

УДК 541.64

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.090>

*Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Наталія ЖУРІНА, Юлія МАРКІВ,
Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ*

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ І СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ПОЛІОРТОАНІЗИДИНУ ТА ЙОГО СПІВПОЛІМЕРІВ З АНІЛІНОМ НА ПРОЗОРИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПОВЕРХНЯХ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: natalia.zhurina@lnu.edu.ua*

*Методом окиснювальної полімеризації *in situ* на поверхні станум (IV) оксиду сформовано тонкі плівки полі(о-анізидину, поліаніліну, та їх співполімерів за різного молярного співвідношення мономерів у реакційній суміші. Квантово-хімічними розрахунками підтверджено, що в процесі полімеризації о-анізидину зі збільшенням довжини олігомерного ланцюга відбувається закономірне зменшення потенціалу йонізації та звуження енергетичної щіlinи (різниці енергій вищої та нижчої вільної молекулярних орбіталей), що спричиняє автоприскорення процесу. Під час дослідження кінетики (спів)полімеризації виявлено суттєві відмінності у реакційній здатності мономерів, а також збільшення індукційного періоду та сповільнення швидкості процесу зі збільшенням вмісту о-анізидину в мономерній суміші. Газочутливі властивості отриманих плівок були протестовані щодо дії амоніаку. Продемонстровано, що сенсорний відгук матеріалів на дію амоніаку зумовлюється оберненим депротонуванням полімерного ланцюга, що супроводжується значними змінами в оптичних спектрах поглинання. Виявлено, що найвищу чутливість (261%) демонструє плівка співполімеру з молярним співвідношенням аніліну до о-анізидину 3:1.*

Ключові слова: 2 полі(о-анізидин), поліанілін, співполімери, амоніак, оптичні спектри.

Розвиток сучасної промисловості, посилення вимог до екологічного моніторингу зумовлює гостру потребу у створенні нових поколінь високочутливих, селективних і стабільних хімічних сенсорів. Детектування різних газових середовищ є важливим завданням безпеки і виживання живих організмів, особливо в умовах воєнних дій та на забруднених територіях. Хімічні та біологічні забруднювальні речовини здатні до газовиділення, тому для їхнього виявлення доцільно застосовувати сенсори газу [1–3]. Доволі ефективними є оптичні газові сенсори, які можуть оперативно сигналізувати про наявність токсичних речовин у «польових умовах», не потребують складного обладнання чи енерговитрат [4]. Серед різноманіття сенсорних систем особливе місце займають газові сенсори, призначенні для детектування шкідливих і токсичних газів, таких як амоніак, оксиди нітрогену, сірководень та леткі органічні сполуки.

Традиційні газові сенсори на основі неорганічних напівпровідників (наприклад, SnO_2 , ZnO , TiO_2) потребують високих робочих температур (473–1073 К) [5], що обмежує їх застосування та підвищує енергоспоживання. Крім того, поріг чутливості цих сенсорних систем недостатній для надійного виявлення слідових концентрацій токсичних газів, що утворюються під час зберігання та переробки хімічних речовин. У цьому контексті перспективною альтернативою є сенсорні матеріали на основі електропровідних полімерів, бо вони можуть виявляти чутливість до газів за кімнатної температури, а також економічно вигідніші у виробництві [6].

Одним із найвідоміших представників електропровідних полімерів є поліанілін (ПАн), який привертає увагу дослідників завдяки простій процедурі синтезу, високій стабільності та оборотності окисно-відновних процесів, що є в основі його сенсорного відгуку. Однак вагомим недоліком поліаніліну, що суттєво ускладнює його переробку, є нездатність до топлення, обмежена розчинність в органічних розчинниках. Для поліпшення технологічності полімеру застосовують два підходи: полімеризацію функціоналізованих похідних аніліну, або його співполімеризацію із заміщеними мономерами.

У науковій літературі описано методи отримання співполімерів аніліну з о-анізидином [7–14]. Ці матеріали досліджено на йонообмінні [7] й антикорозійні [9,10] властивості. Окрім того, такі співполімери можуть бути компонентами у функціональних композитах, які використовують для створення суперконденсаторів [11], нових фотокatalізаторів для деградації органічних речовин [12]. Попри продемонстрований потенціал у різних галузях, їхні властивості як чутливих елементів газових сенсорів на сьогодні дослідженні недостатньо.

Введення функціональних груп, наприклад, метокси-групи ($-\text{OCCH}_3$) в орто положення до аміногрупи, може суттєво вплинути на електронні та стеричні характеристики мономера, а отже, і на фізико-хімічні властивості одержаного полімеру. Сьогодні бракує систематичних досліджень, спрямованих на розкриття механізму полімеризації заміщених аміноаренів та визначення фундаментального зв’язку в ланцюгу «склад мономерної суміші → структура полімеру → сенсорні властивості». Недостатньо вивченими залишаються кінетичні закономірності співполімеризації аніліну з його похідними. Детальне вивчення цих процесів є важливим для створення нового покоління ефективних оптических газових сенсорів.

Мета нашої праці – вивчити особливості процесу окиснювальної полімеризації о-анізидину та його співполімеризації з аніліном, а також оцінка потенціалу отриманих полімерів і співполімерів як чутливих елементів оптических газових сенсорів.

