

УДК 544.653.1 : 678.746.52

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ СПІВПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЛЮМІНОЛУ ТА АНІЛІНУ У ВОДНО-N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМІДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

О. Решетняк^{1,2}, А. Крупак¹, М. Кухар¹, В. Павлюк¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua; olexandr.reshetnyak@gmail.com

²Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,
вул. Гвардійська, 32, 79012 Львів, Україна

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічну полімеризацію люмінолу та його співполімеризацію з аніліном у кислому водно-диметилформамідному середовищі. З'ясовано, що введення органічного компонента дещо погіршує оборотність редокс-процесів як полілюмінолу, так і люмінольних фрагментів у співполімері, проте дає змогу отримати значно більші кількості полімерного продукту.

Ключові слова: анілін, люмінол, співполімеризація, N,N-диметилформамід, циклічна вольтамперометрія, водно-органічне середовище.

Одним із найвідоміших хемілюмінесцентних реагентів є 5-аміно-2,3-дигідрофталазин-1,4-діон (люмінол, Lum). Уперше люмінесценція під час окиснення люмінолу зафіксована Г. Альбрехтом у 1928 р. [1], а через рік Н. Харві повідомив про генерування електрохемілюмінесценції люмінолу в лужних розчинах за потенціалу анода 2,8 В [2]. Сьогодні хемі- [3–5] та електрохемілюмінесценція [6–11] люмінолу є предметом численних публікацій, що зумовлено насамперед аналітичними аспектами використання цього явища, які сьогодні зміщуються в бік аналізу об'єктів біологічного походження.

Полілюмінол [12–15] та співполімери люмінолу з іншими мономерами, які утворюють електропровідні полімери, зокрема з аніліном [16], мають (електро)хемілюмінесцентні властивості аналогічно до вихідного мономера. Це вже сьогодні дає змогу ефективно використовувати тонкі плівки таких полімерних матеріалів у (електро)хемілюмінесцентних сенсорних пристроях [17–21]. Проте отримання значних кількостей полілюмінолу та співполімерів обмежене насамперед низькою розчинністю люмінолу в кислих водних розчинах. Цю проблему усувають використанням водно-органічних розчинників [22], зокрема на основі N,N-диметилформаміду (ДМФА). Однак електрохімічну полімеризацію люмінолу та його співполімеризацію з аніліном детальна досліджена лише у суто водних розчинах [23, 24]. Тому наша мета – вивчення особливостей цього процесу у водно-органічному, а саме – водно-диметилформамідному середовищі.

Для реєстрації вольтамперометричних характеристик у потенціодинамічних умовах (швидкість розгортки потенціалу $s_E = 50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$) використовували потенціостат/гальваностат ПИ-50-1, керований комп'ютером. Реєстрація результатів відбувалася в автоматичному режимі з частотою запису 25 точок за 1 с. Робочим та допоміжним електродами слугували платинові пластини площею 1 см^2 . Потенціал робочого електрода сканували в межах від $-0,2$ до $+1,2 \text{ В}$ (відносно насиченого Ag/AgCl електрода, який слугував електродом порівняння). Як фоновий електроліт використовували $0,5 \text{ М}$ H_2SO_4 . Концентрація люмінолу (Люм) становила $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Концентрацію аніліну змінювали в межах від $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Для приготування робочих розчинів застосовували люмінол марки "Fluka" (чистота $\geq 98 \%$, для люмінесцентного аналізу); анілін марки "SIGMA-ALDRICH" (чистота $> 95 \%$). Перед використанням ДМФА (реагент марки "ч.") попередньо осушували над MgSO_4 та переганяли за зниженого тиску. Сульфатна кислота була марки "х.ч.", вода – двічі перегнана. Всі дослідження проводили після 15-хвилинного барботування приготованих розчинів аргонем для видалення розчиненого кисню.

Виявлено, що введення ДМФА в досліджуваний розчин змінює характер вольтамограм (ЦВА) порівняно з суто водним середовищем [16, 23, 24]. Як бачимо з рис. 1, на циклічних вольтамограмах платинового електрода в $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчинах люмінолу простежуються два максимуми окиснення, а саме – при $+0,6$ та $+0,9 \text{ В}$.

