

Badanie procesu elektrochemicznej redukcji Tc(VII) w układach opartych na kationie choliny

mgr **Damian Połomski**

opiekun naukowy: dr hab. Maciej Chotkowski (Uniwersytet Warszawski)
prof. Kenneth Czerwinski (University of Nevada)

Szkoła Letnia RadFarm
20 - 21 maja 2022



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

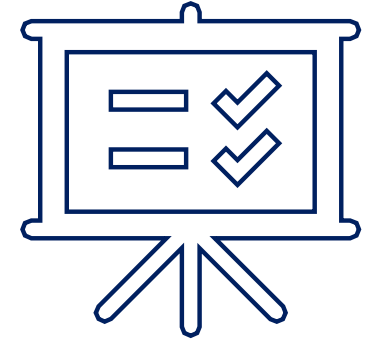


**Rzeczpospolita
Polska**

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



PLAN WYSTĄPIENIA



- Technet (Tc)
- Mieszanki głęboko eutektyczne (z *ang.* *deep eutectic solvents, DES*)
- Uzyskane wyniki
- Podsumowanie
- Osiągnięcia
- Literatura

Technet

ΤΕΧΝΗΤΟΣ *technetos* – sztuczny

1																		18																	
1 H Wodór 1,01																	2 He Hel 4,00																		
3 Li Lit 6,94	4 Be Beryl 9,01											5 B Bor 10,81	6 C Węgiel 12,01	7 N Azot 14,01	8 O Tlen 16,00	9 F Fluor 19,00	10 Ne Neon 20,18																		
11 Na Sód 23,00	12 Mg Magnez 24,31											13 Al Glin 26,98	14 Si Krzem 28,08	15 P Fosfor 30,97	16 S Siarka 32,07	17 Cl Chlor 35,45	18 Ar Argon 39,95																		
19 K Potas 39,10	20 Ca Wapń 40,08	21 Sc Skand 44,96	22 Ti Tytan 47,88	23 V Wanad 50,94	24 Cr Chrom 52,00	25 Mn Mangan 54,94	26 Fe Żelazo 55,85	27 Co Kobalt 58,93	28 Ni Nikiel 58,69	29 Cu Miedź 63,55	30 Zn Cynk 65,39	31 Ga Gal 69,72	32 Ge German 72,61	33 As Arsen 74,92	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,90	36 Kr Krypton 83,80																		
37 Rb Rubid 85,47	38 Sr Stront 87,62	39 Y Itr 88,91	40 Zr Cyrkon 91,22	41 Nb Niob 92,91	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technet 97,91	44 Ru Ruten 101,07	45 Rh Rod 102,91	46 Pd Pallad 106,42	47 Ag Srebro 107,87	48 Cd Kadm 112,41	49 In Ind 114,82	50 Sn Cyna 118,71	51 Sb Antymon 121,76	52 Te Tellur 127,60	53 I Jod 126,90	54 Xe Ksenon 131,29																		
55 Cs Cez 132,91	56 Ba Bar 137,33	57 La Lantan 138,91	72 Hf Hafn 178,49	73 Ta Tantal 180,95	74 W Wolfram 183,84	75 Re Ren 186,21	76 Os Osm 190,23	77 Ir Iryd 192,22	78 Pt Platyna 195,08	79 Au Złoto 196,97	80 Hg Rtęć 200,59	81 Tl Tal 204,38	82 Pb Ołów 207,20	83 Bi Bizmut 208,98	84 Po Polon 208,98	85 At Astat 209,99	86 Rn Radon 222,02																		
87 Fr Frans 223,02	88 Ra Rad 226,03	89 Ac Aktyn 227,03	104 Rf Ruterford 261,11	105 Db Dubn 263,11	106 Sg Seaborg 265,12	107 Bh Bohr 264,10	108 Hs Has 269,10	109 Mt Meitner 268,10	110 Ds Darmstadt 281,10	111 Rg Roentgen 280	112 Cn Kopernik 285	113 Uut Ununtri 284	114 Fl Flerow 289	115 Uup Ununpent 289	116 Lv Liwermor 293	117 Uus Ununsept 294	118 Uuo Ununokt 294																		
LANTANOWCE			58 Ce Cer 140,12	59 Pr Prazeodym 140,91	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promet 144,91	62 Sm Samar 150,36	63 Eu Europ 151,96	64 Gd Gadolin 157,25	65 Tb Terb 158,93	66 Dy Dysproz 162,50	67 Ho Holm 164,93	68 Er Erb 167,26	69 Tm Tul 168,93	70 Yb Iterb 173,04	71 Lu Lutet 174,97																			
AKTYNOWCE			90 Th Tor 232,04	91 Pa Protaktyn 231,04	92 U Uran 238,03	93 Np Neptun 237,05	94 Pu Pluton 244,06	95 Am Ameryk 243,06	96 Cm Kiur 247,07	97 Bk Berkel 247,07	98 Cf Kaliforn 251,08	99 Es Einstein 252,09	100 Fm Ferm 257,10	101 Md Mendelew 258,10	102 No Nobel 259,10	103 Lr Lawrans 262,11																			

43

Tc

Technet

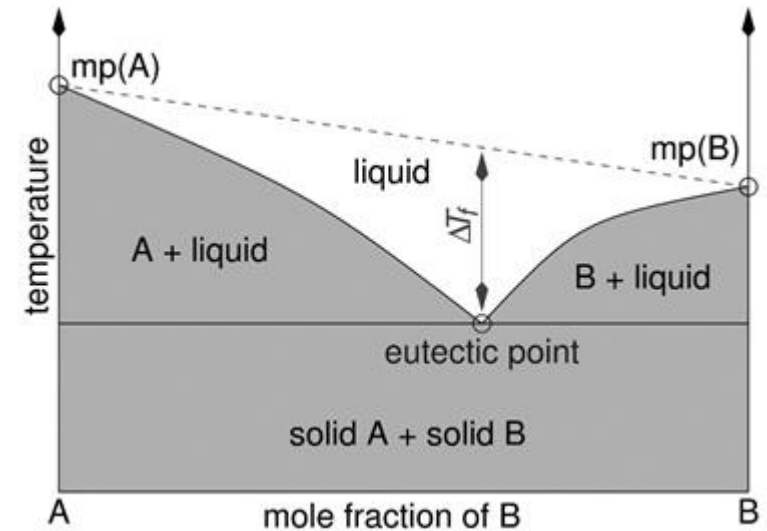
97,907

Stopnie utleniania Tc w kompleksach: od -1 do +7.

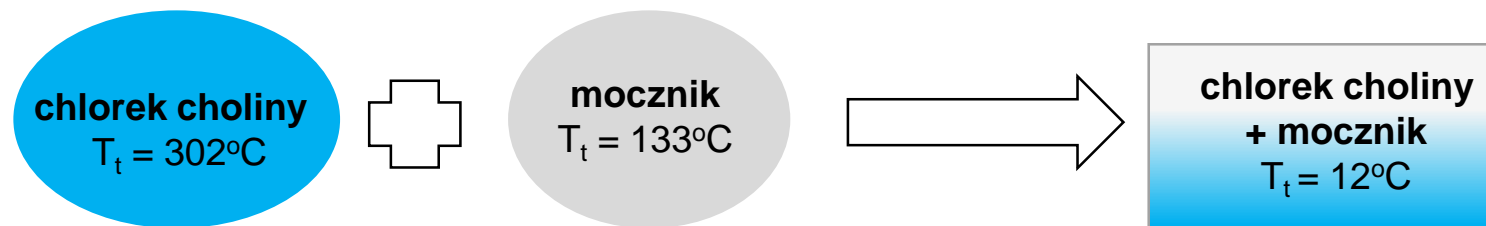
Mieszanki głęboko eutektyczne (DES)

Deep Eutectic Solvents (DES)

