

## ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

---

## CHEMICAL SENSORS

---

УДК 621.315.592

### СТРУКТУРНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КАЛІКСАРЕНОВИХ СПОЛУК

*О. Є. Бєляєв<sup>1</sup>, З. І. Казанцева<sup>1</sup>, Я. І. Лєпих<sup>2</sup>, І. Кошець<sup>1</sup>,  
Я. М. Оліх<sup>1</sup>, П. О. Снігур<sup>2</sup>, В. І. Кальченко<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

E-mail: ndl\_lepikh@onu.edu.ua

<sup>3</sup>Інститут органічної хімії НАНУ

### СТРУКТУРНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КАЛІКСАРЕНОВИХ СПОЛУК

*О. Є. Бєляєв, З. І. Казанцева, Я. І. Лєпих, І. Кошець, Я. М. Оліх, П. О. Снігур, В. І. Кальченко*

**Анотація.** У роботі наведені результати досліджень структури і адсорбційних властивостей нового класу функціональних матеріалів — каліксарєнів.

Показано, що певні каліксарєнові сполуки володіють високими значеннями характеристик чутливості і вибірковості до газів ацетону і аміаку.

**Ключові слова:** сенсор, каліксарєнові сполуки, структура, адсорбція

### CALIXARENE COMPOUNDS STRUCTURAL AND ADSORPTIVE PROPERTIES

*A. E. Belyaev, Z. I. Kazantseva, Ya. I. Lepikh, I. Koshets,  
Ya. M. Olikh, P. A. Snegur, V. I. Kal'chenko*

**Abstract.** The results of structure and adsorption properties investigation of a new class of functional materials — calixarene are given in the work.

It is shown, that certain calixarene compounds have high values of sensitivity characteristics and selectivity to acetone and ammonia gases.

**Keywords:** sensor, calixarene compounds, structure, adsorption

### СТРУКТУРНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАЛІКСАРЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*А. Е. Бєляєв, З. И. Казанцева, Я. И. Лєпих, И. Кошец, Я. М. Оліх, П. А. Снегур, В. И. Кальченко*

**Аннотация.** В работе приведенные результаты исследований структуры и адсорбционных свойств нового класса функциональных материалов — каліксарєнов.

Показано, что определенные каліксарєновые соединения обладают высокими значениями характеристик чувствительности и избирательности к газам ацетона и аммиака.

**Ключевые слова:** сенсор, каліксарєновые соединения, структура, адсорбция

### Мотивація роботи

Як відомо, проблеми підвищення метрологічних і експлуатаційних характеристик сенсорів газів, їх інтелектуалізація можуть бути вирішені в першу чергу при застосуванні функціональних матеріалів, які відповідають таким вимогам.

В [1] наведені результати досліджень координаційних сполук германію в якості адсорбційно-чутливих до аміаку плівок, які, однак, при високих значеннях чутливості і селективності проявляють при взаємодії з аміаком високу хімічну активність до провідникових матеріалів, що ускладнює використання їх при створенні сенсорів.

Специфіка проблеми при розробці сенсора газу на аміак пов'язана з великою хімічною агресивністю сполук аміаку до металевих електричних контактів, а також достатньо високою чутливістю більшості адсорбційно-чутливих матеріалів до аміаку і до вологи, яка супроводжує пари аміаку, що принципово ускладнює створення сенсора як робочого приладу. Тому з цих причин, зокрема, синтез і дослідження чутливих до газів матеріалів залишаються актуальними.

### Методика і дослідження

В даній роботі досліджувались структурні, електрофізичні та адсорбційно-десорбційні властивості нових функціональних матеріалів класу каліксаренів [2] по відношенню до аміаку, ацетону і вологи які не виявляють хімічної активності до металевих елементів сенсора.

Матеріали у вигляді плівок різної топології наносились з розчину різними технологічними способами на плоскі і циліндричні поверхні діелектричних підкладок, а також на п'єзокварцеві резонаторні пластини.

Дослідження показали, що сполуки класу каліксаренів мають супрамолекулярну структуру, яка визначає основні механізми адсорбційної чутливості до газів. Типові структурні формули каліксаренових сполук, як показали дослідження, мають вигляд, представлений на рис. 1.

Зразки з плівками ставилися у газову камеру і проводились відповідні вимірювання частотного зсуву резонаторів, електрофізичних параметрів тощо.

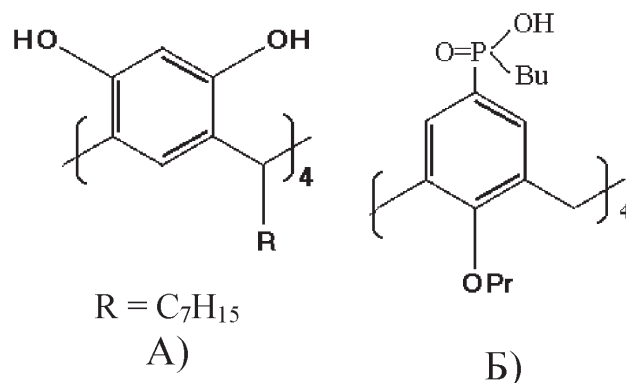


Рис. 1. Структурні формули каліксаренових сполук: А –резорцинол[4]арен з заміщувачими радикалами  $R=C_7H_{15}$ , Б – фосфорильований калікс[4]арен

Зміна маси плівки залежно від концентрації аміаку в межах від 500 ppm до 4000 ppm призводить до масового навантаження п'єзореzonаторної пластини, яке викликає зміну її резонансної частоти  $\Delta f$ .