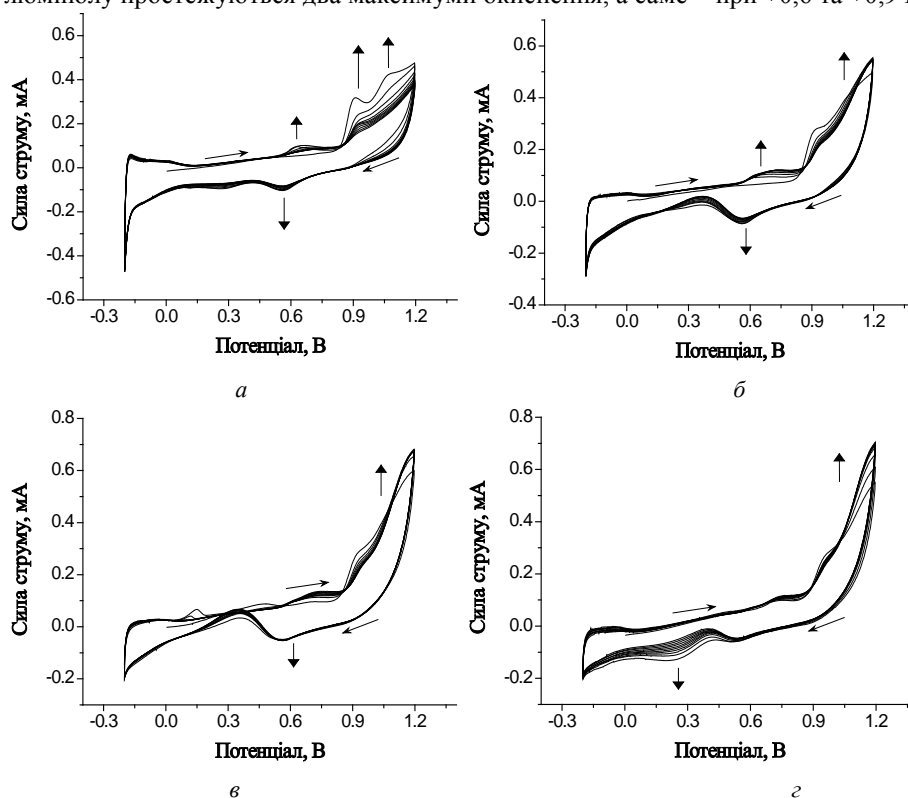


Рис. 1. ЦВА-криві Pt-електрода в $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчині люмінолу. Фоновий електроліт – $0,5 \text{ М}$ ДМФА-водний розчин H_2SO_4 за вмісту ДМФА 20 (а), 40 (б), 60 (в) та 80 (з) об. %.