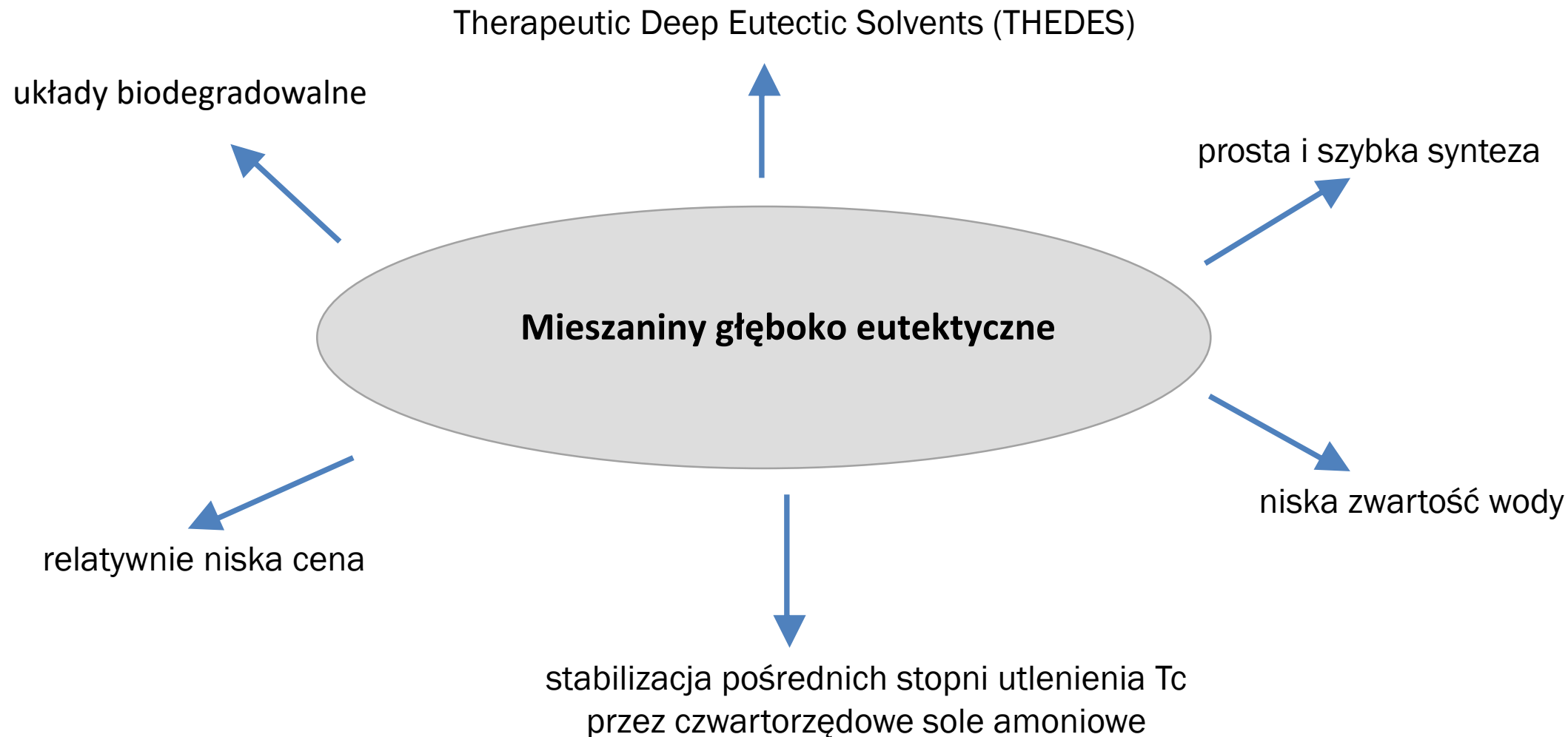
- mieszaniny głęboko eutektyczne;
- zbliżone cechy do konwencjonalnych cieczy jonowych;
- temperatura topnienia T_t DES jest niższa od T_t poszczególnych składników



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie punktu eutektycznego dla dwuskładnikowej mieszaniny [2].



Mieszaniny głęboko eutektyczne (DES)

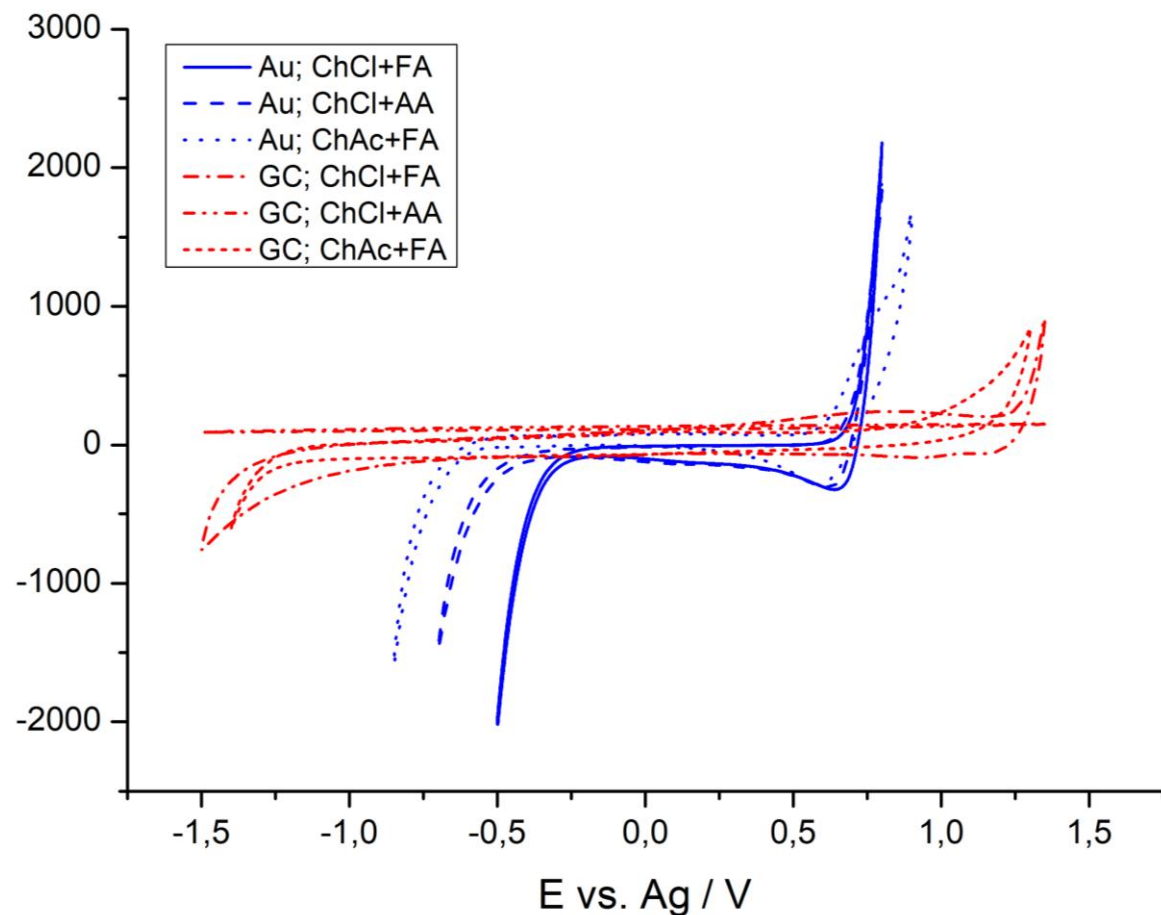


Otrzymane mieszaniny głęboko eutektyczne (DES)

