

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОИАНИЛИНА И ТЕТРААНИЛИНА В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

^{1,2}Малахова Ю.Н.*, ²Бартенева В.М., ¹Ступников А.А., ³Ягудаева Е.Ю., ^{2,3}Зубов В.П.

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

²*МИРЭА – Российский технологический университет*

³*Институт биоорганической химии им. Ак. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН*

*j.malakhova@mail.ru

В работе установлено, что эмеральдиновое основание полианилина формирует аморфный ленгмюровский слой, тогда как тетраанилина – кристаллический, соответствующий кристаллической решетке ЭО-II. Напротив, эмеральдиновая соль полианилина, протонированная соляной кислотой, формирует кристаллическую тонкую пленку, соответствующую кристаллической решетке ЭС-I, тогда как тетраанилина, протонированная камфорсульфоново́й кислотой – аморфный мономолекулярный слой.

Ключевые слова: полианилин, тетраанилин, ленгмюровский слой, структурообразование.

STRUCTURE FORMATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYANILINE AND TETRAANILINE IN MONOMOLECULAR LAYERS ON A LIQUID SURFACE

^{1,2}Malakhova Yu.N., ²Barteneva V.M., ¹Stupnikov A.A., ³Yagudaeva E.Yu., ^{2,3}Zubov V.P.

¹*National Research Center «Kurchatov Institute»*

²*MIREA – Russian Technological University*

³*Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry RAS*

The paper shows that the emeraldine base of polyaniline forms an amorphous Langmuir film, while tetraaniline forms a crystalline film corresponding to the EO-II crystal cell. On the contrary, the emeraldine salt of polyaniline protonated with hydrochloric acid forms a crystalline thin film corresponding to the ES-I crystal cell, while tetraaniline protonated with camphorsulfonic acid forms an amorphous monolayer.

Keywords: polyaniline, tetraaniline, Langmuir film, structure formation.

Введение

Электропроводящие поли- и тетраанилин благодаря термической и химической стабильности, способности вступать в окислительно-восстановительные реакции, относительно высокой проводимости применяют в качестве материалов при создании изделий и устройств органической электроники [1–5]. В процессе полимеризации анилина формируется островковая супрамолекулярная структура его олигомеров [6], в результате чего образуется полимер с чередующимися аморфной и кристаллической фазами, что значительно усложняет понимание механизмов электронной проводимости и приводит к ограниченной растворимости, сложности контроля морфологии и электрофизических характеристик тонкопленочных покрытий и композитов.

Таких недостатков лишены электропроводящие олигомеры анилина, на основе которых можно создавать высокочувствительные системы, способные обратимо менять свои физико-химические характеристики [7], например, потенциал при сорбции на их поверхности одноцепочечных молекул ДНК [8], а также различных штаммов вирусов и бактерий [9]. Использование тетраанилина в качестве органического полупроводника перспективно для применения в электрохимических мемристивных устройствах [10]. Мемристивные устройства на основе полианилина [11–14] служат элементной базой для создания нейроморфных сетей, способных к обучению [15] и линейных перцептронов [16]. В то же время такие устройства характеризуются нестабильностью электрофизических свойств из-за сложности контроля морфологии, степени кристалличности и степени протонирования пленки полианилина [17]. Одним из методов формирования тонкопленочных покрытий контролируемой толщины и структуры является перенос на твердые подложки предварительно сформированных на поверхности жидкости ленгмюровских

слоев, поэтому структурообразование важно изучать именно в тонких пленках на поверхности жидкости [18] и твердых подложках [19].

Целью данной работы является исследование процессов структурообразования электропроводящих полианилина и тетраанилина в формах эмеральдиновых оснований и солей в мономолекулярных слоях на поверхности жидкости.