Матеріали та методи

Тонкі плівки полі(о-анізидину) (ПоА), поліаніліну (ПАн) та співполімерів аніліну й о-анізидину синтезували методом осаджувальної окиснювальної полімеризації *in situ* у водних розчинах на поверхні скляних підкладок з покриттям SnO_2 . Синтез проводили за 293 К, використовуючи 0,1 М розчини мономерів у 0,5 М H_2SO_4 та еквімолярну кількість 0,1 М розчину персульфату амонію як окисника [15]. Було синтезовано гомополімери та співполімери аніліну й о-анізидину за різних молярних співвідношень мономерів (сумарна концентрація у суміші становила 0,1 М). Для отримання плівок спільнотомірної товщини тривалість синтезу для ПАн становила 10–12 хвилин, для ПоА та співполімерів – 15–20 хвилин, після чого сформовані плівки ретельно промивали дистильованою водою і

висушували у вакуумі за 350–360 К до постійної маси. У підсумку було отримано рівномірні плівки зеленого кольору, що характеризувалися високою адгезією до поверхні скла. Товщину плівок оцінювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Отримані значення товщини зразків гомополімерів становили 370 ± 30 нм, а співполімерів – в межах 320–350 нм залежно від вмісту ПоA.

Варто зазначити, що хімічне осадження поліамінаренів на напівпровідникову поверхню SnO_2 відбувається набагато швидше порівняно з використанням полімерних субстратів, наприклад плексигласу [16], де тривалість осадження становить 12 годин, або поліметилакрилату чи полістирено (1 година) [15]. Значне прискорення процесу хімічного осадження поліамінаренів на напівпровідниківій поверхні зумовлено наявністю тонкого шару оксиду олова з розміром частинок 20–30 нм. Завдяки структурній і енергетичній нерівномірності поверхні, що сприяє високій адсорбційній здатності [17], та каталітичній активності SnO_2 [17, 18] процес хімічного осадження значно прискорюється.

Кінетичні криві полімеризації аніліну, о-анізидину та їхніх сумішей (при молярних співвідношеннях аніліну до анізидину 1:1 та 3:1) отримували, відстежуючи в часі зміну оптичної густини реакційної суміші при $\lambda = 750$ нм. Вимірювання проводили в умовах, ідентичних до умов синтезу плівок, одразу після змішування розчинів мономера та окисника у кварцовій кюветі. Для досліджень використано спектрофотометр «inSpect-105UV» з відповідним програмним забезпеченням UV Professional, що дає змогу проводити кінетичні дослідження та знімати спектри поглинання в діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм у стаціонарному й автоматичному режимі. Час зйомки в автоматичному режимі не перевищував 60 с.

Оптичні спектри поглинання плівкових зразків у діапазоні 320–1000 нм за кімнатної температури знімали до та після їх витримки в парах амоніаку. Як еталон для порівняння використовували чисту скляну підкладку з покриттям SnO_2 . Спочатку реєстрували вихідний спектр поглинання полімерної плівки, потім зразки поміщали в герметичну камеру з парами амоніаку над його 5% водним розчином і витримували упродовж 3 хвилин. Згідно з проведеними попередніми дослідженнями [4] саме за цей час досягається граничне (стаціонарне) значення оптичної густини плівок внаслідок адсорбції амоніаку. Спектр поглинання плівки після дії амоніаку реєстрували в автоматичному режимі.

Для підтвердження хімічної структури та ідентифікації функціональних груп у синтезованих плівках ПAn та ПоA використовували метод інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (ПЧ-Фур'є спектрометр Thermo Scientific Nicolet iZ10 Smart ITR).

Квантово-хімічні розрахунки для о-анізидину та його олігомерів (до тетрамеру включно) за умов вакууму виконували напівемпіричним методом PM7 у програмі MOPAC2016. Початкову геометрію молекул задавали за допомогою ChemSketch, а для керування розрахунками та візуалізації використовували графічний інтерфейс Winmostar V11. Було розраховано низку фізико-хімічних характеристик: термодинамічні параметри (теплоту утворення ($\Delta_f H^\circ$), ентропію (ΔS°), енергію Гіббса (ΔG°), теплоємність (C_p)), загальні молекулярні властивості (потенціал іонізації (I_x), об'єм (V), площа поверхні (S)) та електронні параметри (енергіїграничних обітальей ВЗМО та НВМО, розрахунок хімічного потенціалу (μ) та різниці енергій ВЗМО та НВМО (ΔE)).

Для дослідження морфології плівок було використано метод оптичної мікроскопії (оптичний мікроскоп Levenhuk 320 BASE).

Результати досліджень та обговорення

Для дослідження кінетики окиснювальної (спів)полімеризації аміноаренів було обрано метод оптичної спектроскопії. Процес відстежували за зростанням оптичної густини реакційної суміші в часі при $\lambda = 750$ нм. Ця довжина хвилі відповідає максимуму поглинання емеральдинової солі [19], що утворюється під час реакції, і дає змогу відстежувати процес накопичення провідної форми полімеру. Отримані кінетичні криві для гомо- та співполімеризації зображені на рис. 1.

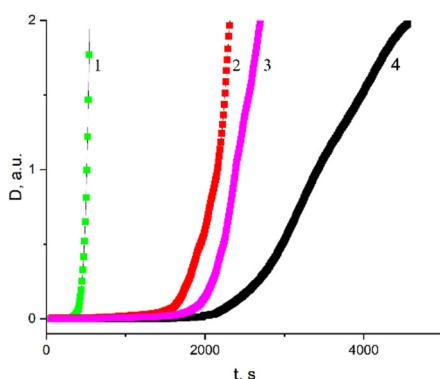


Рис 1. Зміна оптичної густини при $\lambda=750$ нм з часом полімеризації аміноаренів Криві відповідають початковому молярному співвідношенню мономерів (*o*-анізидин : анілін): 1 – (0:1); 2 – (1:3); 3 – (1:1); 4 – (1:0).