Skrót	Sól amoniowa	Donor wiązań wodorowych	Stosunek molowy	ν (cSt)	ρ (g·cm ⁻³)	κ (mS·cm ⁻¹)	w_{H_2O} (wt%)
				25°C	25°C	25°C	25°C
ChAc + U	octan choliny (ChAc)	mocznik (U)	1:2	1228,50	1,176	0,24	0,98
ChAc + FA		kw. mrówkowy (FA)	1:2	19,18	1,119	9,93	1,98
ChAc + AA		kw. octowy (AA)	1:2	51,03	1,084	3,28	1,09
ChAc + OxA		kw. szczawiowy (bezwod.) (OxA)	1:2	1130,03	1,296	0,48	3,83
ChAc + MA		kw. malonowy (MA)	1:2	375,23	1,257	0,43	2,32
ChAc + CA		kw. cytrynowy (uwod.) (CA)	2:1	2192,13	1,211	0,19	4,43
ChCl + FA	chlorek choliny (ChCl)	kw. mrówkowy (FA)	1:2	21,13	1,155	14,60	3,40
ChCl + AA		kw. octowy (AA)	1:2	44,53	1,104	4,55	1,55
ChCl + MA		kw. malonowy (MA)	1:2	711,43	1,257	0,43	2,32

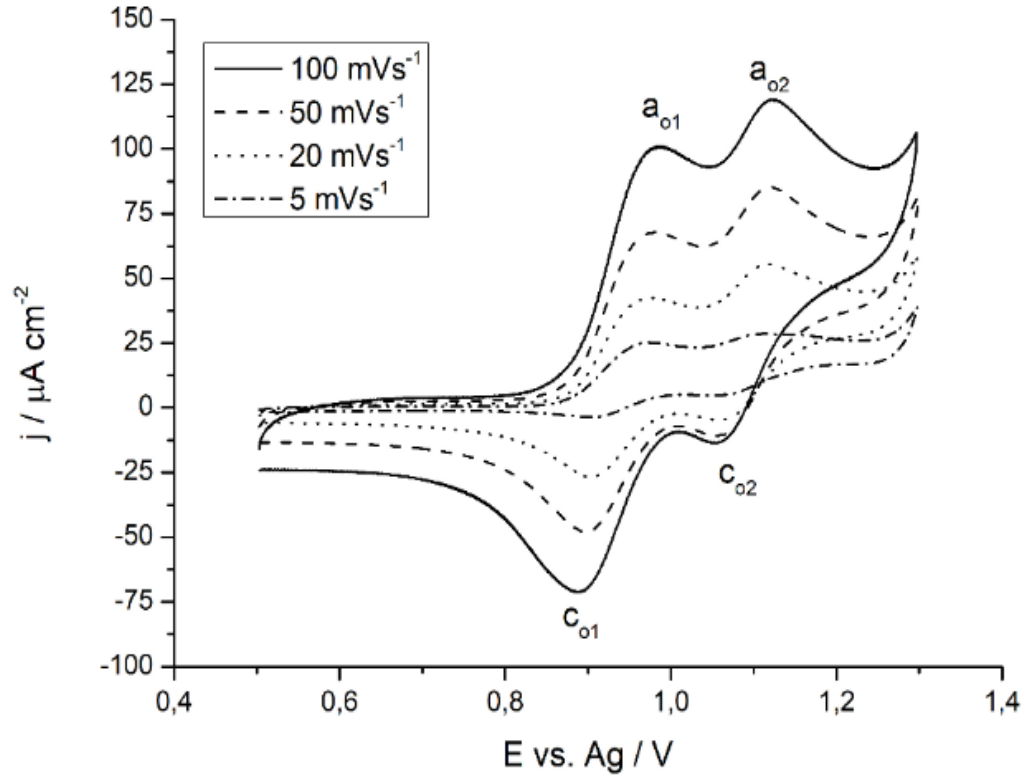
- D. Połomski, P. Garbacz, K. Czerwinski, M. Chotkowski, *Synthesis and physicochemical properties of the mixtures based on choline acetate or choline chloride*, Journal of Molecular Liquids, 2021, 327, 114820. (IF=5,065)

Właściwości elektrochemiczne DES

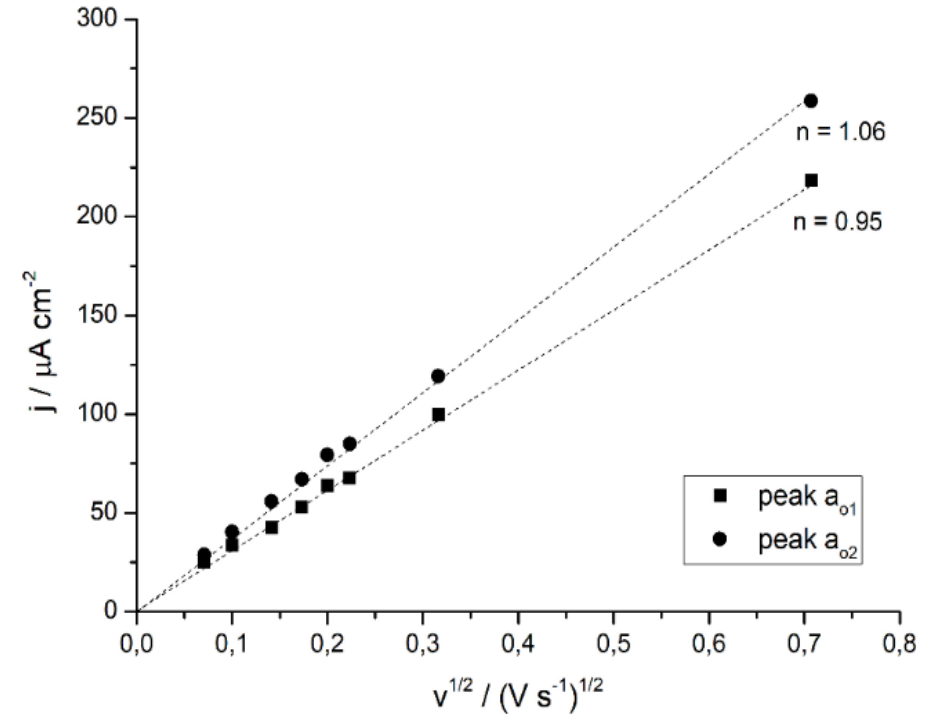


DES	Potencjał elektrody pseudo-referencyjnej (Ag) vs SCE / mV	
	25°C	70°C
ChCl + FA	-235	-265
ChCl + AA	-178	-250
ChAc + FA	-76	-159

Rys. 2. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane na elektrodach Au i GC dla ChCl+FA, ChCl+AA, ChAc+FA, $v = 50 \text{ mV/s}$, temp. 25°C.