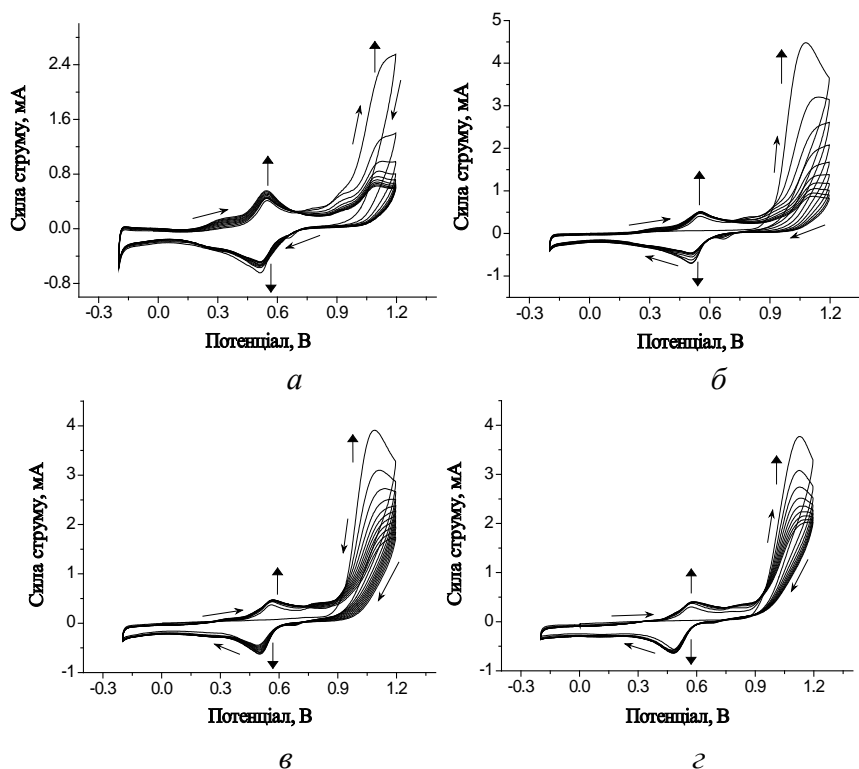


Рис. 2. ЦВА-криві Pt-електрода в $0,5 \cdot 10^{-3}$ М розчині люмінолу + $1 \cdot 10^{-2}$ М аніліну. Фоновий електроліт – 0,5 М ДМФА-водний розчин H_2SO_4 за вмісту ДМФА 20 (а), 40 (б), 60 (в) та 80 (г) об. %

Ці значення збігаються з відповідними значеннями для суто водних розчинів [16], а отже введення ДМФА (за $\varphi \leq 20$ об. %) не утруднює процесів перенесення електрона. Оскільки оборотним є лише перший процес, то саме цьому максимуму струму відповідає окиснення полімеру, що утворюється на електроді, тоді як максимум при +0,9 В пов'язаний з окисненням вихідного мономеру.

Проте зі збільшенням вмісту ДМФА максимум окиснення вихідного мономеру зсувається в інтервал додатніх потенціалів – від +0,91 до +0,98 В. Результатом утруднення процесу окиснення мономеру (I_{um}) є також незначне (близько 30 мкА) зменшення висоти максимуму струму окиснення люмінолу. Введення ДМФА подібно позначається на потенціалах окиснення/відновлення електроосажденного на поверхні платини полілюмінолу. Максимум окиснення полілюмінолу зі збільшенням φ (ДМФА) від 20 до 80 об. % зсувається в анодний бік, проте лише на 0,03 В (від +0,567 до +0,536 В). Загалом це свідчить про погіршення оборотності редокс-процесів полілюмінолу в разі введення у систему ДМФА.

Уведення в полімеризаційну суміш аніліну приводить до суттєвого (від одного (рис. 2, 3) до двох (рис. 4) порядків) зростання сумарних струмів окиснення, однак переважно завдяки струмам окиснення аніліну. Однак також простежується

