

# BADANIE PROCESU ELEKTROCHEMICZNEJ REDUKCJI TC(VII) W UKŁADACH OPARTYCH NA KATIONIE CHOLINY

**mgr Damian Połomski**

opieka naukowa: dr hab. Maciej Chotkowski (*Uniwersytet Warszawski*)

prof. Kenneth Czerwinski (*University of Nevada*)

Seminarium Sprawozdawcze RadFarm  
21 stycznia 2022



Fundusze  
Europejskie  
Wiedza Edukacja Rozwój



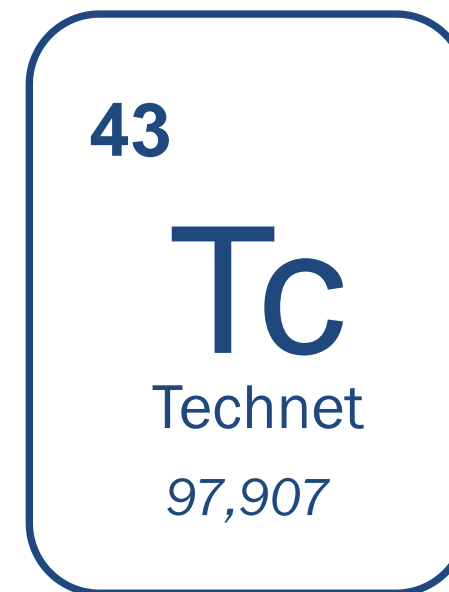
Rzeczpospolita  
Polska

Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny



# Wstęp

Technet-99m jest jednym z najczęściej stosowanych radioizotopów w diagnostyce medycznej. Otrzymanie odpowiednich radiofarmaceutyków zawierających ten radionuklid wymaga stworzenia kompleksów w których Tc występuje na pośrednich stopniach utlenienia (m.in. +III, +V). Obecnie Tc(VII) redukuje się chemicznie za pomocą toksycznego chlorku cyny(II), jednakże wciąż poszukuje się alternatywnych metod wytwarzania preparatów technetowych.

