
МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241064

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

З.І. Казанцева¹, І.А. Кошець¹, А.В. Драпайло², В.І. Кальченко², О.І. Казанцев³

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України
Пр. Науки, 41, Київ-28, 03028, Україна, e-mail: kazants@isp.kiev.ua

²Інститут Органічної Хімії НАН України
Вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660, Україна

³Інститут фізики НАН України,
Пр. Науки, 46, Київ-28, 03680, Україна

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

З.І. Казанцева, І.А. Кошець, А.В. Драпайло, В.І. Кальченко, О.І. Казанцев

Анотація. Робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей функціоналізованих похідних тіакалікс[4]аренів по відношенню до фосфор- та хлорорганічним токсичним летким сполукам, а також до нітроароматичним імітаторам вибухонебезпечних органічних речовин. Вимірювання проводились за допомогою масиву кварцових резонаторів з покриттям плівками каліксаренових рецепторів. Концентрація аналітів була в межах від 10 до 1000 ррм, що відповідало 100–10-кратному розведенню насичених парів аналітів. Поріг детектування в залежності від типу аналізованих отруйних речовин складав від 10 до 100 ррм, швидкодія відгуків на рівні 10–20 сек.

Ключові слова: тіакаліксарени, хімічний сенсор, кварцовий мікробаланс, токсичні та вибухонебезпечні речовини

SENSORY FEATURES OF TIACALIXARENE FILMS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLATILE COMPOUNDS.

Z. I. Kazantseva, I. A. Koshets, A. B. Drapailo, V. I. Kalchenko, O. I. Kazantsev

Abstract. The work is dedicated to the investigation of adsorption features of functionalized derivatives of tiacalix[4]arenes towards phosphorus and chlorine organic volatile compound as well as to nitroaromatic simulators of explosive organic compounds. Experiments were carried out with quartz resonators array covered with the films of calixarene receptors. Experiments were performed at the concentration levels 10–1000 ppm, that corresponds to 100–10 dilution of the saturated vapours of analytes. Detection limits reached 10–100 ppm depending on the type of analyzed toxic substances; operational speed was about 10–20 sec.

Keywords: tiacalixarenes, chemosensor, quartz crystal microbalance (QCM), toxic and explosive volatile compounds

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТИАКАЛИКСАРЕНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТОКСИЧЕСКИМ И ВЗРЫВООПАСНЫМ ЛЕТУЧИМ СОЕДИНЕНИЯМ

З. И. Казанцева, И. А. Кошец, А. Б. Драпайло, В. И. Кальченко, О. И. Казанцев

Аннотация. Работа посвящена исследованию адсорбционных свойств функционализированных производных тиакаликс[4]аренов по отношению к фосфор- и хлорорганическим токсическим летучим соединениям, а также нитроароматическим имитаторам взрывоопасных органических веществ. Измерения проводились с помощью массива кварцевых резонаторов с покрытиями пленками каликсареновых рецепторов. Концентрация аналитов была в пределах от 10 до 1000 ppm, что соответствовало 100–10-кратному разведению насыщенного пара. Граница детектирования в зависимости от типа анализируемых отравляющих веществ составляла 10 до 100 ppm, скорость отклика на уровне 10–20 сек.

Ключевые слова: тиакаликсарены, химический сенсор, кварцевый микробаланс (КМ), токсические и взрывоопасные вещества

ВСТУП

Здатність до розпізнавання субстратів на рівні гранично допустимої концентрації та утворення з ними супрамолекулярних комплексів є основою широкого застосування каліксаренів (КА) в сенсорній техніці та технології [1–4]. Маючи різні за характером та розміром утворення нековалентних зв'язків молекулярні порожнини, такі сполуки є ефективними рецепторами, і після іммобілізації на поверхню кварцевих резонаторів можуть стати перспективними для створення нових сенсорних наноматеріалів зі специфічними та цінними властивостями. Завдяки відсутності внутрішньої дифузії та слабкій енергії взаємодії адсорбат-аналіт, для каліксаренових сполук

характерна швидка кінетика адсорбції що важливо при створенні хімічних сенсорів, зокрема, для моніторингу навколишнього середовища та визначення небезпечних токсичних речовин.

Більші за розміром тиакаликс[4]арени, які містять в складі макроциклічної платформи катіоноакцепторні атоми сірки, перспективні як платформи для дизайну високоефективних та селективних рецепторів [5,6]. Разом з тим, в літературі описано лише декілька робіт, в яких похідні тиакаликс[4]арену знайшли своє практичне застосування в сенсорній хімії [7,8].

В даній роботі проведено дослідження адсорбційних властивостей функціоналізованих похідних тиакаликс[4]аренів по відношенню до фосфор- та хлорорганічних летючих

сполук, а також щодо нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних сполук. Сполуки синтезовані в Інституті органічної хімії НАН України групою під керівництвом академіка НАНУ В.І. Кальченко.

Експеримент

Чутливі шари та методи їх нанесення.

Структурні формули сполук, що досліджувалися, представлені на рис. 1. Позначки КА умовні, під такими номерами вони були

