

VILNIAUS UNIVERSITETAS
GYVYBĖS MOKSLŲ CENTRAS
BIOMOKSLŲ INSTITUTAS

DANIELIUS KIJEVIČIUS
(Biofizikos studijų programa)

Baigiamasis magistro darbas

MAGNETINIO LAUKO POVEIKIS LAIDŽIŪJŲ POLIMERŲ
SINTEZEI IR ELEKTROCHEMIJAI

Leidžiama ginti _____
(parašas)

Studentas _____
(parašas)

Studijų programos pirmininkas

(vardas, pavardė)

Darbo vadovas Dr. Gintautas Bagdžiūnas
(mokslinis darbo vadovo laipsnis,
pedagoginis mokslo vardas, vardas, pavardė)

(parašas)

Darbo įteikimo data _____

Registracijos Nr. _____

Darbas įvertintas _____ (data, įvertinimo
balas, komisijos pirmininko parašas)

TURINYS

SANTRUMPOS	4
ĮVADAS	5
1. Laidžiųjų polimerų sintezės teoriniai aspektai	6
1.1 Chiralizmo samprata ir chiralinės molekulės	6
1.2 Elektrai laidūs polimerai	9
1.2.1 Polipirolas.....	9
1.2.2 Polianilinas	10
1.3 Savarankiškai surenkamas viensluoksnis (angl. self-assembled monolayer) (SAM).....	11
1.4 Elektrocheminė polimerizacija	12
1.4.1 Galvanostatinė polimerizacijos technika	13
1.4.2 Potenciostatinės polimerizacijos technika	13
1.4.3 Potenciodinaminė polimerizacijos technika	14
1.5 Chiralinis sukeltas sukinių selektyvumo (CSSS) efektas	14
2. Eksperimentinė dalis	16
2.1. Medžiagos ir metodai.....	16
2.1.1 Elektrocheminė celė	17
2.2 Naudota aparatūra	18
2.3 Elektrocheminės sintezės	21
2.3.1 Indžio alavo oksido stiklų paruošimas	21
2.3.2 ITO stiklų padengimas monosluoksniu	22
2.4 Polimerų sintezė ir eksperimentas	24
2.4.1 Polianilino (PANI) sintezė.....	24
2.4.2 Polipirola (PPY) sintezė	25
2.4.3 PANI sodinimas ant 3-(fenilamino)propiltrimetoksisilano monosluoksnio.....	25
2.5 CD ir UV/Vis tyrimai	26
3 Rezultatai ir aptarimas.....	27
3.1 Elektrocheminė PANI ir PPY polimerų sintezė	27
3.1.1 PANI sluoksnio elektrocheminės savybės esant magnetiniam laukui.....	28
3.2 PANI monosluoksnio ant ITO tyrimas	31
3.3 PPY sluoksnio ant ITO sintezė ir tyrimas.....	34
3.4 Pagamintų PANI, PANI-SAM ir PPY sluoksnių paviršių tyrimas.....	36
IŠVADOS.....	40
SANTRAUKA	41
SUMMARY	42

LITERATŪROS SARAŠAS..... 43

SANTRUMPOS

Ag/AgCl	sidabro (I) chloridas ant sidabro vielos
AFM	atominės jėgos mikroskopija
CIP	Cahn-Ingoldo-Prelog prioriteto taisyklė
CSSS	chiralishkumo sukeltas sukiniio selektyvumo efektas
CV	ciklinė voltamperometrija
DNR	deoksiribonukleorūgštis
FTIR	Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija
ITO	legiruotas indžio alavo oksid u dengtas stiklas
PANI	polianilinas
PPY	polipirolas
pH	logaritminis vandenilio jonų koncentracijos tirpale matas
RNR	ribonukleino rūgštis
SAM	savaime susirenkantis monosluoksnis
SEM	skenuojantis elektroninis mikroskopas
SOC	sukinio-orbitos sąveika (spin-orbit coupling)
TEM	elektroninės transmisijos mikroskopija
UV/Vis	ultravioletinės ir matomosios šviesos sugertiems spektras
XPS	rentgeno fotoelektronų spektroskopija

ĮVADAS

Chiraliniais objektais vadinami tokie dariniai, kurie turi tapačias savybes, bet gali turėti skirtingus vaizdus veidrodžio atspindyje. Vienas iš pavyzdžių yra mūsų rankos, nors sudėjus jas viena ant kitos jos nėra tapačios, bet veidrodiniame atspindyje gauname kitos pusės rankos atspindį. Neskaitant šio pavyzdžio, gamtoje randami ir daugelis kitų chiralinių objektų t.y. DNR, RNR, baltymai. Molekulinio chiralizmo samprata jau seniai naudojama ir kuriant vaistus ir funkcines molekules (Green ir kt. 2016; LaPlante ir kt. 2011; Mason 1986).

Šiuo metu iškyla vienas fundamentalus klausimas – iš kur gyvoje gamtoje atsirado vieno chiralizmo molekulių perteklius? Į šį klausimą yra iškelta keletas hipotezių. Visų pirma, manoma, kad vieno chiralizmo molekulės susidarė tarpžvaigždinėje aplinkoje veikiant apskritimiškai poliarizuotai šviesai (Myrgorodska ir kt. 2015). Šios šviesos poveikyje vieno chiralizmo molekulės degradoja taip didindamos kitų molekulių perteklių (Myrgorodska ir kt. 2017). Dar viena hipotezė teigia, kad chiralines struktūras galėjo susidaryti veikiant magnetiniam laukui ir UV spinduliuotei (Rikken ir Raupach 2000).

Šiomis dienomis daugelis mokslinių darbu ir atradimų atliekami su gerai jau žinoma ir ištirtais elektra laidžiais polimerais pasitelkiant įvairius cheminius ir elektrocheminius metodus juos sintezuodami ant įvairių elektrodų ar kitokių sluoksnių. Daugelis jų pritaikomi įvairiose srityse kaip apsauginiai sluoksniai, biojutikliai, vaistų pernešėjai, izoliaciniai sluoksniai ir įvairiuose medicinos srityse. Vieni iš labiausiai naudojamų ir geriausiai ištirtų laidžiųjų polimerų šiomis dienomis yra polipirolas ir polianilinas. Šiems polimerams skiriama didelis dėmesys, nors yra atlikta daugelis darbų, vis ieškomi nauji metodai ir būdai pagerinti šių polimerų sintezes naujais metodais. Dabar kai galimybės leidžia sukurti dirbtinius magnetinius laukus, reguliuoti jų stiprumus, bei progresuojant naujom technologijom atsiranda nauja perspektyva iš naujo tirti šiuos (PPY ir PANI) polimerus. Šios galimybės atveria naujas perspektyvas iširti magnetinio lauko poveikį chiralinių struktūrų sintezei ir taikymui.

Šio darbo tikslas – iširti polianilino ir polipirolas, kaip laidžiųjų polimerų, struktūras, jas elektrochemiškai sintetinant esant stipriam magnetiniam laukui.

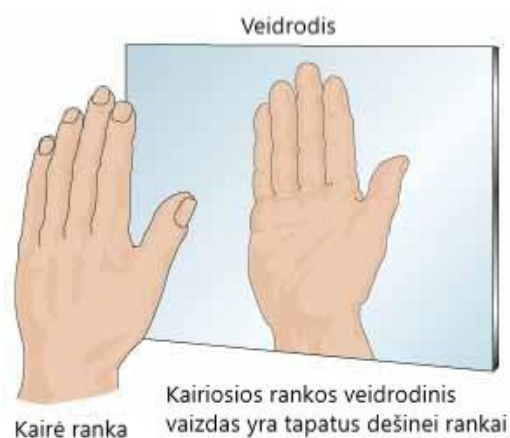
Uždaviniai:

- 1) elektrochemiškai susintetinti polianilino ir polipirolas sluoksnius ant skaidrių laidžiųjų ITO elektrodų veikiant magnetiniam laukui;
- 2) iširti šių polimerų elektrocheminius parametrus, optines ir polimerų sluoksnių paviršiaus savybes naudojant apskritiminio dichroizmo ir UV/Vis spektroskopiją bei skenuojančią elektroninę mikroskopiją.

1. Laidžiųjų polimerų sintezės teoriniai aspektai

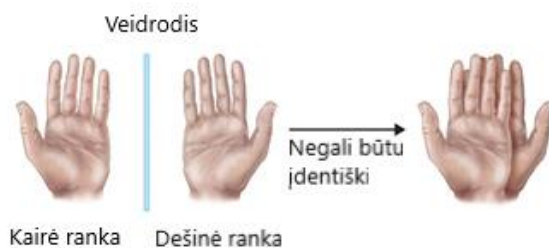
1.1 Chiralumo samprata ir chiralinės molekulės

Chiralumas tai yra geometrinė savybė, kurioje objektas gali turėti du vaizdus: vieną dešinįjį ir kairįjį, kurių negalima pakeisti, jie yra erdviškai skirtingi, nors likusios jų fizikinės savybės yra tapačios. Ši sąvoka taikoma molekulinio lygmeniu fiziniuose ir gyvosios gamtos moksluose. Žodžio reikšmė kilo iš graikų žodžio *cheiro* (*kheir*), reiškiančio „ranka“, nurodančio kairių ir dešinių rankų (ir kojų) bei kitų trimačių objektų geometrinę savybę. Chiralo terminą pirmasis paminėjo ir sugalvojo lordas Kelvinas savo Baltimorės paskaitose (skaitytose 1884 ir 1893 m.) (Kelvin 1904). Nors nei kairė, nei dešinė ranka neturi vidinės simetrijos, tačiau abi yra susijusios viena su kita būtent veidrodine plokštuma. Jei paimtume kairę ranką ir atspindėtume ją į veidrodį, tai, kas matoma veidrodyje, yra dešinės rankos vaizdas (1 paveikslas). Dešinės rankos atspindėjimas veidrodyje taip pat suteikia kairiosios rankos vaizdą.



1 pav. Kairės rankos atspindėjimas veidrodyje adaptuota pagal („Chemistry: The Central Science, Chapter 24, Section 3“ s.a.).

Visi objektai turi veidrodinį vaizdą. Daugeliu atvejų, pavyzdžiui, naudojant sferas (kamuoliukus) ir plokštumas (popieriaus lapus), veidrodinis vaizdas sutampa arba būna lygiai toks pats atspindys kaip originalaus objekto atspindėjusio veidrodyje. Tai reiškia, kad veidrodinio atvaizdo objektas visais atžvilgiais (sudedamosiomis dalimis ir geometrija) yra identiškas originalui. Kairiosios ir dešinės rankos santykis skiriasi tuo, kad jų negalima uždėti viena ant kitos, nors pirštų ir delnų jungtys abiem atvejais yra vienodos. Kad ir kaip stengiamasi pasiekti superimpozicija (uždėta ar uždėta ant kažko kito, kad abu dalykai būtų identiški) (angl. *superimposed*), neatitikimų visada bus. Sakoma, kad kairės ir dešinės rankos bei visi kiti objektai, kurių veidrodinio atvaizdo negalime uždėti vienas ant kito, yra chiralūs (2 paveikslas).



2 pav. Objektų superimpozicija adaptuota pagal („25.7: Chirality in Organic Chemistry“ 2015).

Fiziniam pasaulyje yra begalė objektų, kurie yra chiralūs. Pavyzdžiui, ritės, sraigčiai ir spyruoklės yra chiralinės formos. Bene žinomiausias iš jų yra DNR spiralė ir daugelis kitų (L-amino rūgštys, RNR). Be to, chiralumas yra universalus ir gali būti stebimas įvairiais hierarchiniais lygmenimis - nuo subatominių ir molekulinės iki supramolekulinės, nanoskopinės, makroskopinės ir galaktinės skalės (Hegstrom ir Kondepudi 1990; Liu, Zhang, Wang 2015).

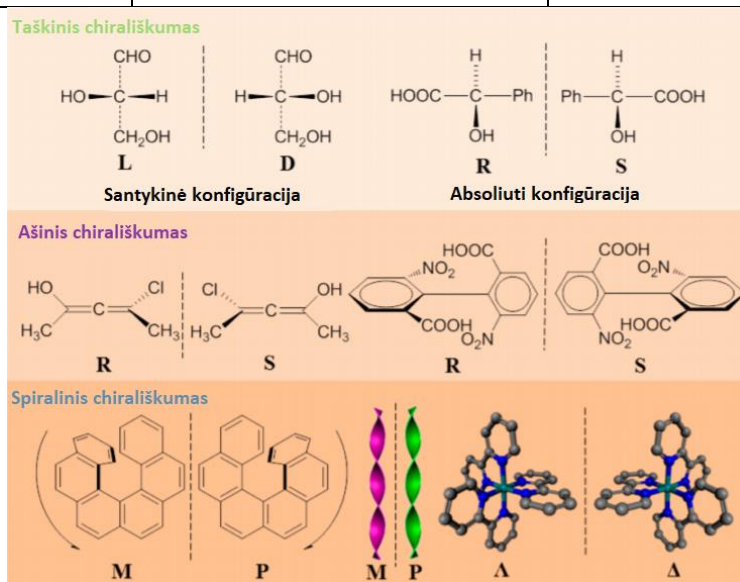
Subatominiame lygmenyje chiralumas yra susijęs su paritetu išsaugojimu. Todėl detektuojami tik „kairiarankiai“ (angl. *left-handed*) spiraliniai neutrinai (Haxton ir Holstein 2000). Molekuliniu lygmeniu natūralioje sistemoje yra daugybė chiralinių biomolekulių, tokių kaip aminorūgštys, cukrūs ir terpenai, taip pat daugelis sintetinių junginių yra chiraliniai. Be to, yra daugybė biologinių makromolekulių ar supramolekulinių sistemų pasižymi chiralumu, mikroorganizmai su spiralės formos virusais ir bakterijomis, atitinkamai, tabako mozaikos virusas ir *Helicobacter pylori*, ir makroskopinės gyvos sistemos. Didesniu mastu pastebima, kad daugelis augalų, vieni iš jų kalnų vijokliniai, išreiškia chiralumą. Tarp šių įvairių lygių chiralumas molekuliniu ir supramolekuliniu lygmenimis yra gyvybiškai svarbus, nes jis yra glaudžiai susijęs su chemija, fizika, biologija, medžiagomis ir nanomokslu, kurie medžiagą traktuoja nuo atominio iki molekulinio ir supramolekulinio lygmens (Liu, Zhang, ir Wang 2015). Molekulinio chiralumo samprata jau seniai pripažinta ir suteikė patarimų kuriant vaistus ir funkcines molekules (Green ir kt. 2016; LaPlante ir kt. 2011).

Praktikoje vertinant, ar molekulė yra chiralinė, žiūrima ar molekulėje nėra asimetrinio anglies atomo. Asimetriškas anglies atomas arba chiralinė anglis yra sp^3 anglies atomas, kuris yra prijungtas prie keturių skirtingų pakaitų arba keturių skirtingų atomų grupių. Be to, jei molekulėje yra du neplaniniai žiedai, kurie yra disimetriškai sujungti ir negali lengvai pasisukti aplink juos jungiančio cheminio ryšio arba molekulė turi ašį, apie kurią pakaitų rinkinys laikomas erdviniame išdėstyme, kuris nėra uždedamas ant jos veidrodinio vaizdo, molekulė taip pat gali būti chiralūs, net jei joje nėra asimetrinio anglies atomo. Toks chiralumas atitinkamai vadinamas plokščiuoju ir

ašiniu. Taigi molekulinis chiraliskumas iš esmės gali būti klasifikuojamas į taško, plokštumos ir ašies chiralumą (Liu, Zhang, Wang 2015).

1 lentelė Molekulinio ir supramolekulinio chiraliskumo palyginimas adaptuotas pagal (Liu, Zhang, Wang 2015).

	Molekulinis chiraliskumas	Supramolekulinis chiraliskumas
Struktūra	Atomas	Molekulė, statybinis blokas, taktika (angl. tacton)
Ryšys	Kovalentinis	Nekovalentinis
Chiralinė geometrija	Tetraedras, ašis, plokštuma	Spiralinis, chiralinis lakštas (angl. chiral sheet), chiralinis domenas
Chiraliskumo pasireiškimas	Taškinis, ašinis ir plokštuminis	konformacija, antrinės ir tretinės struktūros, spirališkumas, sukeltas chiraliskumas ir kt.
Vardinimo konvencija	R/S, L/D, M/P	M/P
Ypatumai	Fiksuotas chiraliskumas, atpažinimas	Dinamiška, „sergeant–soldier“ taisyklė, „majority“ taisyklė, chiralinė atmintis, atpažinimas



3 pav. Molekulinio ir supramolekulinio chiraliskumo palyginimas adaptuotas pagal (Liu, Zhang, Wang 2015).

