikavälillä mitatut diffuusiovakiot vastaavat aikaisemmin todettujen kapasitiivisten efektien tuottamia vasteita. Cottrellin yhtälöstä lasketut diffuusiovakiot löytyvät taulukosta 4.3.4. a) sivulta 66. Yhtälöstä 7 lasketuissa arvoissa käytettiin viologeenikalvon generoinnin yhteydessä saatua varaustiheyttä, jonka perusteella kalvon paksuus oli noin $1,74 \mu\text{m}$ ($f = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{C}^{-1}$, $q = 0,505 \text{ mC}$). Tulosten perusteella Γ diffundoitui viologeenikalvoon kaikkein nopeimmin.



Kuvaaja 4.3.4 f) Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyylibentseenijohdannaisseoskalvon ($5 \text{ mM} + 5 \text{ mM}$) Cottrell-kuvaaja i vs. $t^{-1/2}$ anioneille Cl^- (---), Br^- (···) ja I^- (—). Käytössä oli Au-minielektrodi. Kuva A vastaa potentiaalihyppäystä ΔE_1 ja kuva B vastaavasti hyppäystä ΔE_2 kuvan 4.3.4 a) s. 65 periaatetta noudattaen.

Monomeerien **1** ja **2** seossuhteesta 2:3 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) polymeroidun viologeenikalvon vasteet eri anioneille tuottivat hieman erisuuria diffuusiovakioita kuin seossuhteesta 1:1 polymeroidulla bipyridyylikalvolla (ks. kuvaaja 4.3.4 g)). Ensiksi mainitulle arvot olivat noin 10 – 100 -kertaa suurempia, eli luokkaa $D = 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s} - 100 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ (ks. taulukko 4.3.4 a) s. 66). Lasketuissa arvoissa käytettiin viologeenikalvon generoinnin yhteydessä saatua varaustiheyttä, jonka perusteella kalvon paksuus oli noin $2 \mu\text{m}$ ($f = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$, $q = 582,1 \mu\text{C}$). Testausparametrien pysyessä samoina olivat tulokset likipitään yhteneviä, kun kultaminelektrodille ja ITO-lasille polymeroidun viologeenikalvon diffuusiokertoimia verrattiin keskenään. Erona havaittiin kuitenkin jodidin selvästi pienemmät ja bromidin suuremmat diffuusiokertoimet. Sulfaatin Cottrell-kuvaaja ei ollut helposti tulkittavissa

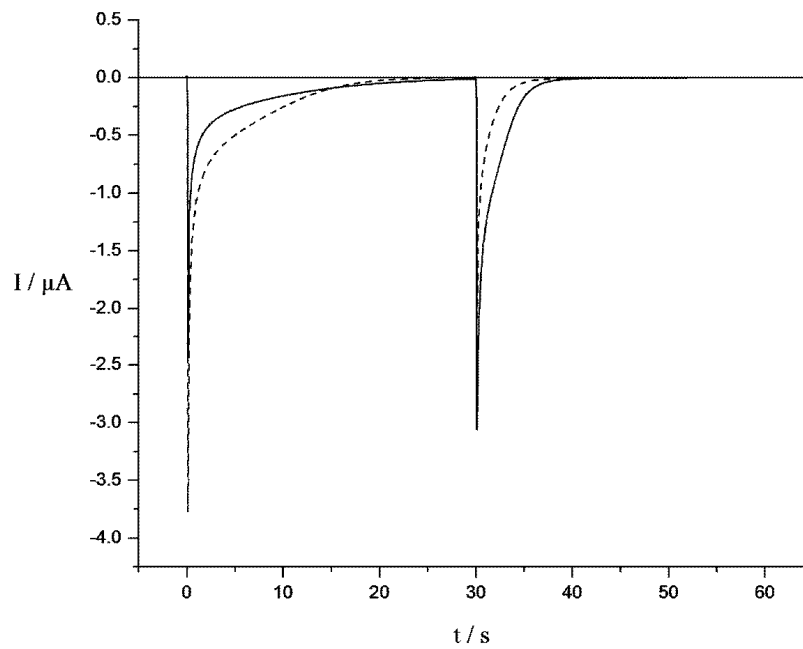
ensimmäistä potentiaalihyppäystä vastaavan virtavasteen osalta. Toisaalta sulfaatin ΔE_2 tuotti vasteen, jonka muoto muistutti läheisesti seossuhteesta 1:1 mitattua virtasignaalia. Diffuusiokertoimet arvioitiin aikavälillä $1,6 < t^{-1/2} < 2,6$ eli $0,15 \text{ s} < t < 0,4 \text{ s}$.



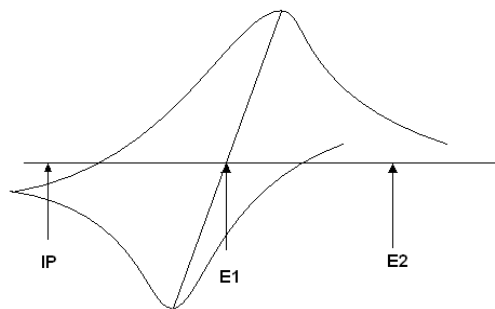
Kuvaaja 4.3.4 g) Dikarbamoyyli- ja 2,4,6-trimetyylibentseenijohdannaisseoskalvon (6 mM + 4 mM) Cottrell -kuvaaja i vs. $t^{-1/2}$ anioneille Γ (---), SO_4^{2-} (···) ja Br^- (—). Kuva A vastaa potentiaalihyppäystä ΔE_1 ja kuva B vastaavasti hyppäystä ΔE_2 kuvan 4.3.4 a) s. 60 periaatetta noudattaen.

Dikarbamoyylin ja trimetyylibentseenin 7:3 seoksesta polymeroitua viologeenikalvoa testattiin lähinnä natriumbromidissa, koska potentiostaatin toiminnassa ilmeni joitakin ongelmia, eikä virta-aikakäyrästä saatu luotettavaa dataa Cottrell-kuvaajien piirtämiseksi. Käyrän muoto oli hyvin lähellä seossuhteesta 3:2 polymeroitua viologeenikalvoa lukuun ottamatta hieman voimakkaampaa virtapiikkiä. Diffuusiokertoimien arvoiksi saatiin $D_1 = 9,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ja $D_2 = 90 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (potentiaalihyppäyksille ΔE_1 ja ΔE_2 vastaavasti) aikavälillä $1,6 < t^{-1/2} < 2,5$. Oletusarvona tilavuussaannolle käytettiin arvoa $f = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$, josta laskettu polymeerikalvon paksuus $d = 1,9 \text{ }\mu\text{m}$.

Esimerkkinä seossuhteesta 4:1 polymeroidulle viologeenikalvolle on kuvaajassa 4.3.4 h) esitetty natriumkloridielektrolyytin kronoamperogrammi. Katkoviiva (---) esittää virtavastetta potentiaalsiirtymälle $\text{IP} \rightarrow E_1 \rightarrow E_2$ alla esitetyn kuvan 4.3.4 b) mukaisesti ja yhtenäinen viiva (—) jo aikaisemmin esitettyä periaatetta vastaavasti (ks. s. 65).



Kuvaaja 4.3.4. h) Kuvaajassa on seossuhteesta 1:4 (monomeerit **1** ja **2** vastaavasti) polymeroidun viologeenikalvon kronoamperogrammi 0,1 M natriumkloridissa Au-minityöelektrodilla kahdessa eri potentiaalihyppäysperiaatteella tehdyssä kokeessa (ks. teksti).



Kuva 4.3.4. b) Potentiaalihyppäyksen periaate. Tekstissä $\Delta E_1 = E_1 - IP$, $\Delta E_2 = E_2 - E_1$.

Taulukossa 4.3.4. a) sivulla 66 on esitettyinä kunkin elektrolyytin tuottamat diffuusiokertoimet molemmissa eri testissä. Huomio on syytä kiinnittää dikarbamoyylijohtannaisen selvästi suurempaan osuuteen liuoksessa, sillä konduktometrinen testien valossa ei erikoistyön osalta voitu selvittää em. polymeerin todellista tilavuussaantoa (f) monomeerin liuosreaktioiden vuoksi. Kalvon paksuus arvioitiin tästä huolimatta samalla tavalla kuin edellä, olettaen että $f = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$. Kun polymeroitaessa kulunut varaustiheys oli $64,97 \text{ mC}/\text{cm}^2$, niin kalvon paksuudeksi saatiin $d = 1,75 \text{ }\mu\text{m}$. Diffuusiovakiot määritettiin anionista riippuen hieman eri aikaväleillä kuitenkin niin, että $1,5 < t^{-1/2} < 2,8$. Lasketut

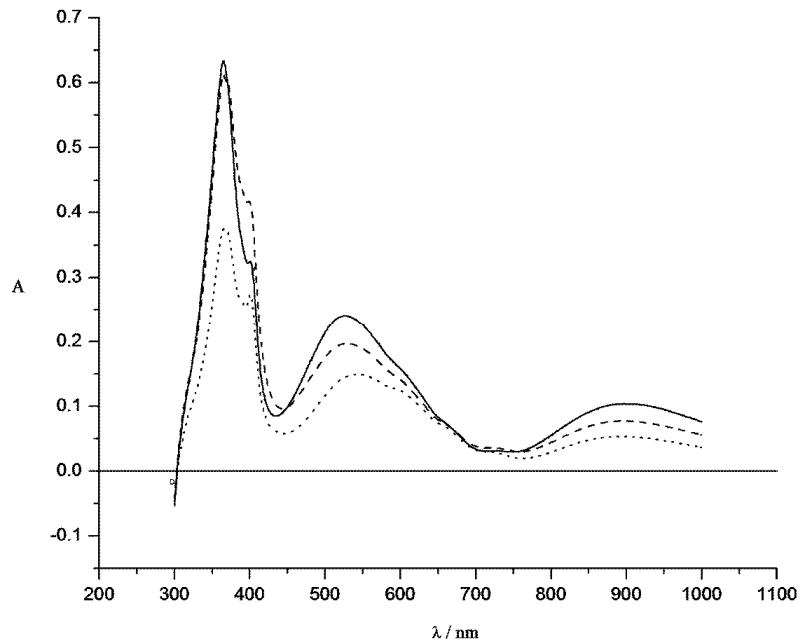
diffuusiovakiot olivat noin kymmenen kertaa suurempia kuin muista seossuhteista valmistetuilla viologeenikalvoilla paitsi fluoridiliuoksessa, jolle tulos jäi huomattavan pieneksi. Jodidiliuoksella virtapiikit olivat testin potentiaalsiirtymien ΔE_2 ja ΔE_1 osalta muista poikkeavia. Cottrellin tasanne saavutettiin natriumjodidiliuoksessa selvästi virtamaksimien jälkeen, jonka perusteella työelektrodin pinnalle muodostui nopeasti purkautuva varausgradientti. Sulfaattianionin diffuusiokertoimelle saatiin halidiliuoksilla suoritettujen testien jälkeen alkuperäistä vastaava arvo, jonka olisi kuitenkin voinut olettaa muuttuvan polymeerissa havaittujen ikääntymiseffektien myötä.

Tutkittaessa absorbanssin muutosta ajan suhteen havaittiin värin intensiteeteissä selviä eroja eri anioniliuosten välillä. Jälleen kerran vasteet muuttuivat myös sen suhteen, missä järjestyksessä viologeenipolymeereja testattiin. Kuvaajassa 4.3.4. i) nähtiin tyypillinen viologeenin absorbanssi kolmessa eri anioniliuoksessa. Pääasiassa erot keskittyivät varauksensiirtoalueelle ja välille $\lambda = 300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$. Viologeeni oli polymeroitu monomeerien **1** ja **2** seossuhteesta 1:1 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$).

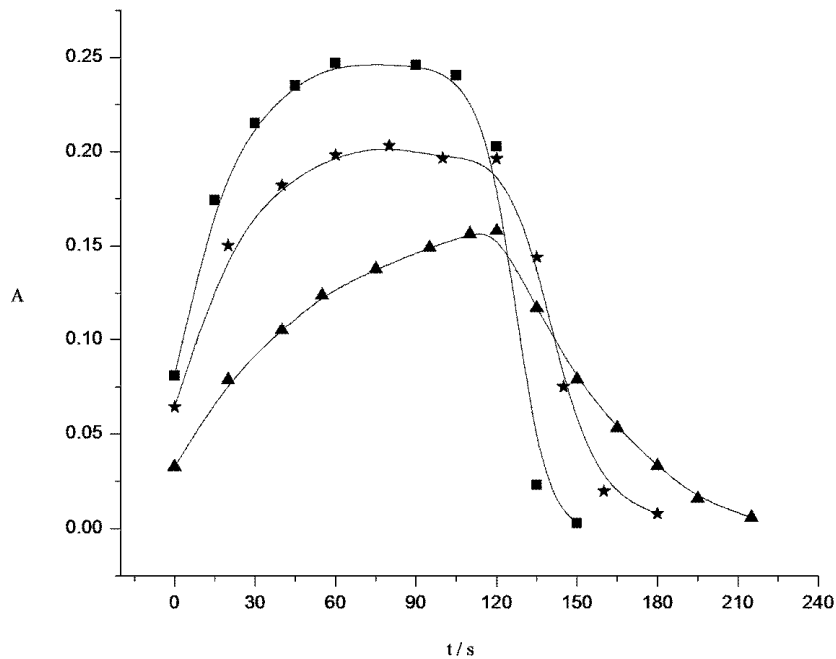
Tarkasteltaessa absorbanssin muutosta ajan suhteen todettiin vetyfosfaattiliuoksen indusoivan selvästi sulfaattia ja fluoridia hitaamman värinmuutoksen viologeenirungossa. Toisaalta signaalissa esiintyi tiettyä systemaattisuutta absorbanssin intensiteetin heikkenemisessä sekä anodisen pulssin aikana tapahtuvan anionien migraation hidastumisessa. Toisin sanoen sulfaattiliuoksessa viologeenikalvon väri oli vetyfosfaattiliuokseen verrattuna selvästi intensiivisempi, mutta vetyfosfaattiliuoksessa väri säilyi anodisen pulssin aikana selvästi pidempään kuin sulfaatissa tai fluoridissa (ks. kuvaaja 4.3.4 j)).

Sovitettaessa Gaussin käyriä absorptiospektreihin CT alueella todettiin suurinta absorptiota vastaavan viritystilan esiintyneen $18000 - 18500 \text{ cm}^{-1}$ energialla ja kolme selvästi pienempää absorptiota energioilla $16400 - 16550 \text{ cm}^{-1}$, $15240 - 15400 \text{ cm}^{-1}$ ja $13700 - 13850 \text{ cm}^{-1}$ elektrolyytistä riippuen. Absorptiomaksimien arvoissa huomioitiin pohjaviivan paikka ja summakäyrän korjaus aallonpituusalueen ulkopuolelle jäävien signaalien avulla. Viologeenien spesifiset absorptiviteetit ϵ olivat kvalitatiivisesti tarkasteltuna erittäin suuria ($\epsilon > 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) huomioiden polymeerikerrosten paksuudet ITO-lasin pinnalla (n. $1 - 5 \mu\text{m}$). Taulukossa 4.3.4. b) on esitetty fluoridin, kloridin ja jodidin sovitetut Gaussin käyrät suhteellisine pinta-aloineen. Suurinta absorptiota vastaavan käyrän energia muuttui

voltammogrammeissa havaitun *redox*-reaktion standardipotentiaalin mukana ollen suurin fluoridilla ja pienin jodidilla.



