
МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

PACS 82. 35. Cd, 82. 45. Aa, 82. 47. Rs
УДК 541. 135. 5, 541. 64, 543. 25

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ПРОИЗВОДНЫМ АНИЛИНА

Я. И. Курьсь, Н. С. Нетяга

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
03028, Киев-28, пр. Науки, 31, тел. (044) 525 75 77,
E-mail: kurys@inphyschem-nas. kiev. ua

Аннотация

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ПРОИЗВОДНЫМ АНИЛИНА

Я. И. Курьсь, Н. С. Нетяга

Установлены оптимальные условия электрохимического формирования матричных электропроводящих полимеров на основе производных анилина. Показано, что чувствительность и селективность таких материалов к производным анилина является следствием специфического соответствия пор матричного полимера молекулам темплата — мономера, использовавшемуся при электрополимеризации.

Ключевые слова: матричные полимеры, электропроводящие полимеры, электрополимеризация, о-анизидин, толуидины, о-аминофенол.

Анотація

МАТРИЧНІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ПОЛІМЕРИ, ЧУТЛИВІ ДО ПОХІДНИХ АНІЛІНУ

Я. І. Курьсь, Н. С. Нетяга

Встановлені оптимальні умови електрохімічного формування матричних електропровідних полімерів на основі похідних аніліну. Показано, що чутливість і селективність таких матеріалів до похідних аніліну є наслідком специфічної відповідності пор матричного полімеру молекулам темплату — мономеру, що був використаний при електрополімеризації.

Ключові слова: матричні полімери, електропровідні полімери, електрополімеризація, о-анізидин, толуїдини, о-амінофенол.

Summary

IMPRINTED CONDUCTING POLYMERS THAT ARE SENSITIVE TO ANILINE DERIVATIVES

Ya. I. Kurys, N. S. Netyaga

Optimal conditions of the electrochemical preparation of imprinted conducting polymers based on aniline derivatives are established. It is shown that sensitivity and selectivity of such materials to aniline derivatives is established as a result of specific conformity between the pores of the imprinted polymer and template molecules — molecules of the monomer used for electropolymerization.

Keywords: imprinted polymers, conducting polymers, electropolymerization, o-anisidine, toluidines, o-aminophenol.

Метод матричной полимеризации, получивший развитие в последние десятилетия, является эффективным способом получения синтетических материалов с рецепторными свойствами. Матричные полимеры (МП) обладают распознающей способностью, которая присуща материалам, в которых используются природные рецепторы и ферменты, и при этом характеризуются высокой стабильностью, низкой стоимостью, простотой получения и рядом других преимуществ [1, 2]. Общая методика получения матричных полимеров основана на блочной полимеризации функционального мономера в присутствии молекулы-темплата (матрицы), с дальнейшим извлечением матрицы из сшитого полимера, что приводит к возникновению микропор в полимере, которые являются комплементарными по отношению к использовавшейся матрице, и имеют сродство к ней [1, 2]. Распознающая способность МП базируется на специфическом соответствии темплату формы пор и упорядоченности функциональных групп внутри них. Матричная электрополимеризация (рис. 1) является одним из наиболее привлекательных подходов для создания электрохимических сенсоров. Данный метод доста-

точно прост в реализации и позволяет с высокой точностью наносить на электрод чувствительный слой, что чрезвычайно важно для создания микро- и мультисенсоров [3-5].

Ранее было показано, что амперометрические сенсоры на основе электропроводящего полимера (ЭПП) — полианилина, полученного путем электрополимеризации, обладают умеренной специфичностью и селективностью по отношению к мономеру, использовавшемуся при полимеризации — анилину [3]. При этом процесс получения полимерной пленки можно рассматривать как матричную электрополимеризацию, причем анилин выступает как в качестве функционального мономера, так и матрицы-темплата. Известно, что электрополимеризация ряда о- и м-производных анилина позволяет получать ЭПП, электрохимические свойства которых подобны полианилину. Исходя из представлений о влиянии матрицы на структуру формирующегося полимера [3, 6], мы предполагали, что полимерные пленки, полученные электрополимеризацией производных анилина должны обладать чувствительностью и некоторой селективностью по отношению к мономеру.