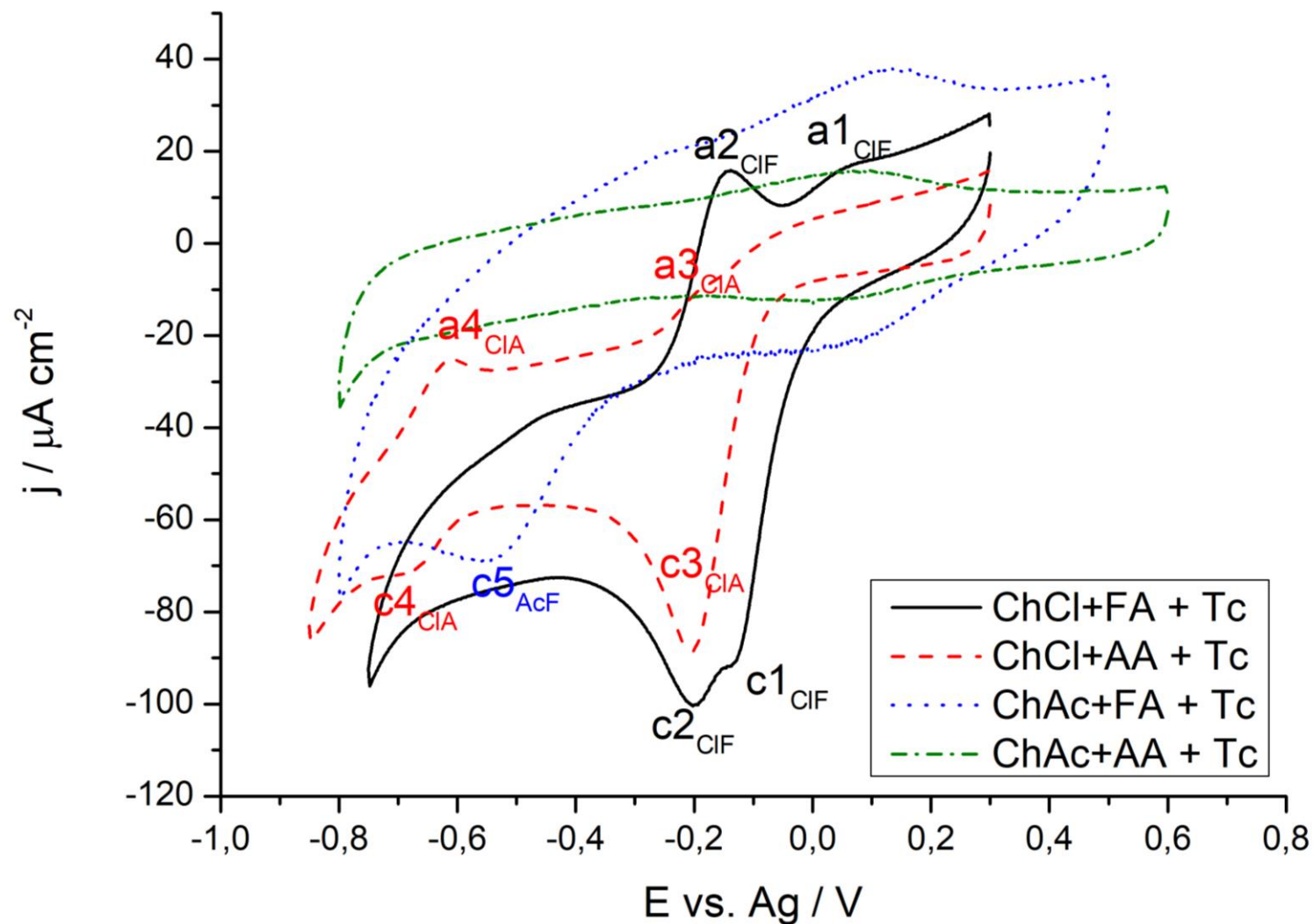


Rys. 3. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane dla różnych szybkości polaryzacji na elektrodzie GC w ChCl+AA z dodatkiem 3 mM o-tolidyny, temp. 25°C.



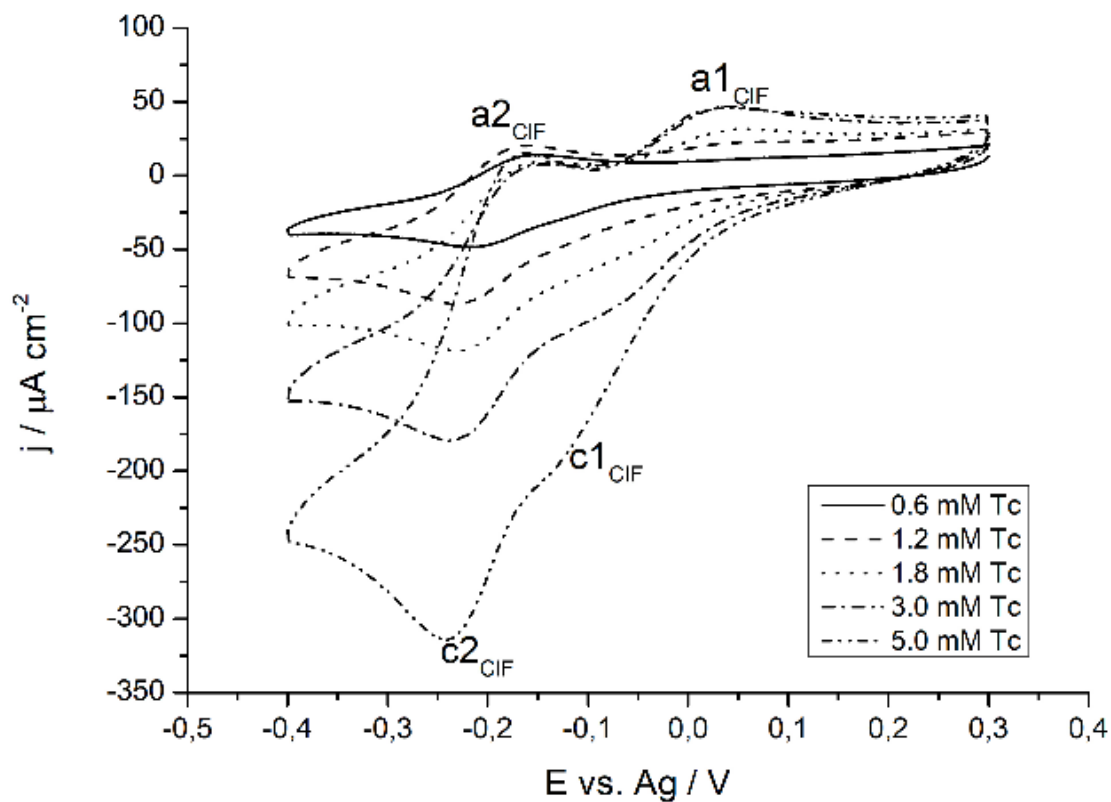
Rys. 4. Prąd piku w funkcji pierwiastka kwadratowego szybkości polaryzacji zarejestrowany w ChCl+AA z dodatkiem 3 mM o-tolidyny.

Zastosowanie DES w elektrochemicznej redukcji Tc

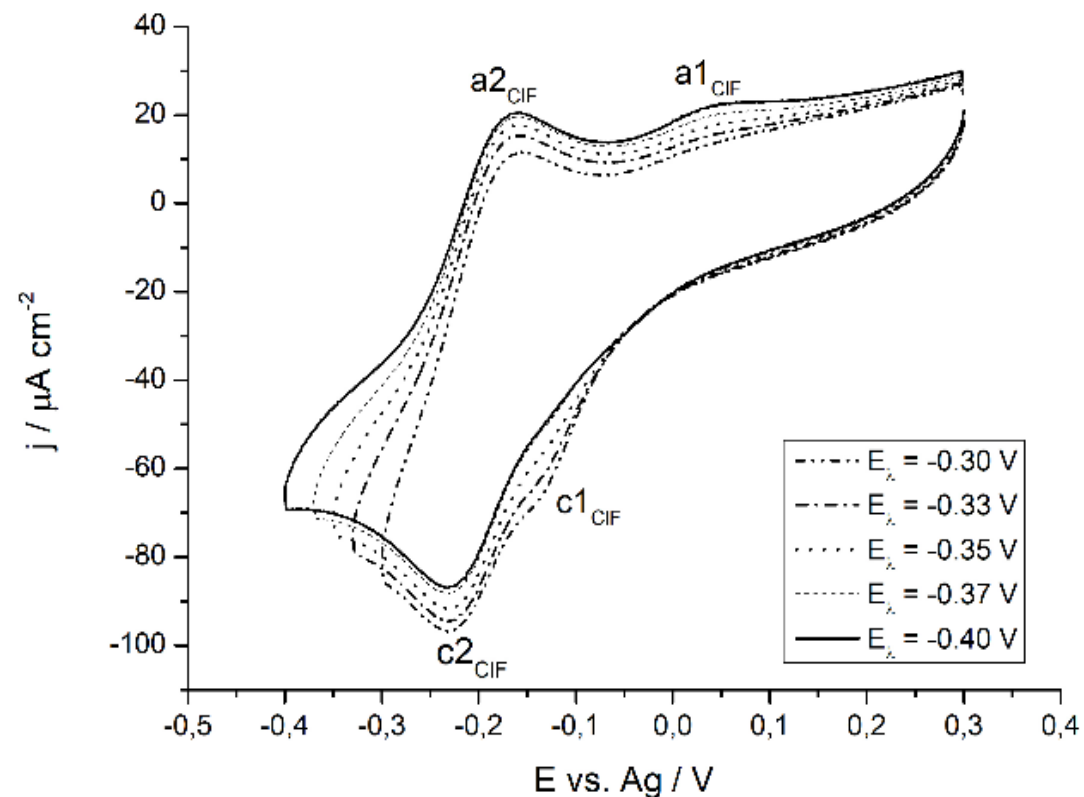


Rys. 5. Krzywe voltamperometryczne dla ChCl+FA, ChCl+AA, ChAc+FA, ChAc+AA zawierające Tc, $v = 50 \text{ mV/s}$, temp. 25°C .