Kuvaaja 4.3.4. i) Viologeenipolymeerin absorbanssi aallonpituudenfunktiona sulfaatti- (—), fluoridi- (---) ja vetyfosfaattiliuoksissa (···) ajan hetkellä $t = 100$ s pelkistyspotentiaalissa -750 mV.



Kuvaaja 4.3.4. j) Viologeenipolymeerin absorbanssi ajanfunktiona sulfaatti- (■), fluoridi- (*) ja vetyfosfaattiliuoksissa (▲) $E_{\text{Red}} = -750$ mV, $E_{\text{Ox}} = 200$ mV. Absorbanssit mitattiin aallonpituuksilla 529 nm (sulfaatti ja fluoridi) ja 544 nm (vetyfosfaatti).

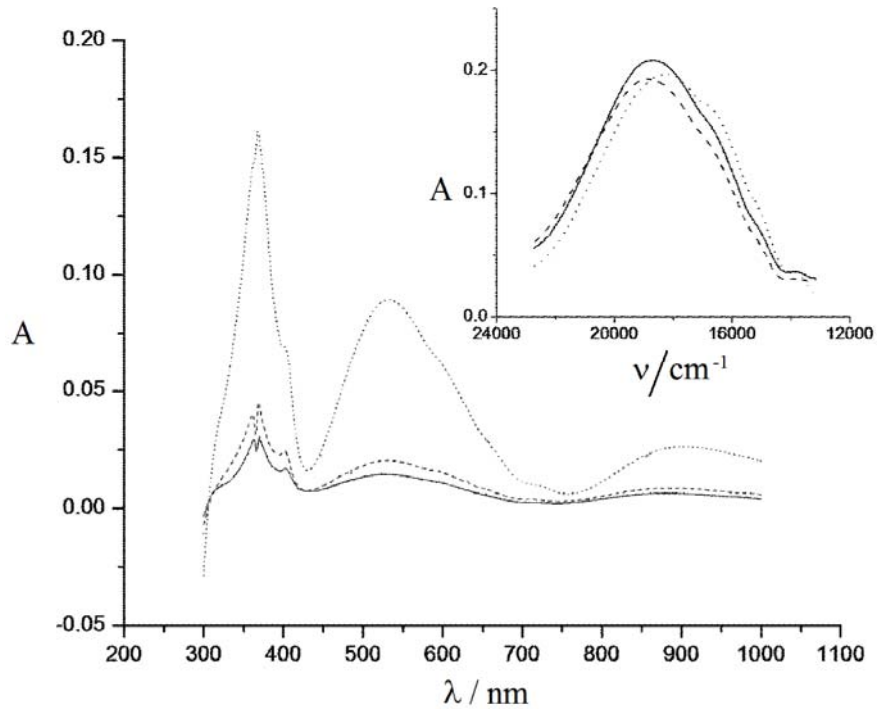
Aikaisemmin esitettyä periaatetta noudattaen absorbanssien muutokset eivät poikenneet merkittävästi toisistaan paitsi jodidin anodisella potentiaalihyppäyksellä ΔE_2 (ks. periaate sivulla 65). Absorbanssit mitattiin 30 s applikoidun potentiaalin jälkeen (ks. kuvaaja 4.3.4. 1) s. 81). Eron syynä saattoi olla systeemin siirtyminen irreversiibeliin suuntaan testausten edetessä, jolloin voltammogrammeissa havaittujen virtamaksimien erot potentiaaliakselilla kasvoivat. Näin ollen jodidin tapauksessa hapetuspotentiaali saattoi jäädä oletettua pienemmäksi. Monovetyfosfaatin tapauksessa havaittiin transmittanssin voimistuneen kahdessa vaiheessa. Absorptiomaksimi osui täsmälleen samaan kohtaan kuin sulfaattielektrolyytistä polymeroidun kalvon vaste jodidiliuoksessa ($\nu = 18215 \text{ cm}^{-1}$).

Spektrofotometriset testit seossuhteesta 3:7 polymeroidulla viologeenikalvolla toteutettiin samalla tavalla kuin edellä mainitulla 2:3 seoskalvolla. Tässä työn vaiheessa havaittiin viologeenikalvon värin intensiteetin olevan riippuvainen käytetystä potentiaalista, kun polymeeri pelkistettiin yhdellä elektronilla radikaalikationiksi. Bromidi-, vetyfosfaatti- ja jodidielektrolyyttien tuottamat UV-Vis -vasteita viologeenikalvossa tarkasteltiin molempien potentiaalihyppäysten ΔE_1 ja ΔE_2 jälkeen. Vetyfosfaattiliuoksessa polymeerin väri näytti kuitenkin häviävän melko tasaisesti potentiaalista riippumatta. Absorptiomaksimit on esitetty taulukossa 4.3.4. b). Huomattava seikka oli absorptio intensiteetin säilyminen vuorokausi polymeerin generoimisen jälkeen. Vetyfosfaattielektrolyytissä viologeenikalvon absorptio oli selvästi pienempi ($A = 0,0886$) kuin jodidi- ($A = 0,1626$) tai bromidielektrolyytissä ($A = 0,1906$), mutta ero ei ollut niin merkittävä, että se olisi voitu yhdistää esim. kalvon dissosioitumiseen tai degeneraatioon siksi, että jodidiliuos testattiin vasta vetyfosfaatin jälkeen.

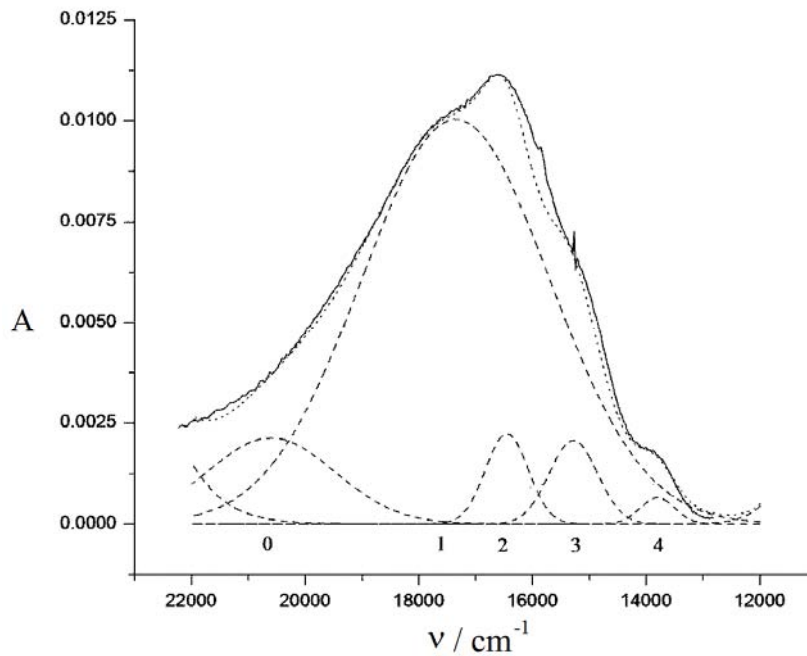
Absorptiomaksimin nro., energia ν / cm^{-1} ja (suhteellinen pinta-ala %)						
Anioni	0	1	^{e)}	2	3	4
HPO₄²⁻	20680 (55) ^{e)}	18416 (100) ^{c)} 18980 (100) ^{e)}	17550 (11) ^{e)}	16500 (22) ^{e)}	15310 (14) ^{e)}	14030 (1,8) ^{e)}
SO₄²⁻	21010 (30) ^{e)}	18904 (100) ^{b)} 18940 (100) ^{e)}	17705 (4,2) ^{e)}	16530 (18) ^{e)}	15310 (7,7) ^{e)}	13980 (0,6) ^{e)}
F⁻	20600 (15) ^{d)} 21500 (38) ^{e)}	18470 (100) ^{a)} 17350 (100) ^{d)} 19050 (100) ^{e)}	17705 (5,7) ^{e)}	16550 (1,7) ^{a)} 16450 (5,1) ^{d)} 16570 (25) ^{e)}	15400 (1,5) ^{a)} 15280 (5,3) ^{d)} 15270 (10) ^{e)}	13850 (0,1) ^{a)} 13800 (1,2) ^{d)} 14020 (2,6) ^{e)}
Cl⁻	21050 (28) ^{e)}	18200 (100) ^{a)} 19030 (100) ^{e)}	17830 (6,3) ^{e)}	16400 (3,9) ^{a)} 16630 (28) ^{e)}	15240 (4,8) ^{a)} 15290 (12) ^{e)}	13800 (1,1) ^{a)} 13900 (2,3) ^{e)}
Br⁻	21480 (69) ^{e)}	18727 (100) ^{b)} 18939 (100) ^{c)} 18860 (100) ^{e)}	17840 (9,3) ^{e)}	16660 (36) ^{e)}	15380 (12) ^{e)}	13900 (2,3) ^{e)}
I⁻	20600 (8,9) ^{d)} 20950 (21) ^{e)}	18050 (100) ^{a)} 18215 (100) ^{b)} 18015 (100) ^{c)} 17350 (100) ^{d)} 18680 (100) ^{e)}	17750 (7,0) ^{e)}	16400 (2,5) ^{a)} 16450 (9,2) ^{d)} 16460 (33) ^{e)}	15240 (1,6) ^{a)} 15280 (11) ^{d)} 15120 (16) ^{e)}	13700 (0,8) ^{a)} 13800 (2,7) ^{d)} 13900 (3,1) ^{e)}

Taulukko 4.3.4 b) Kultasubstraatille monomeerien **1** ja **2** seossuhteesta ^{a)}1:1, ^{b)}2:3, ^{c)}3:7, ^{d)}1:4 ja ^{e)}1:9 polymeroitujen viologeenikalvojen Gaussin sovituksset. Huomaa, että Gaussin käyriin lisättiin kaksi ylimääräistä signaalia seossuhteissa 1:4 ja 1:9 (merkitty 0 ja ^{e)} vastaavasti).

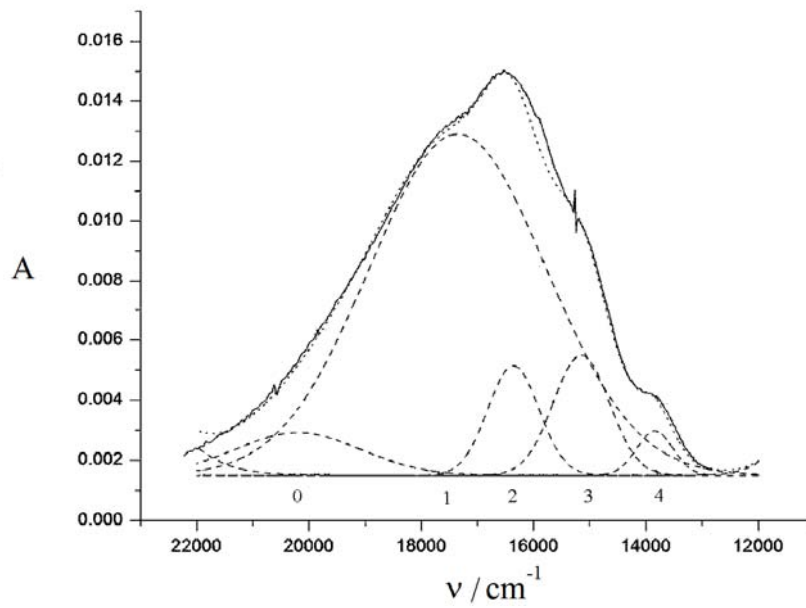
Trimetyyllibentseeni- ja dikarbamoyyljohdannaisen 1:4 seossuhteesta polymeroidun viologeenikalvon spektrit NaI:ssa ja NaF:ssa näyttivät poikkeavan selvästi muilla seossuhteilla aikaisemmin tehdyistä mittauksista. Noin 16500 cm^{-1} energiatailaa vastaava piikki oli muihin verrattuna suhteellisen ja toisaalta energialla 20500 cm^{-1} ilmestyneen uusi signaali (ks. kuvaajat 4.3.4 m) ja n) s. 81 ja 82 vastaavasti). Lisäksi suurinta absorbanssia vastaava viritystilan energia siirtyi 1000 cm^{-1} alemmaksi muiden signaalien säilyessä ennallaan. Summakäyrä korjattiin kahdella absorptiolla jotka sijoitettiin energiatailoille $\nu = 27000 \text{ cm}^{-1}$ ja 9000 cm^{-1} . Spektrit rekisteröitiin potentiaalissa -550 mV vs. Ag/AgCl.



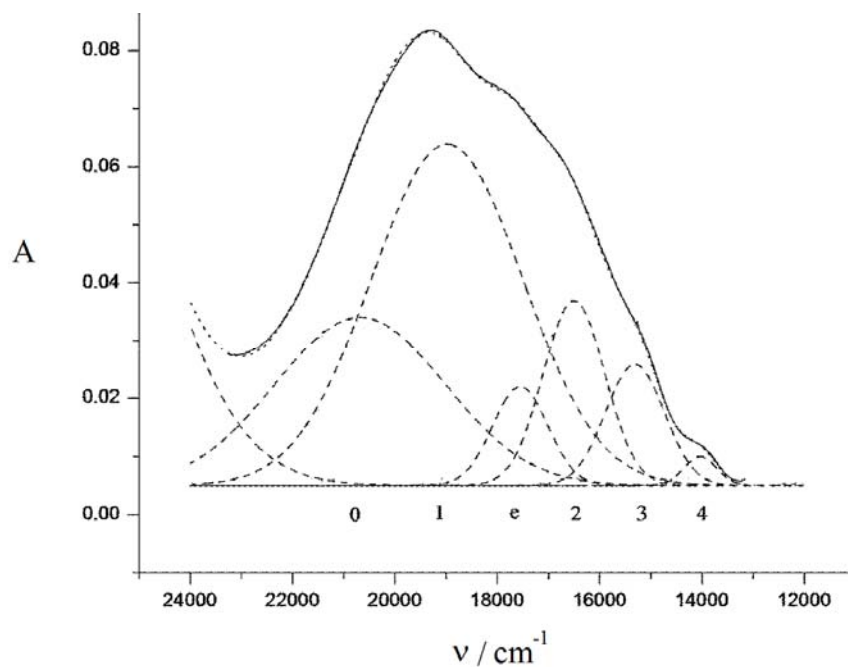
Kuvaaja 4.3.4. l) Seoskalvon 3:2 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) absorbanssi aallonpituuden funktiona 0,1 M:ssa natriumbromidi (—), -sulfaatti (---) ja -jodidi (···) liuoksissa. Pienennetyssä kuvassa on esitetty varauksensiirtoalueen absorptiot pelkistettäessä viologeenikalvo yhdellä elektronilla 300 s ajan.