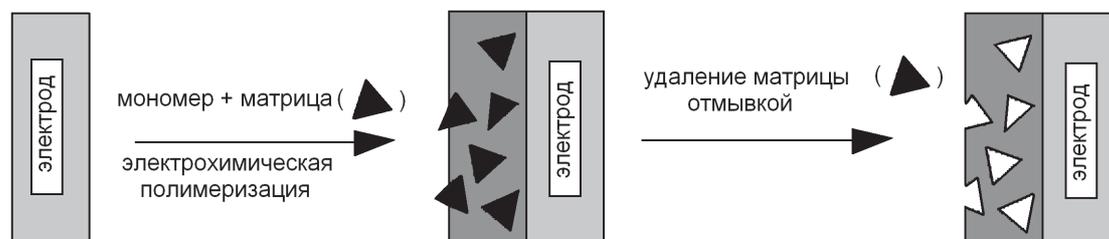


Рис. 1. Схема матричной электрополимеризации.

Цель работы заключалась в получении матричных ЭПП — поли(о-анизида), поли(толуидинов), поли(аминофенолов) — чув-

ствительных к соответствующим производным анилина, а также в установлении влияния способа и условий формирования мат-

ричных ЭПП на их чувствительность и селективность.

Электрохимический синтез МП проводили в кислых водных электролитах, используя 3-х электродную неразделенную ячейку (рабочий и вспомогательный электроды — платиновые, электрод сравнения — Ag/AgCl) на компьютеризированном электрохимическом комплексе, с использованием потенциостата ПИ-50-1. Изучение электрохимического отклика МП проводили в натрий-фосфатном буфере (рН 8.0) в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали платиновую пластинку площадью 1 см² с нанесенным слоем соответствующего МП. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая сетка. На рабочий электрод подавался потенциал 0.5 В и в ячейку дозатором вводили соответствующее количество анализита. При этом регистрировалось изменение тока, рассматривавшееся нами как аналитический сигнал (электрохимический отклик). Для электрополимеризации замещенных анилинов применялся потенциодинамический метод, поскольку пленки полианилина, полученные в режиме циклирования потенциала, как прави-

ло, более однородные и имеют лучшую адгезию к электроду, по сравнению с пленками, полученными потенцио- или гальваностатически. Полученные МП многократно промывались разбавленной серной кислотой и натрий-фосфатным буфером (рН 8.0) для извлечения матрицы.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) получения поли(о-толуидина), поли(м-толуидина), поли(о-анизида) в водной H₂SO₄ приведены на рис. 2а-в. Характер кривых на ЦВА позволяет сделать вывод о том, что полимеризация соответствующих мономеров проходит через стадии электрохимического окисления аминогруппы замещенного анилина с образованием катион-радикала, его хиноидной изомеризации, сочетания изомеризованного и исходного катион-радикалов “голова к хвосту”, депротонирования и окисления полученного таким образом димера до катион-радикала, а также дальнейшего роста цепи [7]. В результате последовательных циклов электрохимической развертки потенциала токи анодных и катодных максимумов на ЦВА возрастают, что подтверждает образование на поверхности электрода электроактивных полимерных пленок.