chlorek choliny + kwas mrówkowy + Tc

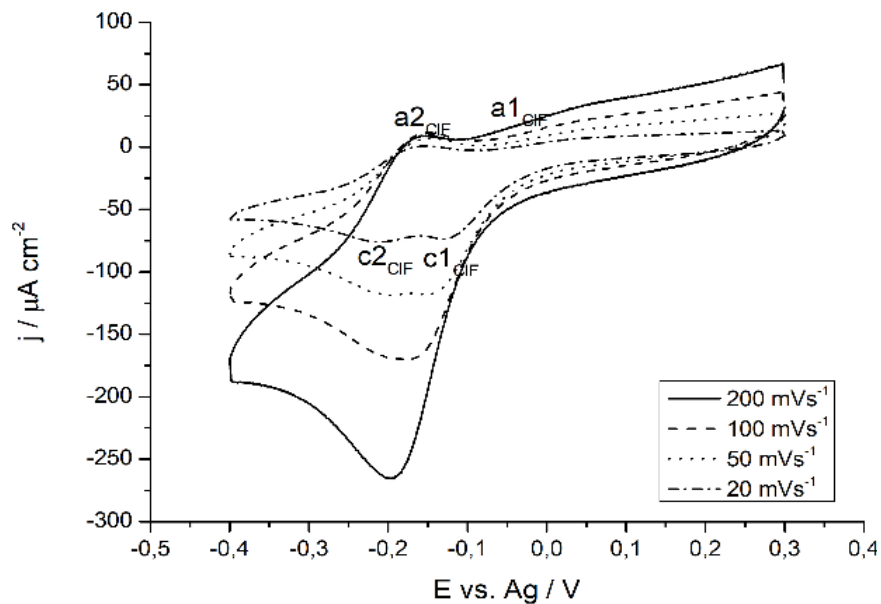


Rys. 6. Krzywe woltamperometryczne dla ChCl+FA oraz różnych stężeń Tc, temp. 25°C, $v=50 \text{ mV/s}$.

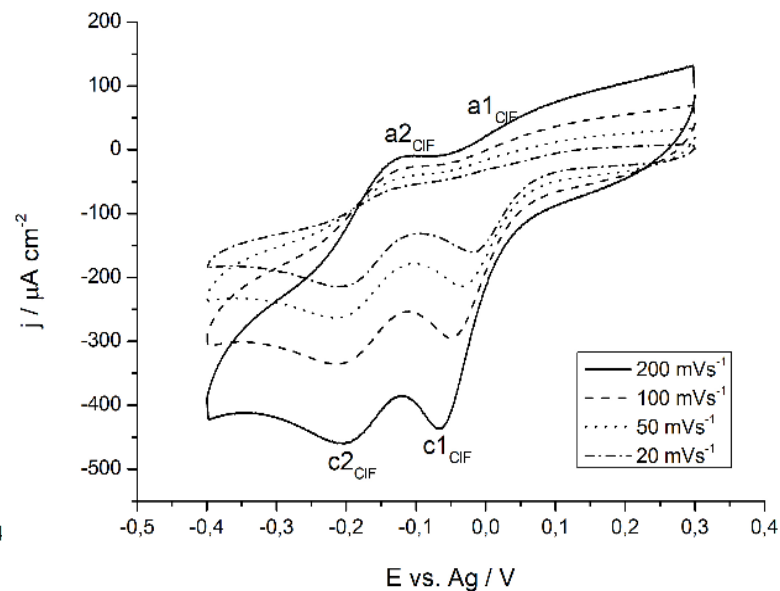


Rys. 7. Krzywe woltamperometryczne dla ChCl+FA + 1,2 mM Tc przy różnych potencjałach zawracania, temp. 25°C, $v=50 \text{ mV/s}$.

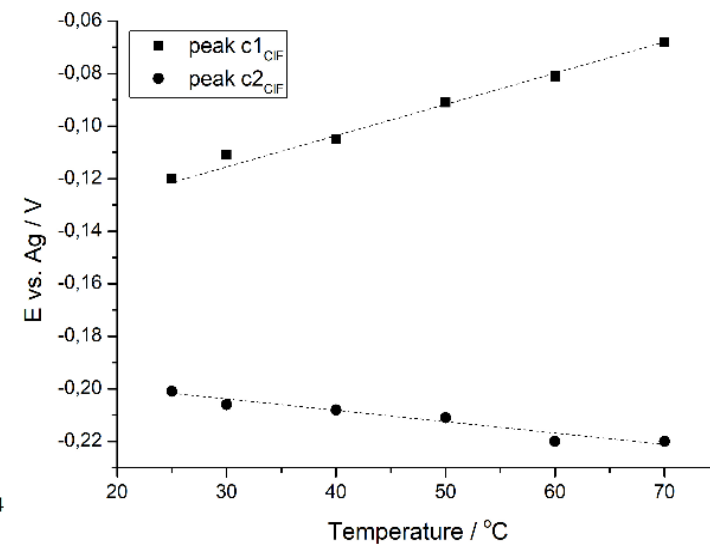
chlorek choliny + kwas mrówkowy + Tc



Rys. 8. Krzywe voltamperometryczne dla ChCl+FA + 1,2 mM Tc, różne szybkości polaryzacji, temp. 25°C, $v=50$ mV/s.