Экспериментальная часть

В рамках данной работы был использован полианилин в виде эмеральдинового основания (ПАНИ-ЭО) с молекулярной массой 10 000 г/моль (Sigma-Aldrich, США). Тетраанилин в виде эмеральдинового основания (ТАНИ-ЭО) с молекулярной массой 441,2 г/моль был синтезирован и охарактеризован по методике [20]. Эмеральдиновые соли полианилина (ПАНИ-ЭС-НСl) и тетраанилина (ТАНИ-ЭС-КСК) были получены протонированием соляной (СигмаТек, Россия) и (1S)-(+)-10-камфорсульфоновой (КСК, Acros Organics, Бельгия) кислотами, соответственно. Были приготовлены 0,1 %-ный р-ры ПАНИ-ЭО и ПАНИ-ЭС-НСl в N-метил-2-пирролидоне, ТАНИ-ЭО и ТАНИ-ЭС-КСК в смеси диметилсульфоксида с толуолом (все растворители – ч.д.а., Компонент-Реактив, Россия) в соотношении 1:1. Формирование ленгмюровских монослоев проводили на установках Minitrough Extended и Minitrough (KSV, Финляндия) с максимальной площадью межфазной поверхности 558 см² и 740 см² при сжатии между подвижными барьерами со скоростью 7,5 см² мин⁻¹. В качестве субфазы были использованы деминерализованная с помощью Milli-Q (Millipore, США) вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм см (при 25 °С), 0,01 М водные растворы НСl и КСК с рН=2,0, термостатируемые при температуре 20 °С. Поверхностное давление измеряли по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки с точностью до 0,1 мН м⁻¹. Поверхностный потенциал измеряли по методу вибрирующего электрода при помощи датчика SPOT (KSV, Финляндия) с точностью до 1 мВ. Морфология поверхности ленгмюровского слоя непосредственно на поверхности воды была визуализирована при помощи брюстеровского микроскопа ВМ300 (KSV, Финляндия). Оптические микрофотографии геометрически скорректированы с учетом наблюдения под углом Брюстера 53,1° и соответствуют участку межфазной поверхности 200×200 мкм². Структурообразование непосредственно в ленгмюровских пленках на поверхности субфазы было определено при поверхностном давлении 15 мН/м методом рентгеновской дифракции под скользящим углом на станции Ленгмюр Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» при энергии пучка 13,6 кэВ и угле падения на слой $\mu = 0,071^\circ$ (70 % от критического) в атмосфере насыщенного водяными парами гелия.

Результаты и обсуждение

Составное повторяющееся звено ПАНИ и молекула ТАНИ содержат гидрофобные фрагменты в виде ароматических колец и гидрофильные амино-группы, в которых атом азота с неподеленной парой электронов способен к образованию водородной связи с водой. Поэтому они формируют ленгмюровские слои после растекания растворов по поверхности воды и водных растворов кислот. Типичные изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала для сжатия ленгмюровских слоев, сформированных на границе раздела жидкость-воздух после растекания растворов ПАНИ-ЭО и ТАНИ-ЭО показаны на рис. 1а, ПАНИ-ЭС+НСl и ТАНИ-ЭС+КСК – на рис. 1б. Для представления изотерм полимера и олигомера в единой системе координат в качестве оси абсцисс выбрана доля площади межфазной поверхности.

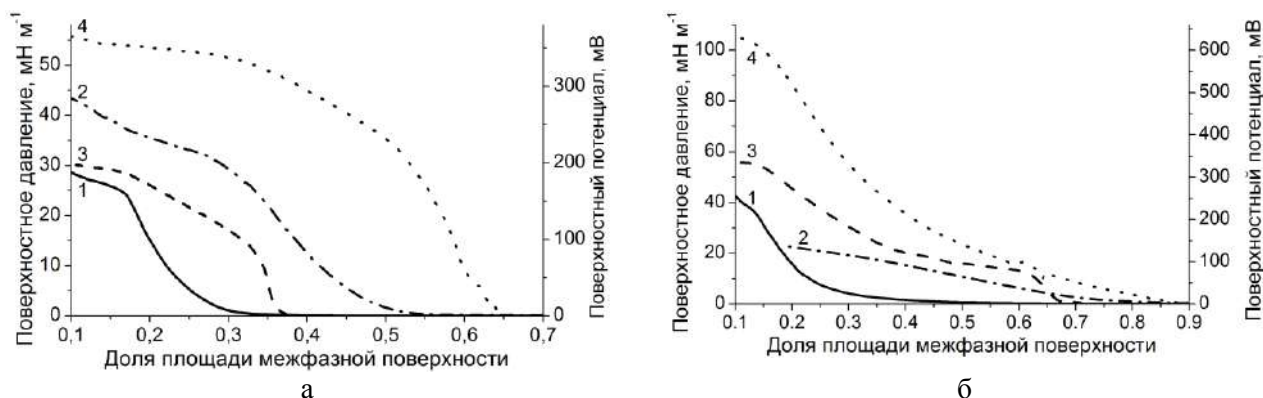


Рис. 1. Изотермы поверхностного давления (1, 2) и поверхностного потенциала (3, 4) сжатия ленгмюровских пленок при Т 20 °С: а – ПАНИ-ЭО (1, 3) и ТАНИ-ЭО (2, 4) на поверхности воды, б – ПАНИ-ЭС+НСl на поверхности водного раствора НСl рН=2,0 (1, 2) и ТАНИ-ЭС+КСК на поверхности водного раствора КСК рН=2,0 (3, 4).