Kuvaaja 4.3.4. m) Seoskalvon 8:2 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) absorbanssi varauksensiirtoalueella aaltoluvun funktiona 0,1 M:ssa natriumfluoridiliuoksessa. (···) summakäyrä, (---) sovitetut Gaussin käyrät, (—) mitattu absorbanssi. Numerot vastaavat taulukossa 4.3.4 b) esitettyjä tuloksia.

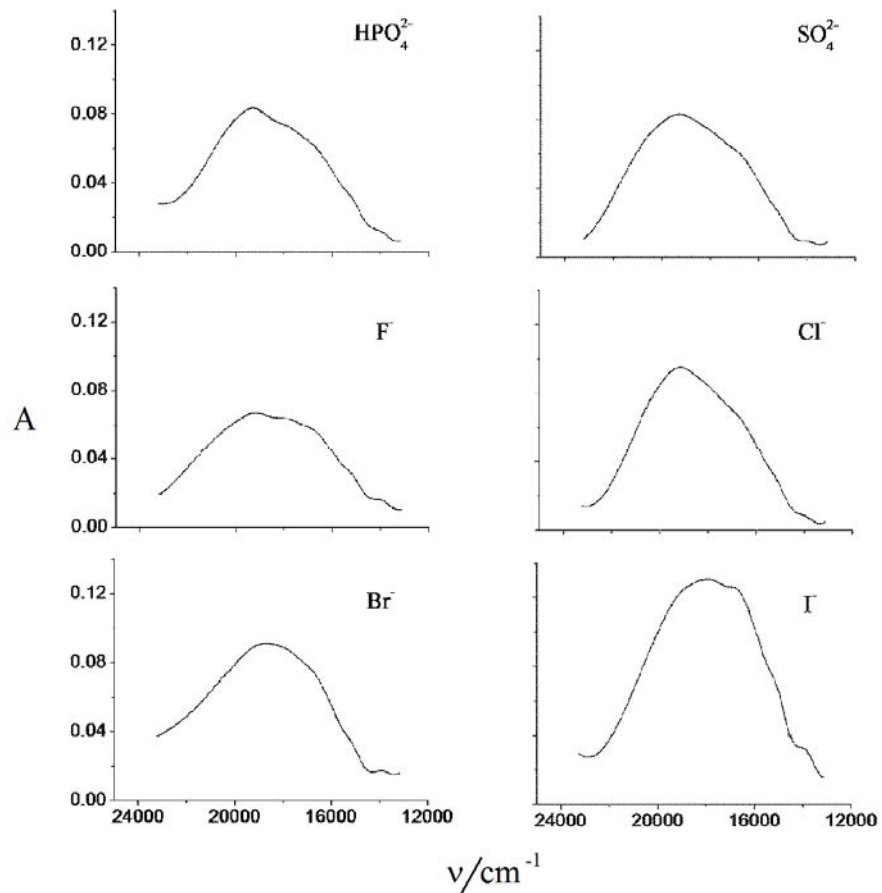


Kuvaaja 4.3.4. n) Seoskalvon 8:2 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) absorbanssi varauksensiirtoalueella aallonpituuden funktiona 0,1 M:ssa natriumjodidiliuoksessa. (\cdots) summakäyrä, ($---$) sovitetut Gaussin käyrät, ($—$) mitattu absorbanssi. Numerot vastaavat taulukossa 4.3.4 b) esitettyjä tuloksia.



Kuvaaja 4.3.4. o) Seoskalvon 9:1 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) absorbanssi aaltoluvunfunktiona 0,1 M:ssa natriumvetyfosfaatissa. Polymeeri oli printattu sulfaattielektrolyytistä. (\cdots) summakäyrä, ($---$) sovitetut Gaussin käyrät, ($—$) mitattu absorbanssi. Numerot vastaavat taulukossa 4.3.4 b) esitettyjä tuloksia.

Kuvaajaan 4.3.4. o) piirrettiin esimerkkinä seossuhteesta 1:9 polymeroidun viologeenikalvon vaste 0,1 M natriumvetyfosfaatissa aaltoluvun funktiona. Kuvaajassa 4.3.4 p) on eriteltyinä mitattujen anioniliuosten CT absorptiot. Huomio kiinnittyi natriumjodidissa havaittuun transmittanssin selvästi muihin pienempään arvoon (74 %), kun se tyypillisesti oli noin 80 – 85 % aallonpituudella 520 nm – 550 nm. Liuosten absorbanssit seurasivat Hofmaisterin sarjaa.



Kuvaaja 4.3.4 p) Seoskalvon 9:1 ($C_{\text{tot}} = 10 \text{ mM}$) absorbanssi varauksensiirtoalueella aaltoluvun funktiona 0,1 M:ssa anioniliuoksessa.

5. KIRJALLISUUSKATSAUS

5.1. Yleistä

Sensorimateriaali on terminä kärsinyt osittain inflaatiota, mikä on vaikeuttanut kirjallisuudesta etsittävien todellisten sensorien eli jollekin kemiallisesti tai fysikaalisesti herkistettyjen elektrodijärjestelmien löytämistä. Monet niin kutsutut sensorimateriaalit ovat matriisiin sidottuja yhdisteitä, johde- tai puolijohdepolymeerejä, itsestään järjestäytyviä ohutkalvoja, kerroksellisia kalvorakenteita tai esimerkiksi entsyymien kaltaisia elektroninvälittäjiä liuosfaasissa. Yhtenä sensorimateriaalien erikoisuutena voidaan esimerkiksi mainita kovalenttisesti SWNT:een kiinnitetty epäsymmetrinen N-metyyli-N'-(6-hydroksietyyli)-4,4'-bipyridiini, joka toimii hiilinanoputkien luminesenssin vaimentimena, toisin sanoen luminesenssisensorina.⁶² Kattavaa kirjallisuuskatsausta ei ollut tästä syystä edes viologeenien osalta mahdollista laatia, vaan pyrkimyksenä onkin esitellä valikoidusti niitä sensorityyppejä, joista on ainakin viitteellisesti valmiita esimerkkejä olemassa.

Michaelin lähtökohtana vapaan radikaalikationin esiintyminen viologeenien vesiliuoksissa herätti ajatuksen bipyridiylirungon typpiatomien välissä värähtelevästä elektronista, kuten jo pro gradun alussa mainittiin. Viologeenirungon elektronitiheyden on sittemmin todettu e.p.r. - tutkimuksissa sijaitsevan pääasiassa heterosyklisen pyridiinin typpi- ja *para*-asemassa olevan hiiliatomin läheisyydessä.

Ensimmäisen todellisen viologeenien ominaislaatuisiin hapetus- ja pelkistysreaktioihin perustuvan sensorin valmistivat luultavasti H.L. Landrum, R.T. Salmon ja F.M. Hawkrigde.⁶³ Vuonna 1977 suorittamissaan tutkimuksissa he polymeroivat sähkökemiallisesti kultasiivilätyöelektrodin pinnalle metyyliviologeenin dikloridia, joka katalysoi vesiliuoksessa pinaatin ferrodoksiinin pelkistymistä. SEM-kuvassa metyyliviologeeni näytti kultasubstraatilla amorfiselta. Näin ollen muodostunut yhdiste ei ionisesta luonteestaan huolimatta ollut tyypillinen suola. He väittivät tulostensa perusteella kyseisen kultaelektrodin kestävän potentiaalivaihteluita välillä -0,95 – 0,50 V vs. Ag/AgCl, altistumista ilmasta liuokseen dissosioituvalle hapelle sekä Fe(III):n hapettavan ympäristön. Optimististen arvioidensa mukaan elektrodin todettiin säilyttäneen sinipunaisen värin vielä vuorokausi polymeroinnin jälkeen, vaikka sitä oli pesty sekä vedellä että asetonilla. Lisäksi he ajoivat UV-spektrejä eri potentiaaleissa, niin että absorbanssi mitattiin 10 minuuttia applikoidun potentiaalın jälkeen. Tällöin metyyliviologeenin värin intensiteetin todettiin olleen käytetyn

potentiaalain funktio neutraalin muodon (bipm^0) ollessa vallitseva potentiaalissa $E \leq -0,95 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl ja radikaalikationin ($\text{bipm}^{\bullet+}$) potentiaalissa $E = -0,75 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl . Dikationin absorbanssin he totesivat esiintyvän aallonpituudella 255 nm ($\nu = 39200 \text{ cm}^{-1}$). Reversiibeli absorbanssimuutos saavutettiin silloin kun potentiaalia ei muutettu liian katodiseksi ($E \geq -800 \text{ mV}$ vs. Ag/AgCl). Samansuuntaisia tuloksia saatiin pro gradun osalta, tosin monomeereistä **1** ja **2** valmistetut viologeenikalvot eivät sietäneet alle -600 mV vs. Ag/AgCl potentiaaleja.

Crougneau ym. huomauttavat viologeenikalvon morfologiaan vaikuttaneen mm. bipyridyylin konsentraatio elektrolyyttiliuoksessa, vasta-anionin konsentraatio ja luonne, käytetty elektrodimateriaali, polymeraatiopotentiaali ja voltammetrisessä polymeroinnissa pyyhkäisy nopeuden lisäksi syklien lukumäärä. He totesivat myös vertaillessaan liuosfaasin absorbanssia kulta- ja platinaelektrodeilla mitattuun reflektanssiabsorbanssiin, että metallinen pinta edesauttoi radikaalikationin dimeroitumista $\pi-\pi^*$ vuorovaikutuksen kautta. Absorbanssiikkien erottuminen $450 - 650 \text{ nm}$ alueella osoitti heidän mukaansa monomeeriseen viologeeniin, kun taas yksi suuri kumpu vastaavasti dimeroituneeseen muotoon. Ilmiö havaittiin myös pro gradussa esitettyjen tulosten perusteella (ks. esim. s. 83).

5.2. Katalyyttinen viologeeni

Bipyridyyliarakenteita voidaan tarkastella kiinnittämällä huomio niiden katalyyttisiin ominaisuuksiin elektroninsiirrossa molekyyliä toiselle. Jotkut tulokset ovat osoittaneet matriisiin sidottujen intramolekylaaristen varauksensiirtojen olleen verrattain hitaita ($k = 1,4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$), mutta intermolekylaarinen varauksensiirtojen sen sijaan huomattavasti nopeampia ($k = 3,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁶⁴ Toisaalta metyyliologeenin elektroninsiirtoreaktioiden on todettu olleen nopeimmillaan kloridi, sulfaatti, perkloratti ja heksasyanoferraatti(II)anioneilla eli niiden kanssa, jotka eivät muodosta osittain datiivista (kuten esim. jodidi, bromidi ja etyyliamiini) varauksensiirtokompleksia, vaan ovat vuorovaikutussuhteiltaan puhtaasti sähköstaattisia. Katalyyttiset ominaisuudet ulottuvat lisäksi moniin eri sensorityyppihin, kuten aurinkoenergian muuntamiseen, biosensoreihin ja ECD-sovellutuksiin.

Bidan, Deronzier ja Moutet valmistivat sähkökemiallisesti 1-metyyli-1'-(3-pyrroli-1-yylipropyyli)-4,4'-bipyridiniumtetrafluoroboraattikalvon, jossa oli elektroaktiivinen 4,4'-bipyridyylikeskus. Käytössä oli siis prekursori, jonka pyrroli hapetettiin irreversiibelisti 900 mV :n anodisella potentiaalilla elektrodin pinnalle. Heidän käsityksensä mukaan em. sensori

olisi hyödyllinen mm. hapetus- ja pelkistysreaktioiden sähkö- ja valosähköisessä katalyyssissä sekä elektroaktiivisena komponenttina värinmuutoksiin perustuvissa näytöissä. Tämän johdosta he myös ehdottivat N-alkyyli-substituoitujen pyrrolien soveltuvan yleisesti sähkö- ja valoherkkien elektrodien valmistukseen.

Metyyliviologeenidikationin ja $[\text{Rh}(\text{bipy})_3]^{3+}$ elektroninsiirto-ominaisuuksia on tutkittu mm. Pt- ja Au-elektrodeilla eri pH arvoissa.^{65,66} Lähtökohtana tarkastelussa oli viologeenien todettu kyky muuttaa valoenergiaa veden katalyyttisessä fotolyysissä, mikä tyypillisesti ilmenee vetykaasun muodostumisena. MV^{2+} :n adsorptioilla Pt- tai Au-elektrodeille ei ole havaittu suurta eroa (hieman helpommin Pt:lle), kun taas Rh kompleksilla adsorptio platinasubstraatille nähtiin erittäin voimakkaana. MV^{2+} :n peittotehokkuus oli noin 60 % ja Rh-kompleksilla se oli noin 50 %. Tulosten perusteella metyyliviologeenin arveltiin adsorboituneen Pt-elektrodin pinnalle kohtisuorassa suunnassa bipyridyyli-rungon vetyjen välityksellä. Lisäksi "korkean" MV konsentraation ($C > 3 \text{ mM}$) todettiin häiritsevän vetykaasun evoluutiota platinasubstraatilla osittain siksi, että vety saattoi pelkistää MV:n piperidiiniksi. MV:n tapauksessa liuoksessa olleet anionit eivät häirinneet systeemiä yhtä paljon kuin Rh-kompleksilla, mutta ilman platinakatalyyttiä Rh-kompleksin tai pitkäketjuisten alkyyliviologeenien käyttö vaikutti vedyn tuotossa paremmalta vaihtoehdolta kuin MV, koska katodisen potentiaalin täytyi akkumuloitua elektroninsiirtäjässä. Huomioon oli siis otettava irreversiibelit elektroninsiirtoreaktiot.