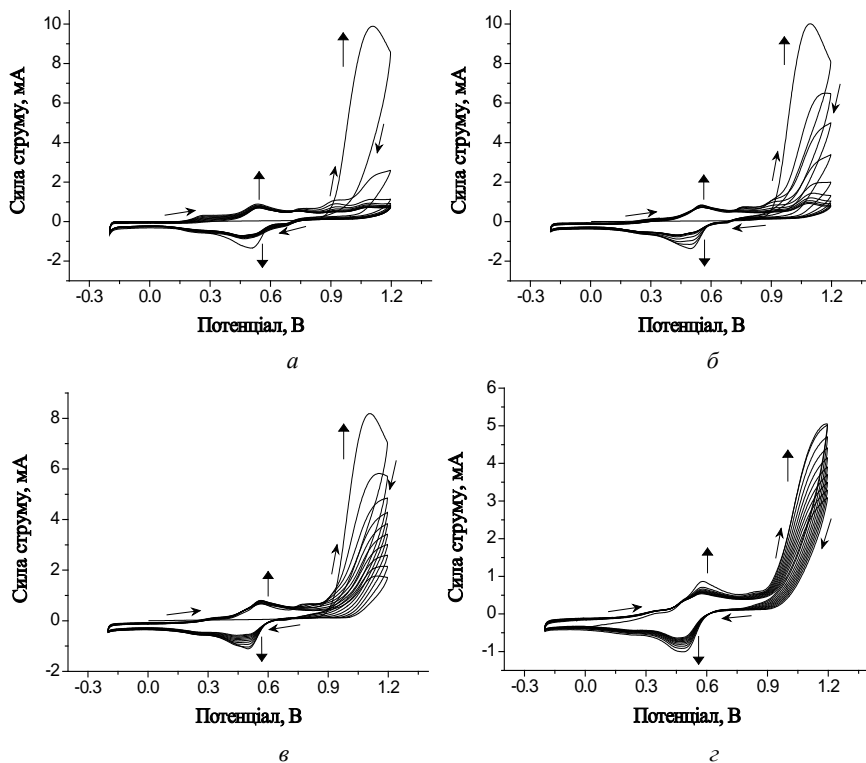


Рис. 3. ЦВА-криві Pt-електрода в $0,5 \cdot 10^{-3}$ М розчині люмінолу + $2,5 \cdot 10^{-2}$ М аніліну. Фоновий електроліт – 0,5 М ДМФА-водний розчин H_2SO_4 за вмісту ДМФА 20 (а), 40 (б), 60 (в) та 80 (г) об. %

зростання максимумів струмів окиснення/відновлення люмінольних фрагментів у співполімері. Зокрема, за вмісту аніліну $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ висота максимуму окиснення люмінольних фрагментів збільшується фактично у п'ять разів (див. рис. 2, а), тоді як за вмісту аніліну 10^{-2} моль·л⁻¹ – майже на порядок (див. рис. 4, а). Можна припустити, що катіон-радикали аніліну, як сильніший окисник, сприяють повнішому окисненню мономерного люмінолу. Водночас зі збільшенням вмісту диметилформаміду максимуми струмів, які відповідають оборотним процесам окиснення/відновлення люмінольних фрагментів, дещо зменшуються. Зокрема, за вмісту аніліну $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ збільшення вмісту диметилформаміду від 20 до 80 об. % призводить до зменшення висоти максимуму струмів окиснення на $\sim 0,15$ мА (від 0,567 до 0,400 мА), а висоти максимумів струмів відновлення – на $\sim 0,03$ мА (від $-0,658$ до $-0,623$ мА) (див. рис. 2).

Максимум окиснення аніліну у водно-диметилформамідних розчинах простежується за додатніх (на $\sim 0,10,15$ В) потенціалів порівняно з суто водним середовищем. У цьому разі струми окиснення аніліну під час циклювання зростають непро порційно. Зокрема, за (ДМФА) = 20 об. % суттєве зростання струмів окиснення аніліну (див. рис. 2, а, 3, а, 4, а) відбувається лише після шостого–восьмого

циклу сканування потенціалу, тоді як при $\varphi(\text{ДМФА}) = 60\text{--}80$ об. % (див. рис. 2, в, г, 3, в, г, 4, в, г) максимальне зростання струму окиснення аніліну зафіксовано під час