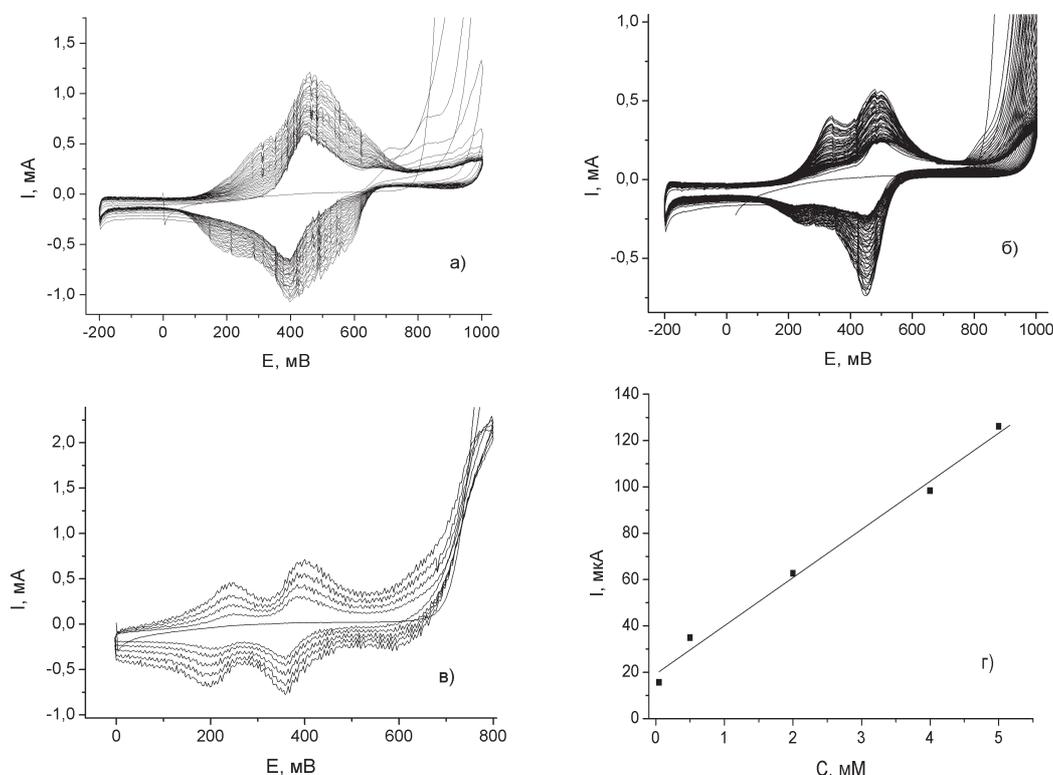


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электросинтеза матричных поли(о-толуидина) (а), поли(м-толуидина) (б), поли(о-анизида) (в) и зависимость величины электрохимического отклика для матричного поли(о-анизида) от концентрации анализита (о-анизида) (г).

Все полученные полимеры обладают чувствительностью по отношению к мономерам (матрице), использовавшимся при их синтезе, о чем свидетельствует достаточно быстрый электрохимический отклик МП на соответствующий мономер (концентрация — 500 мкМ). Большая величина отклика в случае МП сформированного из о-анизида (34,9 мкА), по сравнению с поли(о-толуидином) (0,6 мкА) и поли(м-толуидином) (2,7 мкА), может быть связана с наличием в метоксильной группе мономера гетероатома кислорода. Благодаря этому, по-видимому, возможно дополнительное межмолекулярное взаимодействие между полимером и соответствующим аналитом, например, в виде водородной связи между атомом водорода аминогруппы анизида и имеющим неподеленную электронную пару электроотрицательным атомом кислорода метоксильной группы полимера. Следует отметить, что при многократном ведении аналита в ячейку с электродами, модифицированными МП, наблюдается постепенное снижение уровня сигнала, что может быть связано с зарастанием пор за счет димеризации молекул замещенного анилина [3]. Восстановление электрохимических свойств МП возможно за счет многократной отмывки пленок разбавленной H_2SO_4 .

На физико-химические свойства, а также морфологию электрохимически синтезированных МП и, как следствие, на их чувствительность и селективность в значительной степени влияют условия и способ формирования полимеров. На примере поли(о-анизида) нами была предпринята попытка оптимизировать чувствительность такого МП по отношению к мономеру-аналиту путем контролируемого варьирования условий электрополимеризации. Важным фактором, ответственным за чувствительность и время отклика, является толщина матричного покрытия. С одной стороны пленка должна быть достаточно тонкой для удовлетворительной скорости отклика сенсора [5], а с другой — ее толщина должна быть достаточной для формирования стабильной специфичной микропористой структуры. Контроль толщины пленки поли(о-анизида) проводился нами путем различного времени полимеризации (количества циклов) мономера в потенциодинамическом режиме, при прочих одинаковых условиях. При этом

было установлено, что МП, сформированный при 5 циклах, характеризуется электрохимическим откликом 34,9 мкА (на 500 мкМ о-анизида), при 10 циклах — 30,3 мкА, при 20 циклах — 14,2 мкА. То есть, более толстые пленки МП (большее время электрополимеризации) приводят к уменьшению чувствительности покрытия.