1 lentelėje pateikiamas paprastas molekulinio ir supramolekulinio chiralumo palyginimas, kuris glaudžiai susijęs tarpusavyje. Kai kalbame apie supramolekulinį chiralumą, reikėtų dažnai atsižvelgti į molekulinį chiralumą. Pavyzdžiui, kalbant apie peptidus, chiraliniai monomerai kovalentiškai polimerizuojasi į polimerus, kad susidarytų pirminės chiralinės struktūros, o paskui per nekovalentinius ryšius savaime susirenka į antrines ir tretines struktūras, kur dalyvauja ir molekulinis, ir viršmolekulinis chiralumas. Pagrindiniai jų skirtumai yra kovalentiniai ir nekovalentiniai ryšiai. Yra keletas unikalių supramolekulinio chiralumo bruožų, kaip parodyta 1 lentelėje. Pavyzdžiui, supramolekulinis chiralumas paprastai yra dinamiškas ir keičiasi reaguojant į išorinius dirgiklius ir aplinką. Chiralinės atminties efektai taip pat gali būti pastebimi daugelyje viršmolekulinių sistemų. Molekulinis chiralumas gali kilti iš tam tikrų atomų tetraedrinės geometrijos arba asimetrinių ašių ir plokštumų, tuo tarpu supramolekulinis - dėl savaime susidedančių spiralinių struktūrų ir chiralinių lakštų arba chiralinių domenų struktūrų ant paviršių.

1.2 Elektrai laidūs polimerai

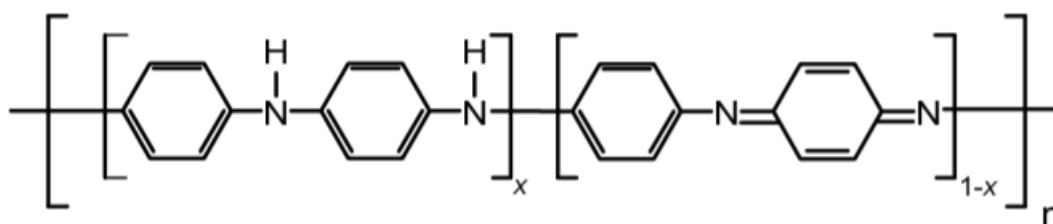
1.2.1 Polipirolas

Polipirolas (PPY) yra makromolekulinis cheminis junginys, sudarytas iš sujungtų pirolų žiedinių struktūrų. Polipirolas (PPY) yra vienas iš labiausiai dokumentuotų ir kruopščiai ištirtų elektra laidžių polimerų dėl savo biologinio suderinamumo, paprasto sintezės ir paviršiaus modifikavimo bei gebėjimo skatinti ląstelių prisijungimą ir dauginimąsi. Tyrimai, susiję su implantavimu į smegenis, hipodermio audinį, pilvaplėvę ir raumenis, rodo, kad medžiaga sukelia minimalų imuninį atsaką (Liang ir Goh 2020). PPY buvo naudojamas biomedicininėse priemonėse kaip milteliai, plonos plėvelės, zondai ir cilindriniai kraujo laidai. Po elektrinės stimuliacijos PPY vykdo grįžtamąją oksidacijos-redukcijos reakciją, dėl kurios pasikeičia iki 35% tūrio, todėl pasirodė esąs galingas įrankis kontroliuojant pulsuojantį vaisto išsiskyrimą tiek iš mažų molekulių, tiek iš augimo faktorių (Arakawa ir DeForest 2017). Nors PPY yra stabilus kambario temperatūros ore, biologinėje aplinkoje jis yra nestabilus. Manoma, kad tai yra polimero pagrindo sujungimo defektų rezultatas. Be to, po sintezės PPY yra labai sunku apdoroti, nes jis nesuyra ir netirpsta įprastuose tirpikliuose. Dėl šių prastų mechaninių savybių sunku suformuoti PPY į sudėtingas 3D architektūras ir tai trukdo jį naudoti audinių inžinerijoje. Siekiami pašalinti šiuos apribojimus, mokslininkai bandė sukurti polimerus, polimerų mišinius tiek su sintetiniais tiek su natūraliais polimerais, kad būtų pagaminti hidrogeliai ir kietieji pastoliai, turintys derinamas mechanines savybes arba biologiškai skaidomas savybes. PPY taip pat reaguoja į stimulą, leidžiantis dinamiškai valdyti jo savybes pritaikant elektrinį potencialą. Deja, sintezavus PPY yra labai sunku toliau apdoroti, nes dėl jo molekulinės struktūros jis tampa ne termoplastinis, mechaniškai standus, trapus ir netirpus po

sintezė. Šiandien PPY yra naudojamas daugelyje programų, įskaitant kuro elementus, apsaugą nuo korozijos, kompiuterių ekranus, mikrochirurginius įrankius, biosensorius ir vaistų tiekimo sistemas ir kaip biomedžiaga neuroninių audinių inžinerijoje, neuroniniai zondai, nervų vedimo kanalai ir kraujo laidai (Balint, Cassidy, Cartmell 2014).

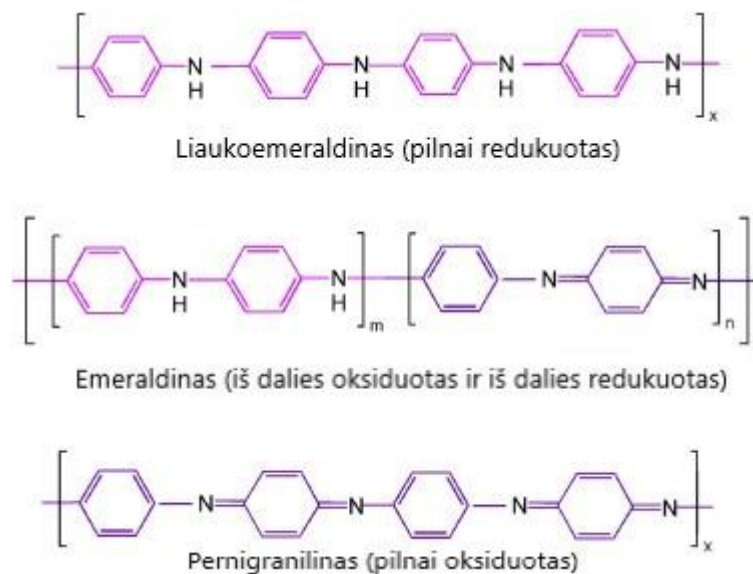
1.2.2 Polianilinas

Polianilinas (PANI) yra antras po PPY kaip labiausiai naudojamas elektrai laidus polimeras. Tyrimai, naudojant PANI audinių inžinerijoje, per pastarąjį dešimtmetį smarkiai išaugo (ypač širdies, griaučių ir nervų regeneracijos srityje) dėl jo sintezės paprastumo, mažos kainos, stabilumo ir derinamojo laidumo (Arakawa ir DeForest 2017). Padidėjęs susidomėjimas polianilinu atsirado atradus jo laidumą „smaragdo“ (angl. emeraldine) druskos pavidalu ir esant skirtingoms oksidacijos formoms, kaip nurodyta bendrojoje schemoje (4 paveikslas). Visiškai redukuota forma nurodo leukemeraldino bazę ($x = 1$), pusiau oksiduota forma reiškia emeraldino bazę ($x = 0,5$), o visiškai oksiduota forma yra pernigranilino bazė ($x = 0$). Nė viena iš šių formų nėra laidžios (Gvozdenovic ir kt. 2014).



4 pav. Polianilino struktūra adaptuota pagal (Gvozdenovic ir kt. 2014).

Vienintelę laidį polianilino formą - smaragdo druską – gaunama iš emeraldino bazės ją protonizuojant rūgštimis. Unikali polianilino formų savybė yra abipusis virsmas tiek cheminėmis, tiek elektrocheminėmis reakcijomis, po kurių keičiasi jo spalva ir laidumas. Elektrocheminė anilino polimerizacija rūgščiuose elektrolituose lemia žalios laidžiosios smaragdo druskos susidarymą. Smaragdo druska gali būti lengvai oksiduojama iki tamsiai mėlynos pernigranilino druskos arba gali būti transformuota reaguojant su šarmu į violetinę pernigranilino bazę. Emeraldino druska taip pat gali būti redukuojama iki skaidrios liaukoemeraldino bazės arba transformuojama reaguojant su šarmu į mėlyną smaragdo bazę.



5 pav. Cheminė polianilino struktūra esant skirtingoms oksidacijos būsenoms adaptuota pagal (Bhandari 2018).

PANI sintetinamas iš monomero anilino arba jo darinių. PANI sintezės ypatybė yra ta, jį galima sintetinti įvairiais metodais. Sintezės metodus, apie kuriuos pranešė įvairios tyrimų grupės, galima suskirstyti į du tipus: (1) naudojant elektrocheminę sintezę ir (2) naudojant sintezės metu cheminį oksidantą (oksidacinė cheminė sintezė, sąveika tarp paviršių, kietojo kūno sintezė, fermentinė sintezė) (Bhandari 2018).

PANI polimeras gali būti ir chiralinis. Tokie polimerai yra sintetinami aniliną chemiškai arba elektrochemiškai oksiduojant esant chiralinėms rūgštimis (Kane-Maguire ir Wallace 2010). Tam dažniausiai pasitelkiama enantiomeriškai gryną chiralinę kampfaro sulfonrūgštį. Tokie polimerai gali formuoti tiek spirališkas, tiek sferiškas nanostruktūras (Zhou, Sun, ir Han 2020).

1.3 Savarankiškai surenkamas viensluoksnis (angl. self-assembled monolayer) (SAM)

Šiandien savarankiškai surenkamo viensluoksnio (monosluoksnio) (SAM) požiūris į paviršiaus funkcionalizavimą yra vertinamas kaip labai universalus ir įtikinamas, ypač imobilizuojant biomolekules ir gaminant naujas viršmolekulinės architektūras. Daugumoje neseniai paskelbtų mokslinių straipsnių apie biojutiklius naudojama SAM koncepcija, kad būtų sukurtos skirtingos paviršiaus funkcinės grupės biomolekulių, tokių kaip antikūnai, baltymai ir fermentai, imobilizavimui. Dėl formavimo proceso paprastumo ir brangių instrumentų trūkumo šis metodas yra pažangus tarp mokslininkų, dirbančių paviršiaus funkcionalizavimo ir analitinių prietaisų srityje (Singh, Kaur, ir Comini 2020). SAM koncepcija siūlo puikią modelio sistemą ištiriant struktūrinę išsidėstymą ir sąsajų reiškinius. Tai atveria būdą kontroliuoti kietas – skystas arba skystis – skystis sąsajų struktūrą ir suderinti fizines bei chemines savybes. Paprastai SAM gaunami spontaniškai

chemisorbuojant molekules, kad susidarytų vienas sluoksnis ant substrato, kuris turi aukštą orientacijos laipsnį, molekulių išdėstymą ir mažiau defektų susipakavime. Be to, didelis dėmesys buvo skiriamas tyrimams SAM srityje, dėl milžiniškų jų taikymo perspektyvų ir fundamentinių tyrimų. SAM turi keletą privalumų, įskaitant labai gerą izoliacinę galią, aukštą tvarkingumą ir orientaciją, išskirtinį stabilumą, sąsajų fizinių ir cheminių savybių derinimą ir kitas unikalias savybes, dėl kurių SAM galima plačiai pritaikyti jutiklių, katalizės, optoelektronikos srityse. Nors SAM nėra gerai ištirtas ant puslaidininkinių elektrodų, bet indžio alavo oksidas (ITO) pasirodė labai perspektyvi medžiaga ir pastaruoju metu sulaukė daugybės tyrimų. ITO paviršiai pasižymi kontroliuojamu stabilumu fiziologinėmis sąlygomis dėl jų poliarizuojamų savybių, dėl kurių gaunamas didelis jautrumas, nesudarant izoliacinio oksido sluoksnio (Muthurasu ir Ganesh 2012). ITO yra šviesai skaidrus 300-1000 nm bangų ilgių intervale. Taikant šias metodikas: spektroskopijos (UV/Vis, FTIR, XPS), mikroskopijos (STM, AFM), elektrochemijos (CV, talpos matavimas, potenciometrija) ir kontaktinio kampo analizę, galima tirti ir analizuoti susidariusį molekulinį monosluoksnį ant ITO.

1.4 Elektrocheminė polimerizacija

Elektrocheminė sintezė reiškia polimerų grandinės monomero ir polimero augimo oksidaciją ant anodo. Kadangi oksidacija atliekama taikant teigiamą potencialą ar srovę, elektrocheminis polimerizavimas vengia cheminio oksidanto taikymo, tokiu būdu pasiekiant didesnę norimo polimero grynumą. Remdamasi cheminės sintezės mechanizmo žiniomis, visuotinai pripažįstama, kad pirmasis elektrocheminio polimerizacijos mechanizmo žingsnis yra pirminio katijonradikalų formavimasis oksiduojant monomerą ant anodo. Polimero augimas pasiekiamas vykdant reakcijas - katijonradikalų oksidacija arba jų ir monomerų reakcijose. Norint gauti elektrolaidžią plėvelę, būtinas radikalus ir nuolatinis polimero augimas šalia elektrodo, kitaip katijonų radikalai ir dimerai išsisklaido nuo elektrodo paviršiaus. Išeiga taip pat gali būti sumažinta galimų nepageidaujamų reakcijų metu su junginiais esančiais elektrolituose (Gvozdenovic ir kt. 2014).

Reakcijos tirpalo sudėtis, t.y., elektrolito, temperatūros elektrocheminė sintezei turi didelę įtaką ir elektrodo medžiagos tokios kaip: Pt, Au, grafitas, stiklinė anglis (angl. *glassy carbon*), ITO stiklas ir kt., bei pasirinktos elektrocheminės technikos yra vieni iš pagrindinių veiksnių laidžiųjų polimerų elektrocheminei sintezei. Į elektrolito tirpalą įpilto monomero koncentracija yra vienas iš svarbių parametru, turinčių įtakos formuojamų polimerinių plėvelių reakcijai ir elektrinio laidumo savybėms. Elektrosintetiniams polimerams dalis, kuri liečiasi su elektrodo paviršiumi, gali patirti elektrochemines redoksinės reakcijas ir tarnauti kaip laidai terpė elektronams pernešti į likusią polimero grandinę (Fomo ir kt. 2019).

Nors, kaip minėta anksčiau, elektrocheminė sintezė vyksta nenaudojant cheminių oksidantų, elektrodo pobūdis daro įtaką monomero oksidacijos lengvumui, kita vertus, polimero nusėdimas priklauso nuo elektrodo paviršiaus energijos ir jo hidrofobinės/hidrofilinės prigimties. Pagrindiniai elektrolaidžiųjų polimerų, daugelio metalų ir lydinių elektrocheminės sintezėms taikomi gan dideli potencialai, reikalingi monomerų oksidacijai. Esant šiems potencialams, dauguma metalų yra arba ištirpę (geležis, plienas, varis ir kt.), arba sudaro žemus ar net nelaidžius pasyvius sluoksnius (pvz., aliuminis ir jo lydiniai). Ši problema yra ypač svarbi, kai atliekama elektrocheminė sintezė siekiant apsaugoti nuo korozijos (Gvozdenovic ir kt. 2014; Grgur, Živković, ir Gvozdenović 2006; Biallozor ir Kupniewska 2005).

Sintetinio laidžiojo sluoksnio savybės priklauso nuo technikos pasirinkimo. Paprastai elektrocheminis polimerizavimas gali būti pasiektas naudojant galvanostatinius, potentiostatinius arba potenciodinaminius metodus (Fomo ir kt. 2019).

1.4.1 Galvanostatinė polimerizacijos technika

Galvanostatinė technika reiškia elektrai laidaus polimero susidarymą pastoviu greičiu (srovės tankiu). Polimerinės plėvelės, gautos polimerizacijos pabaigoje, yra legiruotos, t.y., laidžios formos. Ši technika leidžia kontroliuoti polimero plėvelės storį, koreguojant polimerizacijos proceso trukmę (Gvozdenović, Jugović, ir Grgur 2016).

