

На правах рукописи

Крылов Анатолий Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ И ГЕОМЕТРИЮ ПЛЁНОК ПОИАНИЛИНА,
ПОЛИТОЛУИДИНА И ПОЛИНАФТИЛАМИНА**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Тверь – 2023

Работа выполнена на кафедре неорганической и аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной академии наук»

Научный руководитель доктор химических наук, доцент
Алексеев Владимир Георгиевич

Официальные оппоненты: **Парфенюк Владимир Иванович,**
доктор химических наук, профессор, ФГБУН
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
главный научный сотрудник лаборатории 2-2.
Новые материалы на основе макроциклических
соединений

Телегина Людмила Николаевна,
кандидат химических наук, ФГБУН Институт
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, старший научный
сотрудник лаборатории механизмов реакций

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится 15 июня 2023 года в ___:___ час. на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 (Д 212.263.02) при ФГБОУ ВО «Тверской государственной академии наук» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной академии наук» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полупроводниковые полимеры (ППП) известны уже более 60 лет, однако их широкое применение началось только в последние 40 лет. В это время началась активная разработка методов синтеза ППП, исследование их свойств и возможностей применения в различных областях науки и техники. За счёт своей структуры ППП могут находиться в разных степенях окисленности и давать закономерный отклик на внешнее воздействие, заключающийся в изменении цвета, электропроводности, проницаемости для жидкостей. За эти свойства ППП называют «умными материалами» (smart materials), а в 2000 году за их открытие и исследование была присуждена Нобелевская премия по химии.

Особое место среди ППП занимает полианилин (ПАНИ). Он обладает уникальным сочетанием таких свойств, как окислительно-восстановительная и электрохимическая активность, электронная и ионная проводимость, устойчивость в агрессивных химических средах, низкая себестоимость и высокая термическая стабильность. Благодаря таким характеристикам ПАНИ имеет широкий спектр применений. На его основе создают электрические аккумуляторы, газовые сенсоры, антикоррозионные и антистатические покрытия, электрохромные материалы, временные матрицы для закрепления плёнок на имплантатах, устройства памяти. Дальнейшее изучение полимера позволило открыть достаточно интересный эффект, заключающийся в том, что под действием электрического тока плёнка ПАНИ способна изменять свои геометрические размеры, что позволяет ей искривляться и служить миниатюрным электромеханическим устройством (актуатором).

Степень разработанности темы исследования. В опубликованных работах для получения плёнок ПАНИ с актуаторными свойствами использовалось введение в его структуру благородных металлов, таких как золото или платина, либо нанесение полимера на углеродные нанотрубки, а сама методика требовала наличие инертной среды. Получившиеся устройства требовали наличия в конструкции двух электродов и были небольшого размера, из-за проблем с масштабированием. Отдельному контролю подвергался надмолекулярный слой полимера, обязательным требованием было наличие волокнистой морфологии с минимальным содержанием аморфной части. При этом исследование обнаруженного актуаторного эффекта проводилось лишь в газовой среде, а сведений об электромеханических свойствах плёнок ПАНИ в растворах, а также исследований схожих свойств у структурных аналогов ПАНИ очень мало, что и определяет актуальность проведённого исследования.

Цель работы: исследование влияния процессов окисления-восстановления и условий их проведения на морфологию и геометрию синтезированных на подложках плёнок ПАНИ и его структурных аналогов, выявление молекулярных механизмов окислительно-восстановительного механического эффекта.

В работе были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Создание электрохимических актуаторов на основе плёнок ПАНИ, поли-*орто*-толуидина (ПОТ), поли- α -нафтиламина (ПНА);
2. Исследование влияния кислотности раствора, химической природы допирующей кислоты и окислительно-восстановительного потенциала на величину окислительно-восстановительного механического эффекта для ПАНИ, ПОТ и ПНА актуаторов;
3. Выявление молекулярных механизмов окислительно-восстановительного механического эффекта и влияния внешних условий на проявление эффекта;
4. Создание химических сенсоров на основе ПАНИ, ПОТ и ПНА для анализа растворов и газовых смесей.

Объекты исследования: плёнки ПАНИ, ПОТ и ПНА, электрохимически синтезированные на платиновых подложках.

Предмет исследования: молекулярные механизмы проявления окислительно-восстановительного механического эффекта (обратимого изменения геометрических размеров в процессе окисления-восстановления) плёнок ПАНИ и его структурных аналогов и влияния условий на величину эффекта.

Научная новизна. С использованием комплекса экспериментальных методов и квантовохимических расчётов методом функционала электронной плотности впервые выявлены молекулярные основы окислительно-восстановительного механического эффекта в плёнках ПАНИ и его структурных аналогов, а также молекулярные основы влияния условий среды на проявление эффекта. Показано, что:

- окислительно-восстановительный механический эффект обусловлен изменением валентных углов в макромолекулах исследованных полимеров;
- величина эффекта зависит от химической природы кислоты-допанта, использованной в процессе плёнки полимера;
- взаимодействие анионов кислоты-допанта с макромолекулами ПАНИ и его структурных аналогов зависит от способности анионов образовывать прочные водородные связи.

Обоснована методика квантовохимического расчёта моделей олигомеров ПАНИ и его структурных аналогов методом DFT, обеспечивающая корректное воспроизведение валентных углов, длин связей и двугранных углов между плоскостями ароматических циклов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты существенно дополняют имеющиеся данные по свойствам ПАНИ и его структурных аналогов, влиянию условий синтеза на свойства плёнок исследованных полимеров и возможности их практического применения. Выявленные закономерности использованы для разработки действующих моделей электрохимических актуаторов, химических сенсоров для определения окислительно-восстановительного потенциала многокомпонентных растворов, газового сенсора с откликом на озон.

Методология и методы исследования. При выполнении работы использован комплекс взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов: циклическая вольтамперометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ультрафиолетовой и видимой области, сканирующая электронная микроскопия, квантовохимические расчёты методом функционала электронной плотности (DFT).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение размеров синтезированных на платиновых подложках плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА обусловлено, прежде всего, значительной разницей значений валентных углов связей углерод–азот–углерод восстановленной и окисленной форм полимеров в протонированном состоянии.
2. Допирование плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА карбоновыми кислотами обеспечивает более сильное проявление окислительно-восстановительного механического эффекта по сравнению с неорганическими кислотами.
3. Карбоксилатные анионы-допанты более прочно связаны с макромолекулами ПАНИ, ПОТ и ПНА за счёт водородных связей. Это приводит к менее плотной упаковке и большей подвижности макромолекул полимеров в плёнках, допированных карбоновыми кислотами по сравнению с неорганическими.
4. Механический эффект для плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА, синтезированных на подложках, линейно зависит от приложенного потенциала во всём диапазоне перехода из восстановленного состояния в окисленное и обратно, что позволяет использовать его для создания электрохимических полимерных актуаторов.
5. Окислительно-восстановительный механический эффект в плёнках ПАНИ, ПОТ и ПНА проявляется как в жидкой, так и в газовой среде, что может быть использовано для создания химических сенсоров с откликом на вещества, обладающие окислительно-восстановительной активностью.