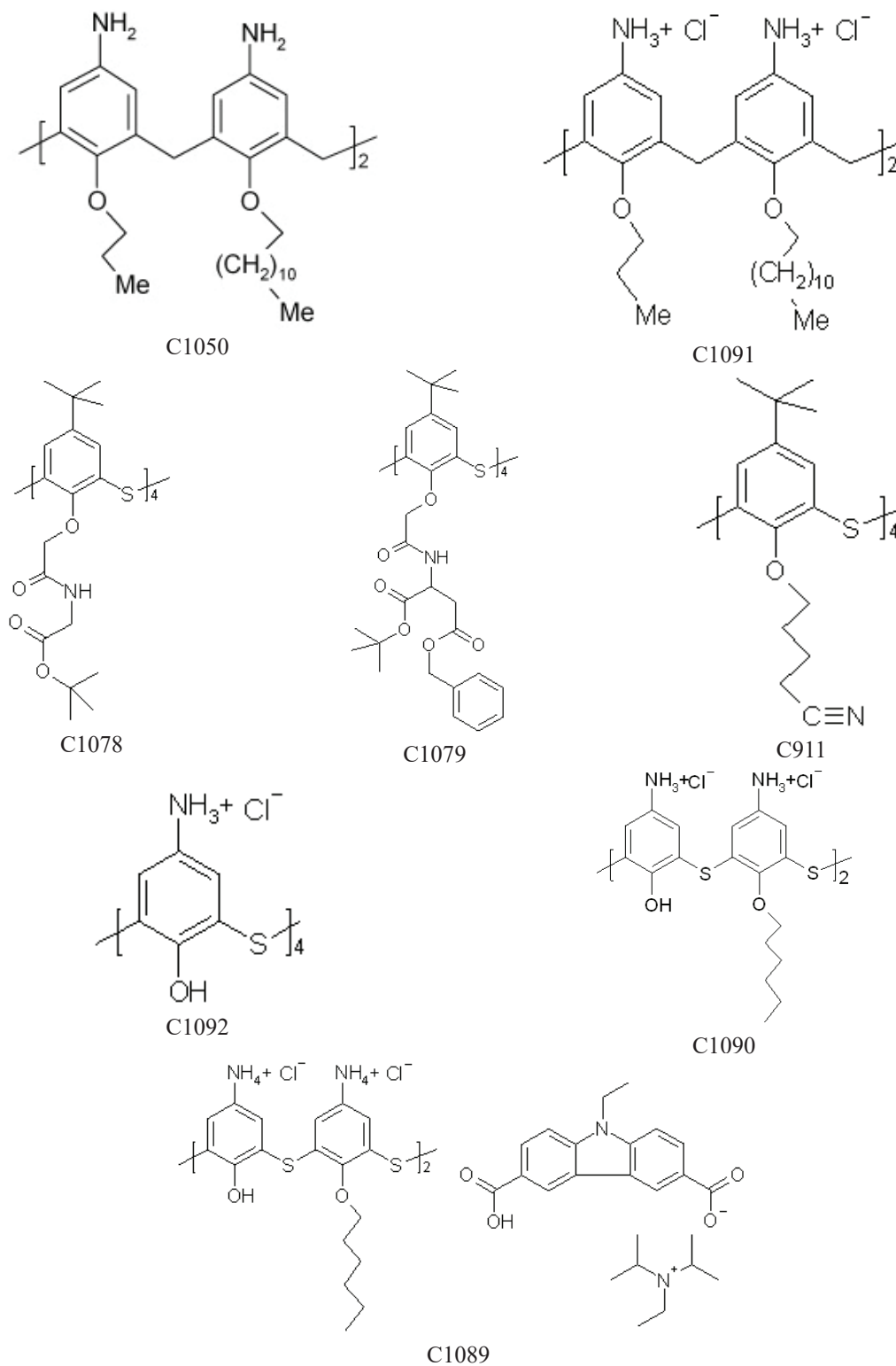


Рис. 1. Структурні формули сполук, що використовувались в якості чутливих шарів

отримані з вищезазначеного інституту. Серед досліджених каліксаренів дві сполуки С1050 та С1091 не містять атомів сірки (не є тіакалікс [4] аренами). В експериментах вони використовувалися для порівняння та визначення впливу атомів сірки на адсорбційні властивості. Синтез КА проводився за процедурами, що описані в роботах [9–12]. Структури синтезованих рецепторів встановлено методами спектроскопії ЯМР, елементного аналізу, ІЧ спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Дослідні зразки термодинамічно та хімічно стійкі. Переважно вони розчиняються в легких органічних розчинниках і можуть бути нанесені на поверхню сенсорного елемента.

Імобілізацію чутливих шарів виконано добре відпрацьованими в ході виконання програми методами: центрифугуванням (спінкоутінг) та розтіканням з краплі. Для сенсорних застосувань необхідно обирати сполуки, здатні як ефективно зв'язувати молекулу-гостя, так і швидко відновлюватись. Тому кожна нова сполука потребувала окремих досліджень процесів адсорбції-десорбції.

Експериментальна установка, методика вимірів

З сенсорних елементів (кварцових резонаторів з базовою частотою 10 МГц, АТ-зріз), покритих різними чутливими шарами, було сформовано 8-ми каналний сенсорний масив. Сенсорний масив вмонтовано в хемосенсорну систему типу «електронний ніс» (ЕН) на основі кварцового мікро балансу (КМ), яку розроблено авторами в Інституті напівпровідників і детально описано в [13]. Експерименти проводилися як із застосуванням даної системи при нормальних умовах (20 °С, 760 мм рт. ст.), так і в одноканальній системі. Одноканальна система використовувалась для більш детального аналізу деяких характеристик каліксаренів (наприклад, при підвищеній чутливості до певного аналіту). Попередньо всі сенсорні елементи були протестовані в одноканальній сенсорній системі, призначеній для експрес контролю роботоспроможності кожного сенсора та визначення «ефективної товщини» чутливих покриттів.

Характеристики обраних імітаторів ОР та ВНР.

Як імітатори отруйних речовин (ОР) використовувалися фосфор- та хлорорганічні сполуки, які за своєю молекулярною структурою та фізико-хімічними властивостям близькі до реальних ОР, але не є такими (хоча й відносяться до токсичних) завдяки певним відмінностям в хімічній структурі. Також досліджувалась можливість реєстрації парів нітроароматичних речовин, зокрема О-нітротолуолу (2-МНТ) та мононітробензолу (МНБ), які є імітаторами вибухонебезпечних речовин (ВНР).