Fig 1. Change in optical density at $\lambda=750$ nm with polymerization time of aminoarenes. Curves correspond to the initial molar ratio of monomers (*o*-anisidine : aniline): 1 – (0:1); 2 – (1:3); 3 – (1:1); 4 – (1:0).

Вигляд кінетичних кривих загалом подібний для полімеризації індивідуальних мономерів і їхніх сумішей (рис. 1). Після невеликого індукційного періоду спостерігається різке збільшення швидкості нагромадження полімеру, що характерно для складних автокаталітичних процесів [20–22]. У цьому випадку найвища швидкість полімеризації та найкоротший індукційний період (блізько 20 с) спостерігаються для аніліну. Натомість для *o*-анізидину характерна значно повільніша швидкість полімеризації та майже на порядок довший індукційний період. Виявлені відмінності у реакційній здатності мономерів можна пояснити стеричними та електронними ефектами метокси-замісника. Зменшення швидкості реакції порівняно з незаміщеним аніліном може бути зумовлене порушенням лінійності спряження, що зменшує швидкість окисного сполучення аміноаренів [22]. При співполімеризації спостерігається закономірне прискорення процесу та скорочення індукційного періоду зі збільшенням частки аніліну в реакційній суміші

Методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є ідентифіковано молекулярну структуру ПоА та ПAn, синтезованих методом хімічного осадження (рис. 2). На отриманих спектрах простежуються всі ключові смуги поглинання, що відповідають коливанням функціональних груп у структурах полімерів і підтверджуються даними інших дослідників [12–14]. Зокрема, формування полімерного ланцюга, характерного для поліаніліну та його похідних, підтверджується наявністю смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням C=C зв'язків у хіоїдних (1647 cm^{-1} у ПоА та 1539 cm^{-1} у ПAn) та бензоїдних (1486 cm^{-1} у ПоА та 1406 cm^{-1} у ПAn) кільцях. Широка смуга в області $3200\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ відповідає валентним коливанням N–H зв'язків, а пік при 1344 cm^{-1} (1278 cm^{-1} у спектрі ПAn) – валентним коливанням зв'язку C–N в ланцюгу ароматичного вторинного аміну [23, 24].

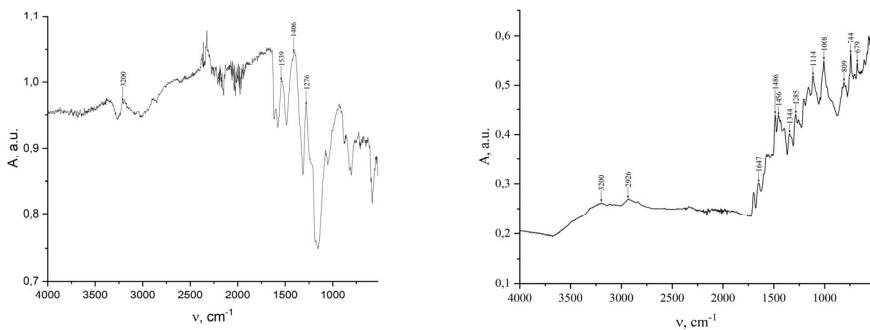


Рис. 2. ІЧ-спектр ПAn (a) і ПоA (б) у діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.
Fig. 2. IR-spectrum of PAn (a) and PoA (b) in the range of wave numbers $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Важливим доказом утворення саме полі(о-анізидину) є наявність смуг, що відповідають коливанням метокси-групи ($-\text{OCH}_3$). Зокрема, це валентні коливання C–H зв'язків при 2926 cm^{-1} , а також асиметричні та симетричні валентні коливання зв'язку C–O–C при 1285 cm^{-1} та 1008 cm^{-1} , відповідно. Наявність ароматичної системи також підтверджується площинними (1114 cm^{-1}) та поза площинними (809 , 744 , 679 cm^{-1}) деформаційними коливаннями C–H зв'язків. Отже, сукупність ідентифікованих смуг поглинання повністю відповідає очікуваній структурі полі(о-анізидину) та свідчить про успішний перебіг реакції окисного сполучення згідно з загальноприйнятим механізмом окисного сполучення аміноаренів, запропонованому в працях [25, 26], і розвиненому для о-анізидину та його ізомерів у багатьох інших працях [20, 22, 27, 28].

Схематично ключові стадії цього процесу зображені на рис. 3. Згідно з цим механізмом, процес розпочинається з повільної лімітуючої стадії – окиснення молекули мономеру до катіон-радикала. Утворені катіон-радикали частково ізомеризуються з утворенням резонансних структур, серед яких найстійкішою є структура з пара- положенням неспареного електрона. Подальша рекомбінація первинних та ізомеризованих радикалів (за схемою «голова до хвоста») призводить до утворення полімеру.

рення димеру. Оскільки окиснення димерів та олігомерів, що утворюються, відбувається значно легше, ніж вихідного мономера, то реакція самоприскорюється.

З метою теоретичного обґрунтування виявлених закономірностей було проведено квантово-хімічні розрахунки для мономера о-анізидину та його олігомерів (ди-, три- та тетрамеру). Основні розраховані термодинамічні та електронні параметри наведено в табл. 1.