Основное содержание работы опубликовано в 9 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 работы в изданиях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus. Получен один патент.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке цели и задач диссертации, выборе направлений и методов исследования. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором были выполнены все представленные в работе эксперименты по синтезу плёнок исследуемых полупроводниковых полимеров, проведены их исследования с помощью различных экспериментальных физико-химических методов и методов компьютерного моделирования. Автор внёс основной вклад в анализ и обобщение результатов экспериментов, формулирование выводов и публикацию результатов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается сопоставлением данных, полученных в работе независимо с помощью нескольких современных экспериментальных и теоретических методов исследования.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на: Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов» (Москва, 2016, 2017, 2019), Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Минск, 2017), VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, 2019), VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019), Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений (Тверь, 2020, 2021), V Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Донецк, 2021), XXXIII Международном симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2021).

Часть результатов, представленных в работе, получена в ходе выполнения проекта «Разработка прибора для манипулирования микрообъектами» в рамках программы УМНИК Фонда содействия инновациям в 2014-2016 гг.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы, включающего 131 наименование. Работа содержит 103 страницы основного текста, включая 70 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и основные задачи, отмечена научная новизна полученных результатов, продемонстрирована их теоретическая и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту, и представлено описание апробации полученных результатов.

Глава 1 Полианилин и его структурные аналоги (литературный обзор) посвящена описанию методов синтеза исследуемых ПАНИ, ПОТ и ПНА, их физико-химические свойств и областей применения (рис. 1).

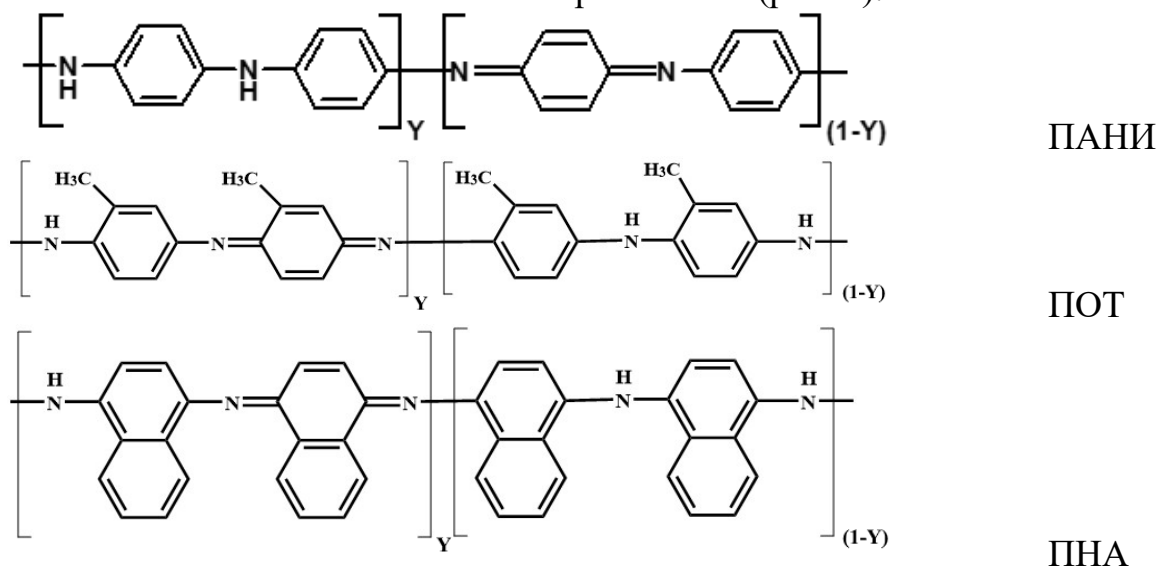


Рис. 1. Структурные формулы ПАНИ, ПОТ и ПНА.

В Главе 2 Экспериментальная часть приведено описание условий синтеза исследованных полимеров, приведены схемы использованных экспериментальных установок для наблюдения изменения геометрии плёнок в процессе окисления и восстановления в жидкой и газовой фазе. Приведены циклические вольтамперограммы синтеза ПАНИ, ПОТ и ПНА. Описаны методики исследования образцов методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Обосновано использование для квантовохимических расчётов метода DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G**+++. Квантовохимические расчёты выполнены в программе Jaguar методом DFT с использованием функционала B97-D3(BJ) и базиса 6-31G**+++. Расчёты были проведены для олигомерных фрагментов ПАНИ, ПОТ и ПНА, содержащих четыре аминные либо иминные группы. Выбор метода расчёта был сделан на основе моделирования структуры молекулы N₁,N₄-дифенилциклогекса-2,5-диен-1,4-диимина (ДФДИ). Молекулу ДФДИ можно рассматривать как структурный фрагмент макромолекулы пернигранилина (ПАНИ в максимально окисленном состоянии). По данным РСА фенильные радикалы в молекуле ДФДИ копланарны и образуют с плоскостью циклогексадиендиимина угол в 53.2°. Так как современные расчётные методы хорошо воспроизводят длины связей и валентные углы, при моделировании молекулы ДФДИ обращали внимание, прежде всего, на значения торсионных углов. Результаты моделирования методом DFT существенно зависят от выбранного функционала. В одних случаях (функционалы ωB97X-D3, ωB97M-V, ωPBE-D3, M11, M06-HF-D3) плоскости фенильных радикалов перпендикулярны плоскости циклогексадиендиимина. В других случаях (функционалы BLYP-D3, M05-2X-D3, M06-D3, M06-2X-D3, PW6B95-D3, TPSSh) значения торсионных углов, близкие к экспериментальным, однако фенильные радикалы не копланарны, что не соответствует экспериментальным данным. Структура, близкая к экспериментальной, была получена при моделировании с использованием функционалов PBE-D3(BJ), B97-D3(BJ), B3LYP-D3, PBE0-D3, TPSS. С учётом полученных результатов для расчётов моделей олигомеров был выбран функционал B97-D3(BJ).