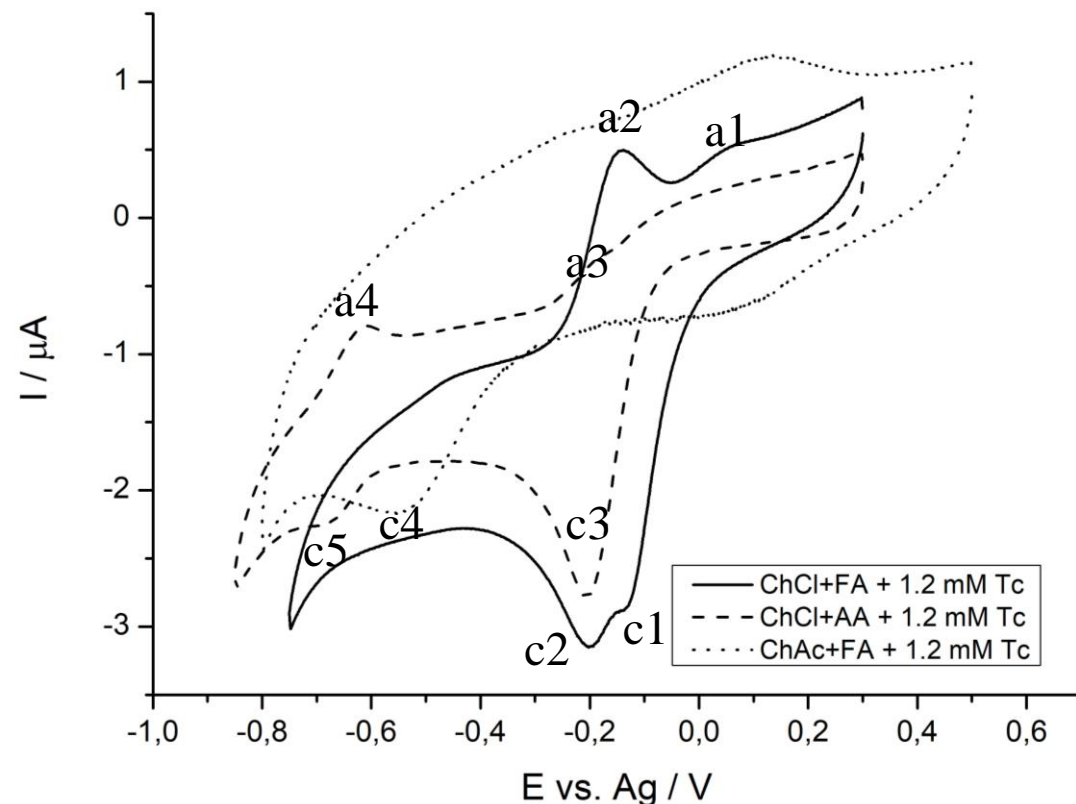


## Cel badań

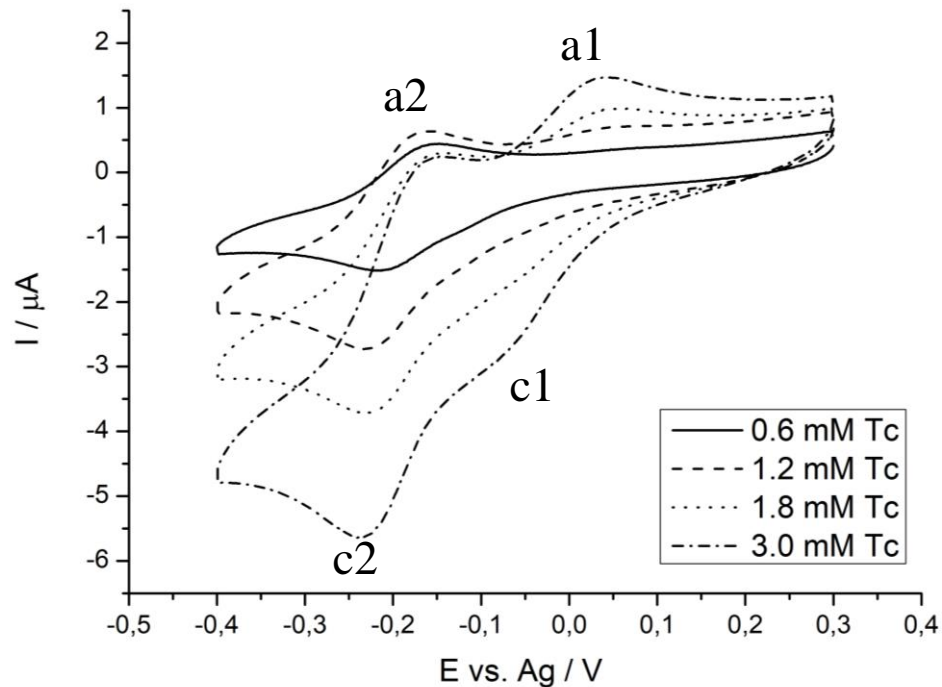
Przedmiotem badań był proces elektroredukcji jonów technetianowych(VII) w nowo otrzymanych biodegradowalnych mieszaninach opartych na kationach choliny [1]. Zastosowanie wyżej wymienionych układów jako elektrolitów jest bardzo korzystne ze względu na fakt, że w przeciwieństwie do roztworów wodnych, obserwuje się stabilizację jonowych form Tc na pośrednich stopniach utlenienia: Tc(V), Tc(IV).