1.4.2 Potenciostatinės polimerizacijos technika

Potenciostatinės polimerizacijos technika reiškia pastovaus teigiamo (oksidacinės polimerizacijos) potencialo taikymą. Būtina pasirinkti pakankamai aukštą potencialą, kad polimerizacija vyktų. Kita vertus, potencialas turi būti pakankamai mažas, kad būtų išvengta nepageidaujamų antrinių reakcijų ir per didelio polimero oksidacijos (Gvozdenović, Jugović, ir Grgur 2016; Gupta ir Miura 2005). Panašiai kaip galvanostatinė polimerizacija, gautas polimeras yra legiruotas. Taip pat galima naudoti modifikuotą impulsų potenciostatinę techniką (Gupta ir Miura 2005). Ši technika apima nuolatinio potencialo anodinių ir katodinių impulsų kaitaliojimą. Anodinio impulso metu vyksta elektrocheminė polimerizacija ir polimero nusėdimas, o katodo impulso metu – polimero atskyrimas. Impulsų potenciostatinės technikos parametrai: apatinės (katodinės) ir viršutinės (anodinės) ribinės galimybės su papildomais katodinio ir anodinio impulso laikais, turi įtakos susidariusio polimero morfologijai. Kita vertus, potenciostatinė technika apima polimerizacijos reakciją, atliekamą esant pastoviam potencialui. Potencialo dydis turėtų būti toks, kad jis oksiduotų monomerą, nes polimerizacijos procesą inicijuoja monomero oksidacija. Be to, potencialas turėtų būti pasirinktas taip, kad būtų išvengta per didelio oksidacijos ar antrinių reakcijų. Monomerui oksiduoti pirmiausia naudojama tiesinė voltamperometrija (angl. *LSV – Linear sweep voltammetry*). Kai kuriuos monomerus galima lengvai oksiduoti esant deguoniui ar kitiems

oksidatoriams rūgštinėse terpėse. Per daug oksidavus monomerus, gali susidaryti polimerai, turintys sumažintą elektroaktyvumą ir laidumą. Be to, dėl per didelės oksidacijos gali susidaryti hidroksilo ir okso dariniai, taip pat dimeras ir trimeris, o ne polimeras (Fomo ir kt. 2019).

1.4.3 Potenciodinaminė polimerizacijos technika

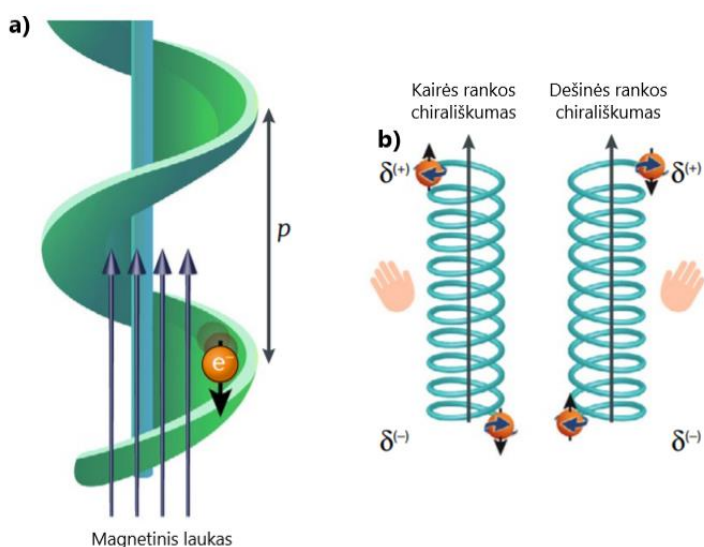
Elektrocheminės polimerizacijos potenciodinaminė technika apima ciklinės voltampermetrijos (CV) technikos naudojimą. Šio proceso metu ant elektrodo paviršiaus esantis monomeras yra veikiamas cikliško (perjungimo tarp oksidacinio ir redukcinio nuskaitymo) reguliaraus panaudoto potencialo pokyčio potencialo lange. Dėl to susidaro laidžioji polimero plėvelė, kuri, priklausomai nuo cikliško nuskaitymo krypties, pakaitomis keičia nelaidžią (legiruota) ir laidžią (legiruotą) formą. Be to, plėvelės storis priklauso nuo atliktų CV ciklų skaičiaus. Dėl potenciodinaminės polimerizacijos, ciklinės voltammogramos (CV) būna su keliomis būdingomis smailėmis, priklausomai nuo polimerizacijos proceso reakcijos mechanizmo (Fomo ir kt. 2019; Gvozdencovic ir kt. 2014).

1.5 Chiralinis sukeltas sukinių selektyvumo (CSSS) efektas

Paprastai elektronų sukinių įleidimas arba manipuliavimas sukiniu atliekamas arba su feromagnetinėmis medžiagomis, arba su medžiagomis, turinčiomis didelę sukinių-orbitos sąveiką (angl. *spin-orbit coupling* - *SOC*), o praktiškai spintroniniai įtaisai veikia su feromagnetinėmis plėvelėmis ir neorganiniais puslaidininkiais. Nors kai kurios organinės medžiagos pasižymi įdomiu magnetiniu poveikiu, prietaisuose jos dažniausiai derinamos su neorganinėmis feromagnetinėmis plėvelėmis, kurios naudojamos kaip sukinių purkštukai ar sukinių analizatoriai. Kartais pačios chiralinės molekulės naudojamos kaip sukinių filtras (R. Naaman ir Waldeck 2012). 1999 m. pirmą kartą buvo pranešta, kad elektronų perdavimo per chiralines molekules tikimybė priklauso nuo elektronų sukinių (Ray 1999). Nuo to laiko buvo įrodyta, kad kelios skirtingos chiralinės organinės molekulės ir biomolekulės veikia kaip sukimo filtras, iš kurių keletas selektyviausių yra nukleorūgštys ir peptidai. Šis efektas buvo pavadintas chiralinio sukeltą sukinių selektyvumo (angl. *chiral induced spin selective* - *CISS*) efektu. Priklausomai nuo molekulės „rankos“ pusės (angl. *handedness*), tam tikro sukinių elektronai gali lengviau judėti molekulėje viena kryptimi nei kita. Šie stebėjimai stebina, nes sukinių efektas dažniausiai siejamas su magnetinėmis medžiagomis arba su medžiagomis, turinčiomis didelę sukimosi-orbitos sąveiką, o ne su organinėmis molekulėmis, kurios paprastai nėra nei magnetinės, nei turi didelę sukimosi-orbitos sąveiką.

Nauji darbai parodė (Michaeli ir Naaman 2016), kad spiralinės molekulės geometrija gali sukelti ryšį tarp elektronų sukinių orientacijos ir jų srauto krypties; elektronai, judantys viena kryptimi, turi vieną pageidaujamą sukimosi kryptį, o judantys priešinga kryptimi - priešingą. Nors vien sukinių-orbitos sąveika yra per silpna, kad būtų galima atsižvelgti į CSSS efektą, kartu su

elektriniu lauku, palei molekulę (dipolio momentu ar elektrodais), jis gali sukelti stiprų nuo sukinių priklausantį perdavimą kambario temperatūroje. Toks elektrinis potencialas neleidžia elektroninėms būsenoms delokalizuotis visoje sistemoje, todėl elektronų perdavimas vyksta kvantiniu tuneliavimo būdu. Šis teorinis modelis reiškia, kad CSSS efektas yra reikšmingas, kai elektronai perduoda tuneliais su maža perdavimo tikimybe, tiesiogiai arba keliais etapais, pavyzdžiui, šuolinio laidumo atveju. Be to, ji prognozuoja, kad dėl sraigto sukeltos sukinių-orbitos sąveikos atsiranda kvantinio tuneliavimo (reiškinys, kai bangos funkcija gali plisti per potencialų barjerą) tikimybė, kuri yra keliais dydžiais didesnė nei nechiralinėse molekulėse.



6 pav. Chiraliteto sukeltas sukinių selektyvumo efektas adaptuota pagal (Ron Naaman, Paltiel, and Waldeck 2019).

CSSS efekto aprašymas panaudojant paveikslą (6 paveikslas): a) paveikslo dalyje elektronas vaizduojamas kaip sfera, o rodyklė rodo jo sukinių kryptį. Pastovi jėga, kuri yra panaši į klasikinę išcentrinę jėgą, veikia jį statmena elektrono judėjimo kryptimi. Ši jėga yra tarsi Lorencio jėga F , kuri veikia tik judančius krūvius ir atsirandanti dėl magnetinio lauko, veikiančio išilgai molekulės ašies; b) paveikslo dalyje pavaizduota krūvio ir sukinių poliarizacijos chiralinėje molekulėje. Kai molekulė yra veikiamą elektrinio lauko, veikiančio išilgai jos ašies (juodos rodyklės), elektrinis laukas sukelia selektyvų sukinių elektronų poslinkį, dėl kurio elektriniuose poliuose ($\delta (+)$ ir $\delta (-)$ spiralių galuose) atsiranda trumpalaikė sukimosi poliarizacija. Su kiekvienu poliū susijęs sukimasis priklauso nuo molekulės chiraliteto (Ron Naaman, Paltiel, ir Waldeck 2019).

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

Tyrimo objektas: Elektrai laidūs polimerai: polianilinas (PANI), polipirolas (PPY), kurie buvo sintetinti elektrochemiškai esant stipriam 2,4 T magnetiniam laukui.

Naudoti reagentai ir tirpalai

ITO stiklo plovimui ir aktyvavimui naudoti reagentai

Izopropanolis (grynumas: 99,8 %, cheminė formulė: C_3H_8O , molinė masė: 60,1 g/mol, lydymosi t° : $-89^\circ C$, virimo t° : $82,5^\circ C$, tankis: $0,786\text{ g/cm}^3$, skystas, CAS: 67-63-0).

Acetonas (grynumas: $\geq 99\%$, cheminė formulė: C_3H_6O , molinė masė: 60,1 g/mol, lydymosi t° : $-89^\circ C$, virimo t° : $82,5^\circ C$, tankis: $0,786\text{ g/cm}^3$, skystas, CAS: 67-63-0).

Dejonizuotas vanduo

Indžio alavo oksidu dengtas stiklas ITO (cheminė formulė: $In_2O_3 SnO_2$, paviršiaus varža: 15-25 Ω/sq) Anilinas (grynumas: $\geq 99\%$, cheminė formulė: C_6H_7N , molinė masė: 93,13 g/mol, lydymosi t° : $-6^\circ C$, virimo t° : $183-184^\circ C$, tankis: $1,021\text{ g/cm}^3$, skystas, CAS: 62-53-3).

Koncentruota sieros rūgštis (grynumas: 95-97 %, cheminė formulė: H_2SO_4 , molinė masė: 98,079 g/mol, lydymosi t° : $10^\circ C$, virimo t° : $290^\circ C$, tankis: $1,84\text{ g/cm}^3$, skysta, CAS: 7664-93-9).

0.5 M anilino tirpalas sintetinimui:

Įpilama 25 ml elektrolito – 1 M H_2SO_4 į 50 ml mėgintuvėlį. Į šį tirpalą Eppendorf automatinės pipetės pagalba įpilama 1141,9 μl anilino. Pipetuodami pipete tirpalą gerai išmaišome, nes įlašinus anilino nusėda druskos su H_2SO_4 . Tirpalas tinkamas naudoti 24 val.

3-(Fenilamino)propiltrimetoksisilanas (grynumas: 96 %, cheminė formulė: $C_{12}H_{21}NO_3Si$, molinė masė: 255,389 g/mol, virimo t° : $310^\circ C$, tankis: $1,07\text{ g/cm}^3$, skystas, CAS: 3068-76-6).

Toluenas (grynumas: $\geq 99\%$, cheminė formulė: C_7H_8 , molinė masė: 92,14 g/mol, lydymosi t° : $-95^\circ C$, virimo t° : $110^\circ C$, tankis: $0,867\text{ g/cm}^3$, skystas, CAS: 108-88-3).

Pirolas (grynumas: $\geq 99\%$, cheminė formulė: C_4H_5N , molinė masė: 67,09 g/mol, virimo t° : $131^\circ C$, tankis: $0,967\text{ g/cm}^3$, skystas, CAS: 109-97-7).

Koncentruota sieros rūgštis (grynumas: 95-97 %, cheminė formulė: H_2SO_4 , molinė masė: 98,079 g/mol, lydymosi t° : $10^\circ C$, virimo t° : $290^\circ C$, tankis: $1,84\text{ g/cm}^3$, skysta, CAS: 7664-93-9).

0.01 M pirolas sintezei:

Įpilama 25 ml elektrolito - 0,1 M H_2SO_4 į 50 ml mėgintuvėlį. Į šį tirpalą Eppendorf automatinės pipetės pagalba įpilama 17 μl pirolas, lengvai pavartydami mėgintuvėlį išmaišome gauta tirpalą. Tirpalas tinkamas naudoti 24 val.

Elektrolitas

1 M sieros rūgštis (H₂SO₄) vandenyje:

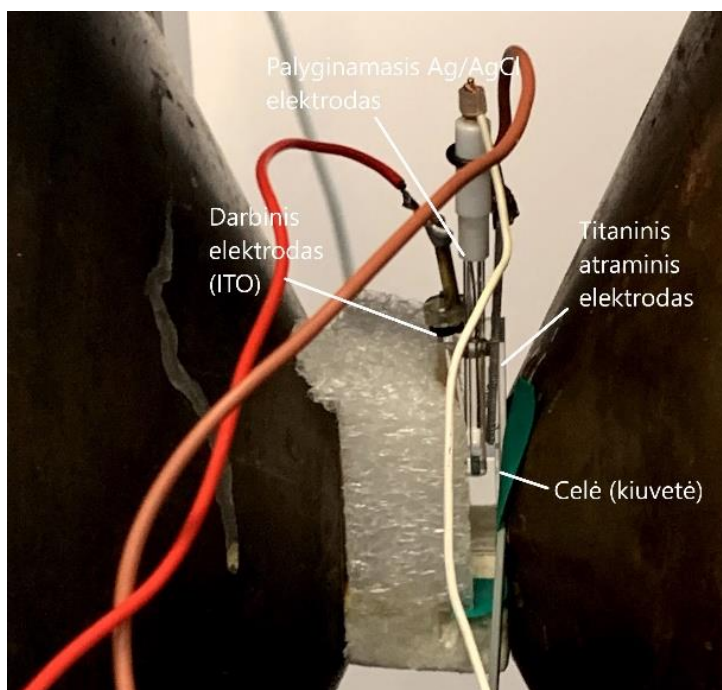
Į 100 ml tūrio matavimo kolbą įpilama šiek tiek dejonizuoto vandens ir 5,2 ml H₂SO₄. Skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki žymės. Perpilamas į 100 ml užsukamą butelį. Saugomas nuo tiesioginių saulės spindulių ir laikomas kambario temperatūroje.

0.1 M sieros rūgštis (H₂SO₄):

Į 100 ml tūrio matavimo kolbą įpilama šiek tiek dejonizuoto vandens ir 10 ml 1 M H₂SO₄. Skiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki žymės. Perpilamas į 100 ml užsukamą butelį. Saugomas nuo tiesioginių saulės spindulių ir laikomas kambario temperatūroje.






2.1.1 Elektrocheminė celė

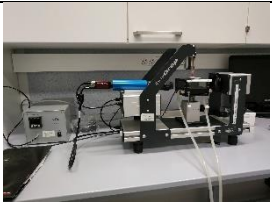




Darbe buvo naudota trijų elektrodų sistemos savadarbė celė (7 pav.). Sudaryta iš darbinio (ITO stiklas), titano ir Ag/AgCl 3 M KCl palyginamasis elektrodai. Elektrodai pamerkti į plastikinę 10 mm kiuvetę. Buvo naudoti variniai gnybtai ir laidai



7 pav. Eksperimentuose naudota celė ir jos įtaisyimas tarp magnetų.