L. Coche ja J.-C. Moutet tutkivat heksakloroasetonin pelkistämistä viologeenillä modifioidulla elektrodilla vesiliuoksessa.⁶⁷ Päähuomio kiinnitettiin lasihiilielektrodille polymeroidun polypyrroliviologeenin hapetus- ja pelkistysominaisuuksiin vesiliuoksessa. Syklisten voltammogrammien perusteella heksakloroasetoni pelkistyi samoin kuin tetrakloroasetoni, mutta tri- ja dikloroasetoni eivät pelkistyneet -0,58 V:n potentiaalissa. Tehokkuus polymeeriin sidotulla viologeenilla oli selvä. Liuosfaasilla tehdyssä kokeessa siirtotehokkuus (engl. *turnover rate*) eli kulutettujen varausten ainemäärä suhteessa aktiivisten välittäjä-molekyylien ainemäärään oli noin 62, kun se polymeerissa oli vastaavasti 1500. Aikaisemmin oli jo osoitettu 1,1'-(3-pyrroli-1-yyli)propyyli-4,4'-bipyrdiniumtetrafluoroboraattipolymeerin toimivan katalyyttisenä pelkistimenä Pt-elektrodin pinnalla dibromoalkaaneille.⁶⁸

Monikerroskalvoja elektroaktiivisesta zirkoniumfosfonaatista, joihin oli liitetty viologeeniyksikkö, valmistettiin siinä toivossa, että elektrodilla tapahtuisi fotolyttinen

varausten erottuminen. Snoverin ym. artikkelin perusteella zirkoniumfosfonaattikerrosten paksuus on erittäin helposti kontrolloitavissa ja tämän lisäksi ne ovat fysikaalisilta ominaisuuksiltaan stabiileja.⁶⁹ Tämä tekee niistä erinomaisen katalyyttimateriaalin, koska ne sietävät suhteellisen ankaria olosuhteita säilyttäen kemiallisen reagoimattomuutensa. He havaitsivat ZrPV-kalvoilla viologeenin pelkistyneen katodisemmassa potentiaalissa (dE -150 mV) kuin vastaavien liuosfaasissa olleiden molekyylien, joten niiden pelkistämiskykyä saatiin funktionalisoinnilla parannettua.

Kun aurinkoenergiaa on haluttu muuttaa suoraan sähköenergiaksi, ovat käytössä usein olleet rutenium(II)metalliin liitetyt 2,2'-bipyridyyliekelaatit. Näissä tapauksissa aurinkoenergian muuntaminen perustuu elektronivälitteiseen *redox*-reaktioon, jonka seurauksena väriaine virittyy ja luovuttaa elektronin puolijohteen johtavuusvyölle. Konversiotehokkuuden on todettu olleen jopa 50 % nanokiteisellä n-TiO₂:lla.⁷⁰ Ensimmäisinä mesohuokoiseen ruteniumpohjaiseen titaanidioksidikalvoon perustuvan aurinkokennon esittelivät Naturen artikkelissa ilmeisesti B. O'Reagan ja M. Graetzel.⁷¹

Dendrimeerit katalyyttisinä elektroninsiirtäjäkomponentteina ovat verrattain uusia yhdisteitä, mutta niiden on väitetty soveltuvan mm. luminesenssisensoreiksi, keinotekoisien fotosynteesin valoantenniksi, molekulaarisiksi paristoiksi ja optimistisesti jopa yleisiksi sähkökemiallisiksi sensoreiksi.^{72,73,74,75,76,77} Balzani ym. tutkivat viologeenirunkoon rakennettuja 1,3-dietyleenioksibentseeni dendrimeerejä toteamatta dendriittisten ryhmien 1. – 3. sukupolvessa vaikuttaneen merkittävästi viologeenirungon ensimmäiseen *redox*-potentiaaliin. Ong ja Kaifer osoittivat *Fréchet*-tyypin dendrimeerin olemassaolon, jossa elektroninsiirtokyky ei heikentynyt rakennesukupolven kasvaessa toisin kuin yleensä on kokeellisesti havaittu. Käyttäen 6-bromiheksaanihappofunktionalisoitua viologeenia he osoittivat funktionalisoidun dendrimeerin nopean elektroninsiirtokyvyn vielä kolmannessa sukupolvessa.⁷⁸

5.3. Viologeenit biosensoreissa

Biosensoreiden kirjo on kasvanut yhäti kiihtyvällä tahdilla aina 1990-luvulta alkaen. Tyypilliset sovellusperiaatteet noudattelevat varauksensiirtovälittäjän katalysoimaa reaktiota, joka muuten olisi käytetyssä systeemissä kineettisesti ja ehkä termodynaamisestikin epäsuotuisa. Biosensori terminä viittaa usein ihmiskehon eri elektrolyyttien, entsyymien ym.

kvantitatiiviseen mittaukseen tai mahdollisesti eri proteiinien aktiivisten ja inaktiivisten muotojen erottamiseksi toisistaan kvalitatiivisesti. Lisäksi fotosynteesissä merkityksellisten yhdisteiden analysointi on saanut huomiota biosensorien kehityksessä. Ongelmana käytettäessä viologeeniä biosensoreissa on niiden myrkyllisyys, koska tertiäärinen amiini hyökkää erittäin hanakasti mm. nukleiinihappojen kimppuun.

Eräänä mielenkiinnon kohteena on ollut nitraatin kvantitatiivinen määrittäminen vesiliuoksesta. Nitraattien tiedetään aiheuttavan mm. vesistöjen rehevöitymistä ja ne muodostavan elimistössä nitriittejä ja nitroyhdisteitä, jotka voivat hapettaa hemoglobiinin irreversiibelisti ja muodostaa potentteja karsinogeenisiä nitrosoamiineja.

B. Strehlitz ym. esittelivät amperometrisen nitriittisensorin, joka perustui nitriittireduktaasientsyymillä herkistetyin elektrodin toimintaan.⁷⁹ L.M. Moretto ym. kuvailivat ohuen nitraattibiosensorin rakennetta metyyliviologeenin toimiessa elektroninvälittäjänä.⁸⁰ He totesivat kokeissaan 1 μm paksun membraanin olleen sopiva mahdollista anionien kulkeutumisen kalvon läpi estäen kuitenkin metyyliviologeenien vuotamisen elektrolyyttiliuokseen. Ohuemmilla kerroksilla MV vuosi ja paksummilla anionien diffuusio hidastui liikaa. Valmistetun sensorin dynaaminen alue oli noin 5 – 100 μM , mutta ikääntymisefekti pudotti sen herkkyyttä viikon aikana jopa 15 %.

Ensimmäisen konduktometrisen entsyymibiosensorin nitraatille esittelivät vuonna 2006 Wang ja Dzyadevych ynnä muut. Elektrodit funktionalisoitiin metyyliviologeenillä yhdessä nitraattireduktaasin, boviiniseerumialbumiinin ja Nafionin[®] kanssa. Tarvittavat polymeerin ristisidokset saatiin toteutettua glutaraldehydillä.⁸¹ Polymeerimatriisin substraattina he käyttivät kullalla pinnoitettua Pyrex[®]-lasia. Lineaarisen vastealueen väitetään olleen 0,02 - 0,25 mM ja määrittämissä 5 μM . Lisäksi elektrodin kerrottiin säilyneen 5 mM fosfaattipuskurissa (pH = 7,5) 4 °C:ssa noin kaksi viikkoa. Ilman entsyymiä ei NO_3^- antanut vastetta joten suoraa nitraattipelkistymistä ei tapahtunut. Paras konduktanssi saavutettiin pH:ssa 7,5 silloin, kun nitraatin konsentraatio oli 0,1mM. Nafion[®]-kationinvaihtajan todettiin parantaneen elektrodin toimintaa aina 3 %:iin (v/v) asti, jota suuremmilla määrillä hydrofobinen polyfluorattu hiilirunko aiheutti diffuusioesteen hidastaen mm. elektrodin vastenopeutta ja herkkyyttä merkittävästi. Glutaraldehydin muodostamat kovalenttiset sidokset entsyymien kanssa aiheuttivat huomattavan vastesignaalin heikkenemisen, mikäli glutaraldehydihöyryn vaikutusaikaa jatkettiin yli 60min. Toisaalta alle 30 min altistus aiheutti puolestaan selvän elektrodimateriaalin heikkenemisen entsyymien vuotaessa testiliuokseen

matriisiin vähäisen verkottumisen vuoksi. Mitatun konduktanssin arvo kasvoi aina 60 °C lämpötilaan saakka, jonka jälkeen nitraattireduktaasientsyymien denaturaatio alkoi. Natriumditioniitin määrän ei todettu vaikuttaneen signaaliin parantaen sitä, kun sen konsentraatio nostettiin yli 1mM, mutta virtasignaalia ei myöskään havaittu, jos sitä ei ollut polymeerissa läsnä.

Edellä kuvattujen kaltaista Nafion[®]-matriisiin valmistettua nitriittibiosensoria esittelivät Almeida, Silveira ja Moura vuonna 2007. Systemi perustui sytokromi C nitriittireduktaasiin ja MV:n elektroninsiirtoprosesseihin, mikä sai aikaan katalyyttisen virran kasvun nitriittien läsnä ollessa.⁸² Sensorissa oli ilmeisesti suora yhteys substraatin ja entsyymien välillä, vaikka matriisin entsyymipaikkoja ei voitu sinänsä määritellä. Oletettavasti polymeerin epähomogeenisuus myös hidasti varauksensiirtomekanismia. Tulosten perusteella oli selvää, että mitä enemmän entsyymiä ja vähemmän viologeenia oli läsnä, sitä herkempi elektrodi oli, mutta sitä kapeampi myös sen lineaarinen vastealue. Optimaalisella entsyymiviologeenisuhteella määrittäysraja saatiin noin 60 µM:iin ja herkkyudeksi noin 445 mA/(M cm²) lineaarisen vastealueen ollessa 75 – 800 µM. Michaelis-Mentenin vakioksi he saivat $K_m = 1,27$ mM. Kyseinen vakio ennustaa elektrodin virtavasteen lineaarisen alueen ja diffuusion vaikeutumisen polymeerissa.

Nitraattien lisäksi elimistön glukoosi on saanut yhtäläillä huomiota osakseen. Tyypillisesti viologeenin kanssa herkistäjänä on käytetty glukoosioksidaasientsyymiä lasihiilielektrodilla. Kvantitatiivinen mittaus voi sen sijaan tapahtua esimerkiksi amperometrisesti tai fluoresenssiavusteisesti.

Ensimmäiset edellä mainitun kaltaiset glukoosisensorit ilmestyivät artikkeleihin 1990-luvulla joista yhtenä J.-M. Zenin ja C.-W. Lon lasihiilielektrodille valmistama sensori. Voileipämällisen elektrodin periaatteena käytettiin nontroniittimembraanien väliin MV-elektronivälittäjän kanssa väliaineeseen sidottua (engl. *immobilized*) glukoosioksidaasientsyymiä.⁸³ He olivat tutkineet myös muita mineraalimembraaneja ja havainneet metyyliologeenin virtavasteen kasvaneen järjestyksessä: nontroniitti > illiitti > montmorilloniitti > bentoniitti > kaoliniitti > vermikuliitti. Säilytys 4 °C fosfaattipuskurissa (pH = 7,0) mahdollisti noin 2kk elektrodin toiminta-ajan määrittäysrajan säilyessä noin 5 µM:ssa ja lineaarisen vasteen noin 6 mM:ssa. Kokeidensa perusteella he totesivat ekonomisesti parhaaksi entsyymikonsentraatioksi noin 7 - 12 mg/ml ja optimaaliseksi pH arvoksi noin 5,5 mutta mineraalin kannalta parhaaksi vetyioniaktiivisuudeksi havaittiin pH =

8,0. MV:n konsentraatio säädettiin välille 0,1 mM tai 0,05 mM. Alhaisemmalla määrällä määrittäysraja putosi 5 mM:sta aina 3 mM:iin mutta samalla lineaarinen korrelaatio jäi noin 0,11 mM. Michaelis-Mentenin arvoksi he saivat $K_m = 0,028$ mM, joka hyvin alhaisena arvona viittasi vaikeaan diffuusioprosessiin mineraalikerroksen läpi. Pelkistymissignaali ilmestyi noin -0,8 V vs. Ag/AgCl.

Samankaltainen boviiniseerumialbumiini-, Nafion[®]- ja MV-systeemiin perustuva biosensori kehitettiin myös glutamaatille.⁸⁴ Erona edelliseen oli lähinnä glutaraldehydin käyttö nitraattireduktaasin sijaan. Määrittäysrajaksi saatiin noin 20 μ M lineaarisen vasteen ulottuessa noin 750 μ M:iin. On huomattavaa, että testit suoritettiin myös interferoivien aminohappojen kanssa, joista mikään ei 20 – 25 μ M konsentraatioilla aiheuttanut virtasignaalin vaihteluita, kuten ei mm. ureahappokaan. Oli ilmeistä, että viologeeni kykeni anioninvaihtoon Nafion[®]-kationivaihtajan kanssa, kun ne oli liitetty osaksi samaa polymeerirakennetta. GOx/BSA suhteen huomattiin toimivan parhaiten, kun se oli 1:1. Nafionin määrä optimoitui alueelle 5 % (v/v) ja MV:n 10 % (w/v). Glutaraldehydihöyryssä suoritettu retikulaatio saavutti maksimihöyryä, kun sen aika pidettiin juuri alle 20 min. Michaelis-Mentenin vakion arvoksi saatiin $K_m = 2,84$ mM.

Samaa linjaa noudattaen, mutta pyrolyytisesti valmistetulla amperometrisellä hiilikalvovastuselektrodilla, glukoosin lineaariseksi vasteeksi saatiin 20 μ M - 1,2 mM.⁸⁵ Glukoosivaste ilmeni elektrodilla noin 30 sekunnissa ja virta saavutti tasapainotilansa noin kahdessa minuutissa. Elektrodin herkkyys laski hieman neljän ensimmäisen kalibroinnin aikana mutta tasaantui tämän jälkeen. M.E. Ghican ym. kehittämää elektrodia kokeiltiin viinien glukoosiseurantaan ja itsenäisten testien kanssa saatiin yhteensopivia tuloksia. Tämä lienee yksi ainoista artikkeleista viologeenien sensorimateriaaliominaisuuksista, joissa tulosten tueksi otettiin muita itsenäisiä analyysijä. Michaelis-Mentenin vakion arvoksi saatiin $K_m = 4,6$ mM ja ilman polymeeriin sidottua Nafion[®]-membrania se oli 3,16.

Metyyliviologeenin lisäksi myös bentsyyliviologeenia on tutkittu fluoresenssin vaimentimena ja glukoosisensorina boorihappokationin ja anionisen fluoresenssiväriaineen kanssa hydrogeelissä.⁸⁶ Poly(2-hydroksietyylimetakrylaatin) (p(HEMA)) etuna moniin muihin nähden on sen myrkyttömyys. Lisäksi hydrogeelimembraani reagoi reversiibelisti eri glukoosikonsentraatioissa. Fluoresenssi-intensiteetin todettiin kasvaneen glukoosin konsentraation mukana sen sitoutuessa boorihappoon heikentäen samalla vaimentimen, eli viologeenin, sähköstaattista vuorovaikutusta fluoresenssiväriaineen kanssa. Sensorin

dynaamiseksi alueeksi havaittiin 2,5 mM – 20 mM (45 – 360 mg/l). Vasteaika oli kyvetistä mitatulla fluoresenssilla noin 10 - 30 minuuttia, ollen pidempi pienemmillä konsentraatiomuutoksilla. Hydrogeelin pinnasta mitattuna, kuituoptiikkaa hyödyntäen ja sinistä valoa emittoivan diodin avulla, vasteaika putosi noin 5 - 7 minuuttiin. Vakioglukoosikonsentraatiolla (5mM) mitattaessa ei fluoresenssi mainittavasti muuttunut ensimmäisen 36 tunnin aikana.