# Wyniki

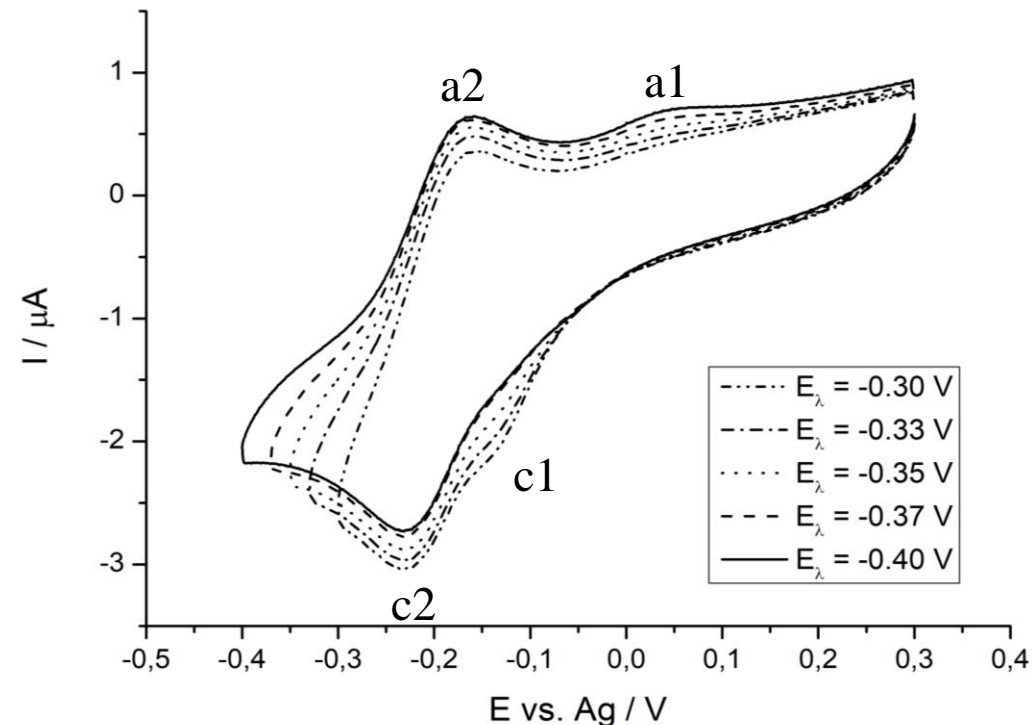
- Dotychczas badano m.in. proces elektrochemicznej redukcji  $^{99}\text{TcO}_4^-$  w mieszaninach opartych na chlorku choliny (ChCl), octanie choliny (ChAc), kwasie mrówkowym (FA) oraz kwasie octowym (AA) w zakresie temp. 25°C - 70°C.
- Na rysunku (Rys.1) przedstawiono krzywe woltamperometryczne zarejestrowane na elektrodzie z węgla szklanego (GC) w temp. 25°C dla ChCl+FA+1,2mM Tc, ChCl+AA+1,2 mM Tc oraz ChAc+FA+1,2 mM Tc. Wyniki wskazują, że proces elektrochemicznej redukcji Tc(VII) w ChCl+FA przebiega w dwóch etapach. Pierwszy pik redukcji (C1) obserwowany jest przy potencjale ok. -0,12 V, natomiast drugi pik redukcji (C2) przy potencjale ok. -0,2 V. Pik C1 związany jest z redukcją  $\text{TcO}_4^-$  do Tc(V), natomiast pik C2 świadczy o redukcji Tc(V) do Tc(IV). Pik a1 powstaje w wyniku utleniania polimerowych form Tc do Tc(VII). W mieszaninie ChCl+AA, w obszarze katodowym, obserwowane są dwa piki redukcji Tc(VII), pierwszy (C3) przy potencjale ok. -0,2V, drugi (C5) przy potencjale ok. -0,65V. Octany obecne w mieszaninie ChAc+FA ograniczają dostęp jonów technetu do powierzchni elektrody.



**Rys. 1.** Krzywe woltamperometryczne dla ChCl+FA+1,2mM Tc, ChCl+AA+1,2mM Tc oraz ChCac+FA+1,2mM Tc w temp. 25°C,  $v=50$  mV/s.