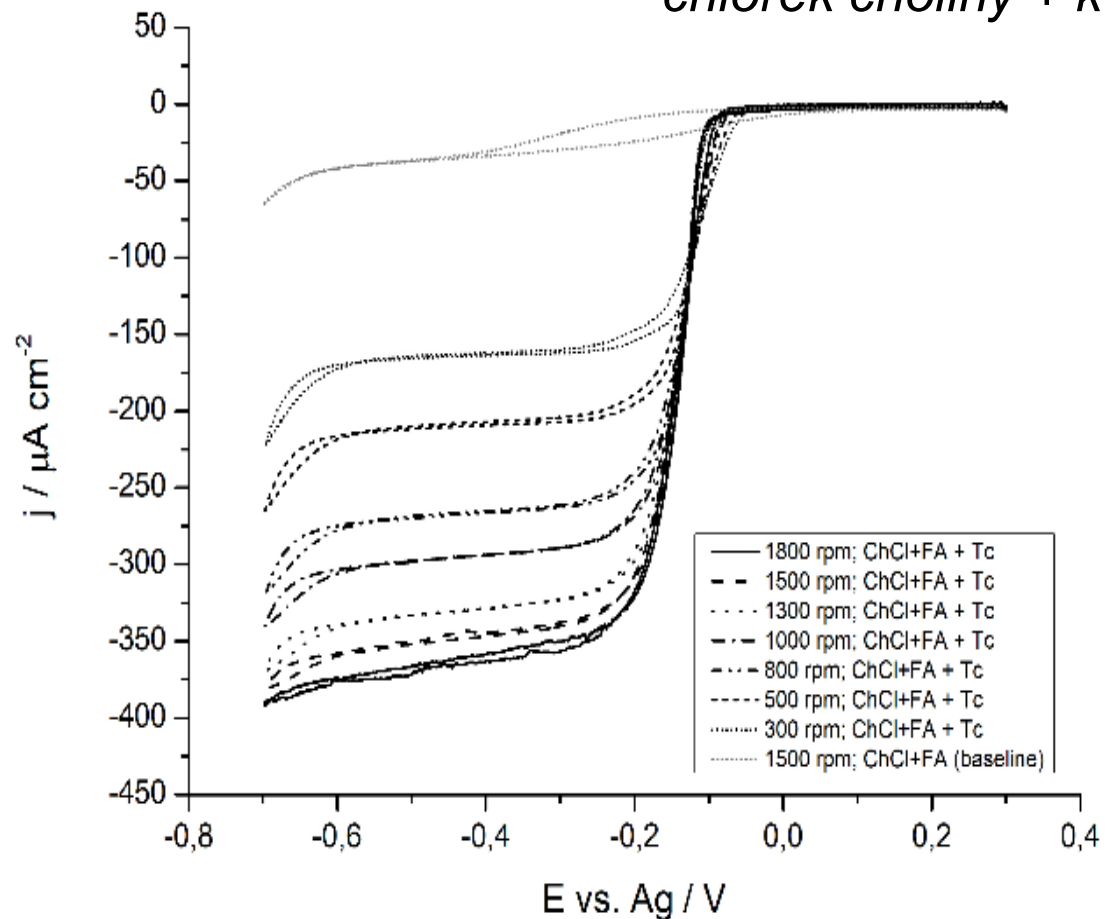


Rys. 9. Krzywe voltamperometryczne dla ChCl+FA + 1,2 mM Tc, różne szybkości polaryzacji, temp. 70°C, $v=50$ mV/s.

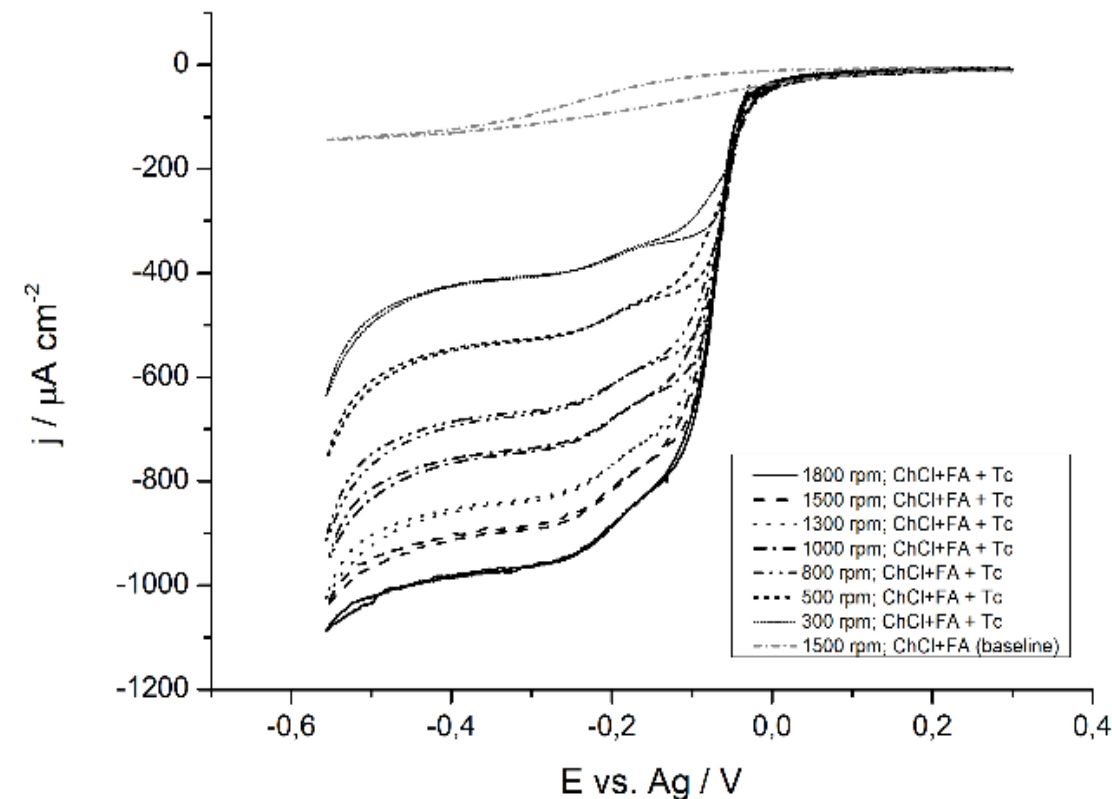


Rys. 10. Wpływ temperatury na potencjał piku w układzie ChCl+FA + 1,2 mM Tc, $v=50$ mV/s.

chlorek choliny + kwas mrówkowy + Tc



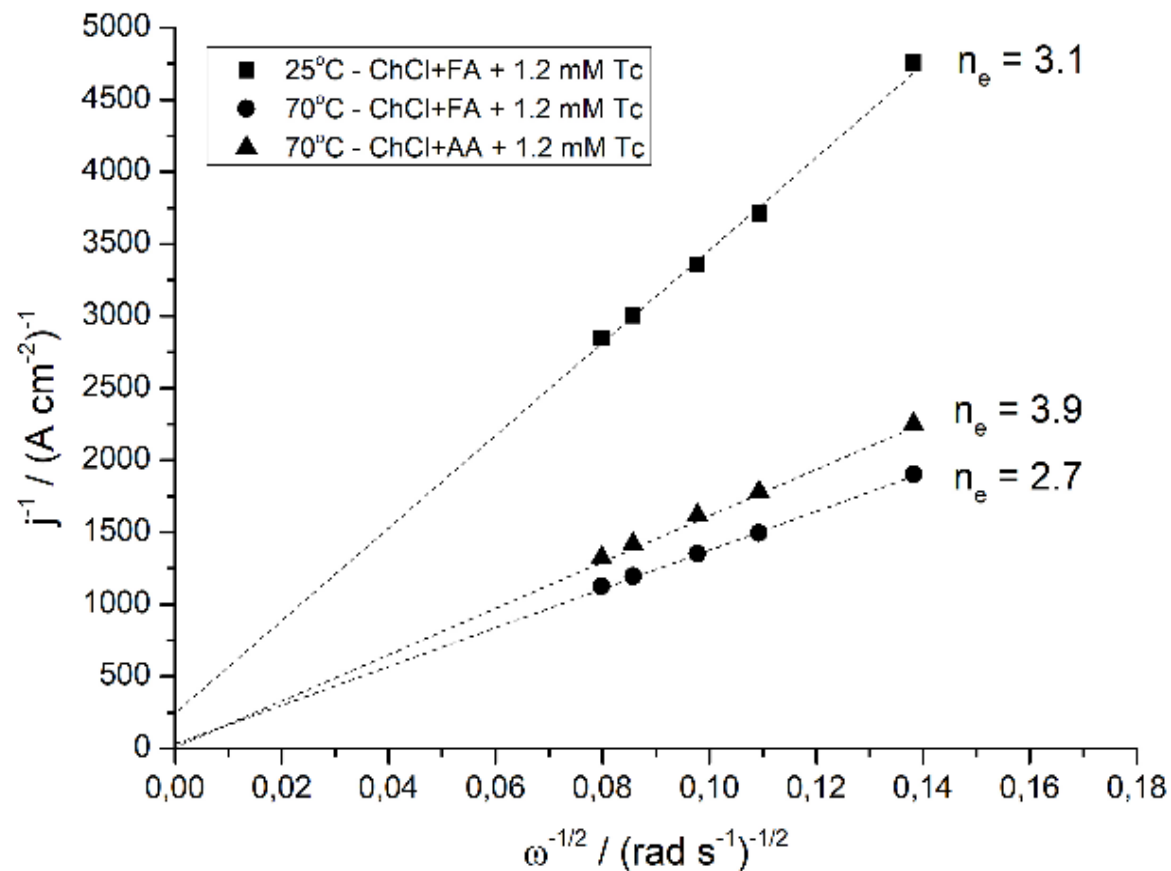
Rys. 11. Krzywe voltamperometryczne dla ChCl+FA + 1,2 mM Tc zarejestrowane na wirującej elektrodzie dyskowej (RDE) z węgla szklanego (GC) przy różnych szybkościach wirowania, temp. 25°C, $v=250 \text{ mV/min}$.