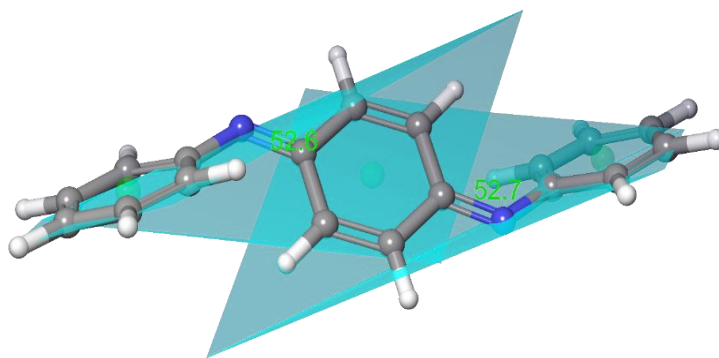


Рис. 2. Изображение модели молекулы ДФДИ, рассчитанной методом DFT / B97-D3(BJ) / 6-31G**+++. Зелёные шары – центры циклов

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Тонкие плёнки ПАНИ, ПОТ и ПНА на подложках из платиновой фольги были получены в результате электрохимического окисления соответствующих мономеров методом ЦВА. Химическая структура допированных HCl плёнок ПАНИ в восстановленном и окисленном состоянии была подтверждена методами ИК и УФ/вид-спектроскопии. Наблюдаются характерные для ПАНИ полосы валентных колебаний связей C=C хинондииминных фрагментов ($1571-1587\text{ см}^{-1}$) и фенилендиаминных фрагментах ($1492-1494\text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний связи C-N (1305 см^{-1}). В УФ/вид спектре раствора полученного образца ПАНИ в N-метил-2-пирролидоне проявляются характерные полосы поглощения при 335 нм и 640 нм. Результаты термического анализа плёнок ПАНИ также соответствуют литературным данным. Как показало исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на поверхности ПАНИ и ПОТ в полностью восстановленном состоянии наблюдаются сферические зёрна диаметром около двух микрон. В окисленном состоянии зёрна более крупные, а сама поверхность более рельефная (рис.3-4). Полученные результаты хорошо согласуются со снимками поверхности ПАНИ, полученного химическим путём. Структура поверхности плёнок ПНА выглядит совершенно иначе, что, вероятно, обусловлено существенным отличием химической структуры. Видны дендроны и крупные поры (рис. 5А), которые значительно сужаются в процессе окисления (рис. 5Б). Таким образом, в процессе обратимого окисления-восстановления плёнок ПАНИ, ПОТ, ПНА не происходит принципиальных изменений структуры поверхности. Однако для всех полимеров наблюдаемые элементы надмолекулярной структуры в окисленном состоянии имеют несколько больший размер, чем в восстановленном.

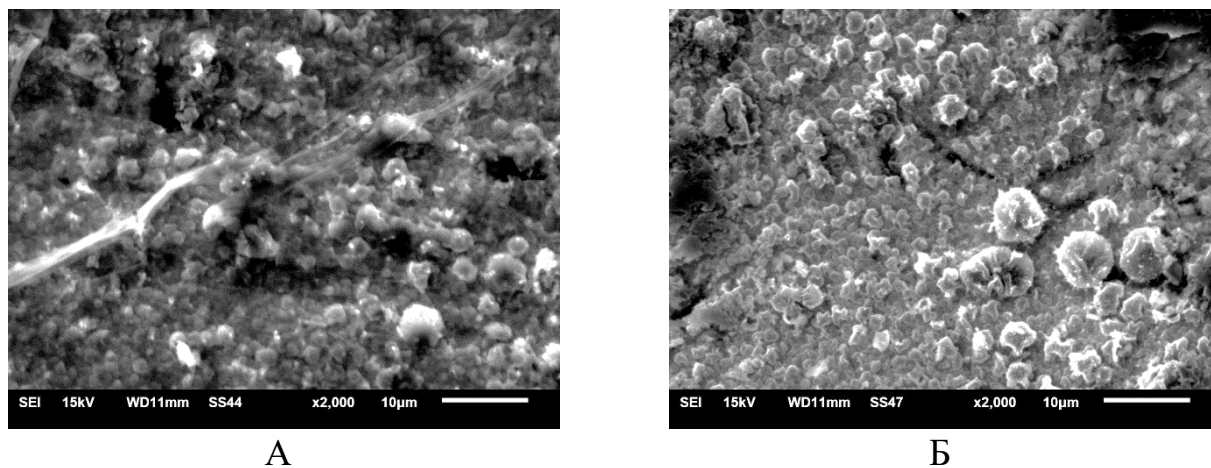
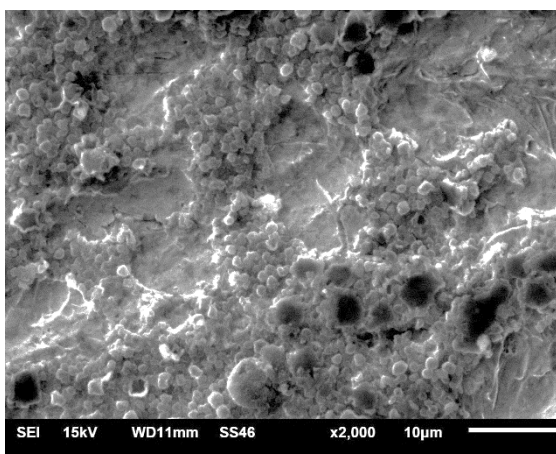
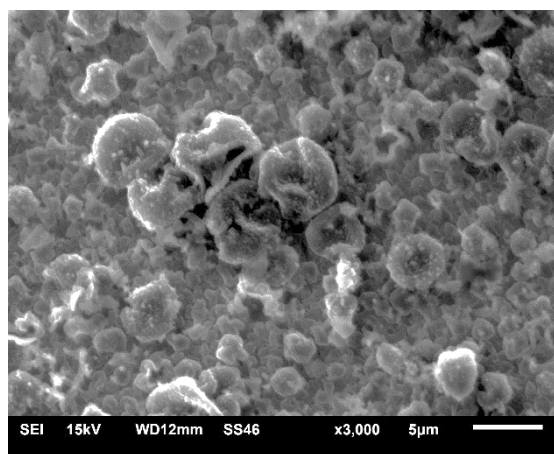


Рис. 3. Поверхность плёнки полианилина. А – при потенциале -200 мВ , Б – при потенциале 800 мВ . Масштабная метка 10 мкм .

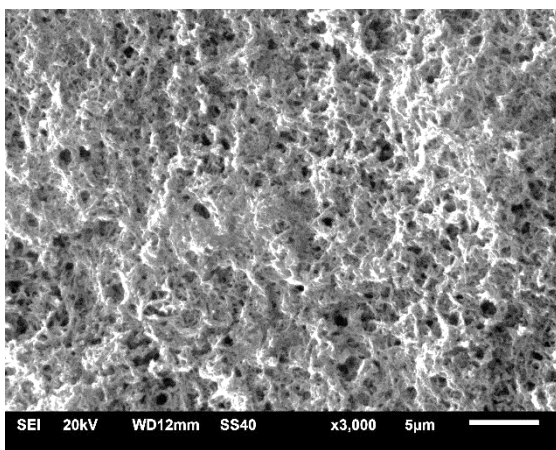


А

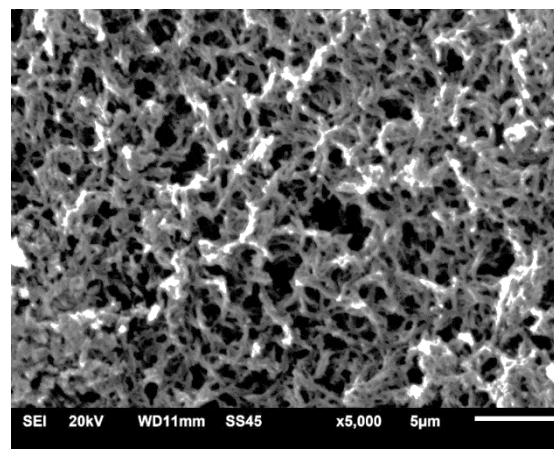


Б

Рис. 4. Поверхность плёнки поли-*o*-толуидина. А – при потенциале -200 мВ, масштабная метка 10 мкм. Б – при потенциале 800 мВ, масштабная метка 5 мкм.