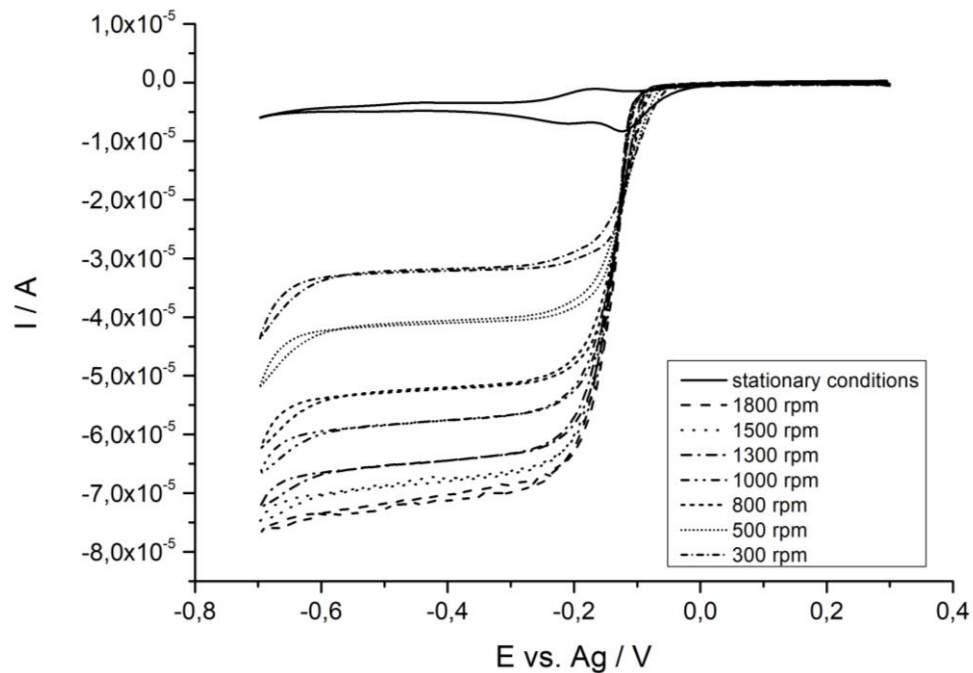


**Rys. 2.** Krzywe woltamperometryczne dla ChCl+FA oraz różnych stężeń Tc, w temp. 25°C,  $v=50 \text{ mV/s}$ .

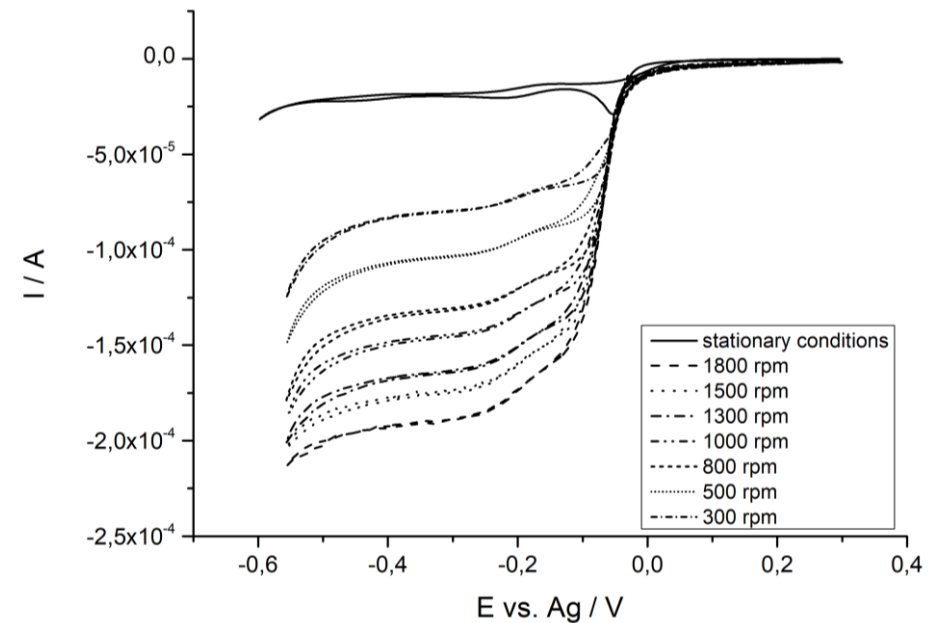


**Rys. 3.** Krzywe woltamperometryczne dla ChCl+FA+1,2 mM Tc przy różnych potencjałach zawracania, temp. 25°C,  $v=50 \text{ mV/s}$ .

- Analizując krzywe woltamperometryczne przedstawione na rysunkach (Rys.2-3) zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia Tc w mieszaninie ChCl+FA (Rys.2) oraz ze zmniejszaniem potencjału zawracania (Rys.3) następuje tworzenie się polimerowych form technetu (pik a1) w badanym układzie.