Морфология поверхности ленгмюровских пленок, показанная на рис. 2, позволяет предположить их формирование и деформацию в двумерном конденсированном состоянии независимо от формы эмеральдиновых оснований или солей. Поверхностный потенциал (рис. 1а, б кривые 3, 4) в области островков мономолекулярного слоя на поверхности жидкости (рис. 2а, в, д, ж) во всех случаях возрастает раньше поверхностного давления при уменьшении площади межфазной поверхности. Слияние островков в сплошной слой (рис. 2б, г, е, з), сжимающийся при уменьшении межфазной поверхности, сопровождается ростом поверхностного давления. При этом морфология поверхности ленгмюровских пленок ТАНИ-ЭО (рис. 3в, г) зернистая, в противовес однородной в остальных случаях. Вероятно, зернистая текстура наблюдается вследствие отражения луча оптического лазера брюстеровского микроскопа от граней двумерных кристаллитов, формирование ленгмюровского слоя ТАНИ-ЭО кристаллической структуры было подтверждено методом рентгеновской дифракции под скользящим углом.

Коллапс мономолекулярных слоёв (рис. 1а, б кривые 1, 2) ПАНИ-ЭО происходит при $24,7 \pm 1$ мН/м, ТАНИ-ЭО – при более высоком поверхностном давлении $32,8 \pm 1$ мН/м, а после протонирования ПАНИ-ЭС+НСI – при $36,1 \pm 1$ мН/м, ТАНИ-ЭС+КСК – при более низком поверхностном давлении $19,0 \pm 1$ мН/м. В точках коллапса ленгмюровских слоев поверхностный потенциал (рис. 1а, б кривые 3, 4) достигает 185 ± 5 мВ для ПАНИ-ЭО, 340 ± 5 мВ для ТАНИ-ЭО, 330 ± 5 мВ для ПАНИ-ЭС+НСI, 620 ± 5 мВ для ТАНИ-ЭС+КСК. Таким образом, протонирование как поли-, так и тетраанилина приводит к увеличению поверхностного потенциала, что свидетельствует о значительном влиянии противоиона на дипольный момент и об изменении угла наклона сегментов макромолекулы полианилина и молекул тетраанилина к поверхности субфазы в ленгмюровском слое. Сделанные предположения частично подтверждены результатами исследования структурообразования методом рентгеновской дифракции под скользящим углом.