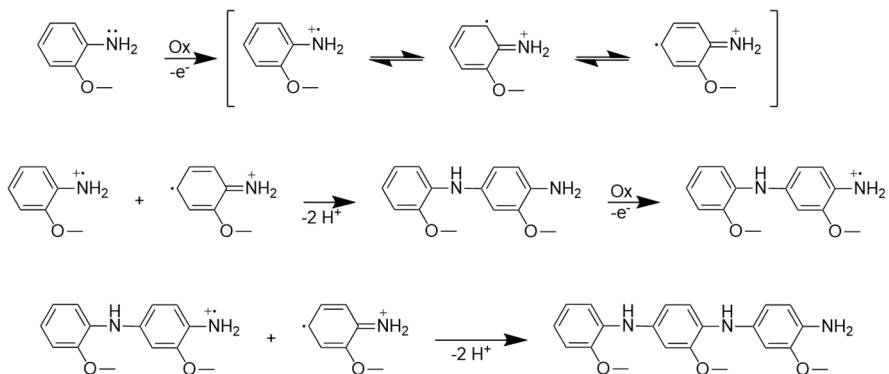


Рис 3. Механізм полімеризації о-анізидину.

Fig. 3. Mechanism of polymerization of o-anisidine.

Термодинамічні та електронні параметри о-анізидину та його олігомерів

Table 1

Thermodynamic and electronic parameters of o-anisidine and its oligomers

Молекула	O-анізидин	Димер	Тример	Тетramer
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-66,436	-107,288	-155,097	-205,10
ΔS° , Дж/(моль·К)	380,838	580,100	778,716	979,159
ΔG° , кДж/моль	-179,836	-280,158	-387,154	-496,889
C _p , Дж/(моль·К)	143,365	282,632	421,080	559,378
I _x , еВ	8,435	7,537	7,355	7,262
E _{взмо} , еВ	-8,435	-7,537	-7,355	-7,262
E _{НВМО} , еВ	0,211	0,068	-0,134	-0,222
M, г/моль	123,15	244,29	365,43	486,57
S, Å ²	160,81	279,70	397,46	514,89
V, Å ³	157,26	294,98	435,61	579,73
μ , еВ	-4,112	-3,735	-3,745	-3,743
ΔE , еВ	8,646	7,605	7,221	7,041

Аналіз термодинамічних і загальних молекулярних властивостей підтверджив очікувані зміни зі збільшенням розміру молекули. Енталпія утворення й енергія Гіббса зменшуються зі збільшенням розміру олігомерів, тоді як стандартні ентропія

та теплоємність зростають. Також спостерігається зменшення потенціалу йонізації зі збільшенням довжини олігомеру: від 8,435 еВ для мономера до 7,262 еВ для тетрамеру. Це свідчить про те, що олігомери легше окиснюються, ніж вихідний мономер, що може бути причиною самоприскорення реакції. Зниження потенціалу йонізації безпосередньо пов'язане зі зміною енергії граничних молекулярних орбіталей.

Розрахунки підтверджують, що зі збільшенням ступеня полімеризації енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) зростає, а енергія нижчої вакантної (НВМО) знижується. Як наслідок, різниця їхніх енергій зменшується – з 8,646 еВ для мономера до 7,041 еВ для тетрамера. Таке зменшення енергетичної щіlinи є фундаментальною властивістю π -спряжених систем і є в основі унікальних оптических та електронних властивостей електропровідних полімерів.

Аналіз спектрів поглинання синтезованих плівок в УФ-видимій і близькій ІЧ-області (320–1000 нм) підтверджує утворення провідної форми полімерів (рис. 4). Для вихідних плівок ПAn і PoA характерна наявність двох основних смуг поглинання [4, 21]. Перша, короткохвильова смуга з максимумом при ~370 нм для ПAn та ~380 нм для PoA, відповідає $\pi-\pi^*$ електронним переходам у бензоїдних ланках полімерного ланцюга. Друга, широка смуга поглинання в близькій ІЧ-області з максимумом при ~790 нм, зумовлена поляронними переходами. Наявність цієї смуги є прямим доказом того, що полімери перебувають у провідній, напівокисній і протонованій формі – емеральдиновій солі.

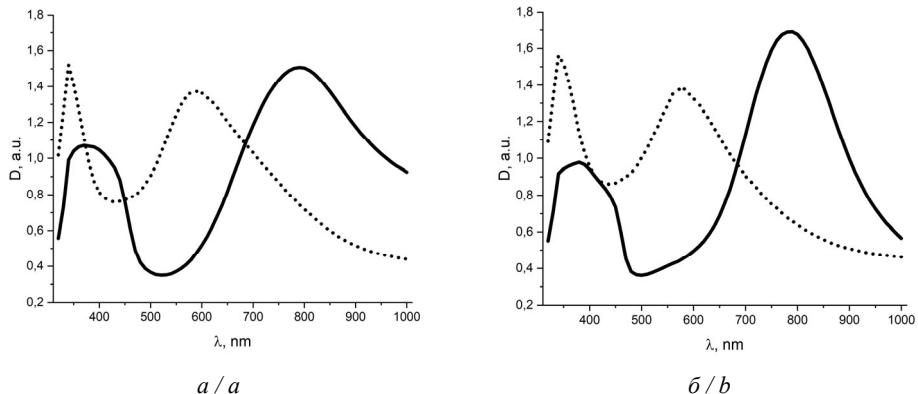


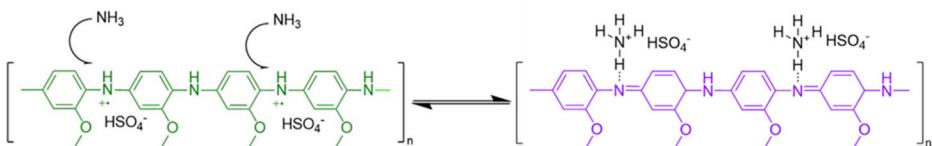
Рис 4. Спектри поглинання плівок ПAn (а) і PoA (б) до (сувільна лінія) та після (пунктирна лінія) дії парів амоніаку.