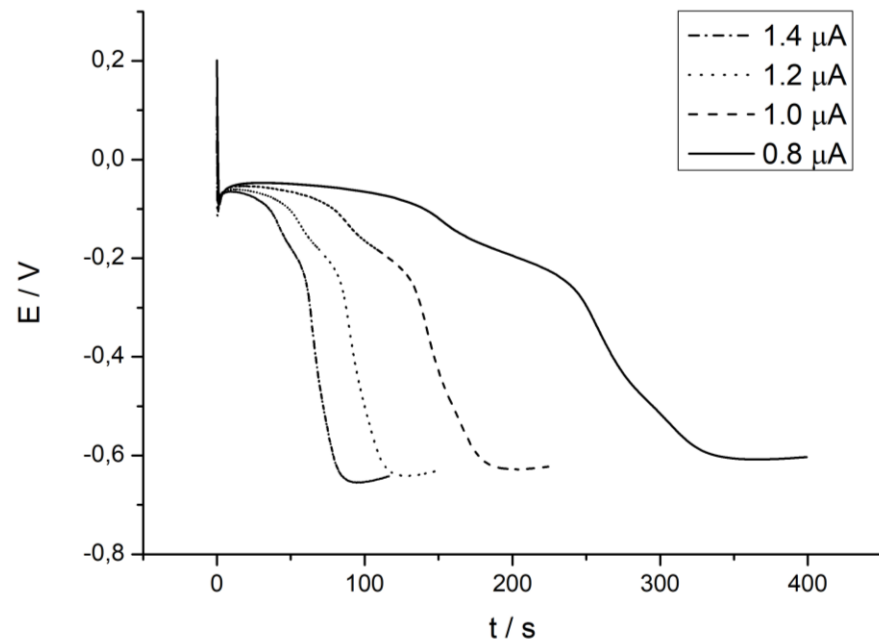


**Rys. 4.** Krzywe woltamperometryczne dla  $\text{ChCl}+\text{FA}+1,2 \text{ mM Tc}$  zarejestrowane na wirującej elektrodzie dyskowej (RDE) z węgla szklanego (GC) przy różnych szybkościach wirowania, temp.  $25^\circ\text{C}$ ,  $v=250 \text{ mV/min}$ .



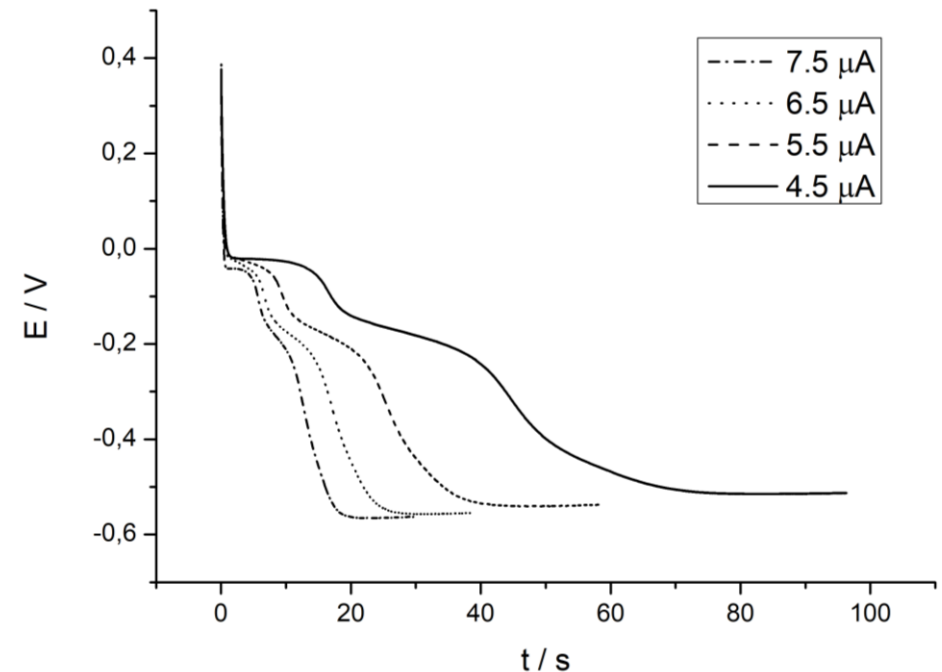
**Rys. 5.** Krzywe woltamperometryczne dla  $\text{ChCl}+\text{FA}+1,2 \text{ mM Tc}$  zarejestrowane na wirującej elektrodzie dyskowej (RDE) z węgla szklanego (GC) przy różnych szybkościach wirowania, temp.  $70^\circ\text{C}$ ,  $v=250 \text{ mV/min}$ .