А



Б

Рис. 5. Поверхность плёнки поли- α -нафтиламина. А – при потенциале -200 мВ. Б – при потенциале 600 мВ. Масштабная метка 5 мкм.

Возможность использования плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА на платиновых подложках в качестве электрохимических актуаторов изучена методом ЦВА в трёхэлектродной ячейке (электрод сравнения, графитовый вспомогательный электрод, рабочий электрод – актуатор,). ПАНИ актуатор помещали в 1 М HCl, ПОТ и ПНА актуаторы – в 1 М H₂SO₄. С использованием потенциостата на рабочий электрод (актуатор) подавали потенциал в диапазоне от -200 до 800 мВ с шагом в 50 мВ, что обеспечивало полное прохождение циклов окисления-восстановления. При этом регистрировали влияние потенциала на величину отклонения незакреплённого конца актуатора от первоначального положения, взятого при потенциале -200 мВ (рис. 6). Наблюдения вели с использованием микроскопа и видеокамеры.

Поведение ПАНИ и ПОТ актуаторов почти одинаково (рис 7). ПНА актуатор даёт втрое меньшее значение отклонения. Время отклика на приложенное напряжение составляло $0,5$ с. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость отклонения актуатора от величины потенциала, что подтверждает возможность

создания работоспособных электромеханических устройств на основе плёнок ПАНИ, ПОТ и ПНА. Извлечённые из раствора и хранившиеся на воздухе при комнатной температуре актуаторы полностью сохраняют свои свойства.

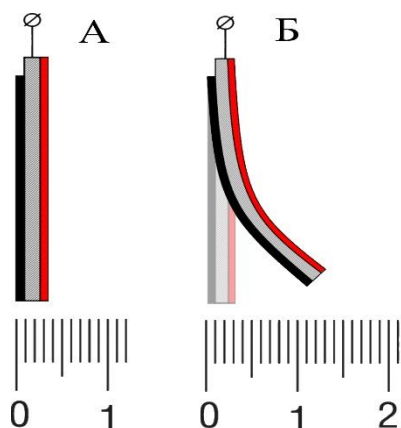


Рис. 6. Изменение геометрии актуатора при окислении. А – начальное положение в восстановленном состоянии полимера при потенциале -200 мВ; Б – изменение геометрии в результате окисления полимера. Серый – платиновая фольга, красный – слой электроизоляционного лака, черный – плёнка полимера

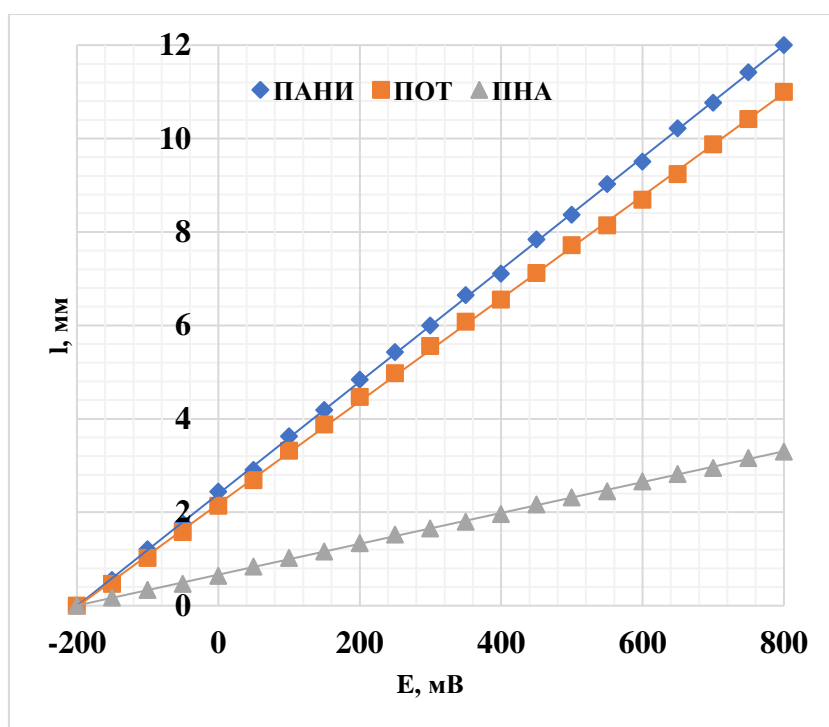


Рис. 7. Зависимость отклонения актуаторов на основе ПАНИ, ПОТ и ПНА от потенциала в 1 М НСl (ПАНИ), 1 М Н₂SO₄ (ПОТ и ПНА)

Компьютерное моделирование протонированных олигомеров ПАНИ, ПОТ и ПНА показало, что переход из восстановленного состояния в окисленное сопровождается изменением длин связей и валентных углов (табл. 1, рис. 8). Также происходит существенное изменение двугранных углов между углеродными циклами (табл. 1, рис. 9). В качестве параметра «размер цикла» взято расстояние между крайними атомами углерода вдоль оси связей С–N. Для ПНА угол в окисленном состоянии заметно меньше, чем для ПАНИ и ПОТ. При переходе из восстановленной формы в окисленную для всех исследованных полимеров происходит увеличение угла между связями С–N на 9 – 11° . Также происходит

деформация циклов с увеличением их длины вдоль оси связей С–N на 0,1 Å и укорочение связей С–N на 0,1 Å. Эти эффекты обусловлены увеличением кратности связей С–N. При переходе в окисленную форму длина цепи олигомера увеличивается на 4 % для ПАНИ и ПОТ и на 3 % для ПНА. Увеличение длины цепи обусловлено увеличением валентного угла С–N–С, так как увеличение и уменьшение длин связей взаимно компенсируют друг друга.