2.2 Naudota aparatūra

Prietaisas	Paskirtis	Techninės charakteristika
 <p>Ultragarso vonelė <i>Digital Ultrasonic Cleaner CD-4820</i></p>	Įvairių paviršių ir darbo įrankių plovimas ultragarsu	<p>Talpa: 2100</p> <p>Įmontuoti laiko ciklai: 90, 180, 280, 380 arba 480 sekundžių.</p> <p>Dažnis: 42 000 Hz.</p>
 <p>Magnetinė maišyklė/elektrinė plytelė <i>ROTILABO® MH 15</i></p>	Tirpalo maišymui su magnetu ir šildymui.	<p>Temperatūra: 50-370 °C;</p> <p>Maksimalus indas: 15 L;</p> <p>Maišymo greitis: 50 – 1500 rpm; Keraminė šildymo plokštė atspari rūgštims, bazėms ir tirpikliams.</p>
 <p>Mažų srovių potenciostatinė sistema iš UAB „Bionalizės sistemos“</p>	Elektrocheminiams procesams ir analizėms atlikti	<p>UAB „Bionalizės sistemos“ Komeracinė paslaptis</p>
 <p>Spektroskopas <i>JASCO J-815</i></p>	Apskritiminio dichroizmo matavimui.	<p>Šviesos šaltinis: 150 W Xe lempa.</p> <p>Bangos ilgio diapazonas: 163–800 nm. Standartiniai režimai: apskritiminis dichroizmas (CD) ir UV/VIS absorbcija.</p>
 <p>UV-Vis spektrometras, <i>Cary 60, Agilent</i></p>	UV/VIS absorbcijos matavimui.	<p>Bangos ilgio diapazonas 190–1100 nm.</p> <p>Gali būti sumontuotos ilgo ilgio kiuvetės ir kieto mėginio perdavimo ar atspindžio priedai.</p>

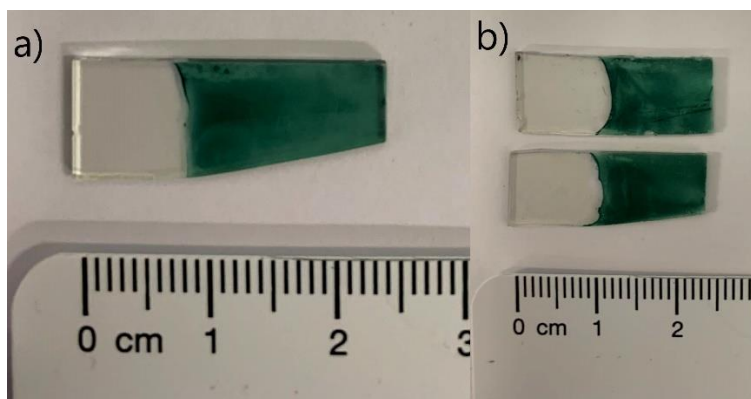
 <p>Skysčių kontaktinio kampo matavimo prietaisas <i>EasyDrop, Kruss GMBH</i></p>	<p>Kontaktinio kampo matavimui.</p>	<p>Pagrindinės techninės charakteristikos: kontaktinio kampo matavimai 1-180 laipsnių ribose; skiriamoji geba - 0.1 laipsnis; mechaninis pozicionavimas.</p>
 <p>Elektromagnetas</p>	<p>Magnetinio lauko sukūrimui ir palaikymui.</p>	<p>Elektromagnetas iki 2,4 T. Keičiami poliai</p>
 <p>Automatinės pipetės <i>Eppendorf</i></p>	<p>Tiksliam tirpalo tūriui paimti/dozuoti.</p>	<p>Tūris: nuo 1 µl iki 10 ml.</p>
 <p>Multimetras <i>UNI-T UT120C</i></p>	<p>Stiklų paviršiaus matavimui ir laidžiųjų pusių nustatymui</p>	<p>Matuoja: Nuolatinę įtampą; Kintamosios srovės įtampą; Nuolatinę srovę; Kintamąją srovę.</p>
 <p>Skenuojantis elektroninis mikroskopas <i>Helios NanoLab 650</i></p>	<p>Plonų sluoksnių paviršių vaizdavimui</p>	<p>Dviejų spindulių sistema su Šotki tipo lauko emisijos elektronų šaltiniu ir galio jonų šaltiniu. Greitinanti įtampa iki 30 kV. Skyra: 0,8 nm (30-2 kV), 0,9 nm (1 kV), 1,5 nm (200 V).</p>

Fizinių ir technologijų mokslo centre (FTMC), funkcinų medžiagų ir elektronikos skyriuje buvo atliekama elektrocheminė sintezė naudojantis elektrinio laidumo tyrimų pastoviuose magnetiniuose laukuose stendu.

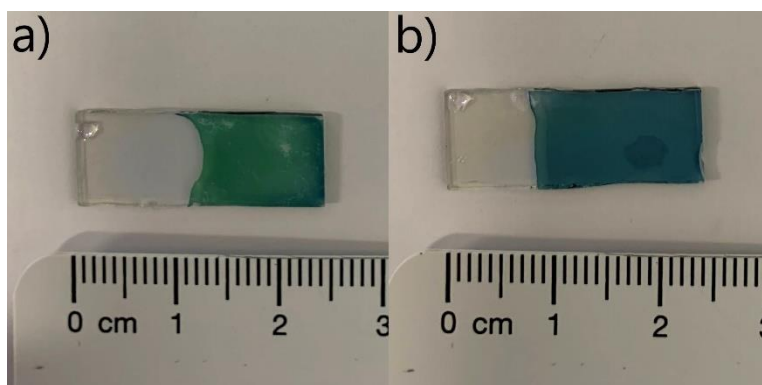
Elektrinio laidumo tyrimų pastoviuose magnetiniuose laukuose stendo aprašas: Stendas sudarytas iš dviejų dalių. Viena dalis skirta temperatūros stabilizavimui 270-350 K ruože ir bandinių varžos/srovės/įtampos matavimui magnetiniame lauke. Temperatūros stabilizavimas atliekamas naudojant Peltjė elementą. Temperatūra stabilizuojama 50 mK tikslumu. Antroji stendo dalis susideda iš nuolatinio elektromagneto (iki 2,4 T), programuojamo maitinimo šaltinio (Delta

Elektronika SM 120-50), magnetinio lauko matuoklio, varžos matuoklio (Agilent 34411A) ir kompiuterio su valdymo programa. Šiuo atveju elektromagnetas turi keičiamus polius, kurių paviršiaus plotas nuo 490 cm^2 iki 20 cm^2 , o atstumas tarp polių nuo 10 cm iki 1 cm, todėl sukuriamas homogeninis magnetinis laukas pakankamai dideliame tūryje, kad tilptų mūsų naudojama kiuvetė.

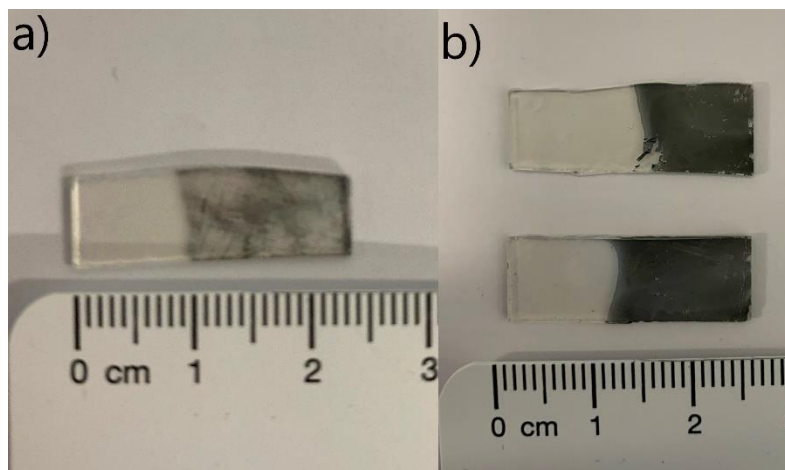
FTMC medžiagų struktūrinės analizės skyriuje buvo analizuojama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu susintetinti šių junginių sluoksniai ant ITO stiklo: PANI, PPY ir PANI SAM.



8 pav. ITO stiklai su a) PANI be magnetinio lauko (kontrolė) ir b) PANI polimerintu magnetiniame lauke (du mėginiai).



9 pav. ITO stiklai su SAM a) PANI be magnetinio lauko (kontrolė) ir b) PANI polimerintu magnetiniame lauke.



10 pav. ITO stiklas su a) PPY kontrolė ir b) PPY polimerintu magnetiniame lauke.

Skenuojančio elektroninio mikroskopo aprašas: Skenuojantis elektroninis mikroskopas Helios NanoLab 650 (FEI, Olandija, 2011 m.): dviejų spindulių sistema su Šotki tipo lauko emisijos elektronų šaltiniu ir galio jonų šaltiniu. Rentgeno spindulių spektrometras INCAEnergy (Oxford Instruments) su X-Max Rentgeno kvantų detektoriumi. ThinFilm ID programinė įranga plonų sluoksnių elementinei analizei. Greitinanti įtampa iki 30 kV.

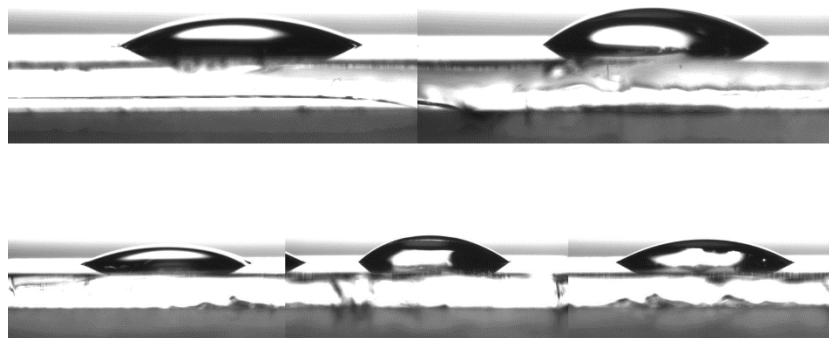
2.3 Elektrocheminės sintezės

2.3.1 Indžio alavo oksido stiklų paruošimas

Pradžioje supjaustomi 1 cm ilgio indžio alavo oksido (ITO) stikliukai. Jie yra valomi, sudedame į stiklinę reikalingas kiekis ITO stikliukų ir vykdomas stiklų plovimas: įpilamas izoproponolis į stiklinę ir panardiname ją į ultragarsinę vonelę. Plauname stiklus ultragarsu ())) 10 min.. Pasibaigus plovimo laikui išpilame izoproponolį ir stiklus praskalaujame acetonu. Užpilame naujai acetonu ir plauname stiklus 10 min ultragarsu. Baigus šitam ciklui išpilame acetoną ir skalaujame dejonizuotu vandeniu. Praskalavus stiklus dedame vėl apdirbti 10 min. ultragarsu ITO stiklus panardintus dejonizuotame vandenyje. Po to stikliukai gali būti naudojami polimerų sintezei. Plovimo ciklas:

- 1) Izoproponolis 10 min.)))
- 2) Acetonas 10 min.)))
- 3) Dist. vanduo 10 min.)))

Plauto ITO stiklui buvo atlikta kontaktinio kampo matavimas prietaisu EasyDrop, Kruss GMBH. Nustatyta, kad išplauto stiklo kontaktinis kampas yra $33.1^\circ \pm 5.9^\circ$.

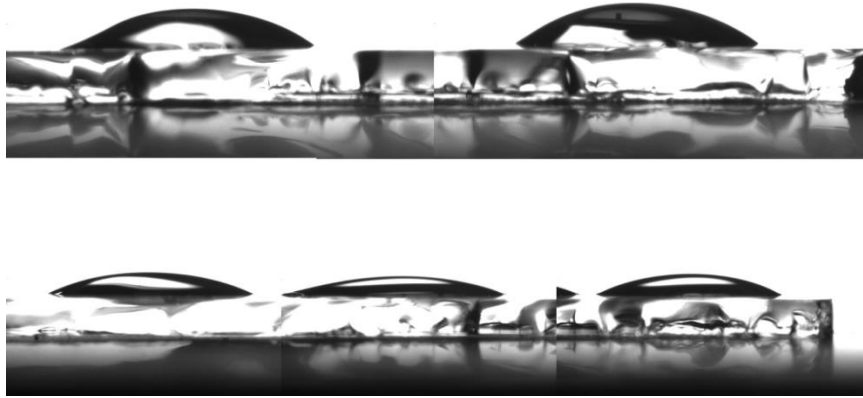


11 pav. Plauto ITO stiklo kontaktinis kampas.

2.3.2 ITO stiklų padengimas monosluoksniu

Pradžioje supjaustomi 1 cm ilgio ITO stikliukai. Jie yra valomi, sudedame į stiklinę reikalingas kiekis ITO stikliukų ir vykdomas valymas: įpilamas izoproponolis į stiklinę ir panardinamę ją į ultragarsinę vonelę. Plauname stiklus ultragarsu ())) 10 min. ultragarsinėje vonelėje. Pasibaigus plovimo laikui išpilame izoproponolį ir stiklus praskalaujame acetonu. Užpilame naujai acetona ir plauname stiklus 10 min ultragarsu. Baigus šitam ciklui išpilame acetona ir skalaujame distiliuotu vandeniu. Praskalavus stiklus dedame vėl apdirbti 10 min. ultragarsu ITO stiklus panardintus distiliuotame vandenyje. Vėliau stikliukai sudedami ant Petri lėkštutės laidžiu paviršiumi į viršų, uždedama ant magnetinės maišyklės/elektrinės plytelės ir ant jų užpilamas amoniako ir vandenilio peroksido tirpalas ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 27% ir H_2O_2 30%, santykiu 3:1), kaitinant $100\text{ }^\circ\text{C}$, kol išgaruos. Po aktyvacijos ITO stikliukai plaunami 10 min. dejonizuotu vandeniu ultragarsinėje vonelėje. Stikliukai paruošti monosluoksniu nusodinimui. Monosluoksniu nusodinimas aprašytas (ITO stiklo apdirbimas monosluoksniu)

Atlikus ITO stiklo aktyvacija buvo pamatuotas kontaktinis kampas. Įsitikinti, kad stiklo paviršius nėra stipriai pakitęs po aktyvacijos ir teoriškai turėtų išlikti panašus kontaktinis kampas kaip paprasto plauto ITO stiklo. Matavimas atliktas tuo pačiu prietaisu EasyDrop, Kruss GMBH. Apskaičiuota, kad aktyvuoto stiklo kontaktinis kampas yra $30.7^\circ \pm 5.3^\circ$.

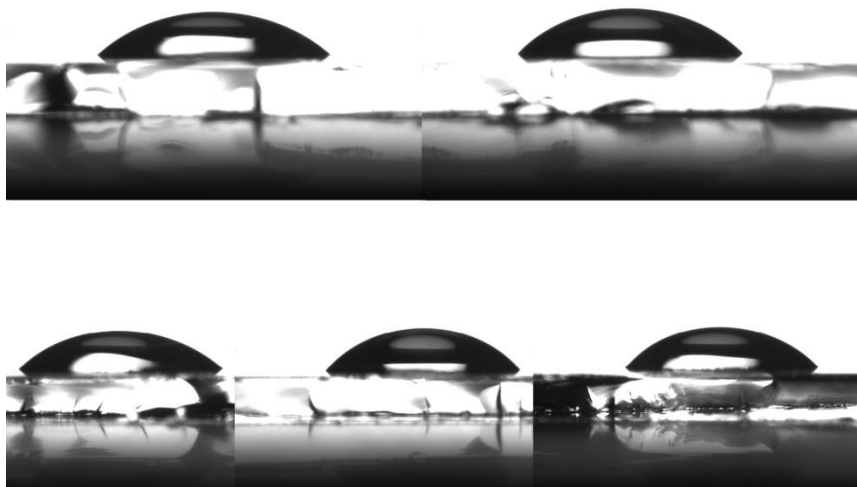


12 pav. Aktyvuoto ITO stiklo kontaktinis kampas.

Monosluoksnio ant ITO sintezė

Į 3.5 ml tolueno įpilama 42 μL 3-(fenilamino)propiltrimetoksisilano (SAM). Plauti ir aktyvuoti ITO stiklai išdėliojami ant Petri lėkštutės laidžia puse į viršų. Ant ITO stiklų užpilamas pagamintas tirpalas ir paliekamas 24 val. monosluoksniui susiformuoti ant ITO stikliukų. Nusodinus SAM stiklai plaunami toluene ultragarsinėje vonelėje 10 min. Po to plaunama acetono srove ir džiovinama.

Pagal literatūros šaltinį (Zeng ir kt. 2011) 3-(fenilamino)propiltrimetoksisilano SAM (angl. self-assembled monolayer) kontaktinis kampas yra 44° - 45° . Norint įsitikinti, kad sodinamas monosluoksnis susidarė ant ITO stiklo paviršiaus buvo išmatuoti kontaktiniai kampai paruoštų stiklų. Atlikus matavimus EasyDrop, Kruss GMBH, nustatyta, kad ITO stiklų apdirbtų 3-(fenilamino)propiltrimetoksisilano monosluoksniu kontaktinis kampas yra $45.8^{\circ} \pm 2.9^{\circ}$.