Fig. 4. Absorption spectra of PAn (a) and PoA (b) films before (solid line) and after (dotted line) exposure to ammonia vapor.

При дії парів амоніаку спостерігаються значні зміни в оптических спектрах обох гомополімерів, що є в основі їхнього сенсорного відгуку. У спектрах спостерігається гіпсохромний зсув обох смуг: максимум $\pi-\pi^*$ переходу зміщується до 340 нм, а поляронна смуга зникає, натомість з'являється нова інтенсивна смуга з максимумом при 590 нм (для ПAn) та 580 нм (для PoA). Ця нова смуга відповідає $n-\pi^*$ переходу в аміно-хіоїдних структурах і є характерною для непротонованої, непровідної

форми полімеру – емеральдинової основи [19, 24]. Колір плівок змінюється з зеленого на синій у випадку ПАн та на фіолетовий для ПоА.

Ймовірно, це пов’язано з депротонуванням полімерного ланцюга під дією лужного аналіта [29]. Схематично цей процес можна проілюструвати такою схемою:



Після впливу амоніаку також спостерігаються зміни у морфології плівок. Замість дрібнозернистої текстури з’являються значно більші, часто витягнуті або голчасті/пластиначасті утворення, що помітно на мікрофотографіях плівки (рис. 5). Формування таких областей пов’язано з утворенням надмолекулярних структур полі-о-анізидину, подібних до ламелярних утворень [30, 31], що є особливістю морфології цього полімеру [32].

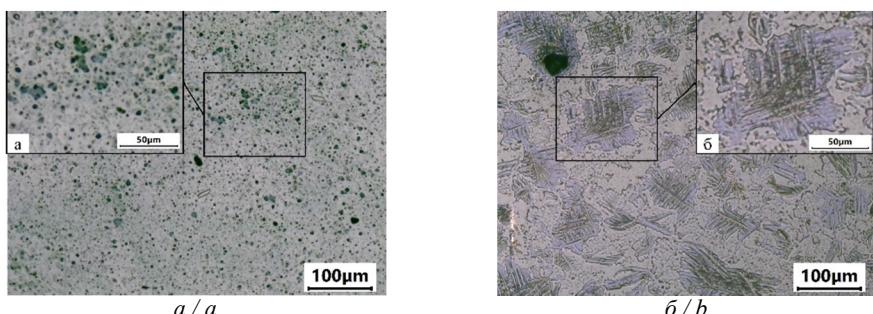


Рис. 5. Мікрофотографії плівки ПоА до (a) і після дії парів амоніаку (b). На вставці – дрібнокристалічні (a) та ламельні структури (b).

Fig. 5. Micrographs of the PoA film before (a) and after exposure to ammonia vapors (b). Inset: fine-grained (a) and lamellar (b) structures.

Відомо, що при сумісному окисненні аніліну та інших аміноаренів (о-анізидин, нітроанілін, о-толуїдин тощо) утворюються співполімерні сполуки, наявність яких підтверджена надійними фізико-хімічними методами, такими як ІЧ (FTIR) спектроскопія, інтегрована протонна спектроскопія ядерного магнітного резонансу, структурний і морфологічний аналіз [33–35].

Оптичні спектри співполімерів у вихідному стані також демонструють аналогічний до спектрів гомополімерів двосмуговий профіль. Однак їхня реакція на пари амоніаку має свої особливості (рис. 6). Ключові відмінності між співполімерами полягають у співвідношенні інтенсивностей двох основних смуг поглинання в депротонованому стані: смуги $\pi-\pi^*$ переходу в бензоїдних ланках ($\lambda_1=340$ нм) та смуги $n-\pi^*$ переходу в хіноїдних ланках ($\lambda_2 \approx 550\text{--}590$ нм). Аналіз підтверджує чітку залежність цього співвідношення (D_1/D_2) від складу співполімеру, що є додатковим доказом їх утворення. Для співполімерів зі значним вмістом аніліну

інтенсивність УФ-смуги переважає інтенсивність смуги у видимій області, а для співполімерів з більшим вмістом о-анізидину навпаки.

Чутливість отриманих плівок визначено як відносну зміну оптичної густини на певній довжині хвилі $|D - D_0|/D_0$ під дією газу згідно з відомими методиками [36, 37]. Отримані результати наведені в табл. 2. Усі плівки характеризуються високою чутливістю до амоніаку, найбільша зміна оптичної густини спостерігалась для зразка співполімеру з молярним співвідношенням мономерів аніліну до о-анізидину 3:1.