Таблица 1. Расстояния и углы в моделях протонированных олигомеров

Модель	Размер циклов, Å	Длина связи С–N, Å	Угол С–N–С, град	Двугранный угол, град
ПАНИ восстановленный	2,76 ; 2,76	1,51 ; 1,51	123,9	83,4
ПАНИ окисленный	2,82 ; 2,85	1,41 ; 1,36	135,0	32,1
ПОТ восстановленный	2,75 ; 2,75	1,51 ; 1,51	122,0	82,0
ПОТ окисленный	2,81 ; 2,83	1,41 ; 1,36	132,2	39,7
ПНА восстановленный	2,77 ; 2,77	1,51 ; 1,51	124,0	82,8
ПНА окисленный	2,82 ; 2,87	1,42 ; 1,37	133,2	61,4

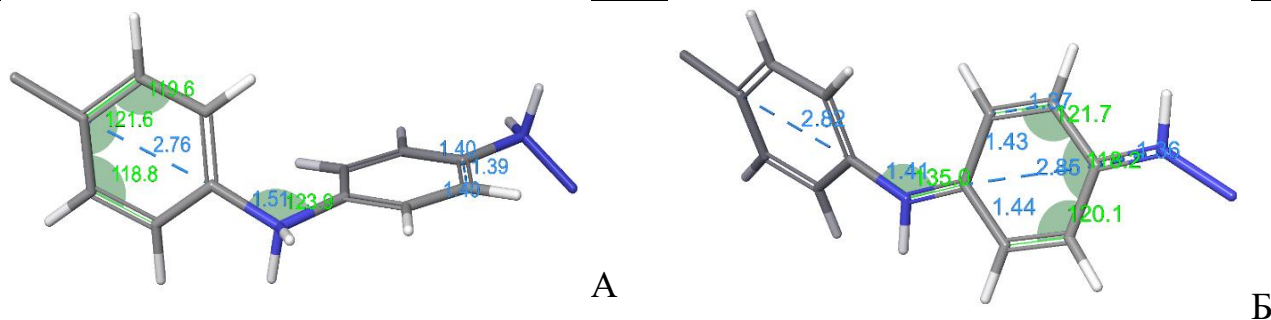


Рис. 8. Изображения фрагментов моделей протонированного олигомера ПАНИ. А – восстановленная форма, Б – окисленная форма. Синим цветом указаны длины связей, зелёным – углы

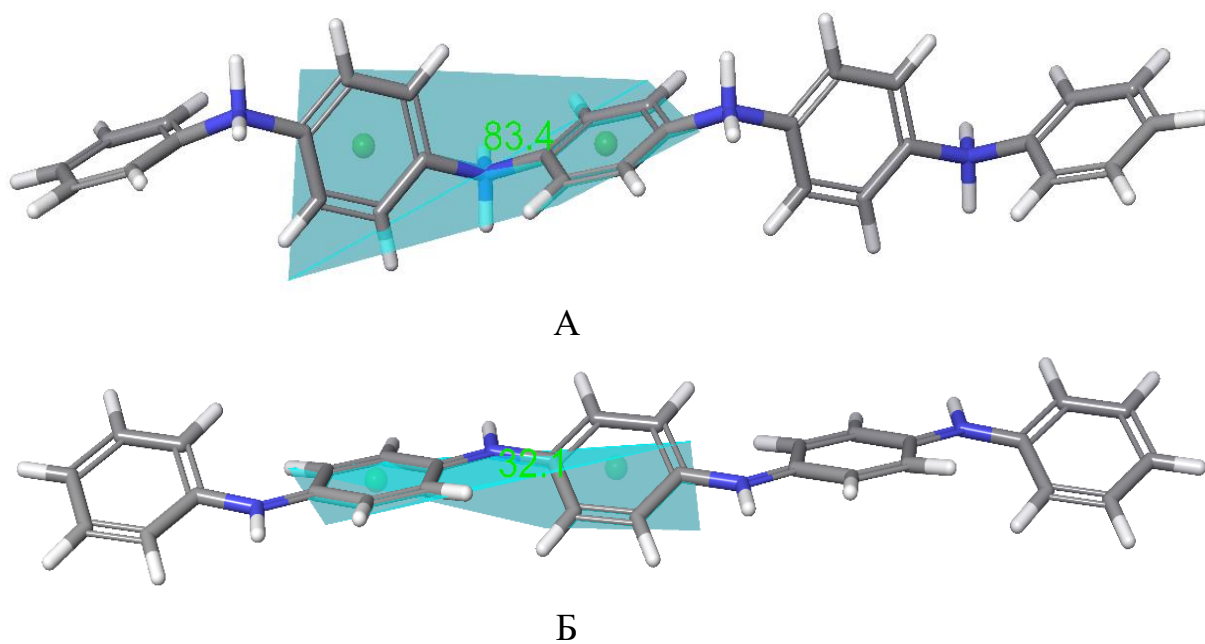


Рис. 9. Изображения моделей протонированного олигомера ПАНИ. А – восстановленная форма, Б – окисленная форма. Зелёным цветом указаны двугранные углы

Результаты DFT расчёта вполне согласуются с экспериментальными данными о том, что плёнки ПАНИ, ПОТ и ПНА увеличиваются в размерах при переходе из восстановленного состояния в окисленное (ЦВА эксперименты), а также с наблюдаемым увеличением размеров элементов надмолекулярной структуры (СЭМ исследование). Поскольку различия в валентных углах для ПАНИ, ПОТ и ПНА незначительны, большое различие в поведении ПАНИ и ПНА актуаторов обусловлено, очевидно, стерическими препятствиями для изменения конформации ПНА ввиду наличия крупного бокового заместителя.

Исследование влияния pH раствора на электромеханические характеристики ПАНИ, ПОТ и ПНА актуаторов проведено методом ЦВА в растворах HCl различной концентрации. Результаты для ПАНИ приведены на рис. 10, для ПОТ и ПНА аналогичны. С увеличением pH происходит резкое уменьшение наклона зависимости, хотя линейность сохраняется. При $\text{pH} > 3,5$ актуатор теряет отклик на потенциал. Также был обнаружен эффект гистерезиса, заключающийся в отставании отклика актуатора при восстановлении. Эффект уменьшается с уменьшением значения pH (рис. 11).

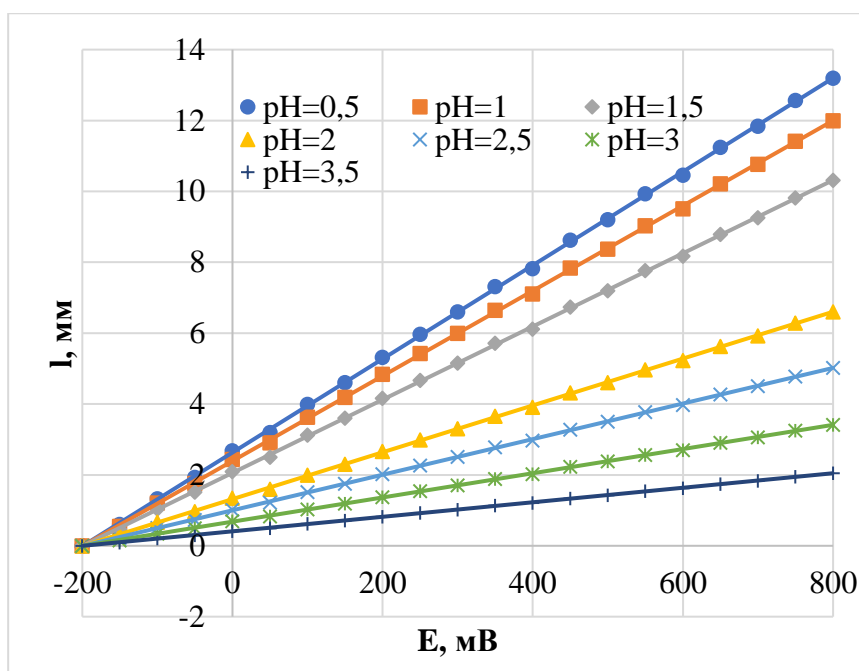


Рис. 10. Зависимость отклонения ПАНИ актуатора от потенциала при различных значениях pH раствора HCl