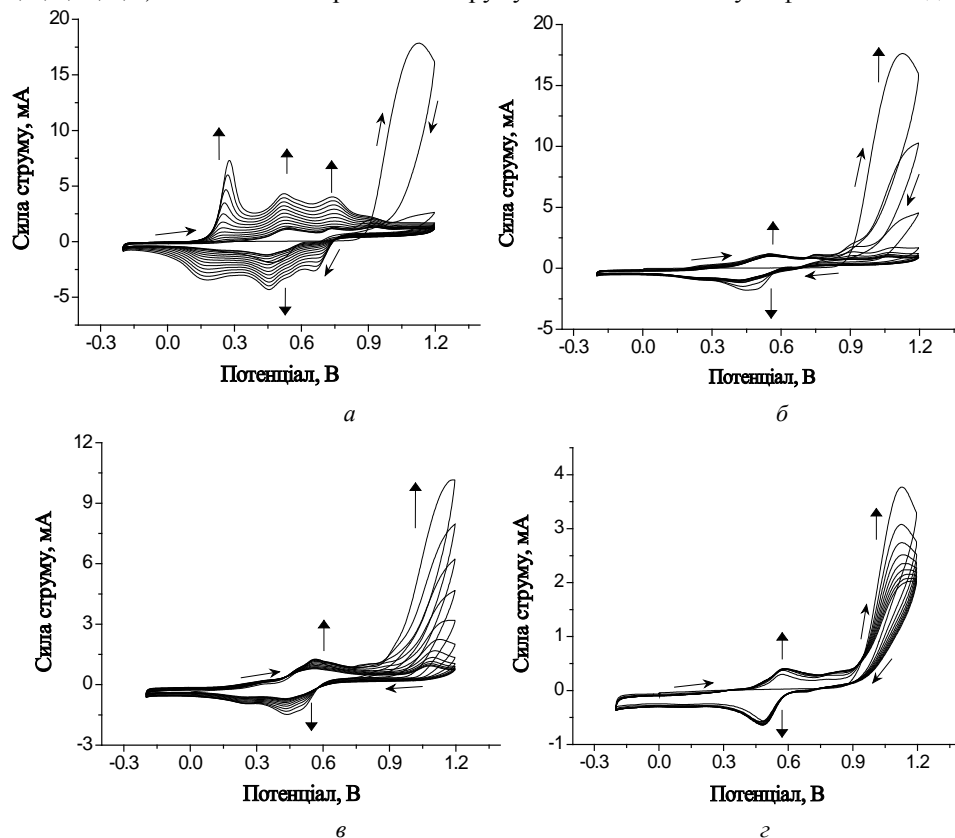
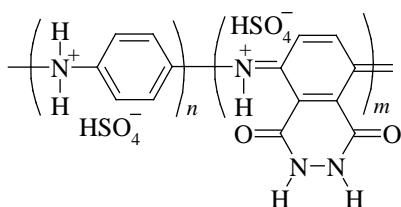


Рис. 4. ЦВА-криві Pt-електрода в $0,5 \cdot 10^{-3}$ М розчині люмінолу + $5 \cdot 10^{-2}$ М аніліну. Фоновий електроліт – 0,5 М ДМФА-водний розчин H_2SO_4 за вмісту ДМФА 20 (а), 40 (б), 60 (в) та 80 (г) об. %

першого циклу сканування, а наступне його зростання є пропорційне і залежить, очевидно, від зміни істинної поверхні електрода внаслідок осадження на його поверхні полімерної плівки під час попередніх циклів сканування потенціалу.

Незважаючи на 2–10-разове перевищення концентрації аніліну над концентрацією люмінолу в полімеризаційній суміші, струми окиснення/відновлення анілінових фрагментів співполімерного ланцюга суттєво менші порівняно зі струмами, що відповідають окисненню/відновленню люмінольних фрагментів. Оскільки найімовірнішою формою електрохімічно синтезованих поліанілінів чи їхніх співполімерів є емеральдинова сіль [25, 26], то можна запропонувати, що синтезований співполімер міститиме такі фрагменти:



У цьому разі $m \gg n$.