Rys. 12. Krzywe voltamperometryczne dla ChCl+FA + 1,2 mM Tc zarejestrowane na wirującej elektrodzie dyskowej (RDE) z węgla szklanego (GC) przy różnych szybkościach wirowania, temp. 70°C, $v=250 \text{ mV/min}$.

Równanie Kouteckiego-Levicha

$$j^{-1} = \left(\frac{1}{0.620 \times n \times F \times D^{\frac{2}{3}} \times u^{-\frac{1}{6}} \times C} \right) \times \omega^{-1} + j_k^{-1}$$

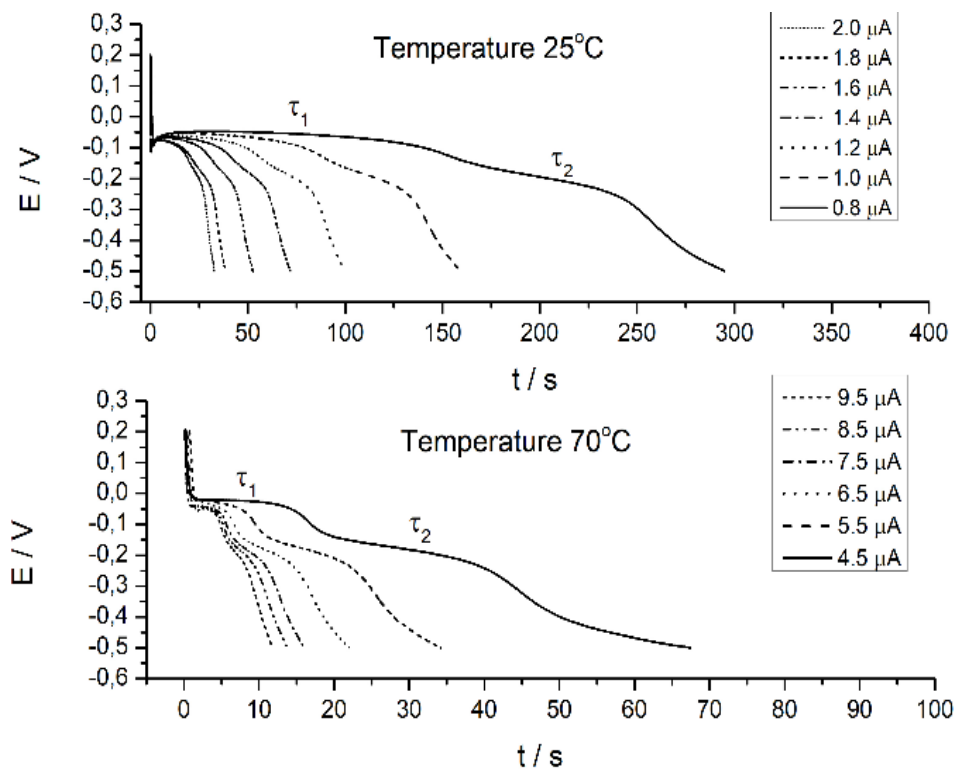


Rys. 13. Równanie Koutecky-Levich dla prądu granicznego. Mieszanina ChCl+FA oraz ChCl+AA z dodatkiem 1,2 mM Tc, $v = 250$ mV/min.

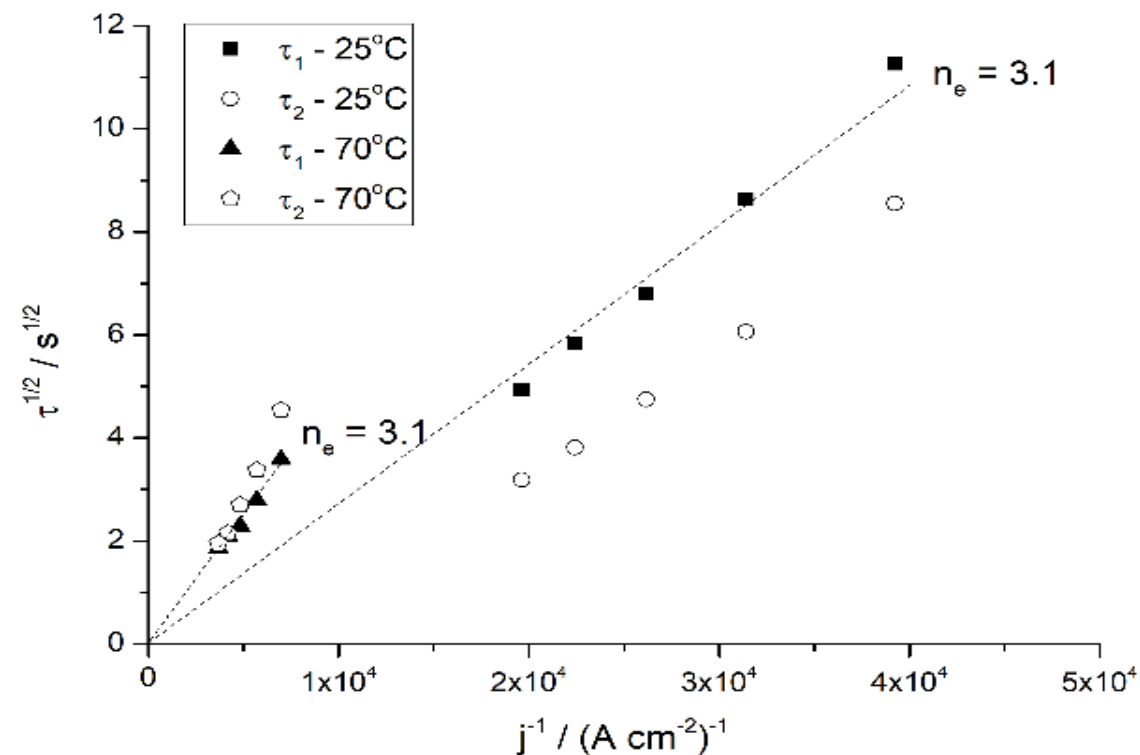
chlerek choliny + kwas mrówkowy + Tc

Równanie Sanda

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} \times n \times F \times D^{1/2} \times C}{2j}$$

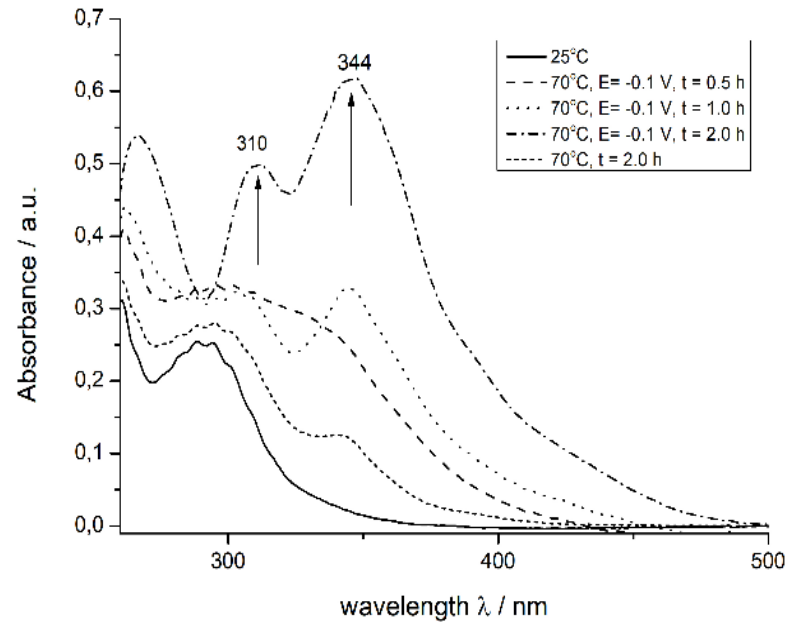


Rys. 14. Krzywe chronopotencjometryczne zarejestrowane w ChCl+FA + 1,2 mM Tc na elektrodzie GC dla różnych prądów, temp. 25°C i 70°C.