Значительное влияние на свойства полимерных пленок может оказывать режим электрополимеризации. Для оценки влияния данного фактора на чувствительность МП нами наряду с потенциодинамическим способом получения пленок поли(о-анизида) были осуществлены гальваностатический и потенциостатический. При этом было установлено, что МП полученные потенциостатически при потенциалах 0,7 и 0,8 В, а также гальваностатически ($i = 1,3$ мА) характеризуются значениями электрохимического отклика на аналит (500 мкМ) близкими как между собой (30,5; 32,8; 31,7 мкА, соответственно) так и по отношению к отклику (34,9 мкА), полученному при исследовании матричного поли(о-анизида), полученному в режиме циклирования потенциала между 0 и 0,8 В (скорость развертки потенциала — 50 мВ/с). В то же время отклик на аналит для МП, сформированного потенциостатически при потенциале 0,9 В имеет меньшее значение (15,8 мкА), что может быть следствием плохо организованной специфической микропористой структуры полимера из-за значительной скорости образования полимерной пленки и/или ее частичной деградации в условиях окисления при достаточно высоком приложенном потенциале.

Известно, что морфология электрохимически синтезированных пленок полианилина в значительной степени определяется химической природой кислоты, которая используется в рабочем электролите [8]. Типичным представителем одной группы кислот является H_2SO_4 , способствующая образованию гранулярной, пористой структуры. Противоположным примером является хлорная кислота, обуславливающая плотную фибриллярную структуру полианилина, с практически полным отсутствием пор. Мы предположили, что при синтезе ЭПП из замещенных анилинов природа кислоты также может определять морфологию МП и, как следствие, его чувствительность к аналиту. Для проверки этого предпо-

ложения нами дополнительно был проведен синтез поли(о-анизида) в 1М хлорной кислоте (потенциодинамический режим). Проведенное сравнительное исследование отклика полученных МП на о-анизидин подтвердило наши предположения. Большая величина отклика для полимерных пленок, синтезированных в присутствии H_2SO_4 (32,8 мкА) по сравнению с МП, полученными в $HClO_4$ (1,1 мкА) очевидно является следствием более открытой, пористой структуры в первом случае.

Оптимизированный матричный поли(о-анизидин) был использован нами для исследования его чувствительности к различным концентрациям матрицы. При этом было установлено, что в области концентраций аналита $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ М наблюдается линейная зависимость (с коэффициентом корреляции 0,995) величины электрохимического отклика МП на о-анизидин (рис. 2г), что позволяет сделать вывод о возможности использования поли(о-анизида) в качестве чувствительного материала на о-анизидин в микромолярной области концентраций аналита.

Для оценки селективности нами использовалась величина соотношения электрохимических сигналов ячейки на матрицу (мономер, использовавшийся при синтезе МП), анилин и один из его замещенных аналогов. Сравнение откликов поли(о-анизида) на различные аналиты (рис. 3) показывает, что полученный МП является специфичным к мо-

номеру. При этом имеет место довольно высокое соотношение уровней сигналов о-анизидин — анилин и о-анизидин — о-толуидин (13:1 и 9:1, соответственно). Очевидно, что величина сигнала пропорциональна площади электрода, доступной для взаимодействия с данным веществом. Исходя из этого можно предположить, что поры поли(о-анизида) ограничивают доступ молекулам анилина и толуидинов во внутренние участки поверхности в большей степени, чем молекулам о-анизида.

Для поли(м-толуидина) соотношение величины откликов м-толуидин — анилин и м-толуидин — о-толуидин составляет 7:1 и 5:1, соответственно, (рис. 3). Селективность в данном случае, по-видимому, определяется как специфической поровой структурой МП, так и большим отрицательным зарядом на атоме азота в м-толуидине по сравнению с о-изомером, что может приводить к более сильному взаимодействию аналита с МП. В то же время селективность для поли(о-толуидина) практически отсутствует. Соотношение сигналов электрохимической ячейки на соответствующий толуидин, его изомер и анилин близко между собой (рис. 3), что может быть следствием конкуренции между специфично организованной поровой структурой по отношению к о-толуидину и способностью м-толуидина к более сильному взаимодействию с аминогруппами полимера.