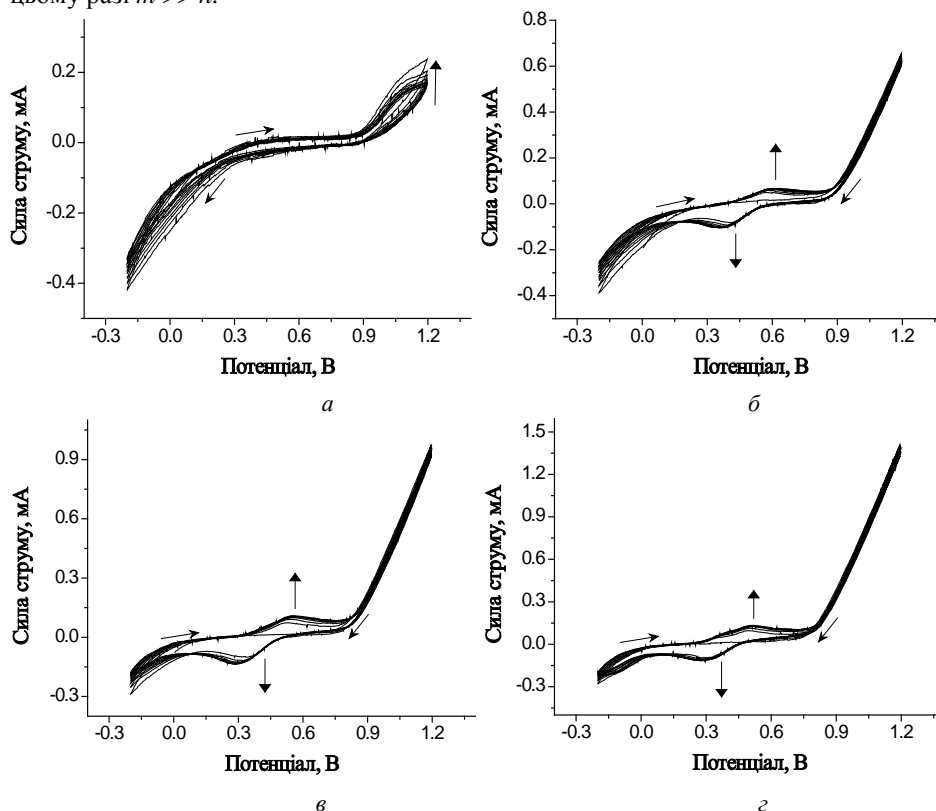


Рис. 5. ЦВА-криві Pt-електрода в $0,5 \cdot 10^{-3}$ М диметилформамідному розчині люмінолу за наявності додатків аніліну 0 (а), $1 \cdot 10^{-2}$ (б), $2,5 \cdot 10^{-2}$ (в) та $5 \cdot 10^{-2}$ М (г). Фоновий електроліт – 0,5 М H_2SO_4

Крім того, за $\varphi(\text{ДМФА}) = 80$ об. % максимуми струмів окиснення/відновлення анілінових фрагментів фактично на ЦВА-кривій не простежують (див. рис. 2, г, 4, з). Це свідчить, що зі збільшенням вмісту ДМФА проміжні інтермедіати окиснення аніліну утворюють переважно олігомерні розчинні продукти, які накопичуються в об'ємі електроліту, однак не осаджуються на поверхні електрода.

Ще однією особливістю співполімеризації люмінолу у водно-диметилформамідних розчинах є виникнення так званого середнього оборотного максимуму окиснення/відновлення, пов'язаного з окисненням/відновленням продуктів часткової

деструкції співполімеру. Особливо чітко це простежується на ЦВА-кривих для $\varphi(\text{ДМФА}) = 40\text{--}60$ об. % за наявності $5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ аніліну (див. рис. 4, б, в). Чітко видно виникнення ще двох спряжених максимумів окиснення/відновлення при $\sim 0,545$ та $0,431$ В, відповідно, які свідчать про часткову деструкцію люмінольних фрагментів співполімеру (див. рис. 4, в). Водночас середній пік, який відповідає окисненню/відновленню продуктів деструкції співполімеру на місці анілінових фрагментів, найчіткіше простежують за $\varphi(\text{ДМФА}) = 40$ об. % (див. рис. 2, б) при $\sim 0,797$ та $0,683$ В, відповідно.

У суто диметилформамідних розчинах (рис. 5, а) електроосадження полімерної плівки практично не відбувається. Водночас, у разі введення аніліну в реакційну суміш, на поверхні електрода осаджуються незначні кількості полімерного продукту (рис. 5, б-г). Проте, судячи з форми ЦВА-кривої, кількості та положення максимумів струмів окиснення/відновлення, продукт містить лише люмінольні фрагменти, а анілін участі в утворенні полімерного шару на поверхні електрода не бере.

Отже, як свідчать наведені результати, введення значних кількостей ДМФА незначно утруднює перебіг і дещо погіршує оборотність редокс-процесів за участю люмінолу та полілюмінолу порівняно з суто водним середовищем. Тому оптимальними умовами для синтезу співполімеру аніліну та люмінолу є використання водно-диметилсульфоксидного середовища за об'ємного вмісту органічного компонента $\sim 20\text{--}40$ об. % та молярного співвідношення анілін : люмінол, що становить (2–5) : 1.

Ця робота стала можлива частково завдяки науково-дослідній роботі ХФ-149Ф (№ держреєстрації 0113U003055), яку фінансує Міністерство освіти і науки України.