- Rysunki (Rys. 4-5) przedstawiają krzywe woltamperometryczne zarejestrowane na wirującej elektrodzie dyskowej (RDE) z węgla szklanego (GC) dla mieszaniny  $\text{ChCl}+\text{FA}+1,2\text{mM Tc}$ , odpowiednio w temp.  $25^\circ\text{C}$  oraz  $70^\circ\text{C}$ . Ze względu na znaczne zmniejszenie lepkości układu wraz ze wzrostem temperatury, transport do i od elektrody substancji elektroaktywnej staje się bardziej ułatwiony co wpływa na wzrost wartości prądów w obszarze katodowym.



**Rys. 6.** Krzywe chronopotencjometryczne zarejestrowane w ChCl+FA+1,2 mM Tc na elektrodzie GC dla różnych prądów, w temp. 25°C.

- Na podstawie krzywych chronopotencjometrycznych (Rys. 6-7), zarejestrowanych na wirującej elektrodzie dyskowej (Rys. 4-5) oraz korzystając z równania Kouteckiego-Levicha (1) i Sanda (2) obliczono liczbę elektronów biorących udział w procesie elektrochemicznej redukcji jonów technetianowych(VII) w ChCl+FA. Obliczenia wskazują, że w omawianym procesie biorą udział 3 elektrony.



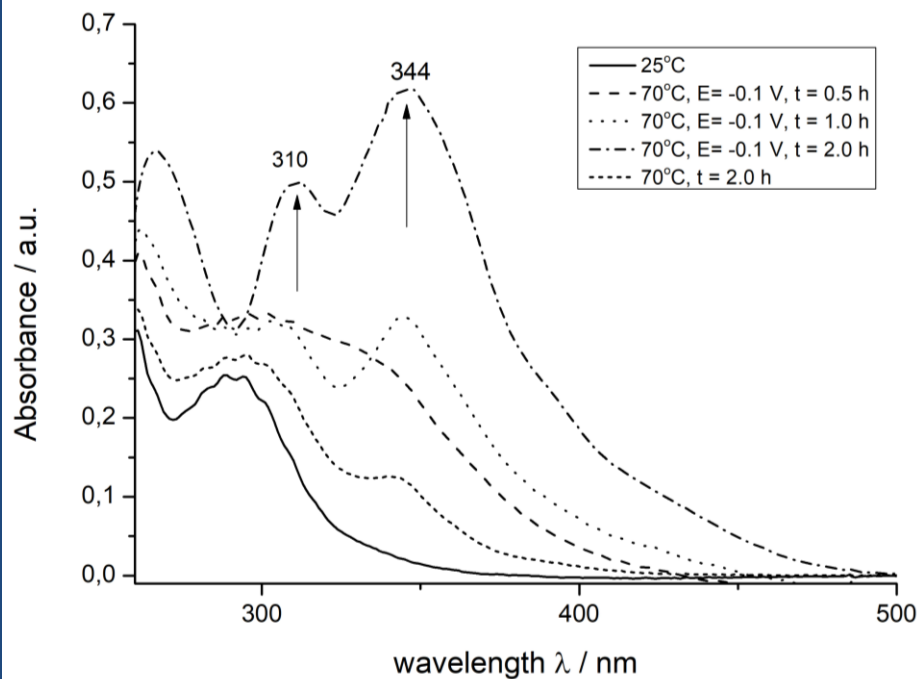
**Rys. 7.** Krzywe chronopotencjometryczne zarejestrowane w ChCl+FA+1,2 mM Tc na elektrodzie GC dla różnych prądów, w temp. 70°C.

### Równanie Kouteckiego-Levicha (1)

$$j^{-1} = j_k^{-1} + \frac{1}{0.62 \times n \times F \times D^{2/3} \times v^{-1/6} \times c} \times \omega^{-1/2}$$