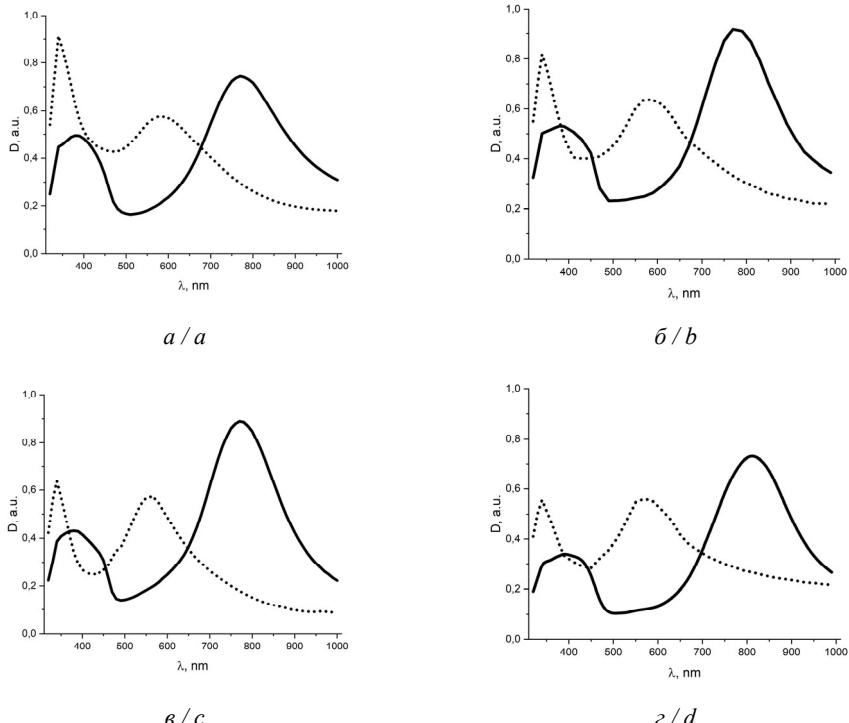


Рис. 6. Спектри поглинання співполімерів аніліну та о-анізидину до (суцільна лінія) та після (пунктирна лінія) дії парів амоніаку. Молярне співвідношення мономерів аніліну до о-анізидину: а) 4:1; б) 3:1; в) 1:1; г) 1:4.

Fig. 6. Absorption spectra of aniline and o-anisidine copolymers before (solid line) and after (dotted line) exposure to ammonia vapor. The aniline to o-anisidine monomer molar ratio: a) 4:1; b) 3:1; c) 1:1; d) 1:4.

Отримані значення газочутливості (спів)полімерних плівок є на рівні кращих аналогів відомих оптических сенсорів [38–41], а завдяки простому методу формування, невеликій собівартості, швидкості та відтворюваності оптичного відгуку можуть бути рекомендовані для розробки чутливих елементів оптических сенсорів амоніаку або інших летучих амінів у навколошньому середовищі та на забруднених внаслідок воєнних дій територіях.

Чутливість плівок (спів)полімерів аміноаренів до амоніаку

*Table 2***Sensitivity of aminoarene (co)polymer films to ammonia**

Зразок	$\lambda, \text{ нм}$	D_0	D	$\frac{ D - D_0 }{D_0} * 100\%$
ПоA	560	0,4271	1,3507	216%
ПAn	550	0,3706	1,2419	235%
ПAn:ПоA=4:1	550	0,1798	0,5452	203%
ПAn:ПоA=3:1	550	0,1319	0,4763	261%
ПAn:ПоA=1:1	530	0,1612	0,5143	219%
ПAn:ПоA=1:4	530	0,3655	1,1931	226%

Висновки

Методом окиснювальної полімеризації *in situ* на оптично-прозорій поверхні SnO₂ синтезовано тонкі плівки гомополімерів і співполімерів аніліну та о-анізидину. Кінетичними дослідженнями продемонстровано, що о-анізидин полімеризується значно повільніше за анілін. Швидкість співполімеризації закономірно зростає зі збільшенням частки аніліну в реакційній суміші.

Проведено квантово-хімічні розрахунки для умов вакууму, які теоретично обґрунтують експериментально виявленій автокаталітичний механізм полімеризації аміноаренів. Результати підтвердили закономірне зменшення потенціалу йонізації та звуження енергетичної щілини (ΔE) зі збільшенням довжини олігомерного ланцюга.

Отримані плівки є перспективними матеріалами для детектування амоніаку. Найвищу чутливість до NH₃ продемонструвала плівка співполімеру зі співвідношенням мономерів аніліну до о-анізидину 3:1.

Подяка. Дослідження, викладені у статті, виконані за грантового фінансування Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Наука для зміцнення обороноздатності України» в рамках проекту 2023.04/0133 (Державний реєстраційний номер: 0124U003799) «Розробка детекторів для експрес-контролю токсичних речовин на забруднених територіях» (2024–2025).

ЛІТЕРАТУРА

1. To C. K., Ben-Jaber S., Parkin I.P. Developments in the Field of Explosive Trace Detection. ACS Nano. 2020. Vol. 14(9). P. 10804–10833. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01579>.
2. National Center for Biotechnology Information. [Electronic resource]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diethylenetriamine#section=Health-Hazards> (Access date 16.01.2025).
3. Ricci P.P., Gregory O.J. Free standing thin-film sensors for the trace detection of explosives. Sci. Rep. 2021. Vol. 11. P. 6623. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86077-6>.
4. Tsizh B. R., Aksimentyeva O. I. Ways to improve the parameters of optical gas sensors of ammonia based on polyaniline. Sens. Act. A Phys. 2020. Vol. 315. P. 112273. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112273>.