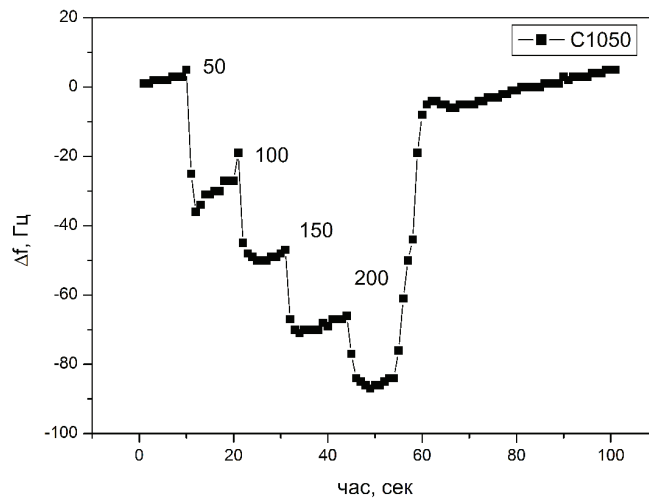
Перелік речовин та короткі характеристики: Диметилметилфосфонат (ДММФ), хімічна формула $C_3H_9O_3P$, тиск насиченої пари 0,962 мм рт.ст. при 20 °С, Диетилфосфат (ДЕФ), хімічна формула $C_4H_{10}O_3P$, тиск насиченої пари 10,5 мм рт.ст. при 20 °С, небезпечні продукти розкладу. Триметилфосфат (ТМФ), хімічна формула $C_3H_9O_4P$, тиск насиченої пари 0,85 мм рт.ст. при 20 °С. 1,4-Дихлорбутан (ДХБ), хімічна формула $C_4H_8Cl_2$, тиск насиченої пари 4 мм рт.ст. при 20 °С. Дихлоретилловий ефір (Хлорекс), хімічна формула $(ClCH_2CH_2)_2O$, тиск насиченої пари 0,7 мм рт.ст. при 20 °С, 2-Нітротолуол (2-МНТ), хімічна формула $C_7H_7NO_2$, тиск насиченої пари 0,15 мм рт.ст. при 20 °С, Нітробензол (МНБ), хімічна формула $C_6H_5NO_2$, тиск насиченої пари 0,18 мм рт.ст. при 20 °С.

Результати та їх обговорення

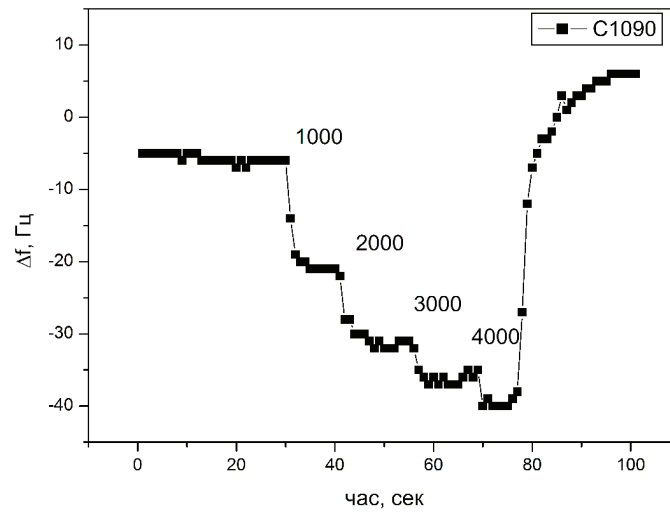
Дослідження чутливості сенсорних елементів з КА рецепторами щодо імітаторів отруйних речовин

На рис. 2 наведено приклади типових кінетичних залежностей відгуків сенсорів з певними чутливими покриттями на інжекцію в робочу камеру аналітів з відповідними рівнями концентрацій. Дані дослідження проводилися в одноканальній системі. Чисельні позначки під кривими відповідають концентрації аналіту в ppm, розрахованих в результаті розведення насиченого пару.

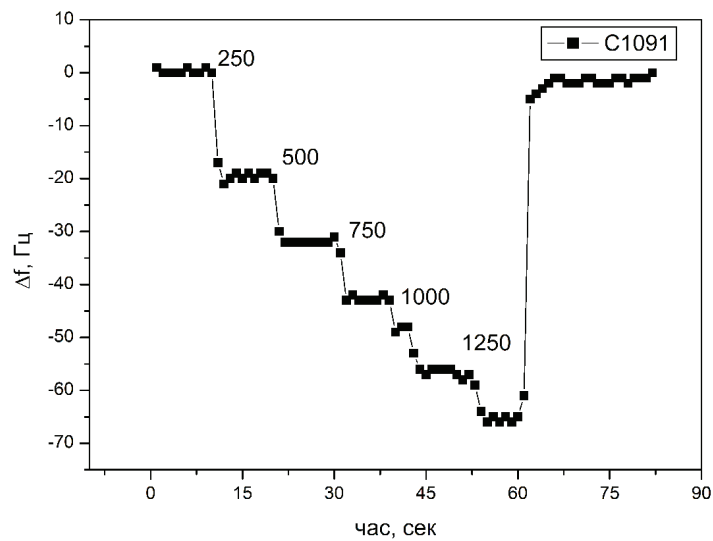
Для найчутливіших до ДММФ (найбільш важливий з аналітів, є прямим імітатором ОР «зарину») каліксаренових рецепторів було ви-



(а)



(б)



(в)

Рис. 2. Кінетичні залежності відгуків сенсорів на інжекцію ДММФ (а), ДЕФ (б) та ДХБ (в) в робочу камеру.

Числовими позначками на графіках показана концентрація відповідного аналіту в ppm

значено межу детектування, яку забезпечує КМ-метод (табл. 1).