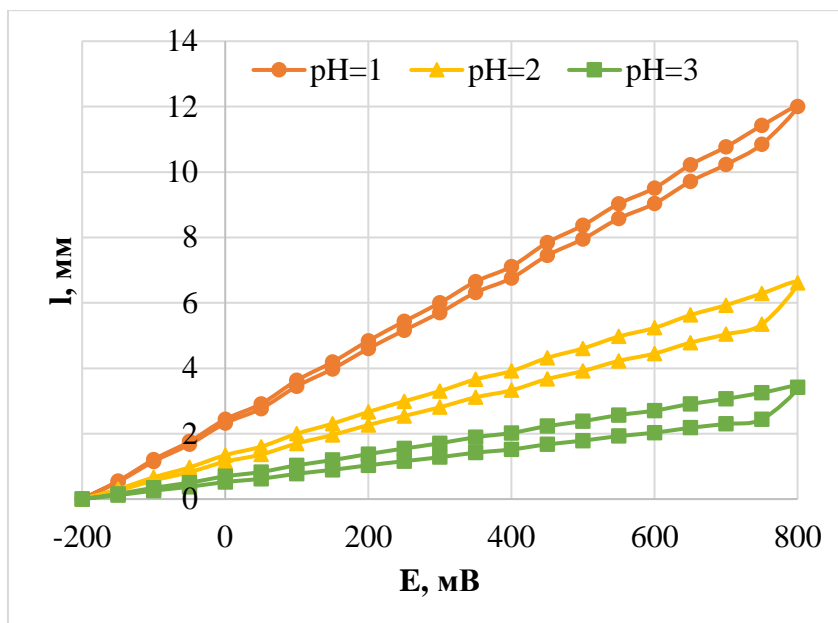


Рис. 11. Эффект гистерезиса для ПАНИ актуатора при различных значениях pH

Компьютерное моделирование структуры нейтральных (депротонированных) олигомеров ПАНИ, ПОТ и ПНА показало, что во всех случаях разница в значении валентного угла C–N–C практически исчезает (табл. 2). Длина цепи для восстановленной и окисленной форм становится практически одинаковой. Это вполне согласуется с наблюдаемым эффектом уменьшения отклика актуатора с увеличением pH. Также разница в двугранных углах для окисленной и восстановленной форм намного меньше, чем для протонированных структур - для восстановленной формы он уменьшается, а для окисленной увеличивается (табл. 2).

Таблица 2. Расстояния и углы в моделях депротонированных олигомеров

Модель	Размер циклов, Å	Длина связи C–N, Å	Угол C–N–C, град	Двугранный угол, град
ПАНИ восстановленный	2,85 ; 2,85	1,40	126,3	51,8
ПАНИ окисленный	2,86 ; 2,89	1,38 ; 1,32	123,4	47,7
ПОТ восстановленный	2,84 ; 2,84	1,40	125,7	52,6
ПОТ окисленный	2,85 ; 2,88	1,38 ; 1,33	124,0	48,3
ПНА восстановленный	2,85 ; 2,86	1,41	123,6	66,3
ПНА окисленный	2,87 ; 2,92	1,39 ; 1,31	122,9	66,9

Изучение влияния химической природы допирующей кислоты на электромеханические свойства актуаторов также проведено методом ЦВА. В качестве допантов использовали неорганические и карбоновые кислоты: HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄, HC(O)OH, CH₂ClC(O)OH, CHCl₂C(O)OH, CCl₃C(O)OH. Изменение допанта обеспечивалось тем, что синтез плёнки полимера и дальнейшие эксперименты проводили в среде соответствующей кислоты. Для всех карбоновых кислот наблюдается большее отклонение актуатора, чем для неорганических кислот. При этом значения отклонения (рис. 12) и гистерезис (рис. 13) одинаковы

для всех неорганических кислот и для всех карбоновых кислот. Таким образом, сила кислоты и размер аниона не влияют на электромеханический эффект актуатора. Эффекты одинаково проявляются для актуаторов на основе ПАНИ, ПОТ и ПНА, при этом величина отклонения уменьшается в ряду ПАНИ > ПОТ > ПНА.

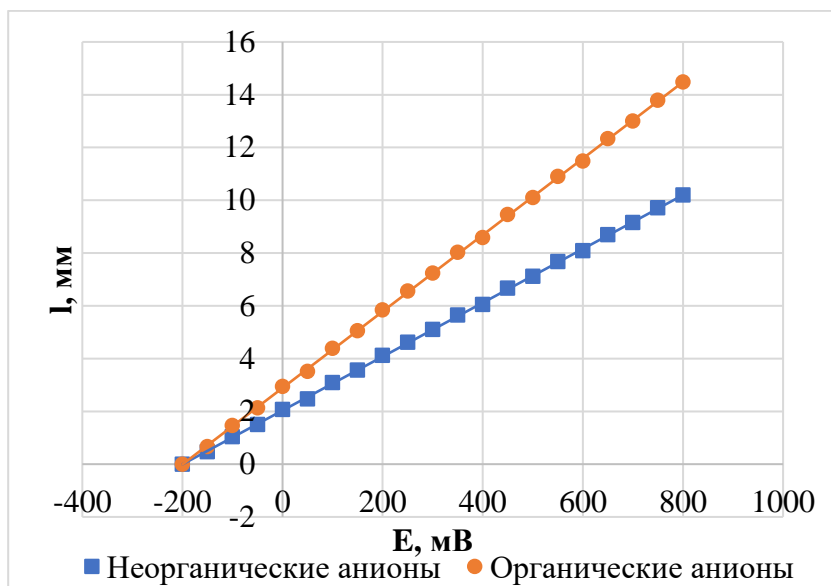


Рис. 12 Зависимость отклонения ПАНИ актуатора от потенциала в среде допантов различной химической природы при pH = 2