De Lacey ym. esittelivät lasihiilielektrodille valmistetun NADPH^+ -sensorin sitomalla ferrodoksiini/ NADPH^+ -reduktaasin yhdessä viologeeniaminoyhdisteiden kanssa polymeerimatriisiin em. substraatin pinnalle.⁸⁷ Ferrodoksiini/ NADPH^+ -reduktaasientsyymin on todettu siirtävän elektroneja ferrodoksiinilta NADPH^+ :lle fotosynteesissä. Sidonta-aineena he käyttivät glutaraldehydiä boviinialbumiiniseerumin kanssa. He kommentoivat mm. elektronivälittäjäaineen vuotamista polymeerista ulos, joka tulisi estää, ja sitä etteivät suorat elektroninsiirrot entsyymien kanssa metallien pinnalla useinkaan onnistu *redox*-aktiivisen keskuksen sijaitessa yleensä "syvällä" proteiinin sisällä. De Lacey ym. kokeilivat 1-metyyli-1'-aminopropyli, -heksyyli ja -dekyylisubstituoituja viologeeniä saaden suurimman signaalin muodostetuksi aminoheksyyli-substituentilla, jonka konsentraatio vaikutti NADPH^+ :n virtavasteeseen voimistaen sitä. Elektrodin toiminta-alue oli paras pH:ssa 7 - 9. Näennäinen Michelis-Mentenin vakio oli 0,25 μm polymeeripaksuudella noin $K_m = 0,4 \text{ mM}$ ja 0,80 μm paksuudella noin $K_m = 7,4 \text{ mM}$. Polymeeripaksuuden todettiin vaikuttaneen positiivisesti mitattuun virtavasteeseen ja siten myös herkyyteen (0,25 μm :llä 0,2 mM ja 0,80 μm :llä 2 mM). Ohuella kerrospaksuudella elektrodin määrittäysraja oli 20 μM vasteajan pitäytyessä noin 2 minuutissa ja paksummalla vastaavasti 200 μM ja vasteaika noin 4min. He argumentoivat *redox*-aktiivisten elektronienvälittäjien siirtävän elektroneja välittäjältä toiselle kuluttaen energiaa, mikä on biologisille prosesseille tyypillistä. Virtatiheys muuttui lineaarisesti CV:n pyyhkäisy nopeuden funktiona, mikä antoi olettaa reaktion olleen diffuusion kontrolloima prosessi.

Viimeaikaisista uusista ilmaisinsysteemeistä voidaan lopuksi mainita DNA-hybridisaatiolle herkkä viologeenipohjainen sensori. Kyseessä oli sähkökemiallinen DNA:lla muokattu kultaelektrodi, joka mahdollisti kaksoiskierteisen DNA-polymeerin kvalitatiivisen erottamisen yksittäisestä DNA-kierteestä sen perusteella, että voltammogrammista ja kronokulometriasta määritetyt varausten pinta-alakonsentraatiot reagoivat eri tavalla em. DNA-juosteille.⁸⁸

5.4. Viologeenillä funktionalisoidut pH-herkät sensorit

Siitä huolimatta, että kaupallisesti menestyksellinen ja erinomaisen selektiivinen pH-elektrodi keksittiin jo 1900-luvun alussa,^{89,90} on yritelmiä erilaisille kertakäyttöisille pH-sensoreille valmistettu suhteellisen paljon. Osa näistä keksinnöistä kehittyi eräänlaisena sivutuotteena muita sovellutuskohteita etsittäessä.

C.-F. Shu ja M.S. Wrighton keskustelivat artikkelissaan hapetus- ja pelkistyspolymeerin syntetisoinnista ja käytöstä mikroelektroditransistorissa. He valmistivat polymeerejä 1-metyyli-1'-(6-(pyrroli-1-yyli)heksyyli)-4,4'-bipyridinium-bis-heksafluorofosfaatista (PVMe) sekä samaisesta monomeerista, jossa 1. tyypen oli liitettyä vety (PVH).⁹¹ Polymerointi oli suoritettu sähkökemiallisesti asetonitriilissä TBAF-elektrolyytissä. Syklisen voltammetrian pyyhkäisy nopeutena he käyttivät 100 mV/s potentiaalialueella 0,1 - 1,4 V. Pyrrolin irreversiibeli hapettuminen +1,3 V:ssa aiheutti polymeraation. Substraattina transistorissa he käyttivät Si₃N₄-puolijohdetta. Transistorin toiminta rajoittui lähelle matriisiin sidotun viologeenin ensimmäistä hapetus- ja pelkistyspotentiaalia, jolloin noin 200 mV katodisempi jännite aiheutti virran katkeamisen. Vastaava viologeenin dikationi ei johtanut virtaa lainkaan. Huomionarvoista oli PVH:n pH-riippuvainen nieluvirta, joka kasvoi hieman pH:n laskiessa porttijännitteen muuttuessa myös hieman anodisemmaksi. Näin ollen liuoksen pH kykeni suoraan vaikuttamaan nieluvirtaan pidettäessä porttijännite vakiona. Shu ym. loivat siis ainakin periaatteessa toimivan pH-sensorin. PVMe:llä todettiin kaksi reversiibeliä *redox*-signaalia: E₁ = -0,42 V ja E₂ = -0,84 V, mutta jostakin syystä artikkelista ei kerrottu käytettyä referenssielektrodia. Pintamodifioidulla kultaelektrodilla potentiaalit olivat -0,38 V ja -0,86 V vastaavasti. PVH:lla em. arvot olivat E₁ = -0,41 V ja E₂ = -0,84 V sekä -0,40 V ja -0,86 V, mutta hapetus- ja pelkistyspiikit hävisivät voltammetristen syklien aikana, jolloin uuden signaalin todettiin ilmaantuvan -0,94 V potentiaalissa. Bipyridyyli deprotonoitui pH:n ylittäessä arvon 6, minkä yhteydessä he havaitsivat polymeroidun PVH:n happovakion pienenevän suhteessa liuosfaasissa olevaan bipyridyyliin. Bipyridyyli-runko saatiin kuitenkin protonoitua uudelleen 1 M:ssa etikkahapon asetonitriililiuoksessa. Vesiliuoksessa poly-PVH näytti voimakasta pH-riippuvuutta välillä pH = 3 – 6, jolloin siirtymä oli Nernstin mukainen. Laskiessaan pH:n pienemmäksi kuin 2 muuttui poly-PVH:n *redox*-signaali pH:sta riippumattomaksi. Jos taas polymeerin kerrospaksuus oli noin 100 yksikköä tai yli, niin protoninvaihtoreaktio polymeerin ja liuoksen välillä hidastui muuttaen virran suuruutta pH:n funktiona. Kerrospaksuuden ollessa noin 5 yksikköä tuotti polymeeri vastaavan *redox*-

signaalin kuin PVH liuosfaasissa, koska protonin vaihto polymeerin kanssa oli nopea. Tämän perusteella virran suuruus oli verrannollinen elektrodin kokonaisreaktioon, joka pieneni protonikonsentraation pienentyessä. He testasivat myös lämpötilan vaikutusta virran suuruuteen ja, kuten aikaisemmin muiden tutkimuksista päätellen, *redox*-polymeereissa varauksen siirtoa voidaan pitää termisesti aktivoituneena diffuusiona. Kaiken kaikkiaan voidaan todeta, että pH-herkistetty transistori on ainakin periaatteessa mahdollista valmistaa PVH-polymeeristä, huomioimalla alhaisessa pH:ssa tapahtuva vetykaasun evoluutio ja käytettyjen polymeerien kerrospaksuudet substratin pinnalla. Toisaalta tuloksista ilmeni myös pohjavirran kasvu transistorielementissä, jos liuoksen pH:ta vaihdettiin usein.

N,N'-bis[p-(trimetoksisilyyli)bentsyyli]-4,4'-bipyridinium polymeeriin sähköstaattisesti sidottuja antrakininien sulfonaatteja ovat tutkineet C.T. Hable ynnä muut.⁹² Systemi oli pH-riippuvainen, koska AQ/AQH₂ oli sähkökemiallisesti aktiivinen vain polymeerin välityksellä. He osoittivat kuinka lasihiilelektrodilla voi tapahtua varauksen kiinniottaminen (engl. *charge trapping*) alhaisessa pH:ssa (pH < 6,0) ja todensivat pH:n hyppäyksellä kuinka varaus ikään kuin säilyi polymeerin muistissa noin 30 min. Tämä tapahtui suolahappoliuoksessa, johon lisättiin KOH:a ennalta määrättyllä hetkellä, kun polymeeri oli sitä ennen asetettu +0,2 V:n potentiaaliin.

5.5. ECD-sovellutukset

Eräs toimiva ECD-systeemien jaotteluperiaate huomioi sähkökromiset yhdisteet, jotka ovat liukoisia aq. liuottimeen sekä pelkistetyssä että hapetetussa muodossa (Tyyppi I, esim. MV) ja ne, jotka muodostavat pelkistyessään liukenemattoman yhdisteen kuten heptyyliviologeeni (Tyyppi II) sekä luonteeltaan johdepolymeereiksi luokiteltavat ja kaikissa muodoissaan liukenemattomia viologeenit (Tyyppi III).⁹³ Toisaalta itse laitteet voidaan jakaa reflektoiiviin tai transmittoiiviin sovellutuksiin sen mukaan onko elektrokromisissa peileissä valoa heijastava pinta asetettu läpinäkyvän vastaelektrodin taakse vai vastaelektrodin ja työelektrodin väliin.⁹⁴ Elektrokromisia näyttöjä on tutkittu mm. metallioksidoilla kuten WO₃, Nb₂O₅ (pienen kationien lisääminen liuosfaasiin) ja epäorgaanisilla koordinaatiokomplekseilla, joista esimerkkeinä voidaan mainita ferrosyanidi- ja ruteniumkompleksit sekä orgaanisten radikaalien kuten viologeenien ja johdepolymeerien kuten polyaniliinin ja polytiofeenin avulla. Systemit, joissa käytetään orgaanisia

viologeeniradikaaleja, vastaavat periaatteeltaan pariston kaltaista toimintaa sillä erolla, että reversiibeli energia ei sidota myöhempää käyttöä varten, vaan applikoidaan välittömästi systeemin värinmuutoksena^{5,95,96,97,98}.

Viologeenit ECD-sovellutuksissa ponnahtivat tieteellisiin artikkeleihin 1970-luvulla. Yksi ensimmäisistä julkaisuista käsitteli 1,1'-diheptyyli-4,4'-bipyridiniumdibromidin (HV), bis-[4(1-bentsyyliipyridiini-4'-yyli)pyridinium]tetrafluoroboraatin (BD) ja [bis-4(1-etyyliipyridiini-4'-yyli)pyridinium]perkloraaatin (ED) kalvoja tinadioksidilaselektrodilla. Adsorptio elektrodin pinnalle tapahtui 0,3 M KBr-, 30 mM TEAB- ja 10 mM LiClO₄-vesiliuoksista, joissa bipyridyylimonomeerien konsentraatiot olivat joko 10 mM tai 5 mM. Kyseessä olevassa artikkelissa Bruinink ym. mainitsivat, että orgaanisissa liuottimissa myös viologeenin toinen pelkistysreaktio oli reversiibeli ja että oikeilla anionin ja kationin valinnoilla vesiliuoksessa oli mahdollista muodostaa kiinteä yhdiste elektrodin pinnalle. Toisaalta pintamodifioitujen elektrodien ikääntyminen alkoi välittömästi kalvon muodostumisen jälkeen, mikä todettiin mm. elektrodin pinnan värinmuutoksista. He pohtivat syyksi mm. molekyylien uudelleen orientoitumista ja -kiteytymistä. Tätä ongelmaa kosketettiin moneen eri otteeseen myös pro gradu -työssä. Ikääntymiseen todettiin vaikuttaneen käytetty polymerointipotentiaali, elektrodin pinnan tasaisuus ja materiaali, liuotin sekä molekyylin rakenne itsessään.

R.J. Jasinski havaitsi heptyyliviologeenilla hapettavan esikäsittelyn heikentävän polymeerisen viologeenin kiinnittymistä tinadioksidielektrodin pinnalle, kun altistus tapahtui +100 mV:n anodisessa potentiaalissa.⁹⁹ Jasinskin mukaan puhdistetun tinadioksidilasin ehdollistaminen fosfaattipuskuriliuokselle (pH = 4) yli 12 tunnin ajan oli välttämätöntä yhtenäisen viologeenipolymeerin rakentumiseksi. Tilanne oli sama, jos puhdistusprosessi (KOH/EtOH) jätettiin pois. Fysikaalisten muutosten on todettu alkavan nopeasti polymeroinnin jälkeen, kuten HV:n tapauksessa. Toisaalta esimerkiksi BD (ks. edellinen kappale) ikääntyi vasta useiden minuuttien kuluttua ja ED oli ilmeisesti stabiili, sillä Bruinink ym. eivät havainneet makroskooppisia muutoksia vielä 100 h polymeroinnin jälkeen. Kalvon fysikaalisten muutosten yhteydessä radikaalikationin anodiseen virtasignaaliin todettiin ilmestyvän uusi "hartiapiikki", minkä oletettiin osoittavan uudelleenjärjestäytyneen polymeerin hapettumiseen. Stabiililla viologeenilla voltammogrammiin saatiin kaksi selvää hapetus- ja pelkistysignaalia eikä uusia piikkejä muodostunut. Heptyyliviologeenilla havaittiin radikaalikationin hapettumista vastaavan signaalin olleen sekä katodisen

pyyhkäisyn potentiaali-ikkunan että pyyhkäisy nopeuden funktio¹⁰⁰. Saman ilmiö toistui mm. asymmetrisillä viologeeneilla kuitenkin niin, että uudelleenjärjestäytymisen kautta termodynaamisesti stabiiliin muotoon muuttuva polymeeri oli symmetrisillä viologeeneilla pysyvämpi. Toisin sanoen voltammogrammin anodinen signaali siirtyi asymmetrisillä substituenteilla varustetun viologeenin osalta katodiseen suuntaan. Pro gradu -työssä dikarbamoyyli johdannaisesta valmistettu viologeenikalvo säilytti em. perusteella stabiilin olotilansa mutta seoskalvot, joilla usein nähtiin ylimääräisen anodisen vasteen ilmestyvän esimerkiksi fluoridi ja vetyfosfaattielektrolyyteissä, eivät säilyneet yhtä hyvin.