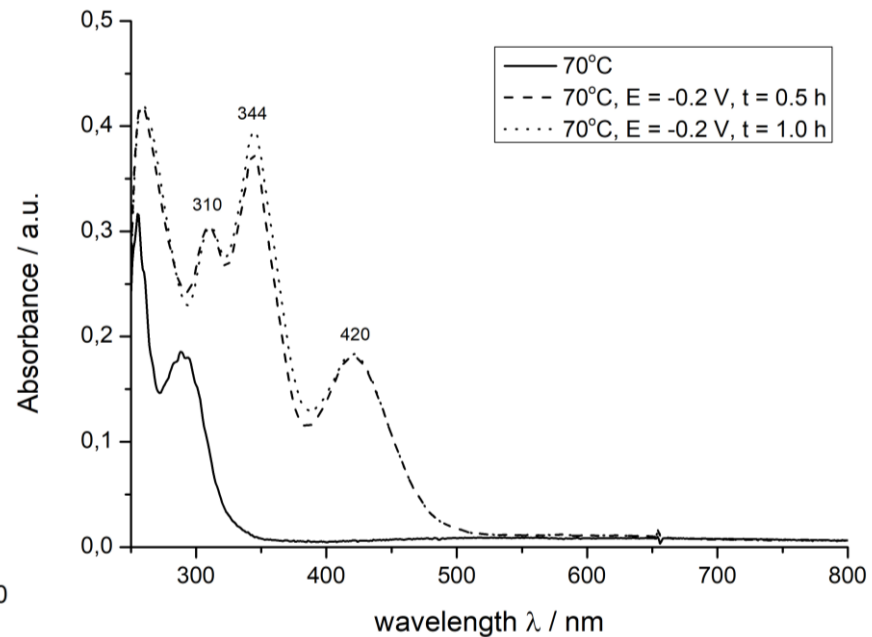
### Równanie Sanda (2)

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



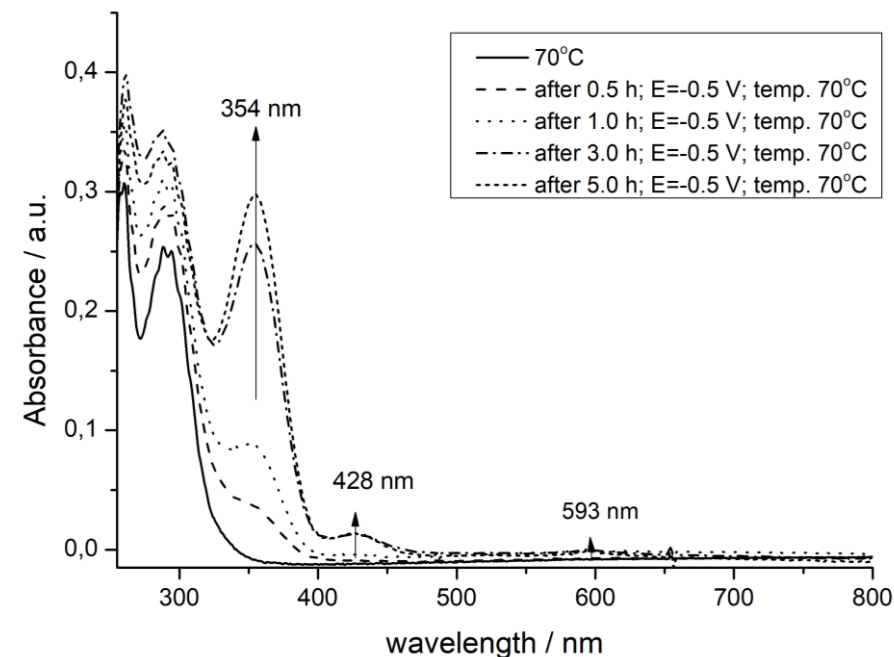
**Rys. 8.** Widma UV-Vis zarejestrowane po chronoamperometrycznej redukcji 0,7 mM Tc w **ChCl+FA** na złotej elektrodzie, E = -0,1 V, temp. 70°C, OPL – 0,1 cm.

- Połączenie chronoamperometrii (CA) i spektroskopii UV-Vis pozwoliło zaobserwować redukcję Tc(VII) do pośrednich stopni utleniania (m.in. IV) w mieszaninach ChCl+FA (Rys. 8), ChCl+AA (Rys. 9) oraz (m.in. IV, V) w ChAc+FA (Rys. 10).



**Rys. 9.** 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.

**Rys. 10.** 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 z afiliacją RadFarm

- **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; MNiSW=100)
- 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; MNiSW=140)
- M. Chotkowski, **D. Połomski**, *Electrochemistry and spectroelectrochemistry of perrhenates in sulfuric acid solutions*, Journal of Electroanalytical Chemistry 2021, 880, 114880. (IF=3,807; MNiSW=70)

## Patent

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

## Literatura

[1] 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.

[2] Caron S., Ianovici E., Lerch P., Kinetic Study of Reduction of [Tc(V)OBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in Concentrated HBr, Inorganica Chimica Acta, 109 (1985) 209-215.

[3] 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.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