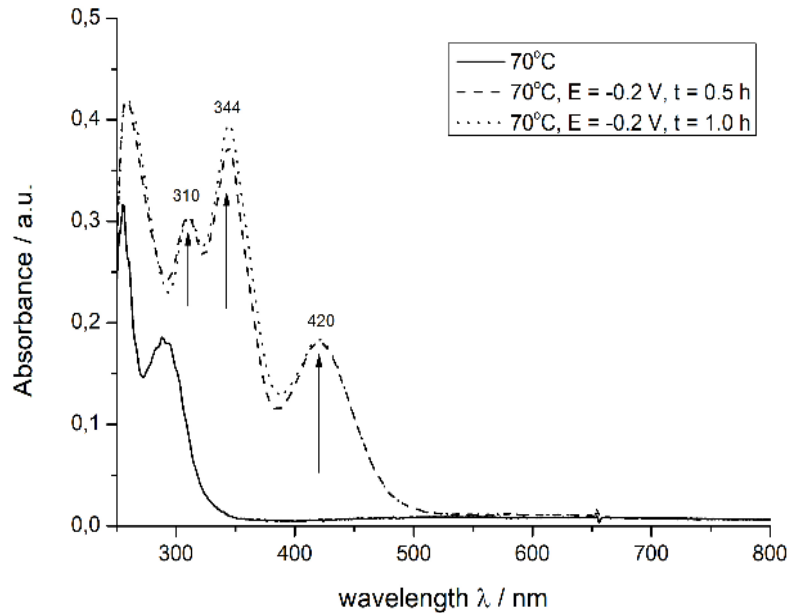
Rys. 15. Zależność czasu przejścia (τ) od odwrotności gęstości prądu (j^{-1}) dla chronopotencjometrycznej redukcji 1,2 mM Tc w ChCl+FA w różnych temperaturach.

chlerek choliny + kwas mrówkowy + Tc



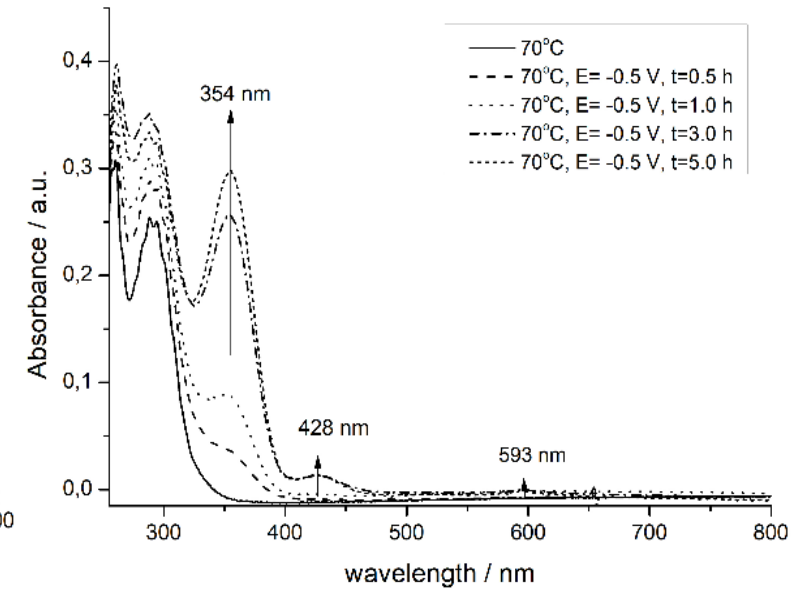
Rys. 16. Widma UV-Vis zarejestrowane po chronoamperometrycznej redukcji 0,7 mM Tc w **ChCl+FA** na złotej elektrodzie, E = -0,1 V, temp. 70°C, OPL – 0,1 cm.

chlerek choliny + kwas octowy + Tc



Rys. 17. Widma UV-Vis zarejestrowane po chronoamperometrycznej redukcji 0,7 mM Tc w **ChCl+AA** na złotej elektrodzie, E = -0,2 V, temp. 70°C, OPL – 0,1 cm.

octan choliny + kwas mrówkowy + Tc



Rys. 18. Widma UV-Vis zarejestrowane po chronoamperometrycznej redukcji 0,7 mM Tc w **ChAc+FA** na złotej elektrodzie, E = -0,5 V, temp. 70°C, OPL – 0,1 cm.

Podsumowanie

- Badania chronowoltamperometryczne (CV), chronopotencjometryczne (CP), chronoamperometryczne (CA), spektroskopowe (UV-Vis) wykazały redukcję Tc(VII) do pośrednich stanów utleniania.
- Redukcja Tc w ChCl+FA przebiega z wyodrębnionymi dwoma etapami, według następującego schematu:
$$\text{Tc(VII)} \rightarrow \text{Tc(V)} \rightarrow \text{Tc(IV)}$$
- Podczas omawianego procesu możliwe jest tworzenie struktur polimerowych, w których technet występuje na IV stopniu utlenienia.
- Badania spektrofotometryczne wykazały, że po procesie chronoamperometrycznej redukcji Tc w mieszaninie ChCl+FA generowane są formy technetowe w zakresie długości fali 310 nm oraz 344 nm, w mieszaninie ChCl+AA – 310 nm, 344 nm oraz 420 nm, natomiast w mieszaninie ChAc+FA – 354 nm, 428 nm oraz 593 nm.
- W przeciwieństwie do roztworów wodnych, obserwuje się stabilizację jonowych form Tc na pośrednich stopniach utlenienia w proponowanych układach.

Osiągnięcia

Publikacje

- **D. Połomski**, P. Garbacz, K. Czerwinski, M. Chotkowski, *Synthesis and physicochemical properties of the mixtures based on choline acetate or choline chloride*, Journal of Molecular Liquids, 2021, 327, 114820. (IF=5,065)
- M. Chotkowski, **D. Połomski**, K. Czerwinski, *Potential Application of Ionic Liquids for Electrodeposition of the Material Targets for Production of Diagnostic Radioisotopes*. Materials 2020, 13, 5069. (IF=3,057)
- M. Chotkowski, **D. Połomski**, *Electrochemistry and spectroelectrochemistry of perrhenates in sulfuric acid solutions*, Journal of Electroanalytical Chemistry 2021, 880, 114880. (IF=3,807)

Patent

- **D. Połomski**, M. Chotkowski, Mieszanina jonowa zawierająca kationy choliny oraz zastosowanie tej mieszaniny jako medium w procesach elektrochemicznych.

Literatura

- [1] http://new1.ncbj.gov.pl/sites/default/files/field/image/2015-02-04-generator-technetu_1024.jpg
- [2] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11060–11082.
- [3] S. Truffercaron, E. Ianoz, P. Lerch, Study of Reduction of TcO₄⁻ in 6 M HBr, *Inorganica Chimica Acta*, 149 (1988) 119-123.
- [4] S. Truffercaron, E. Ianoz, P. Lerch, Study of Reduction of TcO₄⁻ in 6 M HBr, *Inorganica Chimica Acta*, 149 (1988) 119-123.
- [5] Caron S., Ianovici E., Lerch P., Kinetic Study of Reduction of [Tc(V)OBr]₂⁻ in Concentrated HBr, *Inorganica Chimica Acta*, 109 (1985) 209-215.
- [6] Busey R.H., Chemistry of Technetium in Hydrochloric Acid Solutions, in Chemistry Division Annual Progress Report for Period Ending June 20, 1959, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-2782, (1959) 13-14.
- [7] Połomski D., Garbacz P., Czerwinski K., Chotkowski M., Synthesis and physicochemical properties of the mixtures based on choline acetate or choline chloride, *Journal of Molecular Liquids* 327 (2021) 114820.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