Tultaessa 1980-luvulle esiteltiin viologeenilla pintamodifioidulle elektrodille uusi päällystystekniikka Akahoshin, Toshiman ja Itayan toimesta.¹⁰¹ He valmistivat viologeenikalvoja polyanioniselle polystyreenisulfonaattimatriisille käyttäen tinadioksidielektroodia absorbanssitutkimuksiin ja Pt-työelektroodia potentiaalimittauksiin. Tekniikka perustui pyörivällä levyllä tapahtuvaan päällystykseen (engl. *spin-coating*) ja elektrodin upotusperiaatteeseen (engl. *dip-coating*). Polymeerikerrosten paksuudet olivat ilmeisesti *spin-coating*-tekniikalla noin 400 Å ja *dip-coating*-tekniikalla noin 900 Å. Toisin sanoen kyse oli ns. ohutkalvoista. Matriisin elektroaktiivisena komponenttina he käyttivät *orto*- ja *para*-poly(ksylyyliviologeenia). Tulostensa perusteella Akahoshi ym. olettivat kalvon tiheyden estävän hapetus- ja pelkistysreagenssien kulkeutumisen kalvon läpi. Ferrisyanidi pelkistyi potentiaalissa -0,65 V, eli täsmälleen samassa potentiaalissa kuin matriisin viologeeni ko. liuoksessa ilman ferrisyanidia. Puhtaan ferrosyanidin signaalia ei havaittu em. kokeissa. Näin ollen polymeeri ei sallinut reagenssin kulkeutumista elektrodille, jossa hapettuminen olisi varmasti tapahtunut eli hapetus- ja pelkistysreaktion täytyi kulkeutua elektronin siirtona polymeeriltä reagenssille. Virtamaksimin todettiin olleen suoraan verrannollinen voltammogrammin pyyhkäisy nopeuteen kun $v < 50$ mV/s.

Saika ym. listasivat sähköherkkien värinäyttöjen kannalta tärkeitä optisen tiheyden parametreja eri elektrolyyteissä käyttäen kuutta eri syanopyridiinimolekyyliä polymeerien lähtöaineina.¹⁰² Lisäksi muutamia yleisiä huomioita sähkökromisista orgaanisista ja polymeerisista rakenteista on pohdittu esimerkiksi R.J. Mortimerin ym. toimesta. He listasivat ECD-laitteiden erityyppisiksi sovellutuskohteiksi mm. elektro-, foto-, termo- ja kaasukromiset laitteet. Lisäksi he argumentoivat, että systeemeillä voidaan sanoa olevan optinen muistikapasiteetti, mikäli se värinmuutoksen jälkeen kykenee säilyttämään tilansa ilman erillistä energialatausta.

Vuonna 2003 esiteltiin ensimmäistä kertaa sekä polyanionista että polykationista valmistettu kaksoiselektroaktiivinen ohutkalvo, jonka valmistus toteutettiin kerrostamismenetelmää hyödyntäen. Tutkimus suoritettiin polyheksyyliviologeenikationia ja 3,4-etyleenidioksidiofeeni /polystyreenisulfonaattikolloidianionia käyttäen ja kohteena olivat korkean kontrastin omaavat ECD-kennot.¹⁰³ Kerrostuksen yhteydessä kalvon paksuuden todettiin kasvaneen eksponentiaalisesti kerrosmäärän funktiona. Myös elektrolyytin konsentraatio vaikutti ratkaisevasti valmistetun kalvon paksuuteen. Voltammogrammien perusteella havaittiin paksussa PXV/PEDOT:PSS kalvossa (60 paria) viivästynyt $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ -elektroninsiirto, jolloin katodinen virtamaksimi oli selvästi suurempi kuin vastaava anodinen piikki. Paksummilla polyelektrolyyttikalvoilla voltammogrammiin syntyi anodisen pyyhkäisyn aikana uusi virtamaksimi, joka ei vastannut kummankaan polyelektrolyytin omaa standardipotentialia. Toisaalta taas ohuilla kalvoilla (vähemmän kuin 40 paria) havaittiin viologeenien vastaavat *redox*-signaalit yhtä suuriksi ja molempien polyelektrolyyttien omat virtapiikit olivat niin ikään erotettavissa. He perustelivat varauksen ikään kuin sidotuksi ko. polymeerirakenteeseen, joka purkautui vasta kun PEDOT johdepolymeeri hapettui. Edellä esitettyyn liittyen pro gradu -työssä monomeerista 2 valmistetun viologeenikalvon arveltiin tulosten perusteella olleen erittäin ohut ja toisaalta voltammogrammeissa esiintyneiden $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ -elektroninsiirtoreaktiota vastaavien katodisten ja anodisten varausmäärien likipitään yhtä suuria. Sen sijaan seoskalvoista polymeroidut viologeenikalvot tuottivat lähes poikkeuksetta erisuuruisia varaussiirtymiä ko. reaktioissa. Voitaneen siis olettaa, että kalvon paksuudella oli merkittävä yhteys anionien Cottrell-kuvaajiin ja niistä laskettuihin diffuusiovakioiden arvoihin.

Myös diallyyliviologeenilla funktionalisoitua PVA-matriisia ITO-substraatilla on tutkittu sähköisten ja valosähköisen ominaisuuksien perusteella. Sähköisen ja termisen virittymisen tuloksena saatiin luoduksi erilaiset absorptiomaksimit kuten Sharma, Sangodkar ja Roy huomauttavat.¹⁰⁴

Eri alkylylietjuilla varustettujen viologeenien värinmuutosnopeuksia on tutkittu heijastavissa elektrokromisissa näytöissä. Tässä yhteydessä viologeenit liitettiin syanoryhmällä funktionalisoitujen polymeeristen styreeniakrylonitiriilimikropartikkeleiden pinnalle, jossa alkylylietjun pituus sääteli viologeenin ja partikkelin välistä etäisyyttä.¹⁰⁵ Mikropartikkelit dispersoivat valoa ja näyttivät siten valkealta, kun potentiaaliero ei aiheutettu ITO-lasien välille. Ryun tutkimusryhmä yritti parantaa vasteaikoja verrattuna esim.

ohutkalvokerrostusmenetelmällä valmistettuihin epäorgaanisiin pinnoitteisiin. Li^+ - ja H^+ -diffuusiot kalvossa määräävät käytännössä toimivat vasteajat, jotka voivat tyypillisesti olla useita sekunteja. Polymeerien lähtöaineina he käyttivät 1-(1-bromialkyyl)-1'-heptyyli-4,4'-bipyridiniumdibromidia, jossa alkyyliketjuna oli joko propyyli-, pentyyli- tai dekyyliryhmä. Elektrodit valmistettiin kahden 75 μm raolla varustetun ITO-lasin väliin. Paras konduktiivisuus saavutettiin dekyylisubstituoiduilla viologeeneilla, joilla reagointi aika eli ns. ”koloraatio” oli noin 1s ja vastaavasti pyyhkiytymisaika eli ns. ”dekoloraatio” noin 67 s.

Elektrokromisen näytön voi valmistaa myös kapasitiivisesti esim. antimonilla ympätyn SnO_2 -lasin toimiessa vastaelektrodina. Ympätty lasi päällystetään tällöin sähkökemiallisesti inaktiivisella valkoista valoa heijastavalla kerroksella. Kyseisessä artikkelissa käsiteltiin elektroninsiirtoa TiO_2 elektrodilta kemisorboidulle viologeenimolekyylille. Tutkijat testasivat yhtä symmetrisesti substituotua viologeenia ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}_2\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) ja kolmea asymmetrisesti substituotua ($\text{R}_1 = \text{R}_1, \text{R}_2 = \text{etyyli, fenyylitai bentsyyli}$) viologeenimolekyylä.

6. LOPPUPÄÄTELMÄT

Laboratoriotyön perusteella voitiin ainakin osittain todentaa Kamatan, Kawain ja Iyodan suorittamia tutkimustuloksia. He väittivät polymeroinnissa käytettyjen anionien muodostavan kaviteetteja polymeroinnin aikana, mutta analysoidessaan tuloksia he eivät esimerkiksi huomioineet anionien hydraattiverhoa, jonka on todettu kvartsikidemikrovaaka-analyysissä vaikuttavan polymeerimateriaalin kutistumiseen ja turpoamiseen a.o. liuottimessa. Heidän mukaansa QCMB:llä analysoidun polymeerin viskositeetin (η) muutokset on otettava huomioon mitatuissa taajuudenmuutoksissa. Omien tulostensa perusteella he päättelivät η suuruuden olleen noin $\frac{1}{2}$ tai $\frac{1}{3}$ koko Δf :n arvosta. Näin ollen he olivat vakuuttuneita diffuusion estymisestä kalvossa nimenomaan anionin koon perusteella. Käyttäessään kloridia viologeenikalvon polymerointimuottina, valmistettu CPV ei osoittanut *redox*-aktiivisuutta mm. tetrafenyyliboraattielektrolyytissä. Lisäksi he kommentoivat, että pinta-alakonsentraation mukaan yli puolet viologeenin polymeroinnissa syntyneistä anionivakansseista jäi inaktiiviseksi. Sama havaittiin selvästi myös Pro gradussa kronoamperometrisesti valmistetuilla viologeenipolymeereillä laskettaessa teoreettisia polymeeriin siirtyneiden anionipatjojen paksuuksia. Polymeerin *redox*-potentiaalien todettiin siirtyneen katodiseen suuntaan anionin koon mukana ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$) niin, että F^- oli 0.3 V anodisempi kuin I^- . Laboratorioanalyysien perusteella erikoistyössä valmistetut viologeenikalvot omasivat maksimissaan noin 100 mV standardipotentiaalieron eri anionien välillä kun verranto suoritettiin *redox*-systeemille $bipm^{2+}/bipm^{\bullet+}$.

Luottamus elektrodin pinnalle sähkökemiallisen polymeroinnin tuottamaan homogeeniseen viologeenipolymeeriin on alistettava kriittiseen tarkasteluun mm. seuraavien tutkimustulosten perusteella. Syanopyridiinien reaktioiden on havaittu kulkevan kolmea eri reittiä esimerkiksi DME:lla liuoksen pH:sta riippuen. Happamassa liuoksessa syanoryhmä pelkistyi amiiniksi paitsi 3-syanopyridiini, jolla tapahtui dimerisaatio. Neutraalissa liuoksessa dimerisaatio ja amiinin muodostus kilpailivat erityisesti parasubstituoidulla syanopyridiinillä ja emäksisessä liuoksessa syanoryhmä poistui pyridiinirenkaasta C4:n protonoitua¹⁰⁶. Vetykaasuevoluution on todettu häiritsevän viologeenipolymeerin muodostumista jo -0,50 V katodisella jännitteellä vs. Ag/AgCl, kun pH oli 5,00 ja elektrodina tinaoksidilla ympätty lasi. C.L. Bird ja A.T. Kuhn kommentoivat viitaten Barnan artikkeliin¹⁰⁷, että viologeenikalvon

järjestäytyneisyys ja nukleaatiopaikkojen lukumäärä ovat molemmat riippuvia käytetystä polymerointijännitteestä. Heidän argumenttinsa oli helposti ymmärrettävissä, kun erikoistyön yhteydessä todettiin valmistettujen polymeerikalvojen voltammogrammeissa samoilla anioneilla havaitut virtamaksimien poikkeamat. Lienee sanomattakin selvää, että *redox*-reaktioiden $\text{bipm}^{2+}/\text{bipm}^{\bullet+}$ ja $\text{bipm}^{\bullet+}/\text{bipm}^0$ välinen tasapaino määrää ainakin osittain syntyneen polymeerikalvon fysikaaliset ominaisuudet. Toisaalta esimerkiksi Tang, Schneider, Walker ja Buttry suorittivat kokeita sähkökemiallisesti karhennetulla Ag- ja tyhjiöhöyrystetyllä Au-elektrodilla havaiten virtasignaalien olleen keskenään samanlaisia, joten elektrodin topologialla ei liene niin suurta merkitystä kuin esimerkiksi viologeenin kemiallisella muodolla. Elektrolyytin todettiin vaikuttaneen CV-signaalin jossakin määrin, mutta samankaltaiset riippuvuussuhteet havaittiin ainakin NaCl-, NaClO₄- ja NaNO₃-elektrolyyteissä. Vielä voidaan huomauttaa tuloksista, joiden mukaan 4-syano-1-metyylipyridiniumin sähkökemiallinen pelkistyminen tapahtuu liuoksessa olevan reagenssin eli pyridyyliradikaalin avulla eikä niinkään suoraan työelektrodin pinnalla¹⁰⁸. Radikaalikationien dimerisaation on todettu olevan liuosfaasissa erittäin yleistä, mikä niin ikään havaittiin erikoistyön aikana polymeroitaessa viologeenikalvoa monomeerista **2**. Elektrodin pinnan läheisyyteen muodostui sininen usva ja UV-Vis -kuvaajissa todettiin varauksensiirtoalueella piikkien lievä erottuminen, jonka perusteella viologeenikalvo saattoi poiketa suuresti polymeroinnissa havaitun varaustiheyden avulla lasketuista parametreista.

Nopealla sykliisellä voltammetrialla ($v = 100 \text{ mV/s}$) on neutraalin viologeenin pelkistymispiikki saatu näkyviin, kun taas hitaalla ajolla komproporionaatio estää virtapiikin muodostumisen ($v = 5 \text{ mV/s}$). Toisin sanoen hitaassa ajossa voltammogrammin muoto tulee monimutkaisemmaksi varauksensiirtokompleksien ilmaantuessa näkyviin reaktion $\text{bipm}^0/\text{bipm}^{\bullet+}$ turvin. Erikoistyön aikana esimerkiksi pyyhkäisynopeudella 50 mV/s saatiin tuotettua monomeerista **1** valmistetulla viologeenilla lähes yhtä suuret varaustiheydet pelkistysreaktiolle $\text{bipm}^{\bullet+}/\text{bipm}^0$, mutta usein 10 mV/s ajossa pelkistymistä vastaava virta oli selvästi anodista reaktiota voimakkaampi. Tämä kuitenkin liitettiin osaksi mahdollista vetykaasun muodostumista elektrodi/liuosrajapinnassa, mikä on todettu esimerkiksi vetyfosfaattiliuoksessa.¹⁰⁹ Kaasun muodostumisen syyksi arveltiin viologeenin taipumusta toimia erinomaisena elektronien vastaanottajana emäksisessä liuoksessa ja vetyfosfaatin vesiliuoksen pH oli noin 9,7.