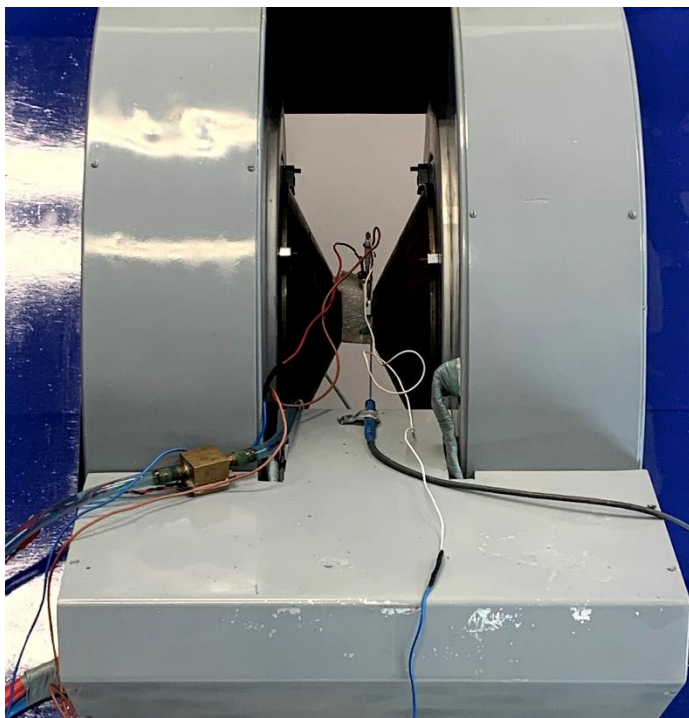


13 pav. Nusodinto SAM ant ITO stiklo kontaktinis kampas.

2.4 Polimerų sintezė ir eksperimentas

2.4.1 Polianilino (PANI) sintezė

Elektrocheminė celė yra patalpinama į tyrimų pastoviuose magnetiniuose laukuose stendą (14 paveikslas). Į kiuvetę supilamas 2,0 ml 1 M anilino tirpalo. Elektromagnetu sukuriamas 2.4 T magnetinis laukas stende. Pasitelkus potenciostatą, chronoamperometrijos metodu vykdoma polianilino polimerizacija veikiant 800 mV įtampai pagal Ag/AgCl elektrodą 114 s. Gautas polimeras ant ITO stiklo yra nuplaunamas dejonizuotu vandeniu ir pakeičiamas kiuvetėje esantis tirpalas į buferinį tirpalą pH 4.0. Atliekami ciklinės voltamperometrijos (CV) analizės, išjungus/įjungus magnetinį lauką ir pakeitus magnetinio lauko polių kryptis. Skenuojant nuo -200 iki 1100 mV ir 50 mV/s skleidimo greičiu braižomos CV kreivės. Atlikus šiuos tyrimus sintetinama PANI kontrolė, visa eiga tokia pati, tik elektromagnetas laikomas išjungtas ir atliekama CV analizė.



14 pav. Elektrocheminė celė elektrinio laidumo tyrimų pastoviuose magnetiniuose laukuose stende.

2.4.2 Polipirolo (PPY) sintezė

Nurodyta celė (aprašas: elektrocheminė celė) yra patalpinama į elektrinio laidumo tyrimų pastoviuose magnetiniuose laukuose stendą (14 paveikslas). Į kiuvete supilamas 2,0 ml polipirolo tirpalo. Elektromagnetu sukuriamas 2.4 T magnetinis laukas stende. Pasitelkus potenciostatą, chronoamperometrijos metodu vykdoma pirolo polimerizacija esant 0.1 M pirolo tirpalui veikiant 800 mV įtampai pagal Ag/AgCl 114 s.. Gautas polimeras ant ITO stiklo yra plaunamas dejonizuotu vandeniu ir pakeičiamas kiuvetėje esantis tirpalas į 0.1 M H₂SO₄. Atliekami CV matavimai nuo -200 mV iki 1100 mV pagal Ag/AgCl ir 50 mV/s išjungus/įjungus magnetinį lauką ir pakeitus magnetinio lauko polių, braižomos ciklinės voltamperogramų kreivės. Atlikus šiuos tyrimus sintetinama PPY kontrolė, visa eiga tokia pati, tik elektromagnetas buvo išjungtas ir atliekama analogiška CV analizė.

2.4.3 PANI sodinimas ant 3-(fenilamino)propiltrimetoksisilano monosluoksnio

Šios sintezės procedūra tokia pati tik kaip polianilino sintezės atveju. Chronoamperometriškai sodinama 114 sek. esant 800 mV pagal Ag/AgCl. Gautas polimeras ant ITO stiklo yra nuplaunamas dejonizuotu vandeniu ir plaunamas ultragarsinėje vonelėje dejonizuotame vandenyje 10 min., kad nusiplautų PANI sluoksnis, kuris nėra prisijungęs kovalentiškai prie paviršiaus. Pakeičiamas kiuvetėje esantis tirpalas į buferinį tirpalą pH 4.0. Atliekami CV analizės nuo -200 mV iki 1100 mV pagal Ag/AgCl 50 mV/s skleidimo greičiu įjungus ir išjungus elektromagnetą. Visų eksperimentų metu padengiamas apie ITO elektrodo 1 cm² plotas.

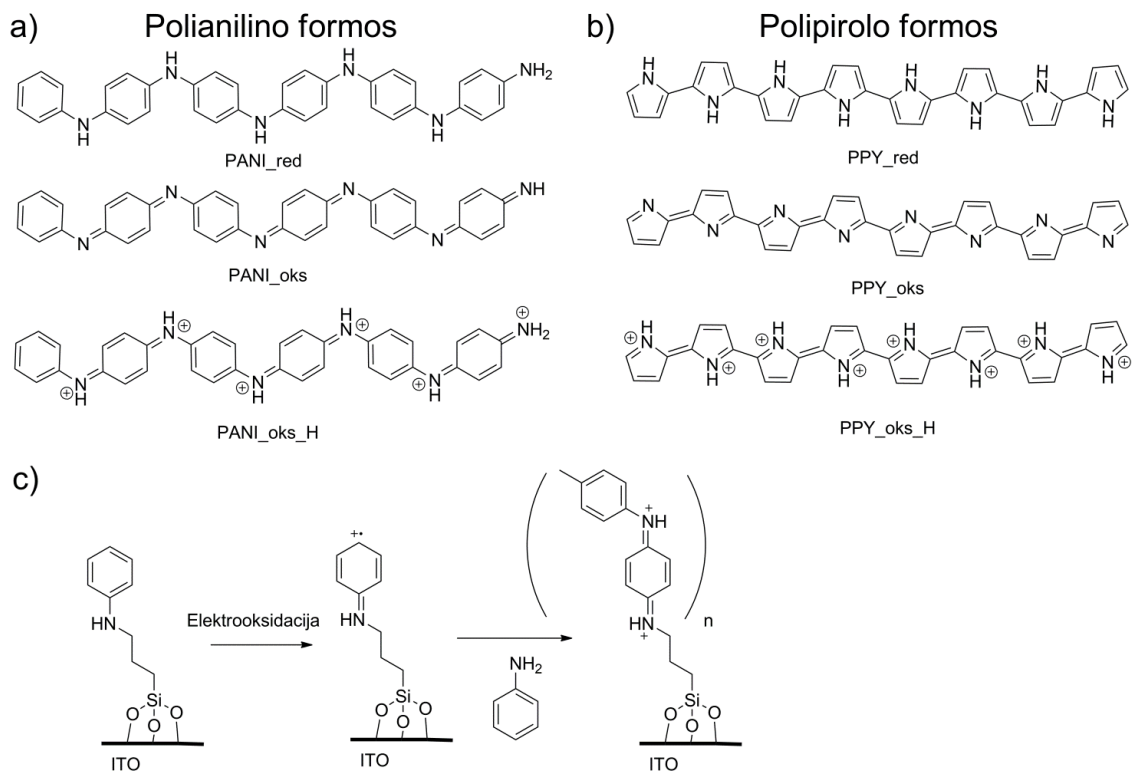
2.5 CD ir UV/Vis tyrimai

Gauti polimerų sluoksniai ant ITO stiklų CD ir UV/Vis spektroskopijos tyrimai buvo atliekami VU GMC (Gyvybės mokslų centras), Biotechnologijos institute pasitelkiant JASCO J-815 spektrofotometrą. Pradžioje, kontrolinis ITO stikliukas (tuščias, nuplautas) buvo patalpinami į tuščią kiuvetę ir spektrometru užfiksuojama bazinė linija t.y. ITO stiklo sugerama ir atspindinti šviesa, tas pats buvo atliktas su ITO-SAM kontrole. Po to buvo dedamas ITO stiklas su nusodintu polimeru į tuščią kiuvetę ir buvo skenuojama polimerintas plotas nuo 250 nm iki 800 nm bangos ilgių leidžiant pastovę 4 l/min azoto srovę. Iš gauti mėginių spektrų buvo atimta ITO stiklo spektrai ir braižomi CD ir UV-Vis grafikai.

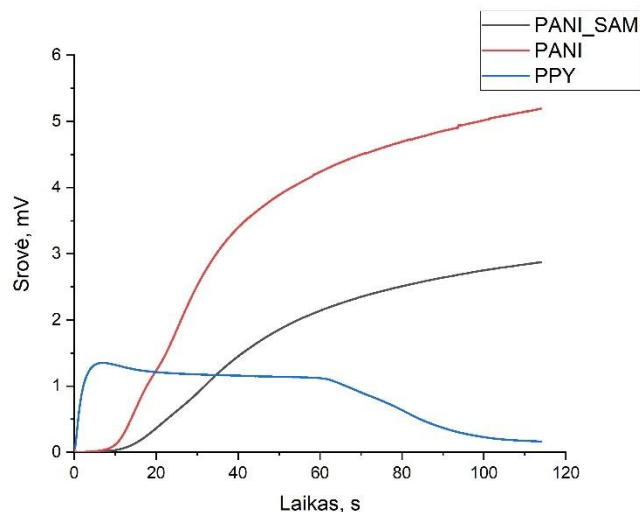
3 Rezultatai ir aptarimas

3.1 Elektrocheminė PANI ir PPY polimerų sintezė

Darbui naudojant magnetinį lauką buvo pasirinkti polianilino ir polipirololo elektrai laidūs polimerai, nes jų sintezė ir savybės yra gerai žinomos (Balint, Cassidy, ir Cartmell 2014; Vernitskaya ir Efimov 1997). Priklausomai nuo tirpalo pH ir oksidacijos laipsnio šie polimerai gali egzistuoti trijose formose (redukuotoje (red), oksiduotoje (oks) ir oksiduotoje-protonizuotoje (oks-H) (Bagdžiūnas 2020). Geriausiai elektrai laidūs yra oksiduota-protonizuota forma. Todėl mes elektropolimerizacijai pasirinkome pakankamai didelį (apie 800 mV pagal Ag/AgCl) sintezės potencialą ir žemą pH (0,1 M sieros rūgšties tirpalą). Šie sluoksniai buvo sintetinami chronoamperometrijos metodu prie 800 mV pagal Ag/AgCl (16 pav.). Pastebėtina, kad PANI sluoksnis prastai laikėsi ant ITO paviršiaus, todėl buvo pabandyta PANI polimerą prikabinti kovalentiškai naudojant monosluoksnius. 3-(Fenilamino)propiltrimetoksisilano monosluoksnis buvo pasirinktas šiam tikslui, nes turi į aniliną panašią galinę grupę. Šių polimerų struktūros yra pavaizduotos 15 pav.



15 pav. Tirtų laidžiųjų polimerų struktūros ir monosluoksnio sintezės schema: a) PANI galimos struktūros; b) PPY struktūros; c) elektrocheminės polimerizacija ir galima polimero struktūrą ant 3-(fenilamino)propiltrimetoksisilano monosluoksnio naudojant aniliną.



16 pav. Polimerų nusodinimų chronoamperogramos.

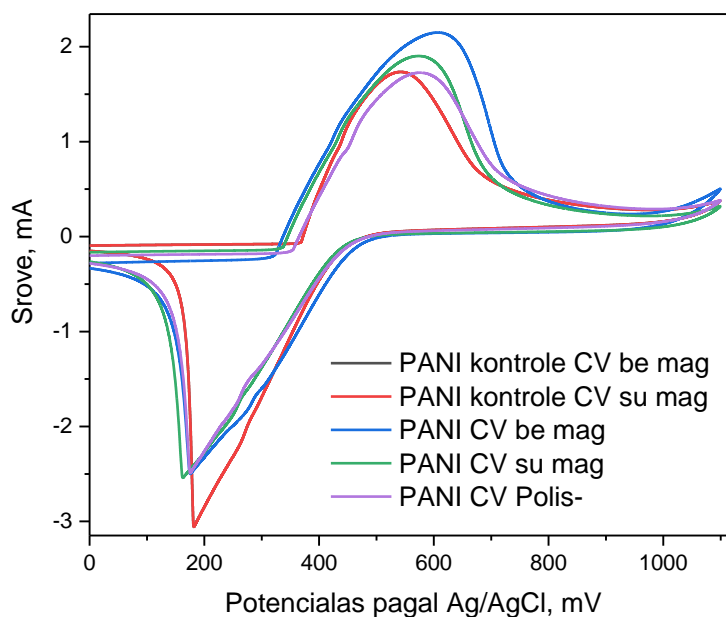
Visų polimerų sintezei buvo pasitelktos labai panašios sąlygos. Iš chronoamperometrijos sintezės kreivių (16 pav.) galima matyti, kad PANI ir PANI ant monosluosnio sintetinosi labai panašiai, t.y. srovės viso proceso metu augo. Tačiau PPY atveju srovių augimas buvo stebimas tik 5 s., vėliau buvo stebima srovės mažėjimas. Tai rodo, kad PPY sluoksnis greitai susiformavo ir vėliau vyko jo peroksidacija.

3.1.1 PANI sluoksnio elektrocheminės savybės esant magnetiniam laukui

PANI polimerizacija buvo atlikta be magnetinio lauko chronoamperometriškai esant 800 mV pagal Ag/AgCl. ITO stikliukas nusidažė žalia (smaragdo) spalva. Ši sintezė buvo pakartota su kitu ITO stikliuku esant 2.4 T magnetiniam laukui. Šviežiai pagaminti PANI ant ITO mėginiai buvo tiriami esant ir be magnetinio lauko rūgščiame buferiniame tirpale pH 4,0 esant 0.1 M KCl. Šis buferinis tirpalas buvo pasirinktas, nes 0,1 M sieros rūgšties tirpale PANI sluoksnis buvo nestabilus ir greitai degradavo elektrocheminio eksperimento metu. Taip pat šiame pH PANI egzistuoja protonizuotoje formoje (Gicevicius ir kt. 2018). Be to, šiai analizei buvo naudoti CV duomenys gauti iš trečio CV skleidimo ciklo, kad nusistovėtų srovės. Kontrolinis sluoksnis, kuris buvo susintetintas nesant magnetiniam laukui, buvo tiriamas įjungus elektromagnetą ir keičiant jo polius. Šis eksperimentas buvo atliktas norint išsiaiškinti magnetinio lauko poveikį šiam sluoksniui. Reikėtų paminėti, kad frazė „be magnetinio lauko“ reiškia, kad mėginiai buvo sintetinti išjungus elektromagnetą, t.y., esant natūraliam žemam magnetiniam laukui (apie 40 μ T). Pavaizdavus CV grafikus (17 pav.) pastebėta, kad šis kontrolinis PANI sluoksnis visiškai nereagavo į magnetinį lauką, nes trečio skenavimo CV kreivės sutapo išjungus ir įjungus magnetinį lauką. Vadinasi magnetinis laukas nedaro jokio poveikio PANI sluoksniui, kuris buvo elektrochemiškai sintetintas

be magnetinio lauko. Šio kontrolinio sluoksnio didžiausių srovių potencialai buvo išmatuoti ties 540 mV pagal Ag/AgCl, o srovės siekė 1,75 mA.

Stipriame 2,4 T magnetiniame lauke susintetinti du PANI sluoksnių mėginiai. Vienas iš jų buvo ištirtas CV metodu esant ir be magnetinio lauko. CV rezultatai parodė, kad šio mėginio be magnetinio lauko oksidacijos kreivės maksimumas buvo pasislinkęs į 610 mV potencialą ir buvo stebimos didesnės srovės apie 2,15 mA. Įjungus elektromagnetą CV maksimumas tampa ties 580 mV ir maksimumo srovė kiek nukrenta iki 1,89 mA. Pakeitus elektromagneto polius vietomis maksimumo potencialas nekito ir pasiliko ties 580 mV pagal Ag/AgCl elektroda, o srovės kiek sumažėjo iki 1,72 mA. Šie elektrocheminiai eksperimentai akivaizdžiai parodė, kad PANI sluoksnio, kuris buvo susintetintas veikiant stipriam magnetiniam laukui, elektrinis laidumas kinta įjungus ir išjungus elektromagnetą. Tai galima spėti, kad šiuo atveju pasireiškia sukinių selektyvaus laidumo reiškiniai.