На рис. 2 наведені кінетичні залежності відгуків сенсорів на основі кварцових резонаторів з різним чутливим покриттям на послідовну інжекцію парів аміаку, а на рис. 3 — до ацетону.

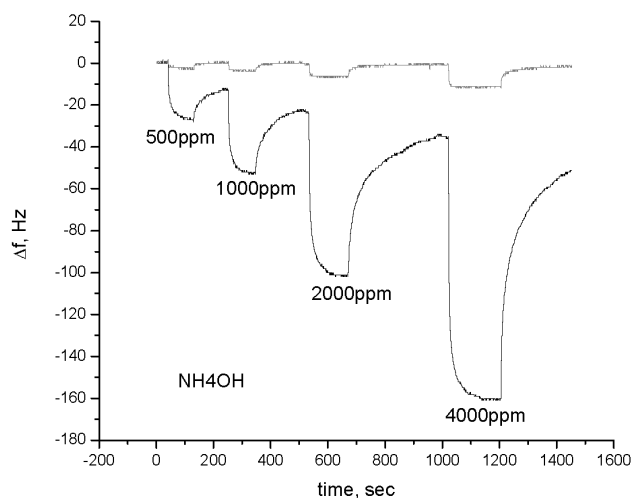


Рис. 2. Відгук резонатора з каліксареном F на аміак

Показано суттєво менші відгуки на дію аміаку на плівки семи зразків каліксаренів різного хімічного складу. Видно, що каліксарен F має високі чутливість і швидкодію по відношенню до аміаку і незначну величину “отруєння”, в той час як каліксарени іншого складу виявляють незначну чутливість до аміаку. Аналогічна картина — чутливість каліксарену складу Б — до ацетону.

Проведені також дослідження зміни електрофізичних параметрів плівки каліксарену Б в

процесі адсорбції-десорбції аміаку, вологи та ацетону. Результати досліджень показали, що діелектрична проникність  $\epsilon_a$  каліксарену Б залишається практично незмінною в атмосфері ацетону і мало змінюється під дією вологи. У той же час та ж сама плівка (той самий зразок) суттєво реагує зміною  $\epsilon_a$  на дію аміаку.

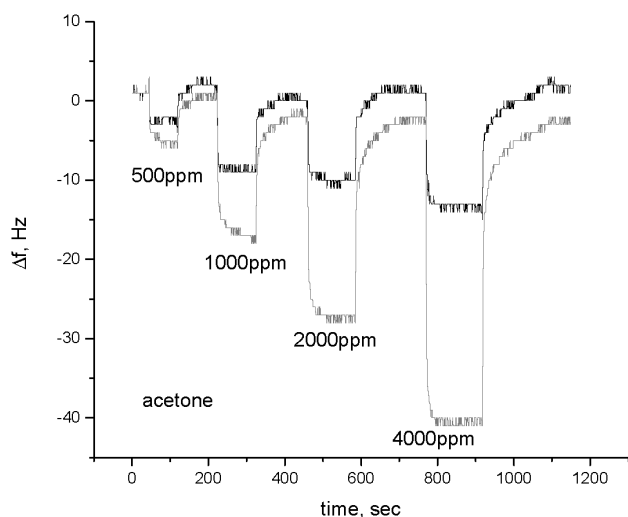


Рис. 3. Відгук резонатора з каліксареном Б до ацетону

Слід зауважити, що для каліксаренів обох складів F і Б без підігріву на стадії десорбції має місце малий час відновлення — 4-5 с. Ця якість у принциповому плані відкриває перспективи створення сенсорів, що можуть працювати у режимі on-line.

Таким чином залежність  $\epsilon_a$  від величини

концентрації газу також може бути використана для побудови сенсора аміаку емнісного типу.

### Висновки

Досліджені матеріали можуть бути використані в якості чутливих елементів сенсорів аміаку і ацетону.

Аналіз структури матеріалів дозволяє стверджувати, що основну роль у механізмі взаємодії аналітів з плівками каліксаренів відіграють групи ОН.

Слід зазначити, що отримані кінетичні характеристики процесу адсорбції-десорбції отримані без підігріву при кімнатній температурі, що суттєво з точки зору інтелектуалізації сенсора.

Робота виконувалась за часткової підтримки УНТЦ, проект № 3643.

### Література:

1. Лепіх Я.І., Пронічкін В.Д., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е. Електрофізичні властивості супрамолекулярних плівок комплексу германію з оксиетилідендифосфоною кислотою. // УФЖ. — 2005. — Т.50. — №4. — С.381–384.
2. Кошец И.А., Казанцева З.И., Ширшов Ю.М., Черенок С.А., Кальченко В.И. Каликсарены как чувствительные слои для газовых сенсоров на основе кварцевого микробаланса // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 2003. — № 38. — С. 54-60.