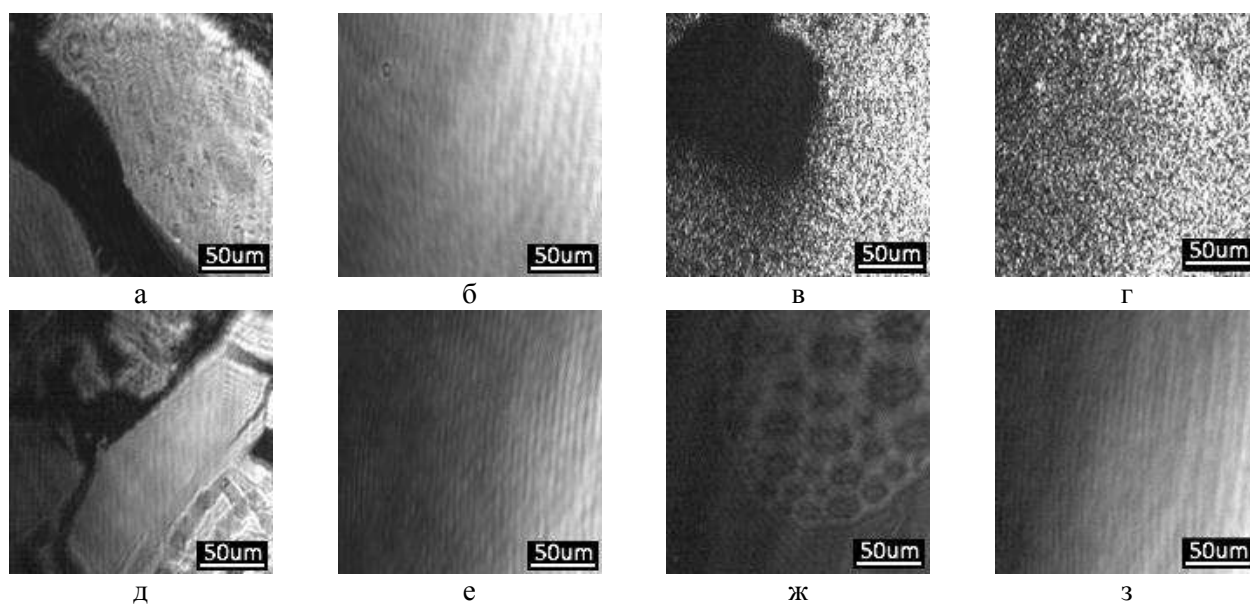


Рис. 2. Микрофотографии под углом Брюстера ленгмюровских пленок ПАНИ-ЭО при 0,1 мН/м (а), 10,4 мН/м (б), ТАНИ-ЭО при 0,3 мН/м (в), 20,4 мН/м (г), ПАНИ-ЭС+НСI при 0,1 мН/м (д), 25,9 мН/м (е), ТАНИ-ЭС+КСК при 0,2 мН/м (ж), 10,2 мН/м (з)

В области сжатия ленгмюровского монослоя при поддержании постоянного значения поверхностного давления 15 мН/м структурообразование было исследовано методом рентгеновской дифракции под скользящим углом с использованием источника синхротронного излучения (рис. 3, 4) и сопоставлено с результатами порошковой дифракции. На дифрактограммах порошков ПАНИ-ЭО (рис. 3а) наблюдаются рефлексы при $0,8$ и $1,42 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует кристаллической решетке ЭО-II, в соответствии с [21]. Для ленгмюровского слоя ПАНИ-ЭО получена дифракционная кривая с частичным соответствием кристаллической решетке ЭО-II в области низкоинтенсивного рефлекса $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ и широким аморфным гало с максимумом при 2 \AA^{-1} . Для ПАНИ-ЭС+НСI как в порошках, так и в ленгмюровском слое (рис. 3 б) получены дифрактограммы с рефлексами при $0,6, 1,0, 1,4, 1,8, 2,0 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующими межплоскостным расстояниям $9, 96, 6,10, 4,30$ и $3,45 \text{ \AA}$ кристаллической решетки ЭС-I [18, 21].

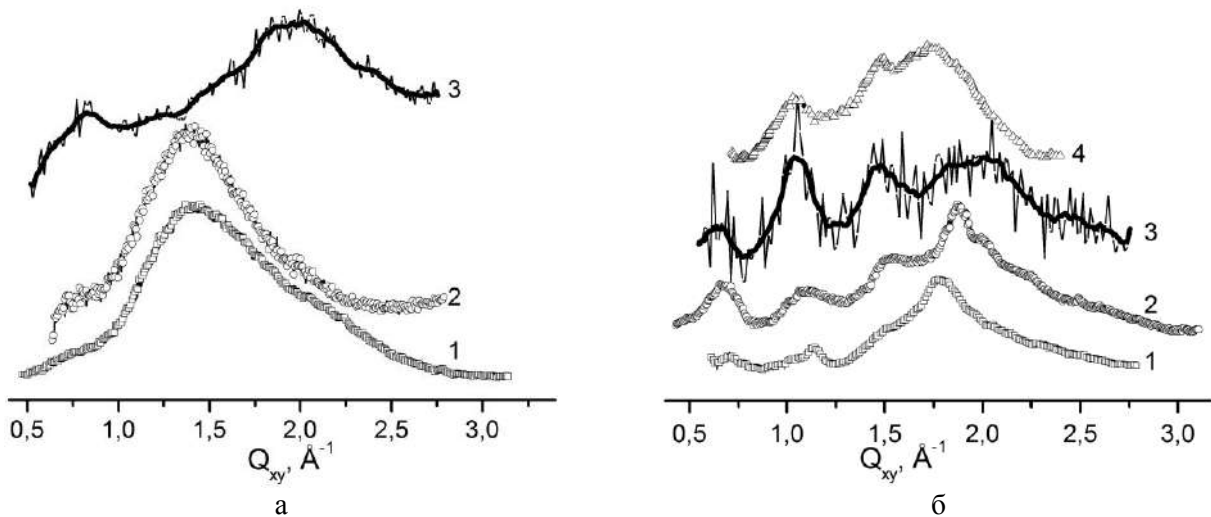


Рис. 3. Дифрактограммы: а – от порошков ПАНИ-ЭО согласно [21] (1), полученных в данной работе (2), от ленгмюровского слоя ПАНИ-ЭО при 15 мН/м (3), б – от порошков ПАНИ-ЭС+НСІ из [21] (1), полученных (2), от ленгмюровского слоя ПАНИ-ЭС+НСІ при 15 мН/м (3) и из [18] (4)