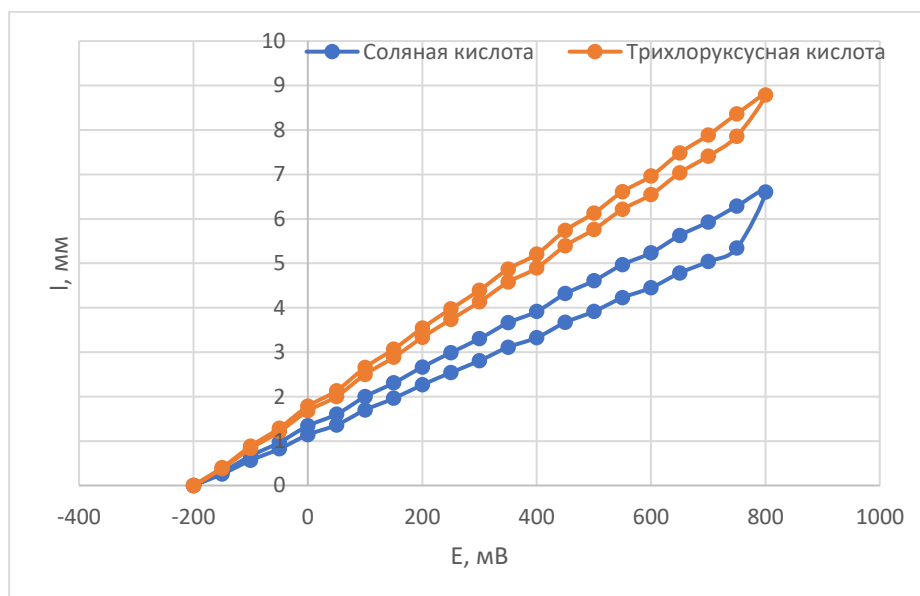


Рис. 13. Гистерезис электромеханического эффекта для плёнок ПАНИ, допированных хлористоводородной и трихлоруксусной кислотой

Был проведён расчёт моделей восстановленной и окисленной форм ПАНИ, допированных исследованными кислотами. Для серной кислоты, учитывая значение $pK_2 = 1,92$, в модель вводили анионы гидросульфата HSO_4^- . В результате

расчёта получены значения энергии: 1) протонированных олигомеров ПАНИ в окисленном и восстановленном состоянии, 2) не связанных с олигомером анионов-допантов, 3) систем из протонированного олигомера и четырёх анионов-допантов. В качестве основного параметра, характеризующего энергию связи аниона-допанта и протонированного олигомера, была взята разница (ΔE) энергии системы из протонированного олигомера и четырёх допантов (E_{sys}) и суммы энергий не взаимодействующих между собой компонентов системы: протонированного олигомера (E_{olig}) и четырёх анионов-допантов (E_{dop}). Для неорганических допантов значение $\Delta E/4$ (то есть ΔE в расчёте на одну амино- или иминогруппу) находится в пределах 700 – 720 кДж/моль для восстановленной формы и 680 – 700 кДж/моль для окисленной формы. Это соответствует энергии электростатического взаимодействия ионов. Для карбоксилатных анионов значение $\Delta E/4$ составляет 750 – 830 кДж/моль для восстановленной формы и 710 – 810 кДж/моль для окисленной формы, то есть на 70 – 80 кДж/моль больше, чем для неорганических анионов. Это соответствует энергии прочной водородной связи. Таким образом, на основании расчёта можно утверждать, что карбоксилатные анионы-допанты связаны с макромолекулами ПАНИ и его структурных аналогов не только электростатически, но и прочной водородной связью. Водородные связи присутствуют и в системах, содержащих анионы NO_3^- и HSO_4^- . Однако энергетические расчёты показывают, что эти связи слабые. Результаты расчёта вполне согласуются с экспериментальными данными о том, что карбоновые кислоты обеспечивают большую степень допирования ПАНИ по сравнению с HCl . Как следствие степень кристалличности ПАНИ, допированного органическими кислотами меньше, макромолекулы полимера имеют больше возможностей для изменения конформации, что в условиях наших экспериментов проявляется как большее значение отклонения для актуаторов, допированных карбоновыми кислотами.

Окисление и восстановление ПАНИ, ПОТ и ПНА может происходить под действием не только электрического тока, но и химических окислителей и восстановителей. При этом для плёнок, синтезированных на платиновых подложках, также наблюдается окислительно-восстановительный механический эффект. Это позволяет использовать такие плёнки не только в качестве электрохимических актуаторов, но и в качестве химических сенсоров для определения веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами. Проверка работоспособности ПАНИ сенсора была проведена на модельных солянокислых растворах, содержащих окислительно-восстановительные пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ с заданными значениями потенциала, вычисленными по уравнению Нернста. Потенциал контролировали при помощи иономера, с подключёнными платиновым и хлорсеребряным электродами. Зависимость отклонения ПАНИ сенсора от окислительно-восстановительного потенциала раствора практически линейна (рис. 14), что весьма удобно для практического использования. Для ПОТ и ПНА также наблюдается линейная зависимость. Эксперименты проведены на модельных растворах, содержащих

смеси $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ для ПОТ, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ для ПНА. Синтезированная на платиновой подложке плёнка восстановленной формы ПАНИ может быть окислена также и в сухом состоянии действием газообразного окислителя (озона). При этом также наблюдается механический эффект окисления – незакреплённый конец фольги с плёнкой ПАНИ отклоняется от первоначального положения. Наблюдается практически линейная зависимость отклонения сенсора от концентрации озона в воздухе (рис. 15). Таким образом плёнки ПАНИ, нанесённые на платиновые подложки, можно использовать для создания химических сенсоров для анализа как растворов, так и газовых смесей. Для возврата сенсора в исходное состояние достаточно поместить его в солянокислый водный раствор гидрохлорида анилина и провести несколько циклов ЦВА.

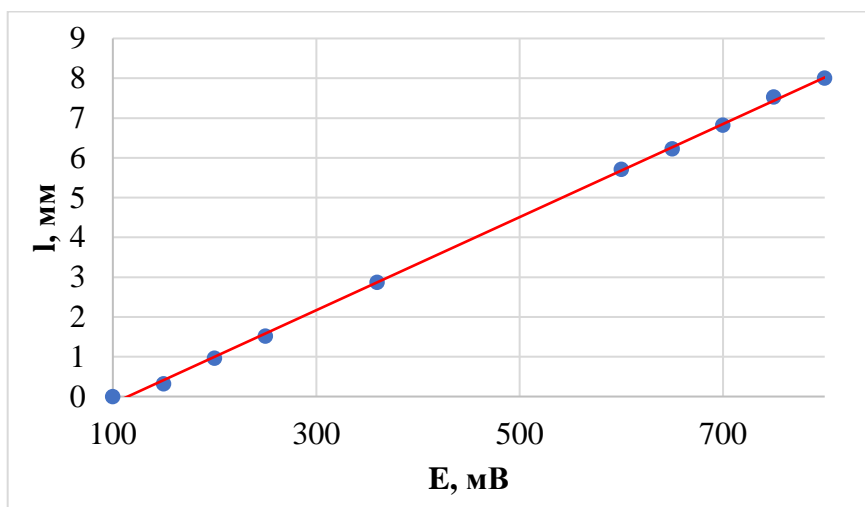


Рис. 14. Зависимость отклонения ПАНИ сенсора от окислительно-восстановительного потенциала раствора