1. *Albrecht H.O.* Über die Chemilumineszenz des Amonophthalsäurehydrazids / *Albrecht H.O.* // *Z. Phys. Chem.* 1928. Bd. 136. P. 321–330.
2. *Harvey N.* Luminescence during electrolysis // *J. Phys. Chem.* 1929. Vol. 33. N 10. P. 1456–1459.
3. *Ramsthaler F., Ebach S.C., Birngruber C.G., Verhoff M.A.* Postmortem interval of skeletal remains through the detection of intraosseal hemin traces. A comparison of UV-fluorescence, luminol, Hexagon-OBTI[®], and Combur[®] tests // *Forensic Sci. Int.* 2011. Vol. 209. Is. 1–3. P. 59–63.
4. *Tan X., Song Z., Chen D., Wang Z.* Study on the chemiluminescence behavior of bovine serum albumin with luminol and its analytical application // *Spectrochim. Acta A.* 2011. Vol. 79. Is. 1. P. 232–235.
5. *Liu Q., Wu J., Tian J.* et al. Sensitive and selective capillary electrophoretic analysis of proteins by zirconia nanoparticle-enhanced copper (II)-catalyzed luminol–hydrogen peroxide chemiluminescence // *Talanta.* 2012. Vol. 97. Is. 15. P. 193–198.
6. *Li M., Li J., Sun L.* et al. Measuring interactions and conformational changes of DNA molecules using electrochemiluminescence resonance energy transfer in the conjugates consisting of luminol, DNA and quantum dot // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 80. Is. 1. P. 171–179.

7. *Li F., Cui H.* A label-free electrochemiluminescence aptasensor for thrombin based on novel assembly strategy of oligonucleotide and luminol functionalized gold nanoparticles // *Biosens. Bioelectron.* 2013. Vol. 39. Is. 1. P. 261–267.
8. *Dai H., Wu X., Wang Y., et al.* An electrochemiluminescent biosensor for vitamin C based on inhibition of luminol electrochemiluminescence on graphite/poly(methylmethacrylate) composite electrode // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. Is. 16. P. 5113–5117.
9. *Tian D., Duan C., Wang W., Cui H.* Ultrasensitive electrochemiluminescence immunosensor based on luminol functionalized gold nanoparticle labeling // *Biosens. Bioelectron.* 2010. Vol. 25. Is. 10. P. 2290–2295.
10. *Liu X., Niu W., Li H. et al.* Glucose biosensor based on gold nanoparticle-catalyzed luminol electrochemiluminescence on a three-dimensional sol-gel network // *Electrochem. Commun.* 2008. Vol. 10. Is. 9. P. 1250–1253.
11. *Chen X.-M., Su B.-Y., Song X.-H. et al.* Recent advances in electrochemiluminescent enzyme biosensors // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30. Is. 5. P. 665–676.
12. *Zhang G.-F., Chen H.-Y.* Studies of polyluminol modified electrode and its application in electrochemiluminescence analysis with flow system // *Analyt. Chim. Acta.* 2000. Vol. 419. Is. 1. P. 25–31.
13. *Sassolas A., Blum L.J., Leca-Bouvier B.D.* New electrochemiluminescent biosensors combining polyluminol and an enzymatic matrix // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. Vol. 394. Is. 4. P. 971–980.
14. *Li G., Zheng X., Zhang Z.* Electrogenerated chemiluminescence (ECL) determination of ephedrine with a self-assembly multilayer Ni(II)-polyluminol modified electrode // *Microchim. Acta.* 2006. Vol. 154. Is. 1–2. P. 153–161.
15. *Wang C.H., Chen S.M., Wang C.M.* Co-immobilization of polymeric luminol, iron(II) tris(5-aminophenanthroline) and glucose oxidised at an electrode surface, and its application as a glucose optrode // *Analyst.* 2002. Vol. 127. Is. 11. P. 1507–1511.
16. *Решетняк О., Блажейовський Є., Процишин Х., Павлюк В.* Електрохемілюмінесцентна активність співполімерів аніліну та люмінолу // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 249–260.
17. *Ballesta-Claver J., Díaz Ortega I.F., Valencia-Mirón M.C., Capitán-Vallvey L.F.* Disposable luminol copolymer-based biosensor for uric acid in urine // *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 702. Is. 2. P. 254–261.
18. *Sassolas A., Blum L.J., Leca-Bouvier B.D.* Polymeric luminol on pre-treated screen-printed electrodes for the design of performant reagentless (bio)sensors // *Sensor. Actuat. B – Chem.* 2009. Vol. 139. Is. 1. P. 214–221.
19. *Li G., Lian J., Zheng X., Cao J.* Electrogenerated chemiluminescence biosensor for glucose based on poly(luminol-aniline) nanowires composite modified electrode // *Biosens. Bioelectron.* 2010. Vol. 26. Is. 2. P. 643–648.
20. *Ballesta-Claver J., Velázquez P.S., Valencia-Mirón M.C., Capitán-Vallvey L.F.* SPE biosensor for cholesterol in serum samples based on electrochemiluminescent luminol copolymer // *Talanta.* 2011. Vol. 86. P. 178–185.
21. *Ballesta-Claver J., Ametis-Cabello J., Morales-Sanfrutos J. et al.* Electrochemiluminescent disposable cholesterol biosensor based on avidin-biotin assembling with the electroformed luminescent conducting polymer