Kronoamperogrammien perusteella niin sanottujen pehmeiden anionien diffuusiot näyttivät olleen viologeenikalvoissa käytetyillä monomeereilla **1** ja **2** jonkin verran kovia anioneja hitaampia. Samaan johtopäätökseen tulivat myös I. Giner, G. Pera ym. tarkastellessaan 1,1'-dioktadekyyli-4,4'-bipyridyylin vuorovaikutusta Hofmeisterin sarjan anioneilla ($C_6H_5O_7^{3-}$, SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ja ClO_4^-).¹¹⁰ Heidän mukaansa em. listan kolme ensimmäistä anionia eivät penetroituneet kalvoon merkittävässä määrin, mutta erikoistyyssä tilanne ei ollut aivan samankaltainen, sillä virtatiheys oli muihin anioneihin verrattuna kuitenkin merkittävä myös sulfaatilla ja vetyfosfaatilla. Youngin vakio oli heidän mukaansa yksiarvoisilla anioneilla korkeampi kuin moniarvoisilla anioneilla. Toisin sanoen yksiarvoiset anionit kompensoivat kahden arvoista viologeenia paremmin kuin moniarvoiset anionit. Koska paineen alaisuudessa viologeeniryhmät siirtyivät vaiheittain kohden vertikaalista asentoa substraatin pinnalla, yksiarvoiset anionit penetroituvat ohutkalvoon paremmin kuin moniarvoiset anionit, viimeksi mainittujen jättäessä viologeenin kulman substraattiin nähden hiukan pienemmäksi aiheuttaen siten kondensoidumman viologeenikalvon ja heikommat vastavoimat viologeenimolekyylien välille. Täten he myös implikoivat viologeenipolymeerin rakenteellisiin muutoksiin eri elektrolyyteissä pelkistysreaktioiden aikana, minkä erikoistyyssä osalta todettiin rappeuttaneen muodostunutta polymeeriä varsin nopeasti. Tätä ajatusta vastaan ei rakenteellisten muutosten merkitys ole väitetyä kaltainen. Tästä argumentoivat mm. Sagara, Tsuruta ja Nakashima. He osoittivat esimerkiksi heksfluorofosfaattianionin pyyhkivän muodostetun kalvon "muistin" pois, jolloin KBr tai KF liuoksissa ei voltammogrammeista enää saatu alkuperäisten kaltaisia tuloksia. Samalla he kommentoivat elektroreflektanssimittauksista johdettuja havaintoja, joiden perusteella *redox*-potentiaalini siirtyminen 100 mV ei johtunut kalvon rakenteellisista muutoksista. He päätyivät tähän ratkaisuun, koska elektroreflektanssissa ei KBr-elektrolyytistä ja pelkästä monomeerista valmistettujen polymeerin välillä nähty eroja lainkaan.¹¹¹

Edellä esitettyjen havaintojen lisäksi on todettava muodostettujen polymeerien nopea ikääntyminen eri elektrolyyteissä. Ikääntymisprosessiin vaikuttivat selvästi seoskalvoissa käytettyjen monomeerien mooliosuudet. Toisaalta havaittiin yhteys voltammetriassa käytetyn potentiaali-ikkunan suhteen jonka mukaan elektrodia ei tulisi altistaa ensimmäistä pelkistymisreaktiota katodisemmalle potentiaalille. Kuten myös aikaisemmin todettiin, eivät esimerkiksi seoskalvot kestäneet alle -600 mV vs. Ag/AgCl potentiaaleja eivätkä anodista yli 200 mV:n jännitettä. Tätä positiivisemmilla arvoilla saatiin esimerkiksi halidien hapettumiset

näkyviin, jolloin kalvoon muodostui mitä ilmeisimmin mm. molekylaarista jodia (NaI liuoksessa huom!). Mikäli elektrodi on jollakin tavalla vahvistettava, voidaan esimerkiksi ITO-lasisubstraatin kestävyyttä parantaa silanoinnilla ennen viologeenin sähkökemiallista polymerointia. Joidenkin tutkimustulosten perusteella nimenomaan viologeenin toista *redox*-reaktiota vastaava varauksensiirto aiheuttaa kalvon kutistumista neutraalin muodon hydrofobisen efektin vuoksi.¹¹² Tämän ajatuksen nojalla monomeerista **1** valmistetun viologeenikalvon mosaiikkimainen rakenne ITO-lasilla ei ollut yllätys.

Kaiken kaikkiaan eri johtopäätösten ja tulosten voidaan katsoa osoittavan ainakin seuraaviin huomionarvoisiin seikkoihin sensorisovellutuksia silmällä pitäen. On kuitenkin painotettava ettei ao. pro gradu -työn osalta voida osoittaa itsenäisten viologeenipolymeerien soveltuvan sensorimateriaaleiksi.

- I. Viologeenit omaavat useita sensoritekologisesti mielenkiintoisia ominaisuuksia, joista päällimmäisenä niiden katodiset *redox*-potentiaalit ja lähes metallille ominaisen vapaan elektronin delokalisoituminen bipyridyylirungossa. Tämän seurauksena viologeenille muodostuu intensiivinen väri mahdollistaen niiden soveltamisen transmittanssin muutoksiin perustuvissa komponenteissa.
- II. Elektroninsiirtoreaktiot ovat yleensä nopeita, mutta viologeenit on yleensä tarpeen sitoa osaksi matriisia tai orgaanista polymeeria, mikä väistämättä hidastaa niissä tapahtuvaa varauksen dissosioitumista ja siten myös sähkökemiallisesti tai fotolyttisesti indusoituja vastenopeuksia.
- III. Polymeeriin sidotut viologeenit kykenevät intermolekulaarisiin varauksensiirtoihin, joita voidaan hyödyntää katalyyttisissä sovellutuksissa, kuten vetykaasun muodostamisessa tai aurinkoenergian muuttamisessa sähköenergiaksi.
- IV. Hapettumis- ja pelkistymisreaktiot muuttavat viologeenipolymeerin sisäistä rakennetta heterosyklisen pyridiinirenkaiden dihedralikulman välityksellä ja siten varauksensiirtokompleksin muodostumista. Rakenteelliset muutokset voidaan estää joko sitomalla bipyridyylit osaksi matriisia tai esittelemällä steerisesti suuria funktionaalisia ryhmiä bipyridyylirunkoon.
- V. Syanopyridiinilähtöaineita käyttämällä voidaan viologeenikalvoja polymeroida suoraan substraatin pinnalle mikä periaatteessa antaa mahdollisuuden niin sanottujen ionisten muottien käyttämiseen ao. liuosfaasissa. Ongelmaksi muodostuu lähinnä polymeerin nopea ikääntyminen ja siten analyttisten vasteiden muuttuminen myös

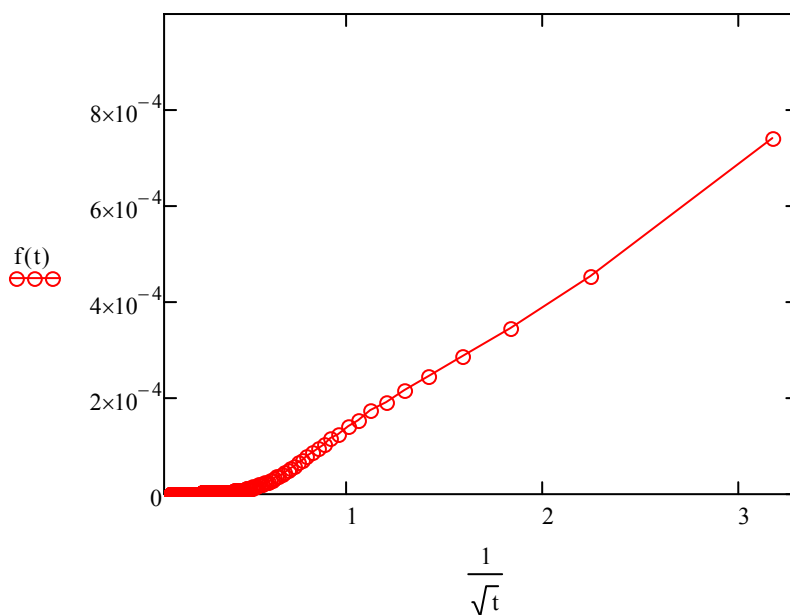
mittausten aikana. Tässä yhteydessä viologeenin eri hapetusmuotojen liukoisuus tulee huomioida. Yhtenä mahdollisuutena voi olla viologeenikalvon polymerointi *in situ*.

- VI. Polymerointi metallin pinnalle tapahtuu joko π -sidosten välityksellä tai kovalenttisesti riippuen siitä, mitä substraattia käytetään ja siitä onko syanopyridiiniin lisätty funktionaalisia ryhmiä. Sähkökemiallinen polymerointi ei kuitenkaan takaa yhtenäisen viologeenipolymeerin syntymistä, koska tähän voivat vaikuttaa käytettyjen anionien ja lähtöaineiden lisäksi pinnan morfologia ja sivureaktiot kuten pyrimidiinin muodostuminen sekä liuosfaasiin muodostuva viologeeni ja käytetty katodinen potentiaali.
- VII. Viologeenikalvot käyttäytyvät yleensä Hofmeisterin anionisarjaa mukaillen, siten että sarjan alkupään anionit (F^- , SO_4^{2-} ... jne.) tuottavat anodisempia pelkistymispotentiaaleja kuin sarjan loppupään anionit (... ClO_3^- , I^- ...). Vaikutus ulottuu mm. absorptiointensiteettien voimakkuuksiin ja voltammogrammien virtamaksimien erottumiseen toisistaan.
- VIII. Varaukskompensaatio määrää ainakin jonkin verran anionin kykyä dissosioitua viologeenipolymeerin rakenteen sisään. Anionin varauksen lisäksi on huomioitava sen mittasuhteet hydraattiverho mukaan luettuna.
- IX. Osa tuloksista osoittaa anionien kokosuhteiden muuttavan viologeenipolymeerin virtavastetta polymeroinnissa käytetystä muotti-ionista riippuen. Pro gradu -työssä esitettyjen tulosten perusteella olisi kuitenkin myös pääteltävissä, että anionien polaarisuus muuttaa viologeenin affiniteettia kyseistä ionia kohtaan. Mikäli viologeenipolymeerit polymeroidaan substraatin pinnalle sellaisenaan, radikaalikationin on oltava liukenematon ao. liuottimeen. Tällä voi olla merkitystä eri anionien jakautumisvakion arvoon liuoksen ja polymeerin välillä.

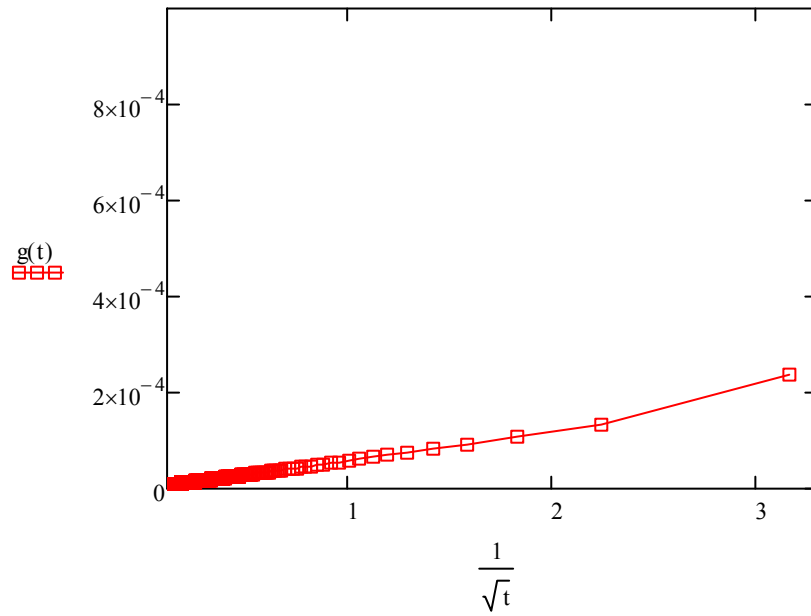
LIITE A

Kronoamperogrammin aikaikkuna:	$t = 0 \text{ s} \dots 120 \text{ s}$
Anodinen potentiaalihyppäys:	$U = 0,65 \text{ V}$
Diffuusiovakio:	$D = 50 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Työelektrodin pinta-ala:	$a = 0,007854 \text{ cm}^2$
Faradayn vakio:	$F = 96485 \text{ C/mol}$
Elektrolyyttikonsentraatio:	$C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$
Anionivakanssien ainemäärä:	$n = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$
Redox-reaktion varaus:	$z = 3,75$
Spesifinen konduktiivisuus:	$g = 590 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$
Arvioitu viologeenikalvon paksuus:	$d = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$
Arvioitu polymeerin resistanssi:	$R = 2 \text{ k}\Omega$
Arvioitu redox-reaktion nopeusvakio:	$k = 300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Arvioitu viologeenikalvon kapasitanssi:	$Q = 50 \cdot 10^{-6} \text{ C/V}$

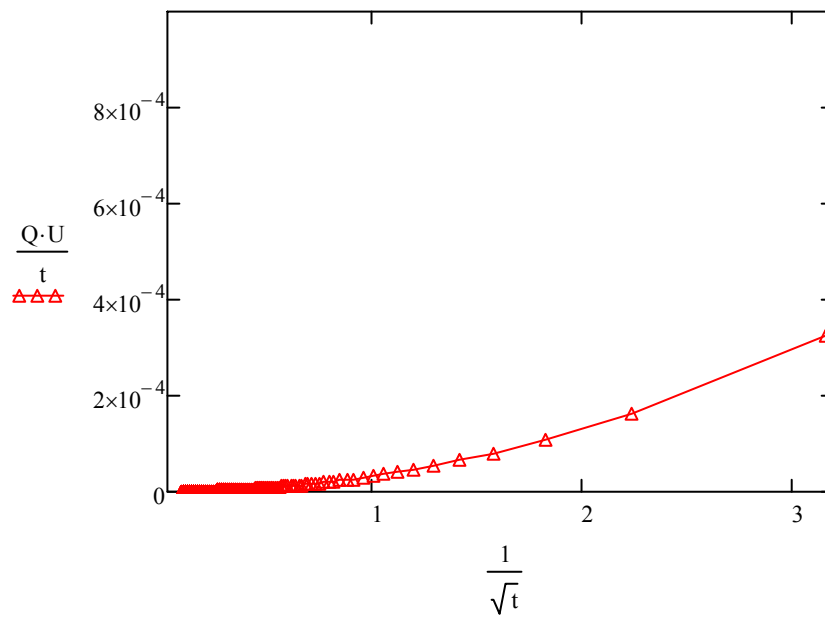
$$f(t) := z \cdot F \cdot a \cdot \frac{n}{d \cdot a} \cdot \sqrt{\left(\frac{D}{\pi \cdot t}\right)} \cdot \left[1 + 2 \cdot \sum_{j=1}^{1000} \left[(-1)^j \cdot e^{\left(\frac{-j^2 d^2}{D \cdot t}\right)} \right] \right] + \frac{Q \cdot U}{t}$$



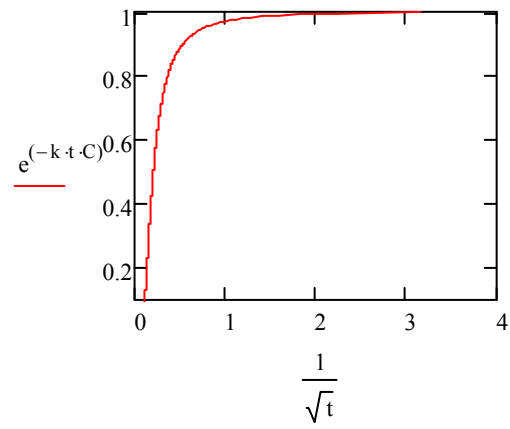
$$g(t) := \frac{U}{R} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot Q}{\pi \cdot t}} + \frac{2U}{R} \cdot e^{\left(\frac{-\pi^2 \cdot t}{4 \cdot R \cdot Q}\right)}$$