5. *Panda S., Mehlawat S., Dhariwal N., Kumar A., Sanger A.* Comprehensive review on gas sensors: Unveiling recent developments and addressing challenges. *Mater. Sci. Eng. B.* 2024. Vol. 308. P. 117616. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86077-6>.
6. *Aksimentyeva O. I., Tsizh B. R., Horbenko Y. Y., Konopelnyk O. I., Martynyuk G. V., Chokhan' M. I.* Flexible elements of gas sensors based on conjugated polyaminoarenes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2018. Vol. 670(1). P. 3–10. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542057>.
7. *Borkar A. D., Heda P. B., Umare S. S.* Oxidative copolymers of aniline with o-anisidine: Their structure and ion exchange properties. *Mater. Res. Innov.* 2011. Vol. 15(2). P. 135–139. <https://doi.org/10.1179/143307511X12998222918994>.
8. *Neetika M., Rajni J., Singh P. K., Bhattacharya B., Singh V., Tomar S.K.* Synthesis and properties of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)] using potassium iodate oxidizing agent. *High Perform. Polym.* 2017. Vol. 29(3). P. 266–271. <https://doi.org/10.1177/0954008316639366>.
9. *Ozyilmaz A.T.* Synthesis of Poly (Aniline-Co-O-Anisidine) Film in Electrolyte Mixture and Its Anticorrosion Behavior. *Nat. Eng. Sci.* 2021. Vol. 6(3). P. 197–207. <https://doi.org/10.28978/nesciences.1036850>.
10. *Hu C., Li Y., Zhang N., Ding Y.* Synthesis and characterization of a poly(o-anisidine)-SiC composite and its application for corrosion protection of steel. *RSC Adv.* 2017. Vol. 7(19). P. 11732–11742. <https://doi.org/10.1039/c6ra27343b>.
11. *Yang X., Wang G., Wang R., Li X.* A novel layered manganese oxide/poly(aniline-co-o-anisidine) nanocomposite and its application for electrochemical supercapacitor. *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55(19). P. 5414–5419. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.067>.
12. *Sivakumar K., Kumar V.S., Shim J.-J., Haldorai Y.* Photocatalytic and Antimicrobial Activities of Poly(aniline-co-o-anisidine)/Zinc Oxide Nanocomposite. *Asian J. Chem.* 2014. Vol. 26(2). P. 600–606. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.16274>.
13. *Kenane A. et al.* Synthesis and characterization of conducting aniline and o-anisidine nanocomposites based on montmorillonite modified clay. *Appl. Clay Sci.* 2020. Vol. 184. P. 105395. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105395>.
14. *Khamngoen K., Paradee N., Sirivat A.* Chemical oxidation polymerization and characterization of poly ortho-anisidine nanoparticles. *J. Polym. Res.* 2016. Vol. 23(9). P. 181. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1073-7>.
15. *Horbenko Yu. Yu., Dzeryn M. R., Tsizh B. R., Aksimentieva O. I.* Method for obtaining sensitive elements of sensors based on polyaminoarenes. Patent of Ukraine No. 123712. Publ. 12.03.2018. (in Ukrainian).
16. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* An improved optical pH sensor based on polyaniline. *Sens. Act. B.* 2000. Vol. 71. P. 118–122. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00597-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00597-9).
17. *Kumar A., Choudhary N.* Synthesis, Characterization, and Applications of SnO₂ Nanoparticles: A Comprehensive Review. *JJTU J. Renew. Energy Exchange.* 2022. Vol. 10(10). P. 65–75.
18. *Tan, W., Li, X. & Li, X.* Theoretical screening of SnO₂-based single-atom catalysts for CO oxidation reaction. *Reac Kinet Mech Cat.* 2025. Vol. 138. P. 2653–2669. <https://doi.org/10.1007/s11144-025-02830-2>.
19. *Aksimentyeva O.I., Tsizh B.R., Horbenko Yu.Yu., Stepura A.L.* Detection of the organic solvent vapors by the optical gas sensors based on polyaminoarenes. *Sci. Messin. LNU Vet. Med. Biotech.* 2021. Vol. 23(95). P. 20–24. <https://doi.org/10.32718/nvlvet-f9504>.
20. *Ahmad M. N. et al.* Improving the Thermal Behavior and Flame-Retardant Properties of Poly(o-anisidine)/MMT Nanocomposites Incorporated with Poly(o-anisidine) and Clay Nanofiller. *Molecules.* 2022. Vol. 27(17). P. 5477. <https://doi.org/10.3390/molecules27175477>.