- poly(luminolbiotinylated pyrrole) // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 754. P. 91–98.
22. Koval'chuk E.P., Grynchyshyn I.V., Reshetnyak O.V., Błażejowski J. Oxidative condensation and chemiluminescence of 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione // *Euro. Polym. J.* 2005. Vol. 41. Is. 6. P. 1315–1325.
23. Ferreira V., Cascalheira A.C., Abrantes L.M. Electrochemical copolymerisation of luminol with aniline: A new route for the preparation of self-doped polyanilines // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. Is. 11. P. 3803–3811.
24. Ferreira V., Cascalheira A.C., Abrantes L.M. Electrochemical preparation and characterisation of Poly(Luminol–Aniline) films // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. Is. 12. P. 3996–4001.
25. Koval'chuk E.P., Whittingham S., Skolozdra O.M. et al. Copolymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation // *Mater. Chem. Phys.* 2001. Vol. 69. Is. 1–3. P. 154–162.
26. Koval'chuk E.P., Stratan N.V., Reshetnyak O.V. et al. Synthesis and properties of the polyanisidines // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 142. Is. 4. P. 217–224.

**FEATURES OF THE ELECTROCHEMICAL COPOLYMERIZATION
OF THE LUMINOL AND ANILINE IN THE
AQUEOUS-N,N-DIMETHYLFORMAMIDE MEDIUM**

O. Reshetnyak^{1,2}, I. Krupak¹, M. Kuhar¹, V. Pavlyuk¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, Lviv 79005, Ukraine
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua; olexandr.reshetnyak@gmail.com*

²*Army Academy named after Hetman Petro Sahaydachnyi,
Gvardiys'ka Str., 32, Lviv 79012, Ukraine*

The electrochemical polymerization of luminol and its copolymerization with aniline in the acidic aqueous-N,N-dimethylformamide medium has been studied by the cyclic voltammetry method. It was determined, that the introduction of organic component somewhat worsen the reversibility of the redox processes both for the polyluminol and for the luminol links in the copolymer, but permits to receive a more considerable quantities of polymeric product.

Key words: aniline, luminol, copolymerization, N,N-dimethylformamide, aqueous-organic medium, cyclic voltammetry.

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЛЮМИНОЛА И АНИЛИНА В ВОДНО-N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОЙ
СРЕДЕ****А. Решетняк^{1,2}, А. Крупак¹, Н. Кухар¹, В. Павлюк¹**

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов 79005, Украина,
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua; olexandr.reshetnyak@gmail.com*

²*Академия сухопутных войск имени гетьмана Петра Сагайдачного,
ул. Гвардейская, 32, Львов 79012, Украина*

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическую полимеризацию люминола и его сополимеризацию с анилином в кислой водно-N,N-диметилформамидной среде. Установлено, что введение в раствор органического растворителя несколько ухудшает обратимость редокс-процессов в случае как полилюминола, так и люминольных фрагментов в сополимере, однако позволяет получить значительно большие количества полимерного продукта.

Ключевые слова: анилин, люминол, сополимеризация, N,N-диметилформамид, водно-органическая среда, циклическая вольтамперометрия.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012