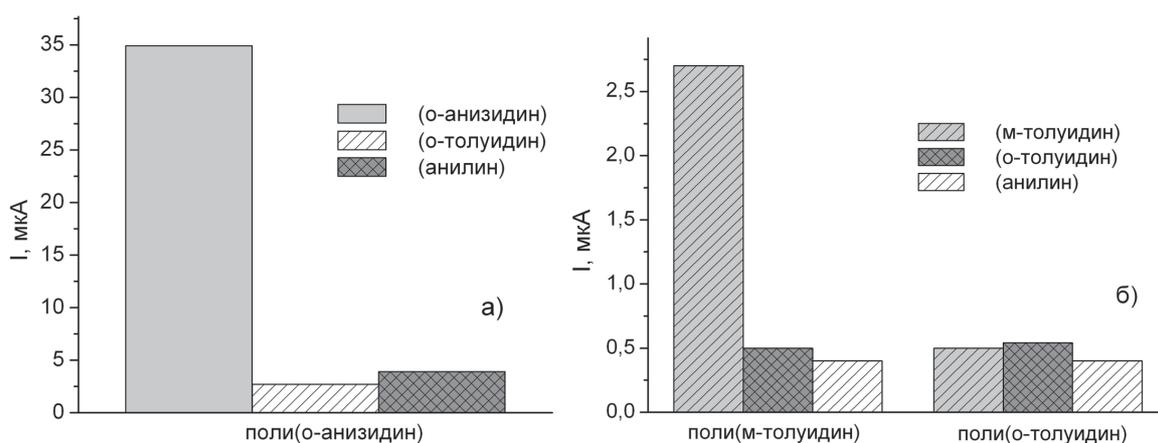


Рис. 3. Селективность (соотношение откликов на матрицу, анилин и его замещенный аналог) матричных поли(о-анизида) (а) и поли(толуидинов) (б). Концентрация аналитов — 500 мкМ.

В ряду производных анилина особое место занимают аминофенолы, поскольку имеют две группы ($-NH_2$ и $-OH$), способные к окис-

лению. Мы предполагали, что проведение электрополимеризации м- или о-аминофенола в водном кислом электролите при потен-

циалах, недостаточных для окисления гидроксильной группы (0,6-0,7 В), должно привести к образованию на электроде электропроводящей пленки поли(о- или м-аминофенола). Однако, проведенное нами электроокисление м-аминофенола в таких условиях привело к образованию пассивирующей пленки, подобной полученной в [9], с полным отсутствием чувствительности и селективности по отношению к м-аминофенолу. Для о-аминофенола нам удалось получить тонкую пленку соответствующего ЭПП только в режиме циклирования потенциала на фоне 1М HClO_4 , причем данная пленка обладает достаточно высокой чувствительностью (26,8 мкА) по отношению к о-аминофенолу (500 мкМ). Изучение селективности поли(о-аминофенола) является предметом наших дальнейших исследований.

Таким образом, нами установлено, что проведение матричной электрополимеризации о-аниидина, о- и м-толуидина и о-аминофенола в контролируемых условиях позволяет получать электропроводящие полимерные пленки, чувствительные, а в случае поли(о-аниидина) и поли(м-толуидина) селективные к соответствующим производным анилина, что является следствием специфического соответствия пор матричного полимера молекулам темплата.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Украины за финансовую поддержку работы.

Литература

1. Haupt K., Mosbach K., Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors// *Chem. Rev.* — 2000. — Vol. 100. — P. 2495-2504.
2. Wulff G., Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates — a way towards artificial antibodies// *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* — 1995. — Vol. 34. — P. 1812-1832.
3. Пилецкий С. А., Курьсь Я. И., Рачков А. Э., Ельская А. В. Формирование матричных полимеров, чувствительных к анилину и фенолу// *Электрохимия.* — 1994. — Т. 30, №9. — С. 1090-1092.
4. Piletsky S. A., Turner A. P. F., *Electrochemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymers*// *Electroanalysis.* — 2002. — Vol. 14. — P. 317-323.
5. Malitesta C., Losito I., Zambonin P. G., *Molecularly imprinted electrosynthesized polymers: new materials for biomimetic sensors*// *Anal. Chem.* — 1999. — Vol. 71. — P. 1366-1370.
6. Пилецкий С. А., Бутович И. А., Кухарь В. П., Конструирование молекулярных сенсоров на основе субстратселективных полимерных мембран// *Ж. Аналит. химии.* — 1992. — Т. 47, №9. — С. 1681-1684.
7. Genies E. M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintaris C., *Polyaniline: a historical survey*// *Synth. Met.* — 1990. — Vol. 36. — P. 139-182.
8. Zotti G., Cattarin S., Comisso M., *Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline. The role of anions in the polymerization mechanism*// *J. Electroanal. Chem.* — 1988. — Vol. 239. — P. 387-396.
9. Salavagione H. J., Arias J., Garces P. et al., *Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid medium*// *J. Electroanal. Chem.* — 2004. — Vol. 565. — P. 375-3833.