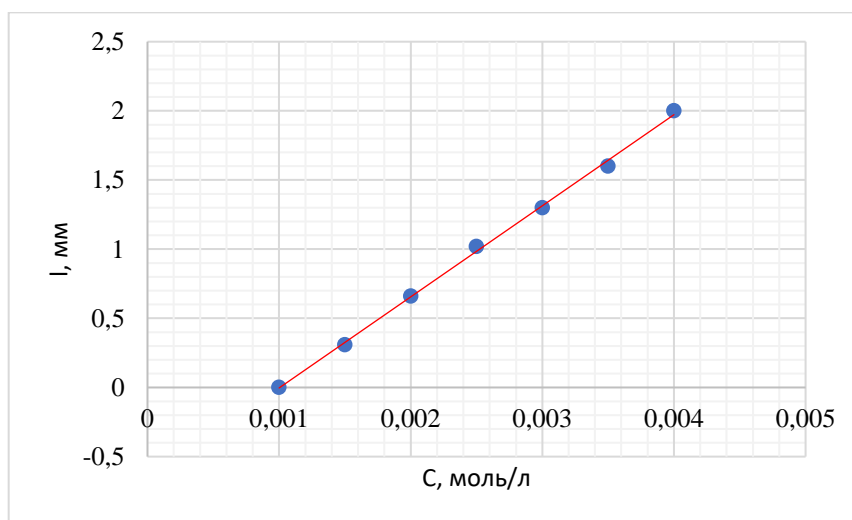


Рис. 15. Отклик ПАНИ сенсора на озон

ВЫВОДЫ

1. Методом электроокислительной полимеризации на платиновых подложках синтезированы плёнки полупроводниковых полимеров: полианилина, поли-*орто*-толуидина, поли- α -нафтиламина.
2. Обнаружено, что для всех полученных образцов в процессе циклического электрохимического окисления-восстановления происходит обратимое изменение геометрических размеров. Эффект наиболее выражен для плёнок полианилина. Эффект наблюдается только для полимеров в протонированном состоянии.
3. Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен изменением валентных углов связей C–N–C в процессе окисления-восстановления.
4. Обнаружено, что в случае допирования полимеров карбоновыми кислотами эффект изменения размеров плёнки выражен сильнее, чем при допировании неорганическими кислотами.
5. На основе квантовохимических расчётов показано, что усиление эффекта обусловлено более сильным связыванием анионов-допантов с макромолекулами полимеров вследствие образования прочных водородных связей.
6. Созданы действующие модели электрохимических актуаторов и химических сенсоров, принцип работы которых основан на эффекте изменения геометрических размеров плёнок полианилина и его структурных аналогов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, индексируемых в Web of Science / Scopus и/или входящих в список ВАК

1. Рясенский С.С., Крылов А.А. Электрохимический актуатор // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 9–13.
2. Рясенский С.С., Крылов А.А., Андреева Г.И. Потенциометрический сенсор на ион меди // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 14–17.
3. Рясенский С.С., Крылов А.А., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Влияние рН на актуаторные свойства полианилиновой плёнки // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57. №. 4. С. 295–300.
4. Рясенский С.С., Крылов А.А., Петрова А.А. Влияние озона на полианилин // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2016. № 4. С. 14–18.
5. Крылов А.А., Рясенский С.С. Электрохимический отклик полианилинового актуатора, допированного различными неорганическими анионами // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2017. № 4. С. 130–134.

6. Крылов А.А., Рясенский С.С., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Электрохимический отклик полианилинового актуатора, допированного различными органическими анионами // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2018. № 4. С. 208–212.
7. Крылов А.А., Алексеев В.Г. Влияние допирующих анионов и рН среды на электромеханические свойства плёнок поли-о-толуидина и поли- α -нафтиламина // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2020. № 2. С. 24–31.
8. Крылов А.А., Иванова А.И., Алексеев В.Г., Феофанова М.А., Баранова Н.В. Изменение структуры поверхности плёнок полупроводниковых полимеров в процессе обратимого окисления-восстановления // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 228–234.
9. Крылов А.А., Алексеев В.Г., Феофанова М.А. Компьютерное моделирование структуры молекулы дифенилциклогексадиендиимина // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2022. № 4. С. 56–61.

Патент

1. Патент на полезную модель № 153530 U1 Российская Федерация, МПК В81В 3/00. Электрохимический актуатор № 2014153082/28: заявл. 26.12.2014: опубл. 27.07.2015 / С. С. Рясенский, М. А. Феофанова, А. А. Крылов.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Тезисы докладов в материалах конференций и симпозиумов

1. Крылов А.А. Полианилиновый сенсор на озон с непосредственным отсчётом // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016». Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы». Подсекция «Аналитическая химия» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см.
2. Крылов А.А. Влияние допирующих анионов на электромеханические свойства полианилина // VIII научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017», Москва, 10–14 апреля 2017 г. Сб. материалов. – СМ.: Издательство «Перо», 2017. – С. 748.
3. Крылов А.А. Влияние допирующих анионов на электромеханические свойства полианилина // Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Беларусь, Витебск, 22–26 мая 2017 г. Сб. материалов. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. Часть 2. – С. 262-263.
4. Крылов А.А. Компьютерное моделирование структуры и кислотно-основных свойств полианилина в разных степенях окисленности // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых

- учёных «Ломоносов – 2019», секция «Химия», Москва, 8–12 апреля 2019 г. Сб. материалов. – М.: Издательство «Перо», 2019. – С. 804.
5. Крылов А.А., Рясенский С.С., Алексеев В.Г. Компьютерное моделирование структуры и кислотно-основных свойств различных форм полианилина // VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых учёных «Физикохимия полимеров и процессов их переработки», Иваново, 16–20 сентября 2019 г. Сб. материалов конференции. – Иваново: Ивановский издательский дом, 2019. – С.120–121.
 6. Крылов А.А. Компьютерное моделирование структуры и кислотно-основных свойств полианилина в разных формах // VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике». Пермь, 21–23 мая 2019 г. Сб. тезисов. – Пермь: Институт технической химии УрО РАН – Филиал ПФИЦ УрО РАН, 2019. – С. 42.
 7. Крылов А.А. Изучение влияния рН среды на геометрию плёнки поли- α -нафтиламина // Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений, Тверь, 26–27 марта 2020 г. Сб. тезисов. – Тверь: Тверской гос. университет, 2020. – С. 66.
 8. Крылов А.А. Потенциометрический сенсор с непосредственным отсчётом на основе поли-1-нафтиламина // Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений, Тверь, 1–2 апреля 2021 г. Сб. тезисов. – Тверь: Тверской гос. университет, 2021. – С. 86.
 9. Феофанова М.А., Радин А.С., Крылов А.А. Сенсор для измерения концентрации сероводорода в воде на основе плёнки полианилина, модифицированной фосфорновольфрамовой кислотой Кегина // V Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 18–20 мая 2021 г. Сб. тезисов. – Донецк: Донецкий национальный университет, 2021. – С. 45.
 10. Крылов А.А., Алексеев В.Г., Феофанова М.А. DFT расчёт торсионного угла в молекуле дифенила: выбор функционала и базиса // XXXIII Международный симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 24 сентября – 4 октября 2021 г. Сб. тезисов. – М.: Изд-во «Доблесть», 2021. – С. 254.

Подписано в печать 13.04.2023. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 96.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63.