21. Aksimentyeva O., Konopelnyk O., Horbenko Yu., Starykov H. Poly(o-anisidine) - Graphene Oxide Nanocomposites. Proceeding of 12th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2022), Kraków, Poland, Sept. 11–16, 2022. P. 01–04. <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934745>.
22. Sapurina I., Shishov M. Oxidative polymerization of aniline: Polyaniline molecular synthesis and the formation of supramolecular structures. New polymers for special applications / Edited by A.S. Gomes. INTECH. 2012. <https://doi.org/10.5772/48758>.
23. Maistrenko L. A., Andreeva O. A. Infrared spectroscopic studies of new generation polymer compounds. Bulletin of KhNTU. 2011. Vol. 4(43). P. 143–147.
24. Aksimentyeva O., Martyniuk G., Tsizh B., Kovalskyi Y., Yatskov M. Formation of flexible elements of optical sensors based on composites of polyaminoarenes and polyvinyl alcohol. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2021. Vol. LXVI. P. 7–18. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.3782/ntsh.chem.2021.66.007>
25. Baizer M. M., Lund H. Organic electrochemistry. Marcel Dekker Inc., 1983. Vol.2. P. 679–684.
26. Massines D., Funt L. Poly-o-methoxyaniline: a new soluble conducting polymer. Synth. Met. 1988. Vol. 25(3). P.235–243. [http://doi.org/10.1016/0379-6779\(88\)90248-2](http://doi.org/10.1016/0379-6779(88)90248-2).
27. Laha S., Luthy R. G. Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide Environ. Sci. Technol. 1990. Vol. 24(3). P. 363–373. <https://doi.org/10.1021/es00073a012>.
28. Koval'chuk E.P., Stratan N.V., Reshetnyak O.V., Blażejowski J., Whittingham M.S. Synthesis and properties of the polyanisidines. Solid State Ionics. 2001. Vol. 142(4). P. 217–224. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00748-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00748-2).
29. Santos-Ceballos J. C., Salehnia F., Güell F., Romero A., Vilanova X., Llobet E. Room-Temperature Ammonia Sensing Using Polyaniline-Coated Laser-Induced Graphene. Sensors. 2024. Vol. 24(23). P. 7832. <https://doi.org/10.3390/s24237832>.
30. Mikulionok I.O. Technological fundamentals of polymer materials processing. 2nd ed., revised and enlarged. Kyiv: Igor Sikorsky KPI, 2020. 292 p. (in Ukrainian).
31. Vilenskiy V.O. Polymers: synthesis, modification, research: a textbook. Zhytomyr: I. Franko Zhytomyr State University Publishing House, 2024. 348 p. (in Ukrainian).
32. Aksimentyeva O., Dutka V., Horbenko Yu., Martyniuk H., Rii U., Zastavská H. Composites of electroconductive polyaminoarenes in the matrix of styromol. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2017. Vol. XLVIII. P. 7–16. http://nbuv.gov.ua/UJRN/pntsh_him_2017_48_3.
33. Vispute K., Mukke A., More A. Poly(o - anisidine), its composites, derivatives and applications: A review. Polym. Adv. Technol. 2023. Vol. 35(1). <https://doi.org/10.1002/pat.6218>.
34. Butoi B., Groza A., Dinca P., Balan A., Barna V. Morphological and Structural Analysis of Polyaniline and Poly(o-anisidine) Layers Generated in a DC Glow Discharge Plasma by Using an Oblique Angle Electrode Deposition Configuration. Polymers (Basel). 2017. Vol. 9(12). P. 732. <https://doi.org/10.3390/polym9120732>.
35. Kuestan A. I. Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. Arab. J. Chem. 2017. Vol. 10. P. S2668–S2674. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.010>.
36. Tsizh B. R., Aksimentyeva O. I., Olkhova M. R., Horbenko Yu. Yu. Sensory properties of polyaniline films, obtained on the optically transparent carriers. Sci. Messin. LNU Vet. Med. Biotech. 2016. Vol. 18(2). P. 121–125. <https://doi.org/10.15421/nvlvet201668>.
37. Pandey S. Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. J. Sci.: Adv. Mater. Devices. 2016. Vol. 1. P. 431–453. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.10.005>.

38. Aksimentyeva O., Tsizh B., Holyaka R. Modern trends in the design of sensitive layers for optical sensors of toxic substances. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2024. Vol. 75. P. 144–151. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.144>.
39. Dong R., Yang M., Zuo Y., Lian L., Xing H., Duan X., Chen S. Conducting Polymers-Based Gas Sensors: Principles, Materials, and Applications. Sensors. 2025. Vol. 25(9). P. 2724. <https://doi.org/10.3390/s25092724>.
40. Tsizh B., Aksimentyeva O., Holyaka R., Chokhan M. Gas sensors for analysis of food products: a monograph. Lviv. SPOLOM, 2021. 236 p. (in Ukrainian).
41. Ricci P.P., Gregory O.J. Free standing thin-film sensors for the trace detection of explosives. Sci. Rep. 2021. Vol. 11. P. 6623. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86077-6>.

SUMMARY

Olena AKSIMENTYEVA, Nataliia ZHURINA, Yuliia MARKIV, Yaroslav KOVALSKYI

PARTICULARITY OF FORMATION AND SENSORY PROPERTIES OF COPOLIMERS OF ANILINE AND o-ANISIDINE ON OPTICALLY TRANSPARENT SURFACES

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: nataliia.zhurina@lnu.edu.ua*

The development of modern industry and the strengthening of requirements for environmental monitoring cause an urgent need for the creation of new generations of highly sensitive, selective, and stable chemical sensors. The detection of various gaseous environments is an important task for the safety and survival of living organisms, especially in conditions of military operations and in contaminated areas. In this regard, optical gas sensors based on conjugated polymer systems are quite effective, as they can promptly signal the presence of toxic substances in "field conditions" and do not require complex equipment or high-energy consumption.

Thin films of polyaniline, poly(o-anisidine), and their copolymers were formed by the *in situ* oxidative polymerization method on the surface of tin (IV) oxide at various monomer ratios in the reaction mixture. Quantum-chemical calculations for o-anisidine and its oligomers (up to the tetramer inclusive) were performed using the semi-empirical PM7 method in the MOPAC2016 program. The initial geometry of the molecules was set using ChemSketch, and the Winmostar V11 graphical interface was used to control the calculations and for visualization. It was established that during the polymerization of o-anisidine, with an increase in the length of the oligomer chain, there is a regular decrease in the ionization potential and a narrowing of the energy gap (the difference in energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals), which causes the process to auto-accelerate. The kinetic curves of the polymerization of aniline, o-anisidine, and their copolymers (at aniline to anisidine ratios of 1:1 and 3:1 in the reaction mixture) were obtained by monitoring the change in the optical density of the reaction mixture over time at $\lambda = 750$ nm. In the study of the kinetics of (co)polymerization, significant differences in the reactivity of the monomers were revealed, as well as an increase in the induction period and a slowdown in the process rate with an increase in the o-anisidine content in the monomer mixture. The gas-sensitive properties of the obtained films were tested with respect to the action of ammonia. It was shown that the sensory response of the materials to the action of ammonia is caused by the reversible deprotonation of the polymer chain, which is accompanied by significant changes in the optical absorption spectra. It was found that the copolymer film with an aniline to o-anisidine ratio of 3:1 demonstrates the highest sensitivity (261%).

Keywords: poly(o-anisidine), polyaniline, copolymers, ammonia, optical spectra.

Стаття надійшла: 01.07.2025.
Після доопрацювання: 28.07.2025.
Прийнята до друку: 26.09.2025.