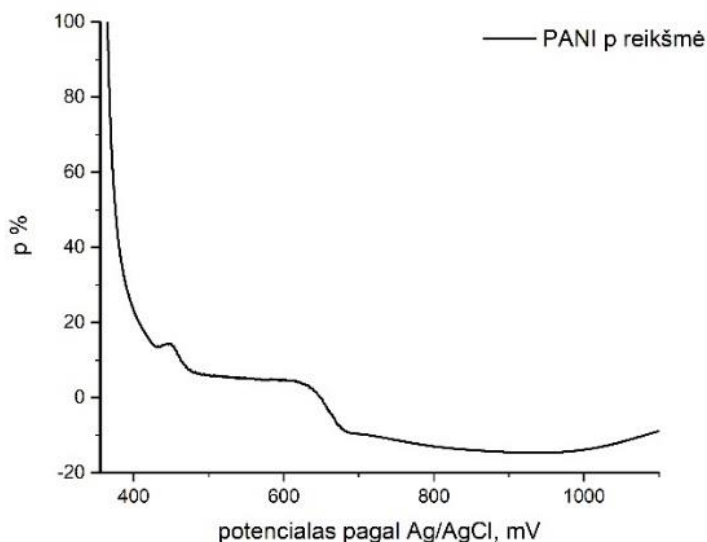
17 pav. Esant ir be magnetinio lauko sintetintų PANI sluoksnių CV keičiant elektromagneto polius (skleidimo greitis 50 mV/s, magnetinis laukas 2,4 T).

Sukinių selektyvumas (polarizacija) P buvo paskaičiuotas pagal formulę (Bloom ir kt. 2020; R. Naaman ir Waldeck 2012), kuri parodo kiek skiriasi sukinių laidumas per sluoksnį esant magnetiniam laukui ir keičiant magnetinio lauko indukcijos kryptį (elektromagneto polius):

$$P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \times 100\% \quad (1)$$

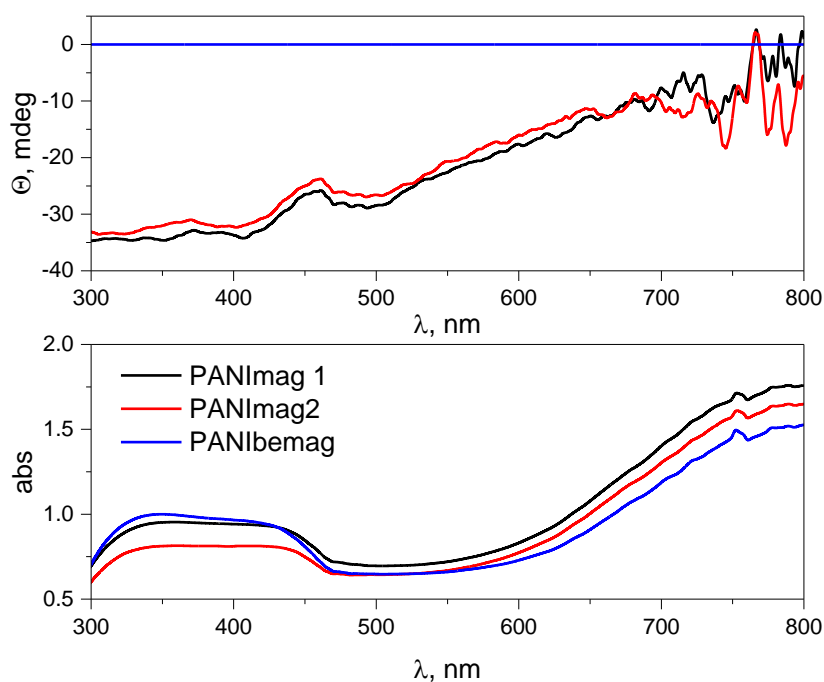
čia I_+ ir I_- yra atitinkamai srovės esant vienai ar kitai magnetinio lauko indukcijos kryptiai. Pagal šią formulę paskaičiuotos P reikšmės naudojant teigiamas sroves iš CV kreivės ir buvo

atidėtos pagal potencialą. Iš grafiko matome, kad ties 445 mV PANI pasiekia didžiausią P reikšmę 14%. Nors grafike P reikšmė greitai krenta didėjant potencialuose (mažuose potencialuose), tačiau tai nerodo PANI medžiagoje vykstančių procesų, nes tuose potencialuose nevyksta jokių oksidacinių ir redukcijų procesų.



18 pav. Sukinių selektyvumo priklausomybė nuo užduoto potencialo PANI mėginiui, kuris buvo sintetintas esant magnetiniam laukui.

Iš pastarųjų duomenų matome, kad PANI sluoksnis gali būti chiralinis, t.y. sudarytas iš spiralinės formos struktūrų ant ITO paviršiaus, jas elektrochemiškai sintetinant magnetiniame lauke. Todėl šie du mėginiai buvo tirti apskritiminės spektroskopijos (CD) metodu, kuris parodo ar susidariusios struktūros yra chiralinės. PANI ant ITO, kuris buvo sintetintas be stipraus magnetinio lauko, buvo panaudotas kaip kontrolė. Taip pat lygiagrečiai tuo pačiu prietaisu buvo išmatuoti UV/Vis sugerties spektrai. Šie grafikai pavaizduoti 19 pav.

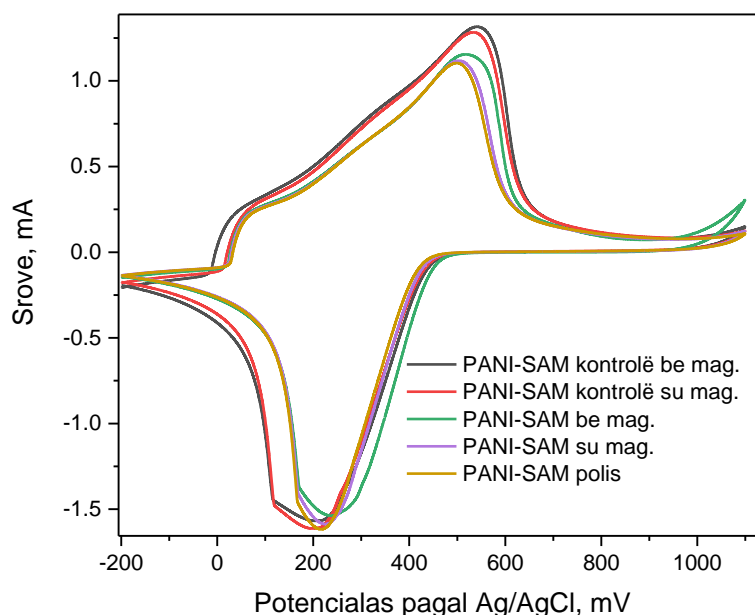


19 pav. Mėginių PANI ant ITO CD ir UV/VIS spektrai.

UV/VIS spektrai parodė, kad PANI sluoksnis ant ITO geriausiai absorbuoja šviesą nuo 340 nm iki 430 nm ir turi intensyviausią juostą, kurios maksimumas yra apie 800 nm. Šie UV/VIS spektrai buvo labai panašūs. Tačiau CD spektrai parodė, kad magnetiniame lauke susintetinami chiraliniai PANI polimerai, nes buvo stebėta neigiamos išplitusios juostos nuo 300 nm iki 400 nm ir neigiamo intensyvumo juosta, kurios maksimumas yra ties 490 nm. Be to, intensyviausios absorbcijos juostos ties 800 nm CD signalų nebuvo stebėta. Guo su kolegomis chemiškai susintetino chiralinius PANI polimerus naudodami chiralines rūgštis ir užrašė šių polimerų tirpalų CD spektrus (Guo, Knobler, ir Kaner 1999). Mūsų gauti CD spektrai skyrėsi nuo pastarųjų, nes PANI buvo pagamintas kitokiu būdu ir tirtas kietoje būsenoje. Tačiau panašumų galima rasti, kai autoriai pašalino chiralinę rūgštį buvo stebimos dvi juostos ties 300 nm ir 520 nm, kurias kiek pasislinkusias mes ir fiksavome mūsų CD spektre (19 pav).

3.2 PANI monosluoksnio ant ITO tyrimas

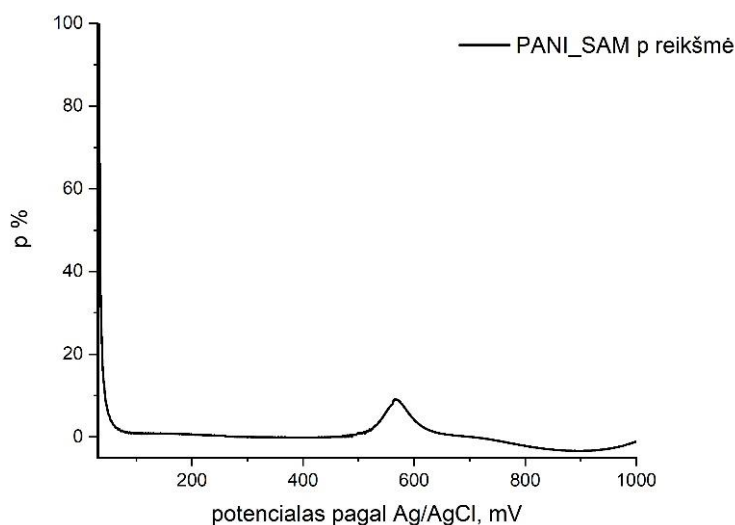
Polianilinas nusodintas ant 3-(fenilamino)propiltrimetoksisilano monosluoksnio (SAM). Šis nusodinimo būdas buvo parinktas, nes buvo tiriama PANI-SAM orientacijos ant ITO paviršiaus įtaka. Šiuo atveju polimerai yra išsidėstę statmenai paviršiaus atžvilgiu ir kovalentiškai prijungti prie jo. Šis metodas padidino sluoksnio stabilumą elektrocheminių eksperimentų metu. Po sintezės ir nuvalymo ultragarsu vandenyje buvo gauti stabilūs žalios spalvos PANI-SAM sluoksniai. Jie buvo tiriami prieš tai aptartu metodu, t.y. įmerkiant į pH 4 buferį ir tiriami elektrochemiškai skenuojant tris ciklus ir analizuojant paskutinį. Šie CV yra pavaizduoti 20 pav.



20 pav. Esant ir be magnetinio lauko sintetintų PANI and monosluoksnio CV keičiant elektromagneto polius (skleidimo greitis 50 mV/s, magnetinis laukas 2,4 T).

Buvo tiriamas PANI-SAM sluoksnis, kai sintezės metu nebuvo naudojamas stiprus magnetinis laukas. Nors kontrolė CV grafike nesutampa, nepersidengia kaip PANI eksperimente, bet yra labai panašios ir ne daug skiriasi. Tai rodo, kad ir šiuo atveju magnetinis laukas praktiškai nedaro jokio poveikio mėginiui, kuris sintetintas be stipraus magnetinio lauko. Šiuo atveju CV teigiamas maksimumas buvo stebėtas ties 540 mV pagal Ag/AgCl ir maksimali srovė yra ties 1,32 mA. Magnetiniame lauke sintetintų PANI-SAM mėginių CV kreivių teigiamas maksimumas pasislenka link 500 mV ir maksimali srovė šiek tiek nukrenta iki 1,12 mA. Šio mėginio srovių maksimumo reikšmė išjungus elektromagnetą padidėja iki 520 mV ir maksimali srovė kiek padidėja 1,16 mA. Tai rodo, kad šiuo atveju magnetinis laukas trukdo judėti krūvininkams PANI-SAM molekulėse.

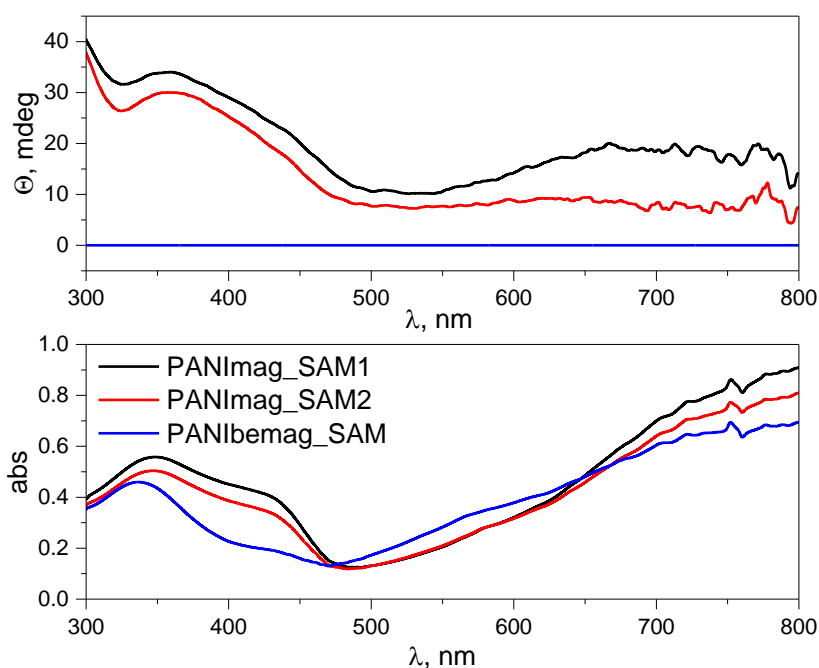
Pakeitus elektromagneto polių ir užrašius atitinkamą CV, buvo paskaičiuota sukinių selektyvumas pagal užduotą potencialą pagal formulę (1). Ši priklausomybė buvo pavaizduota 21 pav. Čia jau akivaizdžiai matomas sukinių selektyvumo maksimumas ties 550 mV ir siekė 9%. Šis maksimumas atitinka CV maksimalių srovių potencialą. Literatūroje žinoma, kad sukinių selektyvumas gali siekti ir 50-80% (Bai ir kt. 2021), tačiau, mūsų atveju, medžiagos yra pigios ir lengvai sintetinos bei nereikalauja brangių chiralinių reagentų. Taip pat ateityje galima bandyti panaudoti kitus anilino junginius ir bandyti optimizuoti eksperimentinius rezultatus.



21 pav. Sukinių selektyvumo priklausomybė nuo užduoto potencialo PANI-SAM mėginiui, kuris buvo sintetintas esant magnetiniam laukui.

CV eksperimentai, naudojant PANI-SAM sluoksnius, parodė, kad šiuo atveju magnetinis laukas didina sluoksnio varžą, o paprasto PANI sluoksnio atveju – varžą mažino. Tai rodo, kad šiais atvejais susidaro kiek kitokios PANI struktūros ir molekulių orientacija ant paviršiaus daro įtaką sukinių selektyvumui. PANI-SAM sluoksniai, kurie buvo sintetinti esant ir ne stipriam magnetiniam laukui buvo tirti CD ir UV/VIS spektroskopijos pagalba. Šie spektrai yra pavaizduoti 22 pav.

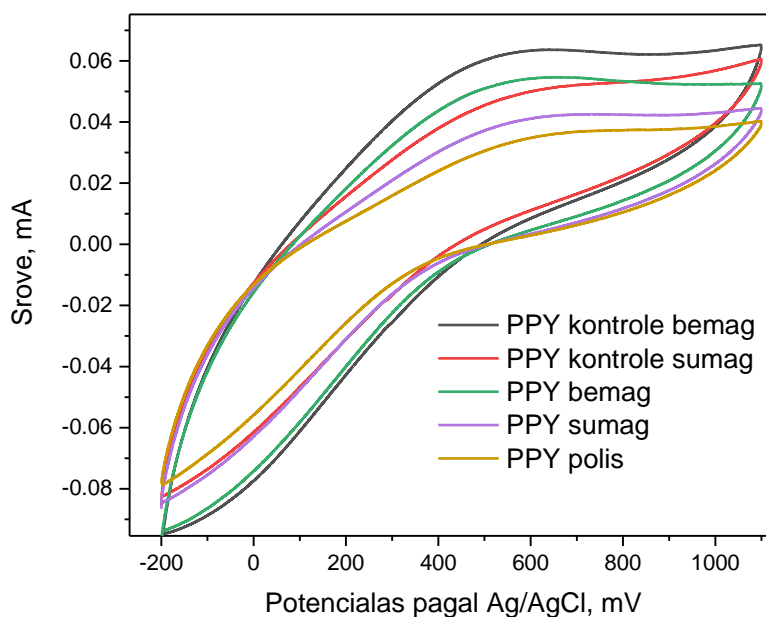
UV/VIS spektrai parodė, kad stebimi labai panašios absorbcijos juostos. Tačiau, šiuo atveju, absorbcijos juostų maksimumai buvo labiau išreikšti ir stebėti ties 350 nm, 425 nm ir intensyviausia – daugiau kaip 800 nm, kurios maksimumas buvo virš spektroskopo galimybių. Taip pat galima pasatebėti, kad PANI-SAM sluoksnių, kurie buvo sintetinti esant magnetiniam laukui, UV/Vis spektruose buvo labiau intensyvesnė juosta ties 425 nm. CD spektrai parodė, kad veikiant magnetiniam laukui susidaro chiraliniai PANI polimerai, bet, šiuo atveju, chiralškumas yra priešingas paprasto PANI atvejui. CD spektruose buvo stebėta teigiama juosta ties 360 nm ir jos petys ties 440 nm. Nuo 600 nm iki 800 nm yra stebima labai išplitus teigiama juosta, kurią galima priskirti intensyviausiai UV/Vis juostai. Taigi, sintetinant esant stipriam magnetiniam laukui PANI sluoksnį, kaip monosluoksnį, susiformuoja priešingo chiralškumo struktūros palyginus su paprastu PANI sluoksniu.