Kapasiivinen virta



Nopeusvakion perusteella laskettu konsentraatiogradientti



KÄYTETYT LYHENTEET

1	1,3,5-tris-(N-metyyli-4-syanopyridinium)-2,4,6-trimetyylibentseenitribromidi (valmistuserät: TA040901, TA051208 ja TA061128)
2	trans-1,2-bis-(karbamoyyli- <i>para</i> -metyylisyanopyridinium)-sykloheksaanidibromidi (valmistuserät: TA060223, TA060413A ja TA060511)
3	1,3-bis-[4-(<i>para</i> -metyylisyanopyridinium)-fenyylioureido]-ksyleenidibromidi (valmistuserä TA061304B).
bipy ⁰	neutraali bipyridyyli
bipy ^{*+}	bipyridyylin radikaalikationi
bipy ²⁺	kahdenarvoinen bipyridyyli
BSA	boviiniseerumialbumiini
CA	kronoamperometria
CV	syklinen voltammetria
CPV	ristisidottu viologeenipolymeeri
ECD	elektrokrominen näyttö
e.p.r.	paramagneettisen elektronin resonanssi
GOx	glukoosioksidaasi
KHP	kaliumvetyftalaatti
MOPS	γ-morfoliinopropaanisulfonihappo
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SWNT	yksiseinäinen hiilinanoputki
TBAF	tetrabutyyliammoniumheksafluorofosfaati
TBAJ	tetrabutyyliammoniumjodidi
QCMB	kvartsikidemikrovaaka
WJ	suihkuvirtauskenno

LÄHDELUETTELO

-
- 1 Michaelis, L. *Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243–286
 - 2 Mueller, O.H. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1940**, *40*, 9
 - 3 Elofson, R.M.; Edsberg, R.L. *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 646-650
 - 4 Mueller, E.; Bruhn, K.A. *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 1122
 - 5 Monk P. M. S., *The Viologens*, Wiley & Sons, New York 1998, s. 2,35,56,65-76,141-143,175-181
 - 6 Winters, L. J.; Smith, N.G.; Cohen, M.I. *Chem. Comm.* **1970**, 642–643
 - 7 Wright David A., Welbourn Pamela, *Environmental toxicology*, Cambridge University Press, 2002, s. 365
 - 8 Giner, I.; Pera, G.; Lafuente, C.; Lopez, M.C.; Cea, P. *J. Colloid and Interface science* **2007**, *315*, 588-596
 - 9 Monk. P.M.S.; Hodgkinson, N.M. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 245-255
 - 10 Bird, C.L.; Kuhn, A.T. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49-82
 - 11 van Dam, H.T.; Ponjeé, J.J. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 1555-1558
 - 12 Bruinink, J.; Kregting, C.G.A.; Ponjeé, J.J. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1854-1858
 - 13 Bidan, G.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *J. Chem. Soc. Chemm. Commun.* **1984**, 1185-1186
 - 14 Howes, K.R.; Pippin, C.G.; Sullivan, J.C.; Meisel, D.; Espenson, J.H.; Bakac, A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2932-2934
 - 15 Nakahara, A.; Wang, J.H. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 496-498
 - 16 Brown, N.M.D.; Cowley, D.J.; Murphy, W.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 592-593
 - 17 Bard, A.J.; Ledwith, A.; Shine, H.J. *Advances in Phys. Org. Chem.* **1976**, *13*, 155-278
 - 18 Bhardwaj, A.S.N.; Bhardwaj, A.P. *Spectrochimica Acta* **1982**, *38A*, 207-212
 - 19 van Dam, H.T. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1181
 - 20 Nakahara, A.; Wang, J.H. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 496
 - 21 White, B.G. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 2000
 - 22 Michaelis, L.; Hill, E.S. *J. Gen. Physiol.* **1933**, *16*, 859
 - 23 Hui, T.W.; Baker, M.D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3204–3210
 - 24 Inoue, M.B.; Inoue, M.; Machi, L.; Brown, F.; Fernando, Q. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 145-151
 - 25 Robinson, P.D.; Smith, K.R.; Vermeulen, L.A. *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, o632-o634
 - 26 Vermeulen, L.A.; Robinson, P.D. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 984-986
 - 27 Poizat, O.; Sourisseau, C.; Corset, J. *J. Molec. Struct.* **1986**, *143*, 203-206
 - 28 Benniston, A.C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J.P. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 7291-7293
 - 29 Russel, J.H.; Wallwork, S.C. *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 1527
 - 30 Eckert, N.A.; Krause Bauer, J.A.; Connic, W.B. *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, IUC9900101
 - 31 Rieger, A.L.; Edwards, J.O. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5102-5104
 - 32 Rieger, A.L.; Edwards, J.O. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1481-1485
 - 33 Park, J.W.; Ko, S.H.; Park, J.-Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 259-265
 - 34 Hoshino, K.; Sasaki, H.; Suga, K.; Saji, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1521-1522
 - 35 Liu, X.; Neoh, K.G.; Zhao, L.; Kang, E.T. *Langmuir* **2002**, *18*, 2914-2921

-
- 36 Jasinski, R.J. *J. Electrochem. Soc.* **1977**,124,637
- 37 Yamada, J.; Matsuda, H. *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* **1973**,44,189-198
- 38 Glauert, M.B. *J. Fluid Mech.* **1956**,1,625
- 39 Sauerbrey, G.Z. *Z. Phys. Chem.* **1959**,155,206
- 40 Kankare, J.; Kupila, E.-L. *J. Electroanal. Chem.* **1992**,322,167-181
- 41 Kamata, K.; Suzuki, T.; Kawai, T.; Iyoda, T. *J. Electroanal. Chem.* **1999**,473,145-155
- 42 Kamata, K.; Kawai, T.; Iyoda, T. *Langmuir* **2001**,17,155-163
- 43 Engelman, E.E.; Evans, D.H. *J. Electroanal. Chem.* **1992**,331,739-749
- 44 Crouigneau, P.; Beden, B.; Braun, A.M.; Enea, O. *J. Electroanal. Chem.* **1987**,234,329-340
- 45 Carelli, I.; Cardinali, M.E. *J. Electroanal. Chem.* **1981**,124,147-153
- 46 Merz, A.; Reitmeier, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**,28,807-808
- 47 Porter III, W.W.; Vaid, T.P. *J. Org. Chem.* **2005**,70,5028-5035
- 48 Tang, X.; Schneider, W.; Walker, J.W.; Buttry, D.A. *Langmuir* **1996**,12,5921-5933
- 49 Monk, P.M.S.; Hodgkinson, N.M. *J. Electroanal. Chem.* **1999**,462,43-54
- 50 Kosower, E.M.; Cotter, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**,86,5524-5527
- 51 Eeva Kopperoinen, M.Sc. Thesis, Turun Yliopisto, 2005
- 52 Evans, A.G.; Evans, J.C.; Gaker, M.W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1977**,13,1787-1789
- 53 Harris, Daniel C., *Quantitative Chemical Analysis*, 6th ed., W. H. Freeman and Co., New York 2003, s. 154
- 54 De Long, H.C.; Buttry, D.A. *Langmuir* **1990**,6,1319-1322
- 55 Lyons, Michael E. G., *Electroactive Polymer Electrochemistry Part 2*, Plenum Press, New York 1996, s.192
- 56 Lyons, Michael E. G., *Electroactive Polymer Electrochemistry Part 1*, Plenum Press, New York 1994, s.125
- 57 Posey, F. A; Morozumi, T. *J. Electrochem. Soc.* **1966**,113,176-184
- 58 De Levie, R. *Electrochim. Acta* **1963**,8,751-780
- 59 De Levie, R. *Electrochim. Acta* **1964**,9,1231-1245
- 60 Candy, J. P.; Fouilloux, P.; Keddani, M.; Takenouti, H. *Electrochim. Acta* **1982**,27,1585-1593
- 61 Lee, S. H.; Rasaiah, J. C. *J. Phys. Chem.* **1996**,100,1420-1425
- 62 Alvaro, M.; Aprile, C.; Atienzar, P.; Garcia, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**,109,7692-7697
- 63 Landrum, H.L.; Salmon, R.T.; Hawkrigde, F.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**,99,3154-3158
- 64 Brun, A.M.; Hubig, S.M.; Rodgers, M.A.J.; Wade, W.H. *J. Phys. Chem.* **1990**,94,3869-3871
- 65 Enea, O. *Electrochimica Acta* **1985**,30,13-16
- 66 Enea, O. *Electrochimica Acta* **1986**,31,789-793
- 67 Coche, L.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1988**,245,313-319
- 68 Coche, L.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1986**,198,187-193
- 69 Snover, J.L.; Byrd, H.; Suponeva, E.P.; Vicenzi, E.; Thompson, M.E. *Chem. Mater.* **1996**,8,1490-1499
- 70 Garcia, C.G.; Iha, N.Y.M. *Int. J. Photoenergy* **2001**,3,131-151
- 71 O'Reagan, B.; Graetzel, M. *Nature* **1991**,353,737
- 72 Ceroni, P.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Balzani, V. *Prog. Polym. Sci.* **2005**,30,453
- 73 Nierengarten, J.-F.; Armaroli, N.; Accorsi, G.; Rio, Y.; Eckert, J. F. *Chem. Eur. J.* **2003**,9,36

-
- 74 Astruc, D.; Daniel, M.-C.; Ruiz, J. *Chem. Commun.* **2004**,2637
- 75 Choi, M.-S.; Aida, T.; Luo, H.; Araki, Y.; Ito, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**,42,4060
- 76 Hahn, U.; Gorka, M.; Vögtle, F.; Vicinelli, V.; Ceroni, P.; Maestri, M.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**,41,3595
- 77 Serin, J.M.; Broumische, D.W.; Fréchet, J.M.J. *Chem. Commun.* **2002**,2605
- 78 Ong, W.; Kaifer, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**,124,9358-9359
- 79 Strehlitz, B.; Gründig, B.; Schumacher, W.; Kroneck, P.M.H.; Vorlop, K.-D.; Kotte, H. *Anal. Chem.* **1996**,68,807-816
- 80 Moretto, L.M.; Ugo, P.; Zanata, M.; Guerriero, P.; Martin, C.R. *Anal. Chem.* **1998**,70,2163-2166
- 81 Wang, X.; Dzyadevych, S.V.; Chovelon, J.-M.; Renault, N.J.; Chen, L.; Xia, S.; Zhao, J. *Electrochemistry Communications* **2006**,8,201-205
- 82 Almeida, M.G.; Silveira, C.M.; Moura, J.J.G. *Biosensors and Bioelectronics* **2007**,22,2485-2492
- 83 Zen, J.-M.; Lo, C.-W. *Anal. Chem.* **1996**,68,2635-2640
- 84 Maalouf, R.; Chebib, H.; Saïkali, Y.; Vittori, O.; Sigaud, M.; Jaffrezic-Renault, N. *Biosensors and Bioelectronics* **2007**,22,2682-2688
- 85 Ghica, M.E.; Brett, C.M.A. *Analytica Chimica Acta* **2005**,532,145-151
- 86 Gamsey, S.; Suri, J.T.; Wessling, R.A.; Singaram, B. *Langmuir* **2006**,22,9067-9074
- 87 De Lacey, A.L.; Bes, M.T.; Gómez-Moreno, C.; Fernández, V.M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**,390,69-76
- 88 Hvastkovs, E.G.; Buttry, D.A. *Anal. Chem.* **2007**,79,6922-6926
- 89 Cremer M. *Z. Biol.* **1906**,46,562
- 90 Haber F. and Klemensiewicz Z. *Z. Physik. Chem.* **1909**,67,385
- 91 Shu, C.-F.; Wrighton, M.S. *J. Phys. Chem.* **1988**,92,5221-5229
- 92 Hable, C.T.; Crooks, R.M.; Wrighton, M.S. *J. Phys. Chem.* **1989**,93,1190-1192
- 93 Mortimer, R.J.; Dyer, A.L.; Reynolds, J.R. *Displays* **2006**,27,2-18
- 94 Vlachopoulos, N.; Nissfolk, J.; Möller, M.; Briançon, A.; Corr, D.; Grave, C.; Leyland, N.; Mesmer, R.; Pichot, F.; Ryan, M.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Electrochimica Acta* **2008**,53,4065-4071
- 95 P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995
- 96 Mortimer, R.J.; Dyer, A.L.; Reynolds, J.R. *Displays* **2006**,27,2
- 97 Rosseinsky, D.R.; Mortimer, R.J. *Adv. Mater.* **2001**,13,783
- 98 Somani, P.R.; Radhakrishnan, S. *Mater. Chem. Phys.* **2002**,77,117
- 99 Jasinski, R.J. *J. Electrochem. Soc.* **1978**,125,1619-1623
- 100 Bewick, A.; Lowe, A.C.; Wederell, C.W. *Electrochimica Acta* **1983**,28,1899-1902
- 101 Akahoshi, H.; Toshima, S.; Itaya, K. *J. Phys. Chem.* **1981**,85,818-822
- 102 Saika, T.; Iyoda, T.; Shimidzu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**,66,2054-2060
- 103 DeLongchamp, D.M.; Kastantin, M.; Hammond, P.T. *Chem. Mater.* **2003**,15,1575-1586
- 104 Sharma, G.D.; Sangodkar, S.G.; Roy, M.S. *J. Material Science: Materials in Electronics* **1997**,8,47-55
- 105 Ryu, J.-H.; Lee, J.-H.; Han, S.-J.; Suh, K.-D. *Colloids and Surfaces A* **2008**,315,31-37
- 106 Volke, J.; Skála, V. *J. Electroanal. Chem.* **1972**,36,383-388
- 107 Barna, G.G. *J. Electrochem. Soc.* **1980**,127,1317
- 108 Webber, A.; Osteryoung, J. *J. Electrochem. Soc.* **1982**,129,2731-2734
- 109 Kramer, D.N.; Guilbault, G.G.; Miller, F.M. *J. Org. Chem.* **1967**,32,1163-1165

-
- 110 Giner, I.; Pera, G.; Lafuente, C.; Lopez, M.C.; Cea, P. *J. Colloid and Interface science* **2007**,*315*,588-596
- 111 Sagara, T.; Tsuruta, H.; Nakashima, N. *J. Electroanal. Chem.* **2001**,*500*,255-263
- 112 Komura, T.; Yamaguchi, T.; Furuta, K.; Sirono, K. *J. Electroanal. Chem.* **2002**,*534*,123-130