Табл. 1

Межа концентраційного детектування ДММФ для найбільш чутливих КА

КА	C1050	C1089	C1090	C1091
N ppm	10	10	20	20

Для досліджень в мультисенсорній системі вибрано 8 елементів з плівками КА, які показали найвищу чутливість до досліджуваних аналітів. Були застосовані сенсорні елементи близькі за «ефективною товщиною», а саме з товщиною чутливих шарів, що забезпечує зсув базової частоти в межах 5000–6000 Гц. Такий вибір дає можливість коректно порівнювати сполуки, адже величина відгуку, як правило, прямо пропорційна товщині чутливого шару. Параметри відібраних восьми сенсорних структур наведено в табл. 2, де в рядках представлені номери каналів в масиві, умовна позначка чутливого шару та його «ефективна

товщина». Сенсорний масив вмонтовано в камеру хемосенсорної системи типу ЕН.

Табл. 2.

Чутливі шари та їх «ефективні товщини» масиву сенсорів

№ каналу	1	2	3	4	5	6	7	8
Чутливий шар	C911	C1078	C1091	C1079	C1090	C1089	C1050	C1092
$\Delta f_{\text{плівка}}, \text{Гц}$	5700	4980	5860	5280	5320	4950	5800	5080

Приклад відгуків сенсорної системи на послідовну інжекцію в камеру фосфорорганічних сполук з концентрацією близькою до насиченого пару кожного аналіту представлено на рис. 3.

Як видно, реакція відбувається за лічені секунди, практично миттєво. Повне відновлення шляхом очистки сухим повітрям не на всіх сенсорах відбувається так швидко, процес відновлення може становити кілька хвилин. Швидкі процеси адсорбції-десорбції вказують на енергію взаємодії між рецептором і аналітом на рівні одиниць КТ, тобто на не-

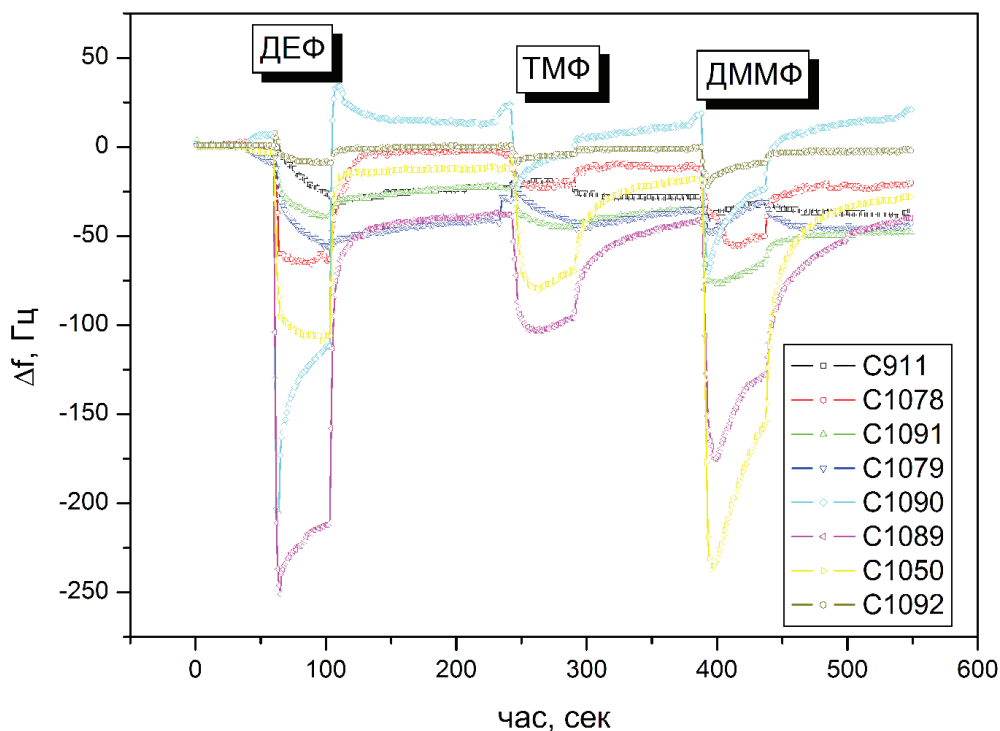
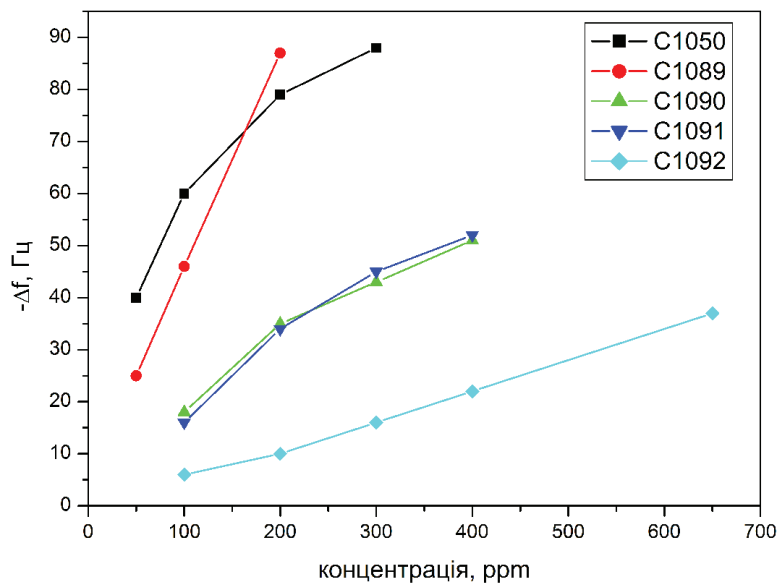


Рис. 3. Кінетичні залежності відгуків сенсорів на послідовну інжекцію в робочу камеру парів ДЕФ, ТМФ та ДММФ, близьких до насичених

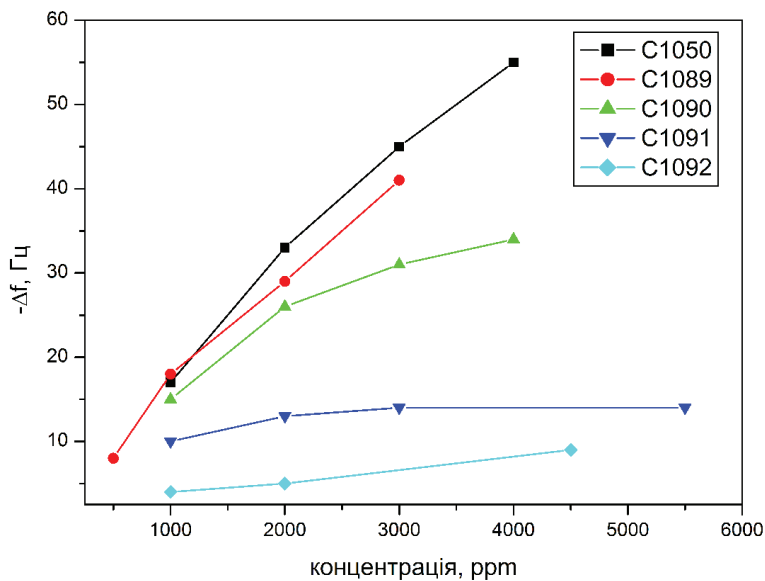
ковалентний тип хімічного зв'язку. Амплітуда відгуків визначається в даному експерименті як характером взаємодії рецептора з аналітом, так і концентрацією останнього, враховуючи, що тиск насиченого пару при н. у. для ДЕФ приблизно 10 мм рт.ст., в той час як для ТЕФ та ДММФ лише 1 мм рт.ст. Чутливість сполук суттєво різна. Найбільш чутливими до фосфорорганіки виявились каліксарени С1050 та С1089. Слід відмітити, що ці дві речовини

проявляють селективність: С1050 сильніше реагує на ДММФ, С1089 – на ДЕФ. Як бачимо, наявність сірки в структурі КА не є визначальною при детектуванні досліджуваних фосфорорганічних сполук, чутливість С1050 виявилась найкращою. Низьку чутливість продемонстрували сполуки С911, С1078, С1079

На рис. 4 представлені концентраційні залежності відгуків масиву сенсорів на послідовну інжекцію аналітів в робочу каме-

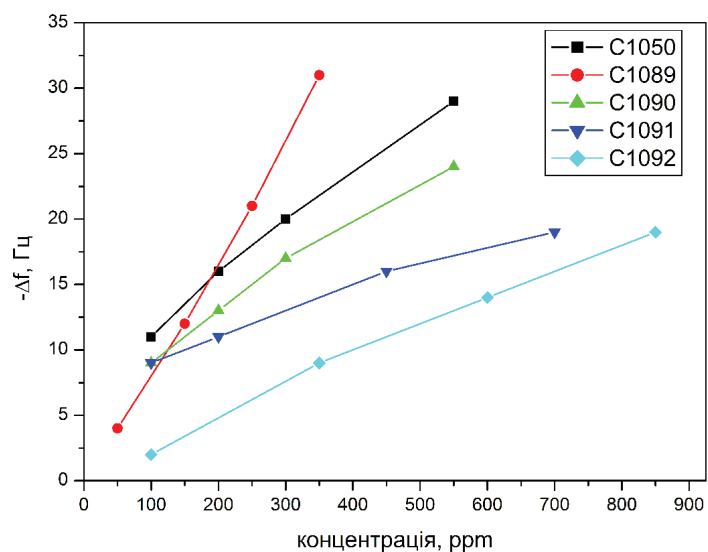


(а)

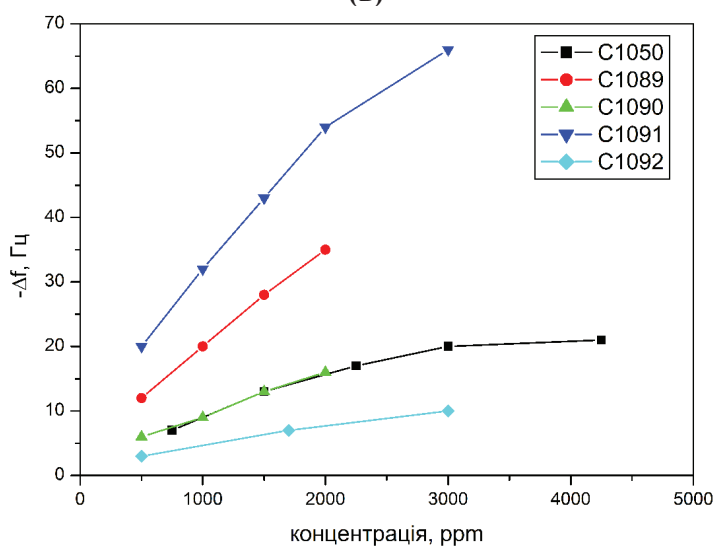


(б)

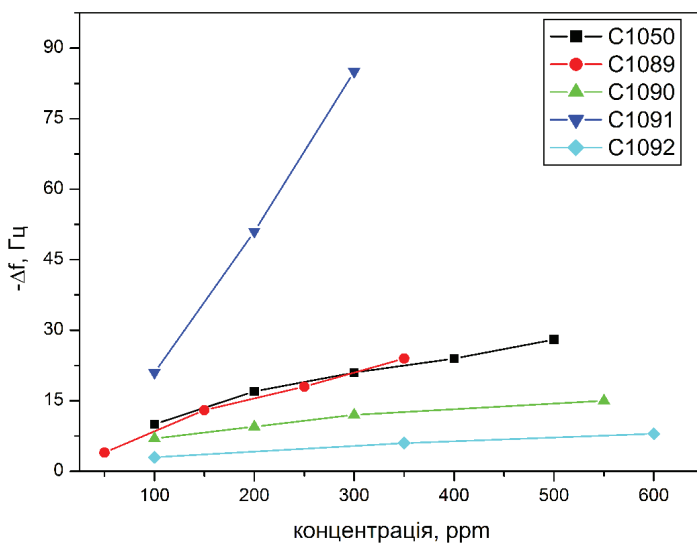
Рис. 4, а, б. Концентраційні залежності сенсорів з відповідними чутливими плівками щодо імітаторів ОР: ДММФ (а), ДЕФ (б)



(В)



(Г)



(Д)

Рис. 4, в, г, д. Концентраційні залежності сенсорів з відповідними чутливими плівками щодо імітаторів ОР: ТМФ (в), ДХБ (г) та Хлорексу (д)

ру при збільшенні концентрації ДММФ (а), ДЕФ (б), ТМФ (в), ДХБ (г) та Хлорексу (д). Концентраційні залежності для малочутливих тіакаліксаренових сполук С911, С1078, С1079 не приведено. Характерно, що концентраційні залежності не для всіх КА близькі до лінійних. Ряд рецепторів мають тенденцію до насичення. Концентраційні залежності при взаємодії з хлороорганічними та фосфорорганічними ОР суттєво відрізняються. Як видно з рис. 4б та рис. 4д, особливо така відмінність виражена для сполук С1089 та С1091. Високу чутливість ($\Delta m/\Delta f$) до фосфорорганічних сполук мають каліксарени типів С1050 та С1089. До хлороорганічних сполук високу чутливість має каліксарен С1091, малочутливий до фосфорорганіки. Тобто, як чутливість так і селективність сенсорів визначається хімічною структурою сполук-рецепторів. З метою кращого сприйняття загальної картини щодо селективності відгуку п'яти найбільш чутливих сенсорів при десятикратному розведенні насиченого пару кожного аналіту зведені в узагальненій гістограмі на рис. 5.

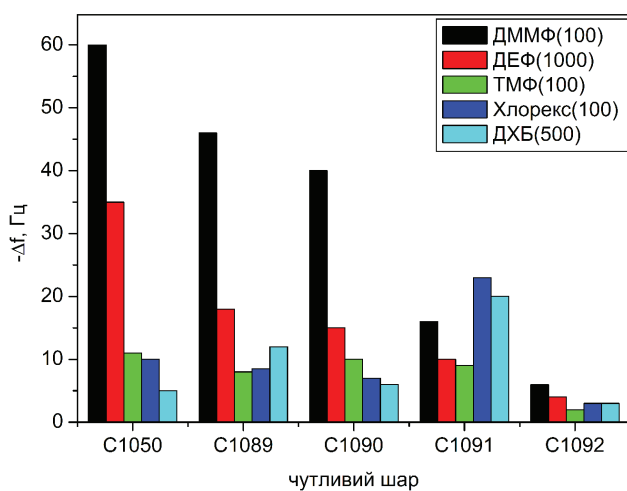


Рис. 5. Гістограми відгуків масиву сенсорів на 10-кратне розведення насиченого пару імітаторів отруйних речовин

Гістограми відгуків наглядно демонструють досить високу селективність сполук. Найбільш чутливими виявились вищезазначені три типи каліксаренів С1050, С1089 та С1091. Зокрема, КА С1050 продемонстрував високу

чутливість до ДММФ. Слід зауважити, що кінетика відгуку при адсорбції і десорбції є інформативним параметром, врахування якого може значно підвищити дискримінаційну здатність сенсорного масиву в процесі ідентифікації аналітів.

Дослідження чутливості сенсорних елементів з КА рецепторами щодо імітаторів вибухонебезпечних речовин.

З метою вивчення можливості детектування нітроароматичних сполук, до яких відносяться значна кількість вибухових речовин, було досліджено реакцію сенсорного масиву КА рецепторами на інжекцію в камеру парів моно-нітротолуолу (2-МНТ) та моно-нітробензолу (МНБ). Аналіти являють собою рідини з близьким за величиною тиском насиченого пару 0,15 мм.рт.ст. В даному дослідженні було використано той самий сенсорний масив, що застосовувався для детектування фосфор- та хлороорганіки.

На рис. 6 представлені кінетичні залежності відгуків сенсорів на інжекцію в робочу камеру аналітів з рівнем концентрацій, близьким до насиченого пару при «нормальних умовах». Повторна інжекція через 3 хв. показала хорошу відтворюваність сигналів. Деяко менша амплітуда при повторній інжекції ймовірно пов'язана з неповним відновленням концентрації в об'ємі пробопідготовки за 3 хв. Найбільш чутливими до досліджених імітаторів ВНР виявились сенсори з плівками КА С1050, С1089 та С1090, в яких як швидкість відгуку, так і відновлення відбувалося найкраще. Порог чутливості для цих трьох типів сенсорів при вимірювання методом КМ був у межах 1–10 ppm.

Як і у випадку відгуку на наявність ОР, так при взаємодії з ВНР найбільш чутливими виявились КА з аміногрупами на верхньому вінці та алкільними групами різної довжини на нижньому вінці. Висока основність аміногруп може забезпечити донорно-акцепторний зв'язок з кислотними групами як нітросполук, так і хлор- та фосфор органіки. З такої точки зору винятком є КА С1092 з аналогічними аміногрупами, але низькою чутливістю. Можливо, через відсутність алкільних груп в структурі