22 pav. Mėginių PANI-SAM ant ITO CD ir UV/VIS spektrai.

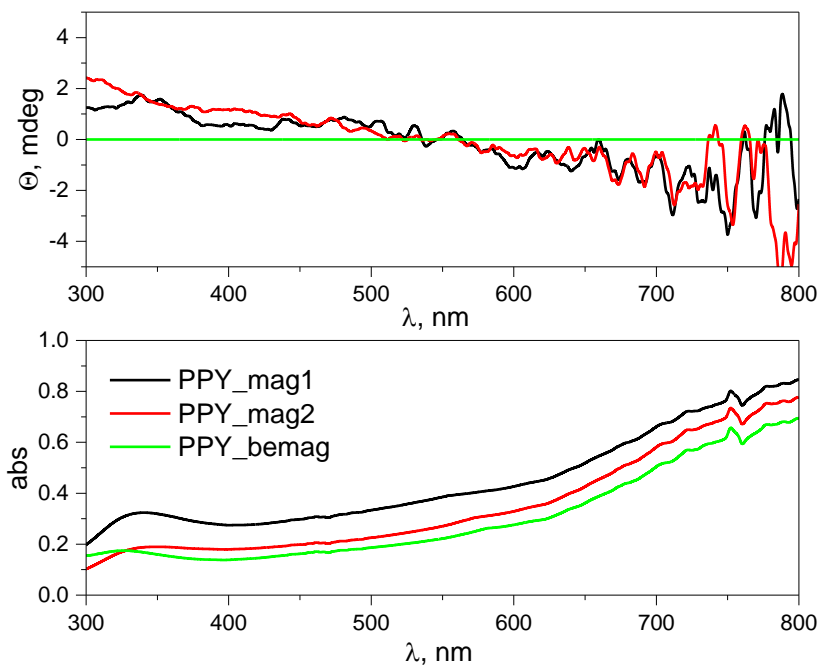
3.3 PPY sluoksnio ant ITO sintezė ir tyrimas

Polipirolas (PPY) sluoksniai buvo sintetinti tokiu pat būdu kaip ir praeiti mėginiai. Tačiau mums nepavyko pagaminti PPY kaip monosluoksnio, nes gautas sluoksnis greitai nusiplovė vandenyje veikiant ultragarsu. Taip pat PPY sluoksnis buvo labai nelaidus pH 4 buferyje, todėl jis buvo tirtas 0,1 M sieros rūgšties elektrolite. PPY ant ITO buvo sintetintas esant ir be magnetinio lauko ir tirti CV metodu. Šie grafikai pavaizduoti 23 pav. Visuose CV kreivėse buvo stebimas srovių maksimumas ties 630 mV pagal Ag/AgCl. Tačiau šių mėginių srovės iš CV nebuvo tokios stabilios ir nerodė jokios tendencijos įjungus ir išjungus elektromagnetą tiek sintetinant esant stipriam magnetiniam laukui. Tai rodo, kad PPY sluoksnis ant ITO nėra stabilus ir eksperimento metu degraduoja arba nutirpsta. Sukinių selektyvumas šiuo atveju nebuvo skaičiuotas, nes visos CV kreivės ganėtinai kito matavimų metu.



23 pav. Esant ir be magnetinio lauko sintetintų PANI and monosluoksnio CV keičiant elektromagneto polius (skleidimo greitis 50 mV/s, magnetinis laukas 2,4 T).

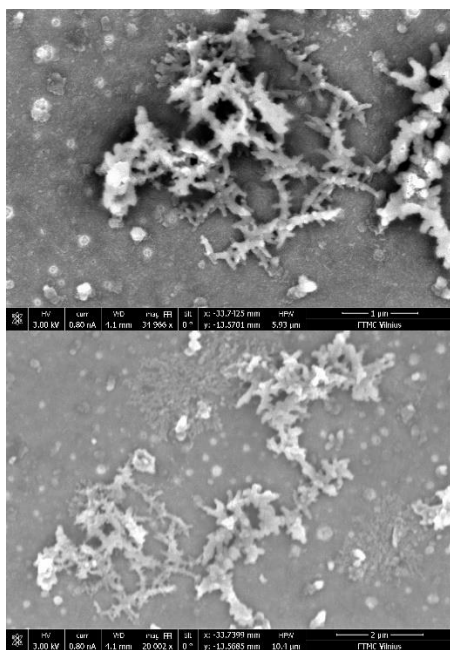
Taip pat šie magnetiniame lauke sintetinti keli PPY sluoksniai buvo tirti CD ir UV/Vis spektroskopijos pagalba ir lyginti su mėginiu, kuris buvo gautas be magnetinio lauko. Šie spektrai pavaizduoti 23 pav. UV/Vis spektruose yra stebimi du absorbcijos maksimumai ties 340 nm ir plačios juostos – daugiau kaip 800 nm. Mėginiui, kuris buvo sintetintas be magnetinio lauko, absorbcijos trumpiausių bangų juostos maksimumas yra pasislinkę link 325 nm. Tačiau CD spektre negalime išskirti konkrečių juostų, nes jos yra labai mažo intensyvumo ir labai išplitę. Todėl garantuotai teigti, kad PPY atveju susidaro chiralinės struktūros negalima.



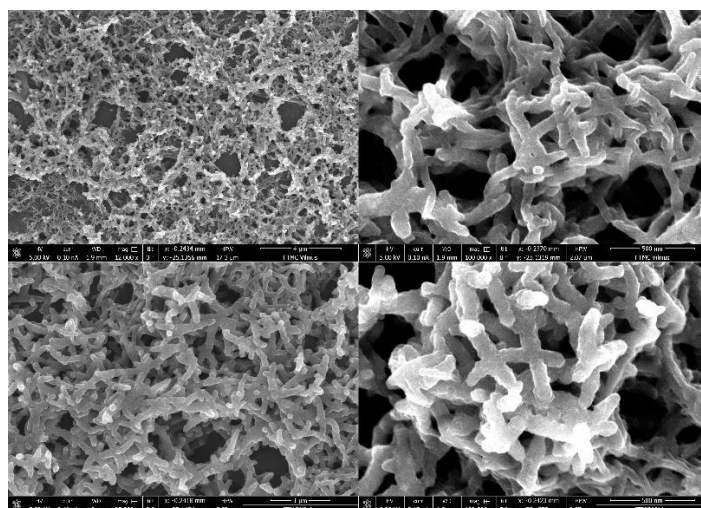
24 pav. Mėginių PPY ant ITO CD ir UV/VIS spektrai.

3.4 Pagamintų PANI, PANI-SAM ir PPY sluoksnių paviršių tyrimas

Pagamintiems PANI, PANI-SAM ir PPY sluoksnių paviršiams vaizduoti buvo pasitelktas skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM). Iš pradžių buvo tirti PANI sluoksniai susintetinti be ir naudojant magnetinį lauką. Šios fotografijos yra pavaizduotos 25 pav. Kadangi šie sluoksniai buvo laidūs elektrai, tai ant jų nebuvo užneštas plonas metalo sluoksnis.



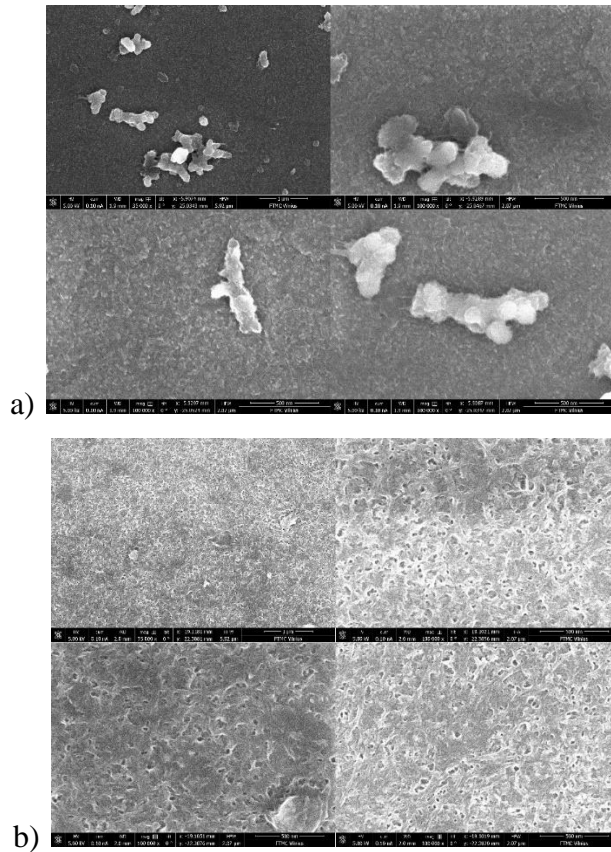
a)



b)

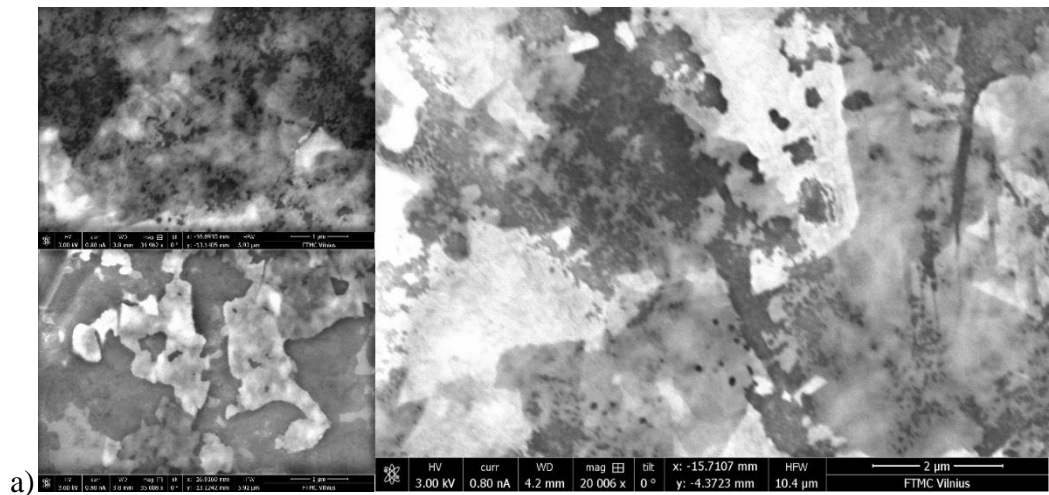
25 pav. PANI sluoksnių ant ITO SEM nuotraukos a) mėginiai sintetinti be magnetinio lauko; b) mėginiai – naudojant magnetinį lauką.

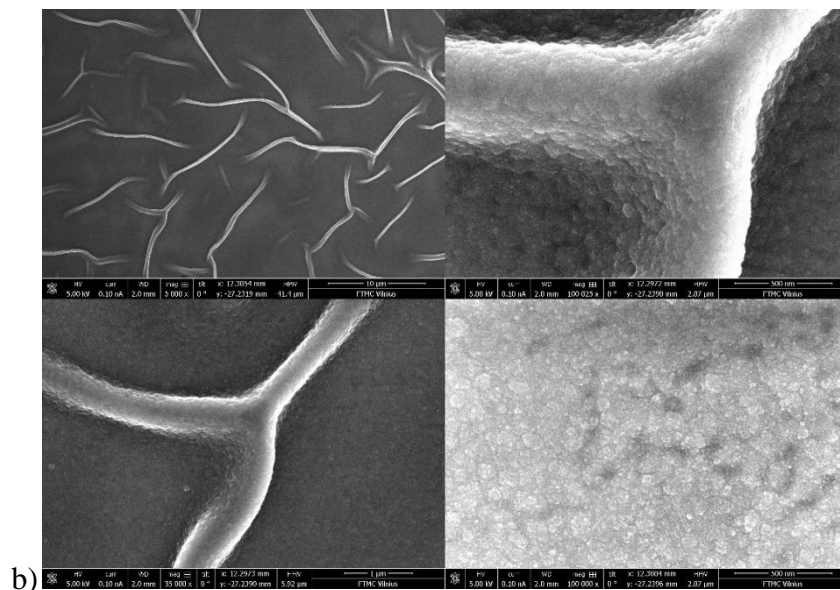
PANI sluoksnių paviršiai buvo skirtingi, kai jie buvo sintetinti esant ir be magnetinio lauko. Visų pirma magnetiniame lauke susidarė daugiau nanoskaidulų (angl. *nanofibers*), kurių diametras buvo apie 50 nm. Iš mokslinės literatūros žinoma, kad PANI gali sudaryti tokias struktūras priklausomai nuo reakcijos sąlygų, monomerų ir pan. (Tran ir kt. 2011). Taip pat Zhou su kolegomis pagamino chiralinius PANI polimerus panaudodami chiralines rūgštis, kaip chiralumą inicijuojančius reagentus. Jų pagaminti polimerai pasižymėjo spirališku chiralumu ir buvo atvaizduoti SEM nuotraukose (Zhou ir kt. 2019). Tačiau dėl nepakankamos SEM rezoliucijos, mūsų pavaizduotos nanoskaidulose jų spirališkumo nebuvo stebima. PANI paviršius be magnetinio lauko (25 a pav.) yra stebimas taip pat šios nanoskaidulos, tačiau jos yra labiau suagregavę ir šiame paviršiuje dominuoja ganėtinai lygus polimerais dengtas paviršius.



26 pav. PANI-SAM sluoksnių ant ITO SEM nuotraukos a) mėginiai sintetinti be magnetinio lauko; b) mėginiai – naudojant magnetinį lauką.

PANI-SAM mėginių SEM nuotraukose (26 a pav.), sintetintuose be magnetinio lauko, buvo taip pat stebimos nanoskaidulos, tačiau jos rodo, kad paviršius buvo ne pakankamai gerai nuvalytas nuo perteklinių PANI darinių. Vaizdžiau šį PANI-SAM sluoksnį atvaizduoja mėginio, sintetinto naudojant magnetinį lauką SEM nuotraukos (26 b pav.). Šiose nuotraukose matomos trumpos labai suagregavusios nanoskaidulos, kurios paviršiuje formuoja apie 10-20 nm nanoporas. Šie paviršiai yra ganėtinai lygūs ir stabilūs.





27 pav. PANI-SAM sluoksnių ant ITO SEM nuotraukos a) mėginiai sintetinti be magnetinio lauko; b) mėginiai – naudojant magnetinį lauką.

PPY paviršių SEM nuotraukos (27 a pav.) parodė, kad PPY sluoksnis, sintetintas esant magnetiniam laukui, yra granuliuotas, tačiau pakankamai lygus. Matomos paviršiau „raukšlės“ galimai atsirado džiūstant mėginiui ore. Nanostruktūrų nebuvo stebėta. Tačiau PPY sluoksnio nestabilumą ant ITO paviršiaus parodė PPY mėginys, sintetintas be magnetinio lauko (27 b pav.). Šis sluoksnis nusausėjęs sluoksnis buvo dalinai „nutrupėjęs“ nuo ITO paviršiaus. Tai galima daryti išvadą, kad PPY sluoksnio formavimuisi ant ITO magnetinis laukas nedaro praktiškai jokio poveikio.

IŠVADOS

1. Elektrochemiškai susintetinti polianilino, polianilino, kovalentiškai prijungto ant paviršiaus, ir polipirolo sluoksniai ant skaidrių laidžių elektrodų, kurie buvo padegti esant stipriam 2,4 T ir nesant magnetiniam laukui. Šie sluoksniai buvo ištirti ciklinės voltamperometrijos ir apskritiminio dichroizmo bei UV/Vis spektroskopijos metodais. Be to, sluoksnių paviršius buvo pavaizduotas skenuojančios elektroninės mikroskopijos pagalba.

2. Veikiant stipriam magnetiniam laukui polianilino sluoksnyje susidarė chiralinės struktūros, kurios buvo patvirtintos apskritiminio dichroizmo spektrų pagalba. Keičiant elektromagneto polius ir matuojant elektrocheminius parametrus buvo nustatytas maksimalus 14% sukinių selektyvumas esant 445 mV potencialui pagal Ag/AgCl lyginamąjį elektrodą.