На двумерной дифрактограмме ленгмюровской пленки ТАНИ-ЭО (рис. 4а) наблюдается два сильных и два слабых рефлекса при 1,28 (слабый), 1,37, 1,47 (слабый), 1,62 \AA^{-1} , которые попадают в область широкого интенсивного рефлекса, соответствующего рассеянию от кристаллографической решетки ЭО-II по данным [21]. В то время как для ТАНИ-ЭС+КСК рефлексов не наблюдается, предположительно, из-за аморфного состояния ленгмюровской пленки (рис. 4б), что указывает на упрощение структуры ленгмюровского слоя при протонировании.

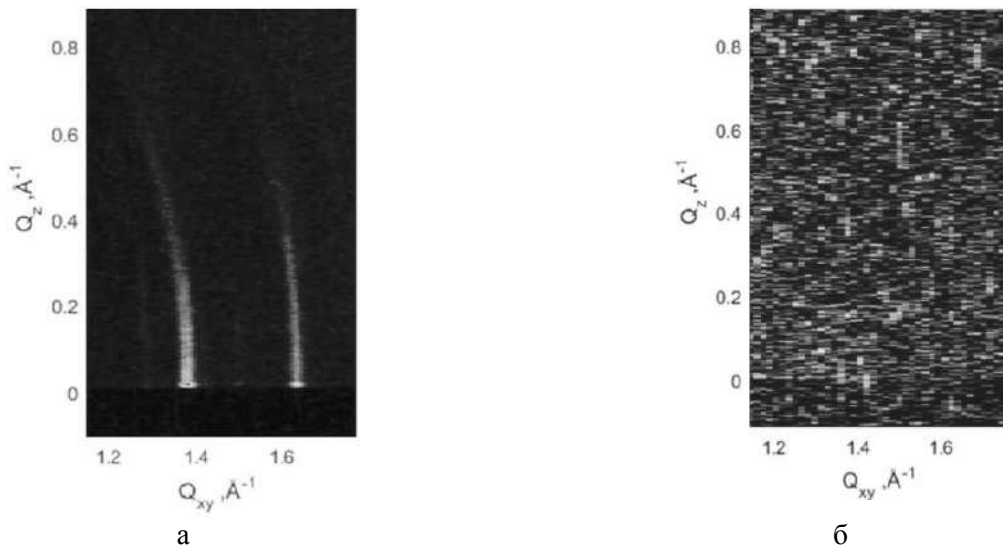


Рис. 4. Двумерные картины рассеяния от мономолекулярных слоев при 15 мН/м: ТАНИ-ЭО (а), ТАНИ-ЭС+КСК (б)

Заключение

В результате исследования выявлено, что параметры коллапса ленгмюровских слоев как поли- и тетраанилина сильно зависят от протонирования (соляной и камфорсульфоновой кислотами, соответственно), обуславливающего кислотно-основной переход между формами эмеральдиновых оснований и соли. Морфология ленгмюровских слоев поли- и тетраанилина позволяют предположить их формирование и деформацию в двумерном конденсированном состоянии независимо от формы эмеральдиновых оснований или солей. При одинаковом поверхностном давлении 15 мН/м ПАНИ-ЭО формирует тонкий слой с частичным соответствием кристаллической решетке ЭО-II в области низкоинтенсивного рефлекса и аморфным гало, тогда как ТАНИ-ЭО – кристаллический, с четырьмя разделенными рефлексами в области высокоинтенсивного рефлекса решетки ЭО-II. Обратная картина наблюдается в результате исследования протонированных форм эмеральдиновых солей при поверхностном давлении

15 мН/м: ПАНИ-ЭС+НСІ формирует кристаллическую тонкую пленку с рефлексамии, соответствующими межплоскостным расстояниям 9,96, 6,10, 4,30 и 3,45 Å⁻¹ кристаллической решетки ЭС-I, тогда как ТАНИ-ЭС+КСК – аморфный ленгмюровский слой.