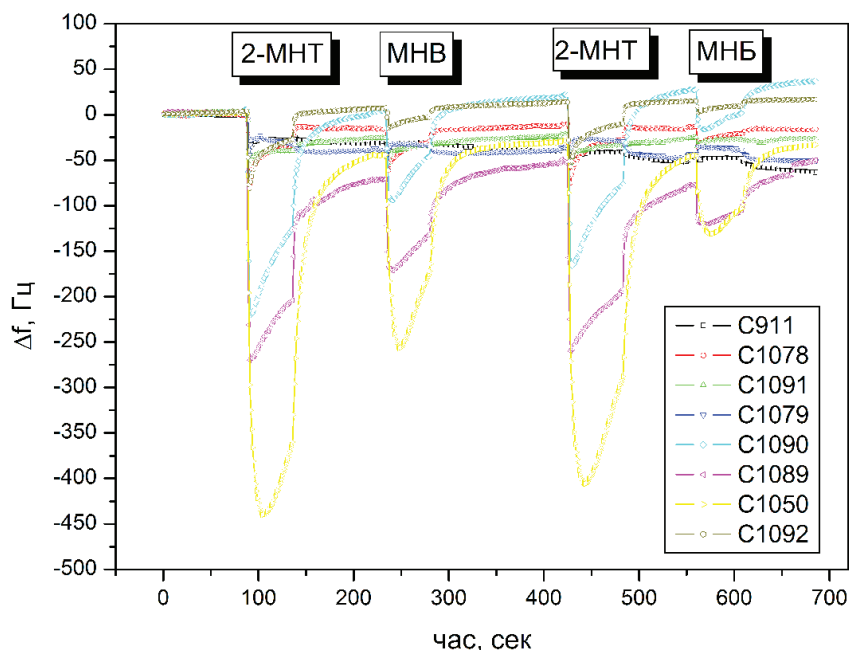


Рис. 6. Кінетика відгуків масиву сенсорів на десятикратне розведення насиченого пару імітаторів ВНР. Дві послідовні інжекції демонструють хорошу відтворюваність

C1092 плівки утворюються більш щільними і, незважаючи на наявність аміногруп, чутливість їх менша порівняно з подібною сполукою C1090. Малочутливими виявились також КА з трет.-бутильними групами на верхньому вінці. Залежності від наявності в структурі макроциклу атомів сірки в процесах адсорбції не було виявлено.

ВИСНОВКИ

Проведено дослідження чутливості та селективності детектування ряду імітаторів отруйних та вибухонебезпечних речовин за допомогою кварцових кристалічних мікровагів, принцип дії яких полягає у вимірі частотних зсувів масиву сенсорів, вкритих тонкими шарами каліксаренових матеріалів. За участю співавторів роботи Інституту органічної хімії НАН України проведено синтез органічних каліксаренових рецепторів різних типів для селективного детектування органічних сполук зазначених вище класів токсичних речовин.

Дослідження КМ методом проведені в концентраційному діапазоні від 10 до 1000 ррм, що відповідало 100–10-кратному розве-

денню насичених парів аналітів. Поріг детектування в залежності від типу аналізованих ОР та ВНР складав від 10 до 100 ррм, швидкодія відгуків на рівні 10 сек. Показано, що серед випробуваного набору похідних калікс[4] аренових плівок є зразки з досить високою селективною чутливістю, які можуть бути застосовані як чутливі шари хемосенсорної системи при детектуванні досліджуваних імітаторів ОР та ВНР. Не виявлено визначальної ролі на процеси адсорбції-десорбції наявності в структурі КА атомів сірки

Подяка. Робота була виконана за фінансової підтримки в рамках цільової науково-технічної програми НАН України «Дослідження і розробки з проблем підвищення обороноздатності і безпеки держави» № Держреєстрації 0117U003279

Список використаної літератури

- [1]. Calixarenes Z. Asfari, V. Boehmer, J. Harowfield, J. Vicens (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dodrecht. – 2001. – P. 496–512.
- [2]. Diamond D., Nolan K. Calixarenes: Designer Ligands for Chemical Sensors // Analytical Chemistry. – 2001. – Vol. 73. – P. 23–35.

- [3]. Filenko, D., Gotszalk, T., Kazantseva, Z., Rabinovych, O., Koshets, I., Shirshov, Yu. Kalchenko, V., Rangelow, I. Chemical gas sensors based on calixarene-coated discontinuous gold films // *Sensors and Actuators B.* – 2005. – V. 111–112. – P. 264–270.
- [4]. Solovyov, A., Cherenok, S., Kalchenko, O., Atamas, L., Kazantseva, Z., Koshets, I., Kalchenko, V. Synthesis and complexation of amphiphilic calix[4]arene phosphonates with organic molecules in solutions and Langmuir-Blodgett films // *J. of molecular Liquids.* – 2011. – V. 159. – P. 117–123.
- [5]. Yakimova, L., Ziganshin, M., Sidorov, V., Kovalev, V., Shokova, E., Tafeenko, V., Gorbachuk, V. Molecular recognition of organic vapors by adamantylcalix[4]arene in QCM sensor using partial binding reversibility // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – V. 112(49). – P. 15569–75.
- [6]. Morohashi, N., Narumi, F., Iki, N., Hattori, T., Miyano, S. Thiocalixarenes // *Chem. Rev.* – 2006. – V.106. – P. 5291–5316.
- [7]. Galyaltdinov, S., Ziganshin, M., Gorbachuk, V. Unusually high selectivity of guest exchange in tert-butylthiocalix[4]arene clathrate producing more thermostable inclusion and memory of guest // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2012. – V. 116(36). – P. 11379–85.
- [8]. Safina, G., Gavrilova, O., Ziganshin, M., Stoikov, I., Antipin, I., Gorbachuk, V. Molecular recognition of chloroform by divergent polymorphic transitions in tert-butylthiocalix[4]arene tetrasubstituted with N-(2-hydroxyethyl)-carbamoylmethoxy groups in a lower rim // *Mendelev Communications.* – 2011. – V. 21(5). – P. 291–292.
- [9]. S. Kharchenko, A. Drapailo, S. Shishkina, O. Shishkin, M. Karavan, I. Smirnov, A. Ryabitskii, V. Kalchenko, Dibutylphosphinoylmethoxythiocalix[4]arenes. Synthesis, structure, americium, europium and technetium extraction // *Supramolecular Chemistry*, 26 (10–12), pp. 864–872. (2014)
- [10]. O. Kasyan, D. Swierczynski, A. Drapailo, K. Suwinska, J. Lipkowski, V. Kalchenko, Upper rim substituted thiocalix[4]arenes // *Tetrahedron Letters*. 44 (38), pp. 7167–7170 (2003).
- [11]. Akdas, H., Bringel, L., Graf, E., Hosseini, M. W., Mislin, G., Pansanel, J., De Cian, A., Fischer, J. Thiocalixarenes: synthesis and structural analysis of thiocalix[4]arene and of p-tert-butylthiocalix[4]arene // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 2311–2314.
- [12]. Kumagai, H., Hasegawa, M., Miyanari, S., Sugawa, Y., Sato, Y., Hori, T., Ueda, S., Kamiyama, H., Miyano, S. Facile Synthesis of p-tert-Butylthiocalix[4]arene by the Reaction p-tert-Butylphenol with Elemental Sulfur in the Presence of Base // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – P. 3971–3972.
- [13]. V. I. Kalchenko, I. A. Koshets, E. P. Matsas, O. N. Kopylov, A. Solovyov, Z. I. Kazantseva, Y. M. Shirshov. Calixarene based QCM sensors array and its response to volatile organic vapors // *Mater. Sci.* 20 (3), pp. 73–88 (2002).

Стаття надійшла до редакції 21.08.2021 р.

UDC621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241064

SENSORY FEATURES OF TIACALIXARENE FILMS TOWARDS TOXIC AND EXPLOSIVE VOLATILE COMPOUNDS.

Z. I. Kazantseva¹, I. A. Koshets¹, A. B. Drapailo², V. I. Kalchenko², O. I. Kazantsev³

¹Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,
41, Prospekt Nauki, Kiyv-28, 03028, Ukraine, e-mail: kazants@isp.kiev.ua

² Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,
5, Murmanska str., Kiyv-94, 02660, Ukraine

³Institute of Physics, NAS of Ukraine,
46, Prospekt Nauki, Kiyv-28, 03680, Ukraine,

Summary

The work is dedicated to the investigation of adsorption features of functionalized derivatives of tiacalix[4]arenes towards phosphorus and chlorine organic volatile compound as well as to nitroaromatic simulators of explosive organic compounds... Experiments were carried out with quartz resonators array covered with the films of calixarene receptors. Due to the molecules adsorption onto sensitive surfaces of the sensors frequency of the quartz resonators decreases what is registered as a sensor's response.

Phosphorus and chlorine organic volatile compounds were used as poisonous substances (PS). They are close to real PS in their molecular structure and physicochemical properties, but are not exactly similar (although they are toxic) due to certain differences in chemical structure. The possibility of detection of nitroaromatic vapours, especially O-nitrotoluene (2-MNT) and nitrobenzene (MNB), which are simulators of explosive substances (explosives), has been studied, as well. Experiments were carried out at the concentration levels 10–1000 ppm, that corresponds to 10–100 dilution of the saturated vapours of analytes. Detection limits reached 10–100 ppm depending on the type of analyzed toxic substances; speed of sensors was about 10–20 sec. Sensors reaction and retrieving of responses were at the level of ten seconds under detections of nitroaromatic explosives simulators. It was shown that among the tested set of thiacalix[4]arene films there are samples with a high enough selective sensitivity, which can be used as sensitive layers of the chemosensory system for the detection of PS and nitroaromatic explosives simulators.

Keywords: tiacalixarenes, chemosensor, quartz crystal microbalance (QCM), toxic and explosive volatile compounds

УДК 621.315.592

DOI: 10.18524/1815-7459.2021.3.241064

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТІАКАЛІКСАРЕНІВ ЩОДО ТОКСИЧНИХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ЛЕТКИХ СПОЛУК

З. І. Казанцева¹, І. А. Кошець¹, А. В. Драпайло², В. І. Кальченко², О. І. Казанцев³

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України

Пр. Науки, 41, Київ-28, 03028, Україна, e-mail: kazants@isp.kiev.ua

²Інститут Органічної Хімії НАН України

Вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660, Україна

³Інститут фізики НАН України

Пр. Науки, 46, Київ-28, 03680, Україна

Реферат

Робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей функціоналізованих похідних калікс[4]аренів щодо фосфор- та хлорорганічних токсичних летких сполук, а також до нітроароматичних імітаторів вибухонебезпечних органічних сполук. Вимірювання проводились за допомогою масиву кварцових резонаторів з покриттям плівками каліксаренових рецепторів. Внаслідок адсорбції молекул на чутливі поверхні сенсорів частота коливань кварцових резонаторів зменшується, що є відгуком сенсору.

Як імітатори отруйних речовин (ОР) використані фосфор- та хлорорганічні сполуки, що за своєю молекулярною структурою та фізико-хімічними властивостями близькі до реальних ОР, але не є такими (хоча й відносяться до токсичних) завдяки певним відмінностям хімічної структури. Також досліджувалась можливість реєстрації парів нітроароматичних речовин, зокрема О-нітротолуолу (2-МНТ) та нітробензолу (МНБ), які є імітаторами вибухонебезпечних речовин (ВНР). Дослідження проведені при концентраціях від 10 до 1000 ррм, що відповідає 10–100-кратному розведенню насичених парів аналітів. Поріг детектування в залежності від типу аналізованих ОР складав від 100 до 10 ррм, швидкодія відгуків була біля 10–20 сек. Швидкодія та відновлення відгуків при детектуванні ВНР на рівні десяти секунд. Показано, що серед випробуваного набору тіакалікс[4]аренових плівок є зразки з досить високою селективною чутливістю, які можуть бути застосовані як чутливі шари хемосенсорної системи при детектуванні імітаторів ОР та ВНР.

Ключові слова: тіакаліксарени, хімічний сенсор, кварцовий мікробаланс, токсичні та вибухонебезпечні речовини