3. Kovalentiškai prikabintų prie elektrodo paviršiaus polianilino sluoksniai taip pat buvo chiraliniai, tačiau priešingo chiraliteto nei ankstesniame mėginyje. Keičiant elektromagneto polius buvo išmatuotas 9% sukinių selektyvumas esant 550 mV potencialui.

4. Magnetinis laukas neturėjo įtakos elektrochemiškai susintetintam polipirolo sluoksniui. Be to, šie sluoksniai buvo nepakankamai stabilūs elektrocheminiams tyrimams.

5. Magnetiniame lauke sintetintų polianilino sluoksnių paviršiams yra būdingos 50 nm nanoskaidulos, kurių be magnetinio lauko susidaro daug mažiau. Kovalentiškai prijungto polianilino sluoksniui yra būdinga trumpesnės agregavusios nanoskaidulos, tarp kurių yra stebima 10-20 nm nanoertmės. Polipirolo paviršius yra padengtas granulėmis.

6. Mes parodėme, kad magnetinio lauko poveikyje gali susidaryti chiralinės struktūros ir tai atveria naujas perspektyvas taikyti magnetinį lauką chiralinėms struktūroms sintetinti.

SANTRAUKA

MAGNETINIO LAUKO POVEIKIS LAIDŽIŲJŲ POLIMERŲ SINTEZEI IR ELEKTROCHEMIJAI

Danielius Kijevičius

Šio darbo tikslas – ištirti polianilino ir polipirolo, kaip laidžiųjų polimerų, struktūras, jas elektrochemiškai sintetinant esant stipriam magnetiniam laukui. Siekiant šio tikslo, elektrochemiškai buvo susintetinti polianilino, polianilino, kovalentiškai prijungto paviršiaus, ir polipirolo sluoksniai ant skaidrių laidžiųjų elektrodų, kurie buvo padegti esant ir be stipriam 2,4 T magnetiniam laukui. Šie sluoksniai buvo ištirti CV ir CD bei UV/Vis spektroskopijos metodais. Be to, sluoksnių paviršius buvo pavaizduotas skenuojančios elektroninės mikroskopijos pagalba.

Veikiant stipriam magnetiniam laukui polianilino sluoksnyje susidarė chiralinės struktūros, kurios buvo patvirtintos CD spektrų pagalba. Keičiant elektromagneto polius ir matuojant elektrocheminius parametrus buvo nustatytas 14% sukinių selektyvumas esant 445 mV potencialui pagal Ag/AgCl lyginamąjį elektrodą. Kovalentiškai prikabintų prie elektrodo paviršiaus polianilino sluoksniai taip pat buvo chiraliniai, tačiau priešingo chiraliteto nei ankstesniame mėginyje. Keičiant elektromagneto polius buvo išmatuotas 9% sukinių selektyvumas esant 550 mV potencialui. Pastebėjome, kad magnetinis laukas neturėjo įtakos polipirolo sluoksniui. Be to, šie sluoksniai buvo nepakankamai stabilūs elektrocheminiams tyrimams. Magnetiniame lauke sintetintų polianilino sluoksnių paviršiams yra būdingos 50 nm nanoskaidulos, kurių be magnetinio lauko susidaro daug mažiau. Kovalentiškai prijungto polianilino sluoksniui yra būdinga trumpesnės agregavusios nanoskaidulos, tarp kurių yra stebima 10-20 nm nanoertmės, o polipirolo paviršius yra padengtas granulėmis. Nors buvo pasiektas mažas sukinių selektyvumas, tačiau mūsų medžiagos yra pigios ir lengvai sintetinos bei nereikalauja brangių chiralinių reagentų. Taip pat ateityje galima bandyti panaudoti kitus anilino junginius ir bandyti optimizuoti eksperimentinius rezultatus. Be to, mes parodėme, kad stipraus magnetinio lauko poveikyje gali susidaryti chiralinės struktūros, ir tai atveria naujas perspektyvas taikyti magnetinį lauką chiralinėms struktūroms sintetinti.

SUMMARY

INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON SYNTHESIS AND ELECTROCHEMISTRY OF CONDUCTIVE POLYMERS

Danielius Kijevičius

Main objective of this study were to synthesize the layers of the PANI and PPY polymers on ITO glass using a 2.4 T magnetic field and to obtain and investigate their chiral structures using the cyclic voltamperometry (CV) and circular dichroism (CD) and UV/Vis spectroscopy methods. Spin selectivity of these polymers was calculated in percentage and the synthesized layer surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM).

These electrochemically synthesized layers of polyaniline, monolayer-based polyaniline, and polypyrrole on transparent conductive electrodes were affected with and without a strong 2.4 T magnetic field. These layers were examined by CV and CD and UV/Vis spectroscopy. In addition, the surface of the layers was visualized by SEM. Under the influence of the strong magnetic field, chiral structures were formed in the polyaniline layer, which were confirmed by the CD spectra. By changing the poles of the electromagnet and by measuring the electrochemical parameters, the spin selectivity of 14% was determined at a potential of 445 mV versus the Ag/AgCl reference electrode. The layers of polyaniline, covalently attached to the electrode surface, are also chiral, but the chirality is opposite than in the previous sample. Spin selectivity of 9% at 550 mV potential was measured by changing the electromagnet poles. After the experiments with the PPY layer, the magnetic field did not affect the polypyrrole layer. Moreover, these layers were not stable enough for the electrochemical studies. On the surface of the polyaniline layers synthesized using the magnetic field, nanofibers with diameter of 50 nm were observed, which are formed much less without the magnetic field. The covalently bonded polyaniline layer is characterized by the shorter aggregated nanofibers between which 10-20 nm nanopores are observed. The surface of the polypyrrole is coated with granules. We have shown that chiral structures can be formed under the influence of the magnetic field, and it opens new perspectives for the application of a magnetic field to the synthesis of chiral structures.

LITERATŪROS SARAŠAS

- „25.7: Chirality in Organic Chemistry“. 2015. Chemistry LibreTexts. 2021 m. vasario 21 d. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_\(Brown_et_al.\)/25%3A_Chemistry_of_Life%3A_Organic_and_Biological_Chemistry/25.07%3A_Chirality_in_Organic_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/25%3A_Chemistry_of_Life%3A_Organic_and_Biological_Chemistry/25.07%3A_Chirality_in_Organic_Chemistry).
- Arakawa, Christopher K., ir Cole A. DeForest. 2017. „Polymer Design and Development“. *Biology and Engineering of Stem Cell Niches*, 295–314. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802734-9.00019-6>.
- Bagdžiūnas, Gintautas. 2020. „Theoretical Design of Molecularly Imprinted Polymers Based on Polyaniline and Polypyrrole for Detection of Tryptophan“. *Molecular Systems Design & Engineering* 5 (9): 1504–12. <https://doi.org/10.1039/D0ME00089B>.
- Bai, Te, Jing Ai, Liyang Liao, Junwei Luo, Cheng Song, Yingying Duan, Lu Han, ir Shunai Che. 2021. „Chiral Mesostructured NiO Films with Spin Polarisation“. *Angewandte Chemie International Edition* 60 (17): 9421–26. <https://doi.org/10.1002/anie.202101069>.
- Balint, Richard, Nigel J. Cassidy, ir Sarah H. Cartmell. 2014. „Conductive Polymers: Towards a Smart Biomaterial for Tissue Engineering“. *Acta Biomaterialia* 10 (6): 2341–53. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>.
- Bhandari, Subhendu. 2018. „Polyaniline. Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites“. *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*, 23–60. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809551-5.00002-3>.
- Biallozor, S., ir A. Kupniewska. 2005. „Conducting Polymers Electrodeposited on Active Metals“. *Synthetic Metals* 155 (3): 443–49. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.09.002>.
- Bloom, B. P., Y. Lu, Tzurriel Metzger, Shira Yochelis, Yossi Paltiel, Claudio Fontanesi, Suryakant Mishra, Francesco Tassinari, Ron Naaman, ir D. H. Waldeck. 2020. „Asymmetric Reactions Induced by Electron Spin Polarization“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (38): 21570–82. <https://doi.org/10.1039/D0CP03129A>.
- „Chemistry: The Central Science, Chapter 24, Section 3“. s.a. Žiūrėta 2021 m. gegužės 12 d. <https://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3313/3393071/blb2403.html>.
- Fomo, Gertrude, Tesfaye Waryo, Usisipho Feleni, Priscilla Baker, ir Emmanuel Iwuoha. 2019. „Electrochemical Polymerization“. *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, sudarė Md. Ibrahim H. Mondal, 1–28. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92067-2_3-1.

- Gicevicius, Mindaugas, Raimonda Celiesiute, Juzef Kucinski, Almira Ramanaviciene, Gintautas Bagdziunas, ir Arunas Ramanavicius. 2018. „Analytical Evaluation of Optical PH-Sensitivity of Polyaniline Layer Electrochemically Deposited on ITO Electrode“. *Journal of The Electrochemical Society* 165 (14): H903. <https://doi.org/10.1149/2.0431814jes>.
- Green, David W., Jong-Min Lee, Eun-Jung Kim, Dong-Joon Lee, ir Han-Sung Jung. 2016. „Chiral Biomaterials: From Molecular Design to Regenerative Medicine“. *Advanced Materials Interfaces* 3 (6): 1500411. <https://doi.org/10.1002/admi.201500411>.
- Grgur, Branimir N., Predrag Živković, ir Milica M. Gvozdenović. 2006. „Kinetics of the Mild Steel Corrosion Protection by Polypyrrole-Oxalate Coating in Sulfuric Acid Solution“. *Progress in Organic Coatings* 56 (2): 240–47. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.05.013>.
- Guo, Hailan, Charles M. Knobler, ir Richard B. Kaner. 1999. „A Chiral Recognition Polymer Based on Polyaniline“. *Synthetic Metals*, International Conference on Science and Technology of Synthetic, 101 (1): 44–47. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00301-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00301-4).
- Gupta, Vinay, ir Norio Miura. 2005. „Large-Area Network of Polyaniline Nanowires Prepared by Potentiostatic Deposition Process“. *Electrochemistry Communications* 7 (10): 995–99. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.07.008>.
- Gvozdenović, Milica, Branimir Jugović, ir Branimir Grgur. 2016. „Nanostructured intrinsically conducting polymers formed by electrochemical synthesis“. *Zastita materijala* 57 (1): 71–79. <https://doi.org/10.5937/ZasMat1601071G>.
- Gvozdenovic, Milica, Branimir Jugovic, Jasmina Stevanovic, ir Branimir Grgur. 2014. „Electrochemical Synthesis of Electroconducting Polymers“. *Hemijska Industrija* 68 (6): 673–84. <https://doi.org/10.2298/HEMIND131122008G>.
- Haxton, Wick C., ir Barry R. Holstein. 2000. „Neutrino Physics“. *American Journal of Physics* 68 (1): 15–32. <https://doi.org/10.1119/1.19368>.
- Hegstrom, Roger A., ir Dilip K. Kondepudi. 1990. „The Handedness of the Universe“. *Scientific American* 262 (1): 108–15.
- Kane-Maguire, Leon A. P., ir Gordon G. Wallace. 2010. „Chiral Conducting Polymers“. *Chemical Society Reviews* 39 (7): 2545–76. <https://doi.org/10.1039/B908001P>.
- Kelvin, William Thomson. 1904. *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*. London : C. J. Clay and sons; Baltimore, Publication agency of the Johns Hopkins university. <http://archive.org/details/baltimorelecture00kelviala>.
- LaPlante, Steven R., Lee D. Fader, Keith R. Fandrick, Daniel R. Fandrick, Oliver Hucke, Ray Kemper, Stephen P. F. Miller, ir Paul J. Edwards. 2011. „Assessing Atropisomer Axial

- Chirality in Drug Discovery and Development“. *Journal of Medicinal Chemistry* 54 (20): 7005–22. <https://doi.org/10.1021/jm200584g>.
- Liang, Yeshe, ir James Cho-Hong Goh. 2020. „Polypyrrole-Incorporated Conducting Constructs for Tissue Engineering Applications: A Review“. *Bioelectricity* 2 (2): 101–19. <https://doi.org/10.1089/bioe.2020.0010>.
- Liu, Minghua, Li Zhang, ir Tianyu Wang. 2015. „Supramolecular Chirality in Self-Assembled Systems“. *Chemical Reviews* 115 (15): 7304–97. <https://doi.org/10.1021/cr500671p>.
- Mason, Stephen. 1986. „The Origin of Chirality in Nature“. *Trends in Pharmacological Sciences* 7 (sausio): 20–23. [https://doi.org/10.1016/0165-6147\(86\)90235-X](https://doi.org/10.1016/0165-6147(86)90235-X).
- Michaeli, Karen, ir Ron Naaman. 2016. „Origin of spin dependent tunneling through chiral molecules“. *arXiv:1512.03435 [cond-mat]*, sausio. <http://arxiv.org/abs/1512.03435>.
- Myrgorodska, Iuliia, Cornelia Meinert, Søren V. Hoffmann, Nykola C. Jones, Laurent Nahon, ir Uwe J. Meierhenrich. 2017. „Light on Chirality: Absolute Asymmetric Formation of Chiral Molecules Relevant in Prebiotic Evolution“. *ChemPlusChem* 82 (1): 74–87. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600214>.
- Myrgorodska, Iuliia, Cornelia Meinert, Zita Martins, Louis Le Sergeant d’Hendecourt, ir Uwe J. Meierhenrich. 2015. „Molecular Chirality in Meteorites and Interstellar Ices, and the Chirality Experiment on Board the ESA Cometary Rosetta Mission“. *Angewandte Chemie International Edition* 54 (5): 1402–12. <https://doi.org/10.1002/anie.201409354>.
- Muthurasu, A., ir V. Ganesh. 2012. „Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Silanes on Indium Tin Oxide (ITO) Electrodes – Tuning Electron Transfer Behaviour across Electrode–Electrolyte Interface“. *Journal of Colloid and Interface Science* 374 (1): 241–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.007>.
- Naaman, R., ir David H. Waldeck. 2012. „Chiral-Induced Spin Selectivity Effect“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (16): 2178–87. <https://doi.org/10.1021/jz300793y>.
- Naaman, Ron, Yossi Paltiel, ir David H. Waldeck. 2019. „Chiral Molecules and the Electron Spin“. *Nature Reviews Chemistry* 3 (4): 250–60. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0087-1>.
- Ray, K. 1999. „Asymmetric Scattering of Polarized Electrons by Organized Organic Films of Chiral Molecules“. *Science* 283 (5403): 814–16. <https://doi.org/10.1126/science.283.5403.814>.
- Rikken, G. L. J. A., ir E. Raupach. 2000. „Enantioselective Magnetochiral Photochemistry“. *Nature* 405 (6789): 932–35. <https://doi.org/10.1038/35016043>.
- Singh, Mandeep, Navpreet Kaur, ir Elisabetta Comini. 2020. „The Role of Self-Assembled Monolayers in Electronic Devices“. *Journal of Materials Chemistry C* 8 (12): 3938–55. <https://doi.org/10.1039/D0TC00388C>.

- Tran, Henry D., Julio M. D'Arcy, Yue Wang, Peter J. Beltramo, Veronica A. Strong, ir Richard B. Kaner. 2011. „The Oxidation of Aniline to Produce “Polyaniline”: A Process Yielding Many Different Nanoscale Structures“. *Journal of Materials Chemistry* 21 (11): 3534–50. <https://doi.org/10.1039/C0JM02699A>.
- Vernitskaya, Tat'yana V., ir Oleg N. Efimov. 1997. „Polypyrrole: A Conducting Polymer; Its Synthesis, Properties and Applications“. *Russian Chemical Reviews* 66 (5): 443. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n05ABEH000261>.
- Zeng, Xiangxuan, Guohua Xu, Yuan Gao, ir Yue An. 2011. „Surface Wettability of (3-Aminopropyl)Triethoxysilane Self-Assembled Monolayers“. *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (3): 450–54. <https://doi.org/10.1021/jp109259b>.
- Zhou, Chuanqiang, Yuanyuan Ren, Jie Han, Qianqian Xu, ir Rong Guo. 2019. „Chiral Polyaniline Hollow Nanotwists toward Efficient Enantioselective Separation of Amino Acids“. *ACS Nano* 13 (3): 3534–44. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09784>.
- Zhou, Chuanqiang, Xiaohuan Sun, ir Jie Han. 2020. „Chiral Conducting Polymer Nanomaterials: Synthesis and Applications in Enantioselective Recognition“. *Materials Chemistry Frontiers* 4 (9): 2499–2516. <https://doi.org/10.1039/D0QM00103A>.