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2023-324). Работа частично выполнена на оборудовании РЦ ОГМ НИЦ «Курчатовский институт».

Библиография

1. Lee B.H., Park S.H., Back H., Lee K. Novel film - casting method for high - performance flexible polymer electrodes // *Advanced functional materials*. 2011. V. 21, N 3. P. 487–493.
2. Srinives S., Sarkar T., Mulchandani A. Nanothin polyaniline film for highly sensitive chemiresistive gas sensing // *Electroanalysis*. 2013. V. 25, N 6. P. 1439–1445.
3. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report) // *Pure and applied chemistry*. 2002. V. 74, N 5. P. 857–867.
4. Kapustin D.V., Yagudaeva E.Y., Zubov V.P. et al. New polymer-coated materials for one-step separation of nucleic acids // *Frontiers in DNA Research / Woods C.R. (Ed.)*. New York: Nova Science Publishers, 2006. P. 113–136.
5. Palaniappan S., John A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway // *Progress in polymer science*. 2008. V. 33, N 7. P. 732–758.
6. Omelchenko O., Tomsik E., Zhigunov A. et al. J - like supramolecular assemblies of polyaniline in water // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2013. V. 214, N 23. P. 2739–2743.
7. Lokshin N.A., Pyshkina O.A., Golubev V.B. I et al. ntermolecular electron transfer in low-molecular-weight polyaniline models associating on protonation by amphiphilic acid in organic solvent // *Macromolecules*. 2001. V. 34, N 16. P. 5480–5486.
8. Chang H., Yuan Y., Shi N., Guan Y. Electrochemical DNA biosensor based on conducting polyaniline nanotube array // *Analytical chemistry*. 2007. V. 79, N 13. P. 5111–5115.
9. Ivanova V.T., Garina E.O., Burtseva E.I., Kirillova E.S. et al. Conducting polymers as sorbents of influenza viruses // *Chemical Papers*. 2017. V. 71, N 2. P. 495–503.
10. Malakhova Y.N., Iskandyarova Y.G., Malakhov S.N. et al. Langmuir and Langmuir-Schaefer films of tetraaniline for the development of organic electrochemical devices // *Actual problems of organic chemistry and biotechnology (OCBT2020) AIP conference proceedings*. 2022. V. 2390. P. 020047 (5).
11. Lapkin D.A., Malakhov S.N., Demin V.A. et al. Hybrid polyaniline/polyamide-6 fibers and nonwoven materials for assembling organic memristive elements // *Synthetic Metals*. 2019. V. 254. P. 63–67.
12. Lapkin D.A., Korovin A.N., Malakhov S.N. et al. Optical monitoring of the resistive states of a polyaniline - based memristive device // *Advanced Electronic Materials*. 2020. P. 200511 (5).
13. Jo S.H., Chang T., Ebong I. et al. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems // *Nano letters*. 2010. V. 10, N 4. P. 1297–1301.
14. Prezioso M., Merrih-Bayat F., Hoskins B.D. et al. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide // *Nature*. 2015. V. 521, N 7550. P. 61–64.
15. Erokhin V., Berzina T., Fontana M.P. Hybrid electronic device based on polyaniline-polyethyleneoxide junction // *Journal of applied physics*. 2005. V. 97, N 6. P. 064501 (5).
16. Demin V.A., Erokhin V.V., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V. Electrochemical model of the polyaniline based organic memristive device // *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 116, N 6. P. 064507 (9).
17. Malakhova Y.N., Korovin A.N., Lapkin D.A. et al. Planar and 3D fibrous polyaniline-based materials for memristive elements // *Soft Matter*. 2017. V. 13, N 40. P. 7300–7306.
18. Cristofolini L., Fontana M.P., Konovalov O. et al. Doping-induced conductivity transitions in molecular layers of polyaniline: Optical studies of electronic state changes // *Langmuir*. 2010. V. 26, N 8. P. 5829–5835.
19. Dane T.G., Bartenstein J.E., Sironi B. et al. Influence of solvent polarity on the structure of drop-cast electroactive tetra (aniline)-surfactant thin films // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18, N 35. P. 24498–24505.
20. Yagudaeva E., Vikhrov A., Malakhova Y. et al. Tetramer of aniline as a structural analog of polyaniline – Promising material for biomedical application // *Synthetic Metals*. 2021. V. 274. P. 116712 (9).
21. Nalwa H.S. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Wiley, 